UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"Júlio de Mesquita Filho"

Departamento de Física e Química Campus de Ilha Solteira, Sp.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Caracterização de Sistemas Vítreos Baseados no Formador B₂O₃ e P₂O₅ Dopados com CeO₂

Vabson Guimarães Borges

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre pelo programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Estadual Paulista. Área de concentração: Física da matéria condensada Orientador: Victor Ciro Solano Reynoso

Ilha Solteira – SP 2006

SUMÁRIO

4.1.6 – Medidas UV-Vis
4.2 – Sistema P ₂ O ₅ – Na ₂ O – PbO –ZnO – CeO ₂ (VCKT)
4.2.1 - Medidas de Absorção na Região UV-Vis
4.2.3 - Medidas de infravermelho (FTIR)107
4.3 – Vidro fosfato (PCNL) 50P ₂ O ₅ – 10CdO – 36Na ₂ O – 04La ₂ O ₃ – xCeO ₂ 111
4.3.1 – Medidas de UV – Visível 111
4.4 – Banda proibida e energia da cauda 113
4.5 – Medidas de Infravermelho (FTIR) 114
4.6 – Medidas Térmicas (DSC) 116
4.7 – Cinética de Cristalização dos vidros fosfatos PNCL dopados com
concentrações de 20mg de CeO ₂ 120
4.7.1 – Vidro dopado com 26 mg de CeO ₂ 124
4.7.2 – Cinética de cristalização do vidro dopado com 26 mg de CeO_2 127
4.7.2.1 – Para as amostras com tamanho de partícula entre [45µm a 63µm] 127
4.7.2.2 – Para as amostras com tamanho de partícula entre [75µm a 106µm] 132
4.7.3 – Cinética de Cristalização para o vidro dopado com 60 mg de CeO ₂ 136
4.7.3.1 – P ara as amostras com tamanho de partícula < 38 μm
4.8 – Deconvolução dos espectros UV de absorção dos íons Ce ³⁺ e Ce ⁴⁺ 140
4.8.1 – Deconvolução nos vidros Boratos BBKC 141
4.8.2 – Deconvolução vidros Fosfatos VCKT 142
4.8.3 – Deconvolução vidros Fosfatos PNCL 143
Conclusões 148
5.1 Medidas de Absorção óptica UV-Vis 149
5.2 – Medidas de Infravermelho 150
5.3 Nas Medidas Térmicas 151
Referências

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Metal Cério descoberto em 1803 ⁴ 2	21
Figura 2 - Distribuição eletrônica do elemento químico Cério (Z = 58) 2	26
Figura 3 - Distribuição dos spins na subcamada f do Cério 2	27
Figura 4 - Níveis de energia do íon Ce ³⁺	28
Figura 5 - Absorção de um fóton através de uma excitação eletrônica da band	la
de valência para a banda de condução 3	3
Figura 6 - Definição de temperatura de transição vítrea T_g . Variação do volum	ie
específico ΔV_f com a temperatura (<i>l</i> : líquido; <i>ls</i> : líquido superesfriado 4	4
Figura 7 - Influência da taxa de resfriamento U sobre a posição do ponto d	le
transição T_g , considerando $U_1 < U_2 < U_3^{21}$	5
Figura 8 – Diagrama esquemático da separação de fase abaixo as temperatur	ra
de líquidus, em um sistema binário A-B: 1- curva de líquidus, 2 – temperatu	ra
crítica, 3 – linha binodal, 4 – linha espinodal, 5 – decomposição espinodal, 6	-
nucleação e separação de fases separadas. ²⁵	52
Figura 9 – Dependência da energia livre, <i>G</i> , sobre as composições em sistema	IS
binários A -B para a temperatura T ₁ . ²⁵ 5	52
Figura 10 – Mudança na energia livre ΔG associado com o decaimento d	la
composição X ²⁵	53
Figura 11 – Mudança na energia livre ΔG associado com o decaimento d	la
composição Y ²⁵	53
Figura 12 – Desenvolvimento do perfil de concentração durante o cresciment	o
de uma fase nucleada: A – Momento do aparecimento de uma flutuação e	m
concentração ²⁵ . B- No processo de separação. C – No equilíbrio 5	54

Figura 13 – Desenvolvimento do perfil de concentração durante o proce	sso de
maturação Ostwaldian ²⁵	55
Figura 14 - Estruturas na forma de anéis boroxol, que são possíveis nos	vidros
baseados em boratos	59
Figura 15 - Estruturas básicas possíveis nos vidros baseados em borato	s³². . 60
Figura 16 – Tipos mais comuns de grupamentos fosfatos, onde (a): ortof	osfato;
(b): pirofosfato; (c): metafosfato linear e (d): metafosfato cíclico	62
Figura 17- Estrutura tetragonal vidro fosfato	63
Figura 18 – Ilustração do processo de fusão das matrizes vítreas	65
Figura 19– Matriz fosfato VCKT	68
Figura 20– Vidro fosfato PNCL com 5mol% de La ₂ O ₃	70
Figura 21– Processo de preparação das amostras	71
Figure 20 Forman and december according to a sistematic	vítroos
Figura 22 - Esquema para descrever passos estudados nos sistemas	VILLEUS
Figura 22 - Esquema para descrever passos estudados nos sistemas	72
Figura 22 - Esquema para descrever passos estudados nos sistemas Figura 23- Diagrama esquemático do compartimento da amostra na anál	72 ise por
Figura 22 - Esquema para descrever passos estudados nos sistemas Figura 23- Diagrama esquemático do compartimento da amostra na anál DSC	ise por
Figura 22 - Esquema para descrever passos estudados nos sistemas Figura 23- Diagrama esquemático do compartimento da amostra na anál DSC Figura 24– Curva calorimétrica característica de análise de DSC	ise por
Figura 22 - Esquema para descrever passos estudados nos sistemas Figura 23- Diagrama esquemático do compartimento da amostra na anál DSC Figura 24– Curva calorimétrica característica de análise de DSC Figura 25 – Pico de cristalização numa curva de DTA	ise por 73 73 74
Figura 22 - Esquema para descrever passos estudados nos sistemas Figura 23- Diagrama esquemático do compartimento da amostra na anál DSC Figura 24– Curva calorimétrica característica de análise de DSC Figura 25 – Pico de cristalização numa curva de DTA Figura 26 – Gráfico de transmitância no UV-VIS	ise por 73 73 74 77
Figura 22 - Esquema para descrever passos estudados nos sistemas Figura 23- Diagrama esquemático do compartimento da amostra na anál DSC Figura 24– Curva calorimétrica característica de análise de DSC Figura 25 – Pico de cristalização numa curva de DTA Figura 26 – Gráfico de transmitância no UV-VIS Figura 27 - Diagrama de densidade de estado para três sistemas diferen	ise por 72 ise por 73 74 77 81 tes em
Figura 22 - Esquema para descrever passos estudados nos sistemas Figura 23- Diagrama esquemático do compartimento da amostra na anál DSC Figura 24– Curva calorimétrica característica de análise de DSC Figura 25 – Pico de cristalização numa curva de DTA Figura 26 – Gráfico de transmitância no UV-VIS Figura 27 - Diagrama de densidade de estado para três sistemas diferen (a) cristalino, em (b) vidros, filmes assoprados, em (c) filme evaporado	ise por ise por 73 74 81 tes em 82
Figura 22 - Esquema para descrever passos estudados nos sistemas Figura 23- Diagrama esquemático do compartimento da amostra na anál DSC Figura 24– Curva calorimétrica característica de análise de DSC Figura 25 – Pico de cristalização numa curva de DTA Figura 26 – Gráfico de transmitância no UV-VIS Figura 27 - Diagrama de densidade de estado para três sistemas diferen (a) cristalino, em (b) vidros, filmes assoprados, em (c) filme evaporado Figura 28 – Coeficiente de absorção em função de energia	 ise por 72 ise por 73 74 74 77 81 tes em 82 83
Figura 22 - Esquema para descrever passos estudados nos sistemas Figura 23- Diagrama esquemático do compartimento da amostra na anál DSC Figura 24– Curva calorimétrica característica de análise de DSC Figura 25 – Pico de cristalização numa curva de DTA Figura 26 – Gráfico de transmitância no UV-VIS Figura 27 - Diagrama de densidade de estado para três sistemas diferen (a) cristalino, em (b) vidros, filmes assoprados, em (c) filme evaporado Figura 28 – Coeficiente de absorção em função de energia Figura 29 – Ajuste da energia de separação óptica	 ise por ise por 73 74 77 81 tes em 82 83 85
Figura 22 - Esquema para descrever passos estudados nos sistemas Figura 23- Diagrama esquemático do compartimento da amostra na anál DSC Figura 24– Curva calorimétrica característica de análise de DSC Figura 25 – Pico de cristalização numa curva de DTA Figura 26 – Gráfico de transmitância no UV-VIS Figura 27 - Diagrama de densidade de estado para três sistemas diferen (a) cristalino, em (b) vidros, filmes assoprados, em (c) filme evaporado Figura 28 – Coeficiente de absorção em função de energia Figura 30 – Ajuste da energia de separação óptica Figura 30 – Ajuste da energia da banda da cauda	 ise por ise por 73 74 74 77 81 tes em 82 83 85 86

Figura 32 - Espectro de transmitância dos vidros boratos dopados com 92,8
mg de CeO ₂
Figura 33 – Banda proibida e energia da cauda dos vidros boratos dopados
com 92,8 mg de CeO2
Figura 34 – Medidas de Infravermelho de lâminas dos vidros boratos sem
irradiar
Figura 35 – Espectros infravermelho das diferentes composições dos vidros
boratos
Figura 36 Uv-vis lâmina do vidro BBKC irradiado
Figura 37 – Medidas de Infravermelho de lâminas dos vidros irradiados do
sistema BBKC
Figura 38 – Espectros infravermelho de diferentes composições dopados com
92,8 mg de CeO ₂ irradiados com raios x
Figura 39 - Medidas de Infravermelho dos vidros sem irradiar e irradiado do
vidro BBKC I
Figura 40 - Medidas de Infravermelho dos vidros sem irradiar e irradiado do
vidro BBKC II
Figura 41 – Medidas de Infravermelho dos vidros sem irradiar e irradiado do
vidro BBKC III
Figura 42 - Medidas de Infravermelho dos vidros sem irradiar e irradiado do
vidro BBKC IV
Figura 43 – Medidas de Infravermelho dos vidros sem irradiar e irradiado do
vidro BBKC V
Figura 44 - Medidas de Infravermelho dos vidros sem irradiar e irradiado do
vidro BBKC VI

Figura 45 – Espectros de absorção em função da variação da quantidade do
dopante CeO ₂ 104
Figura 46 - Refletância especular na região UV-Vis 105
Figura 47 - Banda proibida e energia da cauda dos vidros fosfatos dopados
com diversas concentrações de CeO ₂ 106
Figura 48- Espectro infravermelho da matriz fosfato utilizado na dopagem com
CeO ₂
Figura 49- Gráfico da Transmissão do infravermelho variando a quantidade do
dopante CeO ₂
Figura 50 – Medidas Transmitância UV-visivel e infravermelho para os vidros
irradiados com 0,5% de CeO _{2.}
Figura 51 – Medidas de infravermelho do vidro fosfato VCKT 110
Figura 52 – Medidas de Transmitância para os vidros irradiados dopados com
0,5% de CeO₂
Figura 53 - Medidas de Transmitância para os vidros irradiados dopados com
0,5% de CeO₂
Figura54 – UV-viz. Conjunto vítreo variando quantidade de dopante CeO ₂ 112
Figura 55 – Medida de Uv-viz vidro PNCL dopado com diferentes quantidades
de CeO ₂
Figura 56 - Gráfico da energia da cauda em função da concentração do
dopante e da Energia da banda proibida pela concentração de dopante 114
Figura 57 – Gráfico infravermelho conjunto vítreo PNCL
Figura 58 - Variando quantidade de dopante CeO2com 10°C 117
Figura 59 - Variando quantidade de dopante CeO ₂ com temperatura 10°C/min.,
temperatura de Tg pela quantidade de dopante CeO ₂ 119

Figura 60 – Parâmetro de estabilidade dos vidros dopados com diferentes
concentrações de cério 120
Figura 61 - Vidro PNCL 20mg CeO2 partículas ≤38 121
Figura 62 - Vidro PNCL 20mg CeO₂ – partícula ≤ 38, temperatura Tg pela taxa
de aquecimento
Figura 63 - Gráfico da energia de ativação para o conjunto vítreo dopado com
20mg CeO ₂ medidas DSC com partículas \leq 38µm
Figura 64 - Índice de Avrami para a fração de cristalização obtida em 436°C
calculado com diferentes taxas para o pico 1 123
Figura 65 Índice de Avrami para a fração de cristalização obtida em 461°C
calculado com diferentes taxas para o pico 2 124
Figura 66 - Vidro PNCL 26mg CeO₂ variando tamanho do grão
Figura 67 - Vidro PNCL 26mg CeO2 variando tamanho do grão, temperatura de
Tg pelo tamanho do grão. 126
Figura 68 - Vidro PNCL 26mg CeO2 variando tamanho do grão, taxa de inicio
de cristalização pelo tamanho do grão127
Figura 69- Vidro PNCL 26mg CeO ₂ para partículas entre $45 < x < 63\mu$ m 128
Figura 70 - Vidro PNCL 26mg CeO2, grão 45 < x < 63 μ m, temperatura de Tg
pela taxa de aquecimento 129
Figura 71 - Gráfico da energia de ativação para o conjunto vítreo dopado com
26mg CeO ₂ com tamanho de grãos variando entre 45 e 63µm
Figura 72 – Índice de Avrami para a fração de cristalização obtida em 452°C
calculado com diferentes taxas para o pico 1 131
Figura 73 – Índice de Avrami para a fração de cristalização obtida em 474°C
calculado com diferentes taxas para o pico 2131

Figura 74 - Vidro PNCL 26mg CeO2 grão 75 < x < 106 μm
Figura 75 - Vidro PNCL 26mg CeO ₂ grão 75 < x < 106 μ m, temperatura de Tg
pela taxa de aquecimento
Figura 76 - Gráfico da energia de ativação para o conjunto vítreo dopado com
26mg CeO ₂ com tamanho de partículas variando entre 75 e 106µm 134
Figura 77 – Índice de Avrami para a fração de cristalização obtida em 474ºC
calculado com diferentes taxas para o pico 1 135
Figura 78 – Índice de Avrami para a fração de cristalização obtida em 496°C
calculado com diferentes taxas para o pico 2 135
Figura 79 - Vidro PNCL 60mg CeO₂ partícula ≤ 38 136
Figura 80 - Vidro PNCL 60mg CeO ₂ partículas $x \le 38$, temperatura de Tg pela
taxa de aquecimento
Figura 81 - Gráfico da energia de ativação para o conjunto vítreo dopado com
60mg CeO₂ com tamanho de partículas x ≤ 38
Figura 82 – Fração de cristalização do vidro PNCL pico 1 com 60mg CeO_2 em
função do tempo
Figura 83 – Fração de cristalização do vidro PNCL pico 2 com 60mg CeO ₂ em
função do tempo
Figura 84 – Índice de Avrami para a fração de cristalização obtida em 470°C
calculado com diferentes taxas para o pico 1
Figura 85 – Índice de Avrami para a fração de cristalização obtida em 470°C
calculado com diferentes taxas para o pico 2
Figura 86 – Deconvolução para vidro BBKC 4142
Figura 87 – Deconvolução do vidro VCKT 30mg CeO ₂ 143
Figura 88 – Deconvolução do vidro PNCL 20mg CeO ₂ 144

Figura 89 – Deconvolução do vidro PNCL 23mg CeO ₂	145
Figura 90 – Deconvolução do vidro PNCL 26mg CeO ₂	146

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Distribuição eletrônica dos elementos químicos
Tabela II – Níveis de estado dos átomos e dos seus estados excitados 25
Tabela III – Cério Metálico e iônico ⁸ 28
Tabela IV – Procedência dos principais componentes utilizados nas
preparações das amostras vítreas do vidro borato BBCK 61
Tabela V – Composição do vidro Borato (BBKC)66
Tabela VI – Procedência dos principais componentes utilizados nas
preparações das amostras vítreas do vidro fosfato VCKT
Tabela VII – Composição do vidro Fosfato (VCKT) 67
Tabela VIII – Procedência dos principais componentes utilizados nas
preparações das amostras vítreas do vidro fosfato PNCL
Tabela IX - Composição do vidro fosfato (PNCL) 69
Tabela X – Variação de dopante CeO ₂ 70
Tabela XI - Correlações estabelecidas entre o índice de Avrami e fatores que
indicam o mecanismo de separação de fases 80
Tabela XII - Correlações estabelecidas entre o índice de Avrami e fatores que
indicam o mecanismo de separação de fases 80
Tabela XIII – Medidas de infravermelho das diferentes composições dos vidros
boratos
Tabela XIV – Absorção infravermelho (cm ⁻¹) das amostras em pó do vidro
PNCL para várias concentrações de CeO ₂ 116
Tabela XV - Variando quantidade de dopante CeO₂com temperatura 10ºC/min.

Tabela XVI - Vidro PNCL 20mg CeO₂ – partícula x ≤ 38 122
Tabela XVII - Vidro PNCL 26mg CeO2 variando tamanho de partícula 125
Tabela XVIII - Vidro PNCL 26mg CeO2 $$ grão $$ 45 < x < 63 μ m
Tabela XIX - Vidro PNCL 26mg CeO2 $$ grão 75 < x < 106 $_{\mu}m$ 133
Tabela XX - Vidro PNCL 60mg CeO₂ grão x ≤ 38137
Tabela XXI - Vidro BBKC IV 142
Tabela XXII - Vidro VCKT 30mg CeO ₂ 143
Tabela XXIII – Vidro PNCL 20mg CeO2 144
Tabela XXIV – Vidro PNCL 23mg CeO ₂ 145
Tabela XXV – Vidro PNCL 26mg CeO2 146

A minha esposa Christianne Vieira Guimarães e aos meus pais Vilson Alves Borges e Elteni Guimarães Borges. Que jamais deixaram de incentivar com seu apoio irrestrito. Que demonstraram que amar é ter a certeza do outro, mesmo estando ausente. Que sempre souberam que é mais importante ser um homem de valor do que ser um homem de sucesso.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Victor Ciro por sua dedicação como orientador; com quem aprendi que a disciplina é a parte mais importante do êxito.

Aos Professores, Doutora Darcy Hiroe Fujii Kanda, Doutor Eudes Borges de Araújo, Doutor João Carlos Silos Morais, Doutor José Antônio Malmonge, Doutor Luiz Francisco Malmonge, Doutor Victor Ciro Solano Reynoso, Doutor Carlos Alberto Picon, Doutor Cláudio Luiz Carvalho, Doutor Edinilton Morais Cavalcante, Doutor Haroldo Naoyuki Nagashima, Doutor Hermes Adolfo de Aquino, Doutor Jean Richard Dasnoy Marinho, Doutor João Manoel Marques Cordeiro, Doutora .Lizete Maria Orquiza de Carvalho, Doutora.Maria Ângela de Morais Cordeiro, Doutor Mário Susumo Haga, Doutor Newton Luiz Dias Filho, Doutor Walter Katsumi Sakamoto, Doutor Washington Luiz Pacheco de Carvalho e Doutor Laércio Caetano, do Departamento de Física e Química desta unidade, pelo apoio e amizade.

Aos servidores, Mário, Nancy de Fátima Villela Torres, Rosimary Galana Gerlin, Elza Coletti dos Santos, Adelaide Amaral dos Santos Passipieri, Maria de Fátima Sabino, Onilda de Oliveira Akasaki, João Josué Barbosa, Cleide Maria da Silva Ferreira, Neide Aparecida Palombo da Silva, Terezinha Alves de Souza, Gilberto Antonio Brito e Erlon Batista Nogueira, pela atenção e atendimento de sempre. Aos amigos e colegas de curso, Michela, Erick, Renata, Giovana, Nilcynéia, Reginaldo Naves, Cleber, Alailson, William, Elio, Raphael, Egiane, Patrini, Gilson, Luciene, Ana Paula, Fernanda, Denise, Fabiane, Leandro, Geovanna, Nair, Patrícia, Reginaldo Mendonça, Sílvia, Cristiano, Salmo, pela feliz convivência.

Aos amigos e colegas de república, Edilton Furquin, Rudi Solano, Salmo, Célio Ignácio, Antonio Rafael, Joelson, Tércio, Carlos Eduardo, Marcos Anselmo, João Pires, Luiz Henrique, Francisco, Moisés, Bacus, Fábio, pelo companheirismo nestes anos.

Ao colega Renato pelo incondicional apoio e acima de tudo pela grande amizade de longas datas.

As minhas filhas Nayara e Janaina, meu irmão Robson Guimarães Borges, sua esposa, minhas sobrinhas Thays e Mirelle, meus avós, meus tios, tias, primos, primas, demais amigos, que sempre estiveram ao meu lado.

A mãe e o padrasto da minha esposa, Selma Vieira Guimarães e Vitor Bernardes da Silva pela confiança e apoio prestados.

Ao professor Doutor Raul F. Cuevas pelo apoio nas irradiações das amostras com raio X.

Ao CPMG – Colégio da Policia Militar de Rio Verde – Goiás À FESURV -Universidade de Rio Verde – ao Colégio Quasar – pela compreensão e incentivo.

Resumo

Neste trabalho, foram sintetizados vidros boratos e fosfatos dopados com diferentes concentrações de CeO₂ dos sistemas $B_2O_3 - BaO - K_2O - CeO_2$ (BBKC), $P_2O_5 - Na_2O - PbO - ZnO - CeO_2$ (VCKT) e $P_2O_5 - Na_2O - CdO - La_2O_3 - CeO_2$ (PNCL). A pesquisa das propriedades das transições 4f – 5d dos íons Ce³⁺ e transferência de carga (CT) dos íons Ce⁴⁺ do cério nos vidros são de fundamental interesse pratico devido a que são utilizados numa ampla faixa de aplicações.

Utilizando equipamentos disponíveis nos nossos laboratórios obtivemos os resultados das medidas de caracterização feitos com espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia no UV-visível e calorimetria diferencial de varredura (DSC) nas matrizes boratos e fosfatos. Apresentamos alguns resultados das medidas realizadas após a irradiação de alguns vidros boratos e fosfatos com raios X. Os vidros boratos irradiados não apresentaram bandas. Os fosfatos se apresentam com duas bandas largas na região visível. A irradiação com raios x induz modificações na transparência dos vidros e desloca a borda de absorção

As composições das matrizes vítreas foram escolhidas tentando ajustar as composições a ter uma transparência dentro da região de medidas do espectrômetro Uv-Vis. (190nm -1100nm) para poder estudar as bandas dos íons de cério. Observamos nos vidros boratos e fosfatos a banda ultravioleta devido às transições 4f - 5d dos íons Ce^{3+} e de transferência de carga dos íons Ce^{4+} . As medidas térmicas dos vidros fosfatos indicam que a temperatura de transição vítrea sofre modificações com a quantidade de dopante colocada no vidro.

A caracterização feita neste trabalho é o inicio de uma serie de futuras pesquisas com aplicações de interesse nos vidros boratos e fosfatos que tem boa transmitância na região UV que é um requisito especial para a observação das transições 4f – 5d e de transferência e carga, sendo portanto, atrativos candidatos potenciais para aplicações na óptica e para a dopagem com terras raras.

ABSTRACT

In this work, glasses of borate and phosphate were synthesized and doped with different concentrations of CeO₂ and denominated $B_2O_3 - BaO - K_2O - CeO_2$ (BBKC), $P_2O_5 - Na_2O - PbO - ZnO - CeO_2$ (VCKT) and $P_2O_5 - Na_2O - CdO - La_2O_3 - CeO_2$ (PNCL). In these glasses, the transitions 4f - 5d of the Ce³⁺ ions and charge transference (CT) of the Ce⁴⁺ ions are most important properties due a large range of applications.

Fourier Transform Infra Red Spectroscopy, UV-VIS Spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry – DSC has been used for characterize the material explained above. Some glasses, borate and phosphate, were submitted to X-ray radiation and it was observed that this kind of radiation may induce modification in the glass transparence and in the absorption shift edge.

The vitreous matrix composition was chose with the aim to adjust the transparency in the range of UV-VIS (190nm -1100nm) and study the energy band of ion cerium. We observed in the borate and phosphate glass that the UV band is due the 4f - 5d transition of the Ce³⁺ ion and the charge transference is due to the Ce⁴⁺ ion. The thermal measurements of the phosphate glasses show that the vitreous transition temperature present modifications dependent of doping amount.

The methodology applied in this work is the onset of future research using this kind of Borate and phosphate glass. Both glasses present a really good transmittance in the UV region that is a special property for study the transitions 4f – 5d and charge transference. Thus, those glasses are powerful candidates for optical applications and to receive rare earth dopant.

<u>Capítulo I</u>

Neste capítulo faremos um breve comentário sobre a descoberta do elemento cério, e a sua ocorrência. Discutiremos as aplicações do óxido de cério tanto no setor comercial bem como em vidros servindo como um material dopante. Será abordada, sobre a configuração eletrônica dos íons de cério (Ce³⁺ e Ce⁴⁺), a absorção de radiação nos vidros contendo óxido de cério e faremos também um breve comentário sobre a importância do estudo dos vidros dopados com Cério.

1.1 – Introdução

Os materiais vítreos têm uma característica extremamente interessante: seja qual for a nossa necessidade, quase sempre temos a possibilidade de vir a utilizá-los nos mais diferentes contextos. Basta, para isto, olharmos ao nosso redor para verificarmos quão grande é a sua onipresença. Certamente, e até por isso, muitas vezes os vidros passam completamente despercebidos, uma vez que, naturalmente, fazem parte do nosso cotidiano. Muito desta situação vem do fato de que os vidros são materiais conhecidos há bastante tempo. Alguns estudiosos chegam mesmo a dizer que, provavelmente, estão entre os materiais mais antigos feitos pelo homem, sendo utilizados desde o início dos primeiros registros históricos⁴.

Dentro da pesquisa em materiais existe o campo de estudo dos cristais naturais e o estudo para imitar e obter estes em laboratório (chamados cristais sintéticos). Muitos desses produtos são produzidos na forma de materiais mono cristalinos crescidos em laboratórios para aplicações tecnológicas e com propósitos industriais. Um exemplo são os cristais de ítrio e alumínio (YAG) que atualmente é utilizado pela indústria do Laser como irradiadores; outro exemplo é cristal chamado Peroviskita ítrio alumínio (YAP) para uso na microscopia eletrônica.

O que tem de comum estes materiais é que são coloridos por diferentes dopantes. Os dopantes freqüentemente incluem elementos de terras raras que são comumente conhecidas como membros da série dos lantanídeos. As surpreendentes propriedades dos elementos de terras raras podem ser utilizadas para produzir várias cores principalmente na produção de cristais coloridos e que são chamados de pedras preciosas.

As terras raras⁴ (ou metais de terras raras) incluem lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), prometeu (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), Itérbio (Yb), e lutécio (Lu) (elementos de números atômicos de 57 até 71). Ítrio (Y, número atômico 39) e escândio (Sc, número atômico 21) são também incluídos no grupo de terras raras de metais de transição.

Materiais dopados com terras raras exibem espectros na região UV-VIS-NIR¹ com uma grande quantidade de linhas estreitas de absorção e emissão. A razão para isto é que: os elementos de metais de transição, terras raras, e actinídeos (algumas vezes referidos como elementos de transição) com camadas eletrônicas

parcialmente preenchidas formam compostos estáveis e únicos. As camadas de elétrons d e f parcialmente preenchidas, dão lugar a transições estreitas localizadas em espectros de comprimentos de onda desde a região do infravermelho longínquo ao ultravioleta e proporcionam a base para a tecnologia óptica na qual a luz interage de forma dinâmica com o material que contém esses íons.

As terras raras usualmente existem como cátions trivalentes⁴ (Ce^{3+}) e tem a configuração eletrônica² 4fⁿ com n= 1 (Ce^{3+}) a 14 (Lu^{3+}). As camadas f são incompletas e por este motivo as transições eletrônicas ocorrem. As transições eletrônicas dentro das camadas f são responsáveis pelas linhas estreitas de absorção e emissão.

Estas transições não perturbadas acontecem porque a camada f dos íons lantanídeos é protegida pelos orbitais das camadas 5s e 5p. Então os elétrons 4f não participam na substancia hipotética da ligação química com outros átomos e ou moléculas. Este tipo de comportamento só é achado nas Terras raras.

As terras raras aumentam as propriedades de muitos materiais que podem ser utilizados para fabricar ressonadores laser, irradiadores, etc. O espectro de absorção e fluorescência³ exibidas por essas substância, são diretamente correlacionadas às camadas 4f parcialmente preenchidas os quais dão lugar a espectros de transições eletrônicas localizadas.

1.2 – O Cério Metálico.

Este elemento como parte dos metais de transição chamados de terras raras foi isolado pela primeira vez por Mosander⁴ em 1925, ao reduzir cloreto de cério com sódio. Devemos notar que aqui o termo "cério" deve ser encarado num sentido amplo, uma vez que o material isolado por Mosander⁴ continha outras terras raras que ainda não haviam sido isoladas ou identificadas. Nos anos subseqüentes, muitos outros investigadores isolaram cério metálico através de uma técnica de redução metalotérmica. No entanto, só em 1875, é que Hillebrand e Norton prepararam cério por eletrólise de cloretos fundidos.



Figura 1 – Metal Cério descoberto em 1803⁴

Hoje em dia estes são os dois métodos mais importantes de preparação de cério metálico. De um modo geral, a técnica metalotérmica é usada para produzir o metal com elevado grau de pureza, enquanto o método eletrolítico se emprega na preparação de ligas metálicas, à base de cério, de interesse comercial.

A descoberta da transformação eletrônica no cério metálico, onde alguns elétrons da camada 4f são transferidos para o nível de valência, é relativamente recente. A transformação do cério, onde se dá uma variação de volume de cerca de 10%, foi observada por Bridgman em 1948, recorrendo a altas pressões, e por Trombe e Föex, que utilizaram baixas temperaturas.

Estudos posteriores revelaram que apesar desta alteração de volume, o cério mantinha a sua estrutura inalterada. Zachariasen (1949) e Pauling (1950) sugeriram que a valência do cério metálico varia entre de 3 e 4 quando comprimido ou arrefecido.

Atualmente a investigação, experimental e teórica, continua a dedicar-se ao estudo do cério metálico, tentando compreender o seu comportamento eletrônico, nas várias modificações polimórficas.

1.3 – Ocorrência do elemento

O cério é o elemento mais abundante do grupo das terras raras. É o vigésimo oitavo elemento⁵ mais abundante na litosfera. O mineral mais importante que contém cério é a alanite, também conhecida por ortite, embora sejam igualmente importantes a bastnasite, a cerite e a monasite. A alanite é um silicato que contém terras raras, alumínio, cálcio e ferro, encontrando-se distribuída pelos Estados Unidos, Alemanha, Groenlândia, Madagascar, ex-URSS e Escandinávia. A

bastnasite é essencialmente um fluocarbonato de terras raras, sendo a segunda fonte comercial mais importante de cério, e outras terras raras "leves". O maior depósito de bastnasite encontra-se no sul da Califórnia. A cerite é um silicato de cálcio-ferro-terras raras, encontrando-se principalmente na Suécia. No entanto, não é suficientemente abundante para ser aproveitado para a extração de cério. A monasite, a principal fonte de cério, é um fosfato contendo tório e outras terras raras "leves". Os mais importantes depósitos estão localizados na Florida e em Idaho-Montana – Estados Unidos, encontrando-se também na Austrália, Brasil, Índia e África do Sul.

1.4 – O Óxido de Cério

O cério (como óxido) foi descoberto em 1803 simultânea e independentemente por Klaproth por Berzelius e Hisinger. Foi batizado de "céria" por estes dois últimos investigadores em honra ao recém descoberto asteróide Ceres.

No entanto, 36 anos mais tarde, Mosander mostrou que o óxido isolado por aqueles cientistas era composto por pelo menos dois óxidos distintos, sendo um deles a céria e o outro a lantana, que posteriormente poderia revelar uma mistura de lantana, praseodímio e neodímio.

1.5- Aplicações Gerais

Comercialmente, o dióxido de cério (CeO₂) é o composto mais importante. Existem, todavia, muitas outras aplicações de misturas de cério com lantânio, neodímio e outras terras raras. Estas misturas podem ser usadas na forma de ligas metálicas, misturadas com óxidos e haletos, por exemplo:

 A forma mais comum das ligas de cério-terras raras é constituída por 50% de Ce, 25% de La, 18% de Nd, 5% de Pr e 2% de outras terras raras. É produzida em quantidades da ordem da tonelada pela eletrólise de sais fundidos (uma mistura de cloretos anidros de terras raras extraídos da monasite⁵ e bastnasite, principais fontes do neodímio). Pequenas adições destas ligas aumentam a maleabilidade do ferro, a resistência mecânica a elevadas temperaturas de alumínio e de ligas de magnésio, melhoram a resistência à oxidação do níquel e ainda a dureza do cobre, diminuindo também a condutividade elétrica deste último. Uma mistura de 30% de ferro com 70% da liga de cério é vulgarmente utilizado como pedra de isqueiros. As propriedades necessárias para esta aplicação são principalmente devidas ao cério.

- A mistura de óxido de cério com terras raras serve como catalisador no processo de separação (cracking) do petróleo⁴, em materiais de polimento, como agentes impermeabilizantes e ainda como fungicidas na indústria têxtil.
- O óxido de cério é utilizado no polimento óptico de alta precisão, sendo mesmo superior ao óxido de ferro tradicionalmente usado neste processo. É especialmente usado na produção de tubos de televisão a cores, onde o fluxo de elétrons poderia destruir a qualidade da cor da imagem.
- O dióxido de cério é também utilizado em revestimentos cerâmicos, em óxidos refratários, condensadores e semicondutores e para produzir vidros fotocrômicos. Outra aplicação devido à sua baixa secção eficaz nuclear, o dióxido de cério é usado como diluente em óxidos de urânio, plutônio e tório.

1.6 – Aplicações do CeO₂ em Vidros.

É utilizado principalmente na fabricação de vidros especiais.

- Devido ao seu poder oxidante, o cério é utilizado em vidros que tenham de ser expostos à radiação alfa, gama ou X.
- Vidros com propriedades especiais na absorção e transmissão da luz são produzidos para diversas aplicações como:
 - Vidros com alta transmitância como super-estratos de células fotovoltaicas⁶.
 - Utilizados na blindagem de naves espaciais. (atua como estabilizador).
 - Como catalisador para fluorescência de outros íons.

1.6.1 – Propriedades do Cério nos vidros.

- a) As propriedades especiais que possuem os vidros dopados com cério são devidas a que na estrutura dos vidros o cério se coloca principalmente no estado de oxidação Ce³⁺.
- b) Os vidros com cério encontram aplicações para dispositivos fotovoltaicos, desde que o estado de oxidação seja Ce³⁺ e não mude devido à alta absorção da radiação ultravioleta para Ce⁴⁺.

- c) Em outro tipo de aplicações é desejável que devido à exposição da luz o Ce³⁺ mude para Ce⁴⁺ transformando-se desta forma num vidro com propriedades fotocrômicas.
- d) As matrizes devem ser transparentes na região do espectro ultravioleta para a completa pesquisa do íon Ce³⁺.
- e) Os vidros que contém Ce³⁺ geralmente exibem forte absorção ótica⁷ e fluorescência no UV próximo e/ou visível e infravermelho médio.

1.7 – Configuração Eletrônica dos íons de Cério

De acordo com o exposto acima o entendimento das propriedades eletrônicas dos íons de cério são de grande importância. Neste tópico vamos tentar explicar qualitativamente estas propriedades.

O Ce³⁺ cério trivalente (estado 4f¹) apresenta transições permitidas entre os estados 4f e 5d da configuração eletrônica. A separação de energia entre o mais baixo nível 5d ao nível 4f é muito comprida⁸. Devido a esta grande energia de separação o decaimento não radiativo é pouco provável. A configuração eletrônica dos íons de Cério pode ser entendida partindo da configuração eletrônica num átomo, para isso vamos a formular os princípios utilizados para o preenchimento dos níveis de energia dos elétrons num átomo qualquer.

1.7.1 Configuração dos elétrons num átomo.

Em um átomo a configuração dos elétrons nos diferentes orbitais está baseada na classificação dos elementos. Os elétrons da camada externa é muito importante no aspecto da estrutura atômica, pois, as propriedades físico-químico do átomo depende fortemente do número de elétrons e dos estados permitidos. A periodicidade das propriedades dos elementos está baseada na periodicidade da configuração das camadas eletrônica, de modo que os átomos agrupados no sistema periódico podem diferir no número de seus elétrons, mas suas camadas eletrônicas manifestarão a similaridade completa. A estabilidade máxima⁹, isto é, a energia mínima das diferentes configurações pode ser conseguida de modo que as órbitas sejam preenchidas gradativamente à medida que a energia aumenta.

Mas, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli dois elétrons com o mesmo spin não podem ocupar o mesmo estado quântico ao mesmo tempo. Se os

elétrons aparecerem em órbitas degeneradas (órbitas de igual *n* tem igual energia), eles não induzem emparelhamento em uma única órbita até que todas as órbitas desse nível fiquem ocupadas por elétrons impares com spin paralelo.



Tabela I – Distribuição eletrônica dos elementos químicos.

Com a ajuda destes critérios podemos determinar a configuração dos elétrons de um elemento em seu estado elevado. Como mencionado acima, dois elétrons em um átomo devem diferir ao menos em um dos números quânticos *n*, *I*, *m*, *s*.

númro atômico	ELEMENTO	Configuração da notação de Paschen's	Spin total do número quantico do atomo S	Multiplicidade dos termos *	Número orbital total quântico do átomo L		Número quântico total interno do átomo J	Termo do nível do átomo na notação de Russel-Saunders
1	н	1s	1/2	2	0	s	1/2	2S1/2
2	He	1s ²	0	1	0	S	0	1So
3	Li	1s ² 2s	1/2	2	0	S	1/2	2S1/2
4	Be	1s ² 2s ²	0	1	0	S	0	1So
5	в	1s ² 2s ² 2p	1/2	2	1	P	1/2	2P1/2
6	С	$1s^2 2s^2 2p^2$	1	3	1	Р	0	³ Po
7	N	1s ² 2s ² 2p ³	3/2	4	0	S	3/2	*S3/2
8	0	1s ² 2s ² 2p ⁴	1	3	1	Р	2	³ P ₂
9	F	1s ² 2s ² 2p ⁵	1/2	2	1	Р	3/2	2P3/2
10	Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶	0	1	0	S	0	1So
21	Sc	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d 4s ²	1/2	2	2	D	3/2	² D _{3/2}
22	Ti	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 2d ² 4s ²	1	3	3	F	2	3F2
23	v	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ³ 4s ²	3/2	4	3	F	3/2	4F3/2
24	Cr	1s- 2s- 2p° 3s- 3p° 3d° 4s	3	7	0	S	3	7S3
25	Mn	1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s	5/2	6	0	S	5/2	°S5/2
20	Fe	1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s ²	2	5	2	D	4	⁵ D ₄
20	LO	1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s ²	3/2	4	3	F	9/2	*F9/2
28	NI	1s- 2s- 2p° 3s- 3p° 3d° 4s ²	1	3	3	F	4	PF4
20	Zu	1s ² 2s ² 2p ² 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s	1/2	2	0	S	1/2	"S1/2

Assim, se dois números quânticos *n*, *l*, *m* são iguais, a diferença deve estar nos spins (como mostra a tabela I).

Podemos observar que a tabela (II) introduz a notação de Paschen's (dando a distribuição dos elétrons em diferentes níveis de energia), e a notação de Russel-Saunders (descrição dos níveis de estado dos átomos e dos seus estados excitados).

1.7.2 – Configuração eletrônica do Ce.

De acordo com os critérios acima podemos estabelecer facilmente a distribuição dos elétrons nas camadas do Ce. O elemento químico Cério tem numero atômico Z = 58 e sua distribuição eletrônica é apresentada na figura 2.



Figura 2 - Distribuição eletrônica do elemento químico Cério (Z = 58)

Devido da interação coulombiana residual (originada pela interação entre elétrons da mesma camada – interação elétron-elétron), a energia dos elétrons de átomos de muitos elétrons depende dos números quânticos L e S' (números quânticos relacionados respectivamente com o momento angular orbital total \vec{L} e o momento angular de spin total \vec{S} dos elétrons opticamente ativos). Assim, elétrons em estados com os mesmos números quânticos n e l com diferentes L e S não têm a mesma energia. Estados com menor energia correspondem a valores maiores de L e S.

De acordo com a interação spin-orbita (interação que acopla o momento angular de spin com o momento angular orbital), a energia dos elétrons de átomos de muitos elétrons depende do número quântico J (número quântico relacionado com o momento angular total¹⁰ $\vec{J}' = \vec{L}' + \vec{S}'$ dos elétrons opticamente ativos). Estados com menor energia correspondem a valores de maiores J, no caso de buracos, e valores menores de J, no caso de elétrons.

Temos então o chamado acoplamento LS ou acoplamento Russell-Saunders¹¹, em que estados de menor energia correspondem a:

- Valores maiores de S;
- Valores maiores de L;
- Valores maiores de J, no caso de buracos, e valores menores de J, no caso de elétrons.

1.7.3 – Configuração eletrônica do íon Ce³⁺ e Ce⁴⁺.

Quando um átomo de Cério perde dois elétrons da subcamada 6s e um dos elétrons da subcamada 4f, forma-se o íon Ce³⁺, com 1 elétron opticamente ativo, que deve ser distribuído segundo as regras de acoplamento Russel – Saunders acima.

Iniciamos colocando elétrons com spin para cima do maior *m* para o menor e depois com spin para baixo até completar os orbitais.



Figura 3 - Distribuição dos spins na subcamada f do Cério

Conforme se percebe na figura 3 o maior S será então $S_{maix} = \frac{1}{2}$, com 2S+1=2 estados¹¹; o maior L vale L=3, que na representação SPDFG corresponde a letra F e o maior $J_{maix} = L + S = 3 + \frac{1}{2} = \frac{7}{2}$, enquanto o menor $J \min = 3 - \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$.

Na nomenclatura ${}^{2s+1}L_J$ o estado fundamental e os estados excitados do íon Ce³⁺ estão na figura 4.



Figura 4 - Níveis de energia do íon Ce³⁺

De acordo com a tabela (III) podemos observar as transições que ocorrem no íon Ce³⁺ e também sua banda de absorção que ocorre aproximadamente em 290nm.

Elemento	Estrutura Cristalina	Banda Absorção (nm)
CeO ₂	CFC	
Ce ³⁺	CFC	290
Ce ⁴⁺	CFC	260

Tabela III – Cério Metálico e iônico⁸

1.8 - Absorção de radiação nos vidros

Como estamos estudando o CeO_2 na forma dos íons Ce^{3+} e Ce^{4+} as quais na dopagem podem existir nos vidros, este como qualquer outro material transparente à luz, interage com esta e as suas propriedades de transmissão, reflexão e absorção estão sujeitas à teoria clássica de interação da luz com a matéria.

A teoria da dispersão clássica interpreta absorção como um termo de ressonância do momento do dipolo elétrico. Quando a radiação atravessa o meio óptico como o vidro, os elétrons, ou moléculas, excitados pela onda luminosa acompanham as oscilações do campo eletromagnético da luz com oscilações harmônicas com a mesma freqüência entorno das suas posições de equilíbrio. A energia que eles recebem é proporcional à freqüência da radiação incidente.

Uma explicação qualitativa do fundamento da absorção da radiação nos vidros parte da idéia que, em geral, tem que ser considerados todas as possíveis interações da luz com o sólido, isto leva a uma formulação de uma função de onda

dos átomos e define todos os estados de energia dos átomos que são governados pelas transições dos elétrons. Considerando em conta uma molécula, a função de onda molecular é complexa, nesse caso a energia total interna da molécula, E_i contém as seguintes partes:

$$E_{i} = E_{e} + E_{v} + E_{r} + W$$
(1.1)

onde E_e é a energia do elétron,

 E_{ν} é a energia do movimento vibracional,

 E_r é a energia do movimento rotacional, e

W é a energia da interação,

onde:

$$E_e \gg E_v \gg E_r \tag{1.2}$$

Um átomo, ou molécula, pode assim emitir, ou absorver, só fótons de energia o qual, hv, é igual à diferença entre os níveis de energia. Para a molécula, por exemplo, quando ocorre uma transição ou absorção da luz no estado E' ao estado E'', a diferença de energia absorvida ou emitida é:

$$hv = E'' - E' = (E''_e - E'_e) + (E''_v - E'_v) + (E''_r - E'_r)$$
(1.3)

Assim teremos o espectro eletrônico, o espectro vibracional, o espectro rotacional, e a combinações dos três.

- Transições eletrônicas são caracterizadas pela radiação ou absorção na região ultravioleta e visível do espectro. As energias são da ordem de eV.
- A transição vibracional na região infravermelho médio. As energias são da ordem de meV.
- A transição rotacional na região do infravermelho distante do espectro e nas regiões de ondas longas. De energias ainda menores que as vibracionais.

Tomando em conta a distinção da faixa de energia medida. É claro que a absorção dos vidros na região ultravioleta visível é energeticamente maior da ordem de eV e unicamente os elétrons e buracos são os que podem sofrer transições dipolares. A energia da luz na região do infravermelho devido a sua baixa energia, unicamente

excitam os estados vibracionais e rotacionais das moléculas que são da ordem de meV.

A região UV-Vis é de grande importância para o caso dos íons de terras raras e no caso dos íons de Cério deste trabalho que tem as suas energias de absorção e emissão nesta região a qual proporciona algumas propriedades características aos vidros hospedeiros.

Então, de acordo com a configuração dos elétrons em torno do núcleo, todos os átomos ou íons, podem ser classificados nos seguintes grupos:

- (a) As órbitas dos átomos nos quais estão cheios de elétrons. Estes átomos não formam combinações, nem causam coloração (absorção de bandas). O grupo inclui gases raros: hélio, neônio, argônio, criptônio, e xenônio;
- (b) Átomos cujas camadas exteriores estão incompletas. Eles formam combinações dos sais deles, porém, são incolores¹¹: bário, estrôncio, etc;
- (c) Átomos com duas camadas incompletas. O grupo inclui elementos de transição como níquel, manganês, ferro, cobalto, cromo, etc. Estes íons são coloridos e manifestam absorção na região óptica do espectro.
- (d) Átomos com três camadas incompletas. Transições dos elétrons podem ocorrer nas órbitas internas de energias as quais não são excitados pelas forças devido aos átomos vizinhos, e a absorção cobre uma gama muito estreita de energias. Este grupo inclui átomos de terras raras.

1.9 - Caracterização óptica dos íons das terras raras.

Uma das dificuldades básicas no estudo da teoria do espectro de absorção dos íons dos metais de transição e das terras raras nos vidros é o fato que estes íons estão presentes em diferentes estados de valência e de coordenação. Para estudar o espectro energético dos íons de terras raras temos vários modelos, entre esses, a Teoria de Jud Offelt amplamente utilizado em cristais e vidros dopados com terras raras de Nd, Er, Pr, etc. Esta teoria permite avaliar e calcular todos os parâmetros e energias das transições dipolares que ocorrem.

1.9.1 – Caso dos íons de Ce

Neste caso devido à ocorrência de dois estados de valência dos íons de Ce afeta as propriedades de absorção desses íons. A capacidade de doar elétrons do estado de mais baixa energia facilita a excitação de um elétron das camadas do estado 4f ao estado 5d. Por sua vez a capacidade ou habilidade de aceitar íons de mais alta valência favorece a transferência de carga (CT) dos íons ligandos aos íons de terras raras. Como resultado de isto, as duas transições 4f - 5d dos íons de mais baixa valência e transferência de carga dos íons de mais alta valência são deslocados a baixa energia dentro da faixa medível por espectrofotômetros convencionais da região UV comparados com íons de outras terras raras que não são afins de reduzir ou oxidar respectivamente.

As transições 4f - 5d e absorção de transferência de carga (CT) são transições permitidas. Estes têm altas intensidades e são sensíveis ao tipo de vidro hospedeiro. Os espectros de absorção são resolvidos em seus componentes pelo método de separação de bandas. As propriedades das transições 4f - 5d e CT são discutidos qualitativamente em dependência do tipo de íon e da composição da matriz vítrea¹².

1.9.2 – A separação das bandas de absorção.

As bandas separadas do espectro de absorção de ambas as transições permitidas 4f - 5d e CT e possuem alto coeficiente de extinção devido ao campo cristalino nos sólidos daí a degenerescência dos orbitais 5d em íons livres. As bandas 4f - 5d tem larguras moderadas (2000 a 5000 cm⁻¹), e por sua vez as transições CT são encontradas a produzir bandas alargadas de (8000 a 12 000 cm⁻¹).

Em vidros fluoro-fosfatos⁴², alguns íons de metais de transição dão duas bandas largas de transferência de carga na região UV e UV profundo $35000 - 60000 \text{ cm}^{-1}$. De acordo às características das transições 4f – 5d e CT como também de acordo com as propriedades de doador e admissão do elétron nos íons de terras raras. Muitas das bandas intensas de absorção 4f – 5d dos íons Ce³⁺, Eu²⁺, Tb³⁺ assim como de CT do Ce⁴⁺, Eu³⁺, e Tb⁴⁺ são esperados aparecer nos espectros ultravioleta desses vidros.

Sobre a base dessas suposições, a separação de bandas pode ser feita utilizando curvas gaussianas para todas as bandas. Ao menos 6 bandas são

necessárias para a separação. De acordo à interpretação do espectro do Ce^{3+} nos vidro e água as bandas na faixa de 30000 – 50000 cm⁻¹ são atribuídos as transições 4f – 5d, indicando total separação das transições dos estados excitados 5d (₂D). A banda na energia mais alta ao redor de 52000 cm⁻¹ é acenada as transições 4f – 6s.

Pelo menos duas bandas largas ao lado das seis bandas mais estreitas de Ce³⁺ são exigidas para uma análise das bandas. Estas bandas largas indicam as transições de CT dos íons Ce⁴⁺. Isto porque as bandas do Ce⁴⁺ são cobertas pelas bandas Ce³⁺. Os seus parâmetros não estão bem determinados e deste modo pode ser feita apenas uma estimativa.

1.9.3 – Caracterização e apresentação das bandas separadas

Cinco bandas 4f - 5d são encontrados para o Ce³⁺ indicando total levantamento da degenerescência dos orbitais 5d. Esses resultados são consistentes com a absorção do Ce⁴⁺ em outros sistemas vítreos.

A total separação dos orbitais 5d no caso dos íons trivalentes de Ce indica baixa simetria cúbica, confirmado por medidas de espectroscopia Mossbauer¹³. As linhas da espectroscopia de fluorescência e simulações por dinâmica molecular mostram que os íons trivalentes de terras raras possuem baixa simetria em vidros óxidos e vidros fluoretos. Ainda que medidas da espectroscopia de ressonância de spin eletrônico tem provado que a simetria axial para os íons trivalentes de terras raras não existe em esses vidros.

Os íons Ce⁴⁺ de mais alta valência produzem bandas largas de transferência de carga dos oxigênios e fluoretos aos íons de terras raras. No caso do Ce⁴⁺ dois bandas são encontradas. As propriedades das bandas do Ce⁴⁺ podem ser unicamente estimadas numa ampla faixa devido a que estes são abafadas ou cobertas pelas bandas intensas 4f – 5d dos íons Ce³⁺. É impossível preparar vidros com unicamente íons Ce⁴⁺.

1.10 - Luminescência e fluorescência.

Alguns materiais são capazes de absorver energia e depois re-emitir luz visível este fenômeno é conhecido como luminescência. Os fótons de luz emitida são gerados a partir de transições eletrônicas no sólido. Há absorção de energia quando um elétron é promovido para um estado de energia excitado; há emissão de

luz visível quando o elétron decai para um estado de menor energia e se está na faixa de energias 1,8eV < hv < 3,1eV.



Figura 5 - Absorção de um fóton através de uma excitação eletrônica da banda de valência para a banda de condução.

- A energia absorvida pode ser suprida mediante a excitação da amostra na forma de radiação eletromagnética de maior energia causando transições da banda de valência para a banda de condução, ver a figura 5, a excitação pode ser com:
- Laser,
- Luz ultravioleta,
- Elétrons de alta energia,
- Raios x , ou
- Outras fontes como através de energia calorífica, mecânica ou química.

Além disso, a luminescência é classificada de acordo com a magnitude do tempo de retardo entre os eventos de absorção e re-emissão. Em dependência dos íons que estamos estudando para o caso dos vidros a fotoluminescência é produzida excitando com luz visível num certo comprimento de onda e com ultravioleta.

A Fluorescência é uma forma de fotoluminescência em que a emissão de luz desaparece tão logo cessa a absorção da radiação excitadora. Em geral a

fluorescência é o mesmo que a fotoluminescência a diferença está em que o processo luminescente é denominado de fluorescência porque ocorre muito mais rápido, quer dizer o tempo de vida da excitação é mais curto da ordem de 10⁻⁸ s.

A fotoluminescência é produzida excitando com uma determinada linha de radiação eletromagnética¹⁴ da região visível ou ultravioleta do espectro e se subordina a regra de Stokes: a longitude da onda da fotoluminescência é geralmente maior que a longitude de onda da luz excitada.

1.10.1 – O fundamento quântico da regra de Stokes:

Ao ser absorvido um fóton de luz excitada de energia hv, surge um fóton de energia $hv_{1\mu m}$ menor que hv. a energia restante:

$$W = h\nu - h\nu_{1\mu m} \tag{1.4}$$

se inverte em distintos processos, a exceção da luminescência. Geralmente W > 0 e $v_{1\mu m} < v$, ou quer dizer, $\lambda_{lum} > \lambda$ de acordo com a regra de Stokes.

Mas, as vezes se observa a radiação luminescente anti-Stokes que se subordina a condição contraria à regra de Stokes: $\lambda_{lum} < \lambda$. Isto ocorre naqueles casos em que a energia hv do fóton da radiação excitada soma-se a uma parte determinada da energia do movimento térmico das partículas da substancia luminescente:

$$h\upsilon_{1\mu m} = h\upsilon + akT \tag{1.5}$$

onde *a* é um fator que depende da natureza da substancia luminescente; k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

1.11 – Justificativa deste Trabalho.

A pesquisa das propriedades das transições 4f - 5d e transferência de carga (CT) dos íons de Ce são de fundamental interesse pratico. As transições 4f - 5d e CT são utilizados numa ampla faixa de aplicações. Por exemplo, devido a sua alta intensidade de absorção e comparativamente baixa energia das transições 4f - 5d dos íons Ce³⁺ e outros de terras raras, são íons interessantes para utilizá-lo através do efeito de rotação de Faraday. As propriedades luminescentes de cério, európio e itérbio são de pratica importância em dispositivos cintiladores. Recentemente, uma fosforescência muito longa desses íons depois de serem irradiados com alta energia tem recebido muita atenção. A capacidade de foto oxidação desses íons é responsável por seu crescente interesse em redes de Bragg e o efeito do "persistent spectral hole burning". Estes dois efeitos são a base de novos elementos fotônicos. Temos ainda estudos em vidros contendo Ce para geração do segundo harmônico¹⁵.

A sensibilidade das transições 4f – 5d e transições de CT permite o uso do cério, e da mesma família, Európio e Itérbio como indicadores na pesquisa de estruturas. Ambas as capacidades de mudanças nos seus estados de oxidação e redução e as intensas transições 4f - 5d e CT permite o uso dos íons de cério, európio e itérbio como indicadores do exame da formação dos centros de defeitos em vidros produzidos pela irradiação. As propriedades de absorção e de transferência de carga das transições 4f - 5d dos íons de terras raras, Ce, Eu, Tb podem ser estudados em diferentes tipos de vidros. Várias condições de fusão, irradiação com raios x, podem ser empregados para estudar as mudanças de Neste trabalho, pretendemos sintetizar vidros boratos e valência desses íons. fosfatos dopá-los com os íons de Cério e caracterizá-los através de algumas técnicas experimentais disponíveis nos nossos laboratórios como Uv-Vis, Infravermelho e propriedades térmicas através da técnica da calorimetria diferencial de varredura. Através das medidas pretendemos observar o que ocorre com as matrizes hospedeiras propostas dopadas com diferentes concentrações de Cério.

As composições das matrizes vítreas foram escolhidas tentando ajustar as composições a ter uma transparência dentro da região de medidas do espectrômetro Uv-Vis.

Este estudo fundamental é a base para futuras pesquisas com aplicações de interesse nos vidros boratos e fosfatos que tem boa transmitância na região UV que

é um requisito especial para a observação das transições 4f – 5d e CT, portanto, são atrativos candidatos potenciais para a óptica e para a dopagem de terras raras em elementos fotônicos.
Capitulo II

Neste capitulo são apresentados de forma resumida um breve histórico, aspectos da teoria de formação dos vidros, uma breve discussão sobre a transição vítrea, os fenômenos de nucleação (homogênea e heterogênea) e crescimento de cristais (e seus modelos clássicos). Um breve resumo da teoria de formação vítrea, uma revisão dos principais conceitos relacionados com os vidros óxidos em geral.

2.1 Breve Histórico do vidro

2.1.1 – Os vidros na antiguidade:

O termo vidro, do Latim vitrum, faz referência a este material como um dos mais antigos conhecidos pelo homem. Quanto a sua descoberta existem certas discordâncias, pelo fato dos pesquisadores e historiadores não disporem de informações concretas de onde surgiu este material. Entre os levantamentos históricos consta a existência de uma receita que pertenceu à antiga biblioteca do rei assírio Assurbanipal (669-626 AC), a qual descrevia a seguinte instrução: "Tome 60 partes de areia, 180 partes de cinzas de algas marinhas e cinco partes de cal. Assim você obterá um vidro¹⁶".

Na pré-história um vidro de origem vulcânica natural, denominado obsidiana, foi utilizado na fabricação de facas, pontas de lanças dentre outros. A afirmação que os vidros eram usados há pelo menos 3000 A.C. pode ser feita com a descoberta de objetos de vidro nas necrópoles egípcias, e na mesopotâmia vidros e peças vítreas que consistiam basicamente de SiO₂, foram descobertos por volta de 4500 A.C. combinações para formação de vidros e artefatos que são semelhantes a trabalhadas pelas industrias vidreiras da atualidade.

Calcula se que no período compreendido entre 27 AC e 14 DC na região da Síria e Fenícia teria sido inventado o método de se fazer objetos de vidro com o sopro utilizando um longo e fino tubo de metal que permaneceu ao longo de muitos séculos como o método de se fazer vidro. (método do sopro). Nesse período um grande desenvolvimento da indústria vidreira se deu por volta 13 A.C. no Egito.

2.2 – Os Vidros na idade média

Com base nos métodos já conhecidos a arte em se fazer vidros espalhou se pela pérsia e oriente com o domínio de técnicas que só foi superado pelos venezianos que desenvolveram em suas oficinas os processos dos artistas gregos, provocando uma grande evolução nesse ramo da indústria¹⁷. Nesta etapa já se substitui as algas marinhas contendo sódio por plantas terrestres contendo potássio.

A publicação de Néri em Pisa em 1612 intitulado como "Arte Vitraria" aponta um levantamento completo de todos os conhecimentos adquiridos até aquela época na arte em se fazer vidro, sendo este trabalho traduzido em muitas línguas e assim trazendo informações as regiões que ainda não dominavam as técnicas de se fazer vidros. Essas técnicas foram se aperfeiçoando cada vez mais, com uma importante exemplificação; "Vidros de Cristal" foram conseguidos com um brilho muito atrativo para a época, esse brilho foi obtido pela alta concentração de chumbo, trabalho que viria ser patenteado em 1674 pelo inglês George Ravenscroft (1618-1681). O primeiro decreto de controle sobre a arte de fazer vidro surgiu na França que conferiu todos os direitos aos italianos. Pelo final do XVII uma grande revolução industrial tomou toda a região da França, o resultado dessa revolução foi a substituição de técnicas e de reagentes.

2.3 – O desenvolvimento Tecnológico dos vidros na época moderna.

Com as necessidades das aplicações tecnológicas e de melhoramento da produção dos vidros, teve seus avanços nos estudos dos vidros voltados para a óptica. Surgiu um melhor esclarecimento das propriedades químicas e físicas. No fim do século XVII Guinard na suíça introduziu a agitação das massa fundida na manufatura do material, de forma a produzir uma boa homogeneidade do vidro. A introdução de novos óxidos na produção de vidros com destaque para B₂O₃, P₂O₅ deu uma grande diversificação na indústria em pesquisas tecnológicas, com uma contribuição do alemão Otto Schott (1851-1935) em estudos de propriedades ópticas e térmicas em vidros^{18, 19}.

Numerosos avanços tecnológicos, principalmente no campo da óptica, foram obtidos com o auxilio de Ernst Abbe (1840-1905), professor da universidade de Jena e de Carl²⁰ uma outra grande contribuição para a produção em massa de vidros foi dada por Friedrich Siemens, com a invenção do tanque de fundição.

Foi observado um progresso espetacular num período de 10 anos a partir de 1875 com a produção de novos vidros e estudos das propriedades químicas e físicas destes e um domínio por Zeiss no campo da óptica e microscópios. A primeira guerra mundial serve como marco na história, também para apontar que a partir dessa época Parra-Mantois na França, Chance Brothersna Grã-Bretanha e Bauch e Lomb nos Estados Unidos criaram e montaram uma cooperativa industrial neste setor. Os contínuos estudos sobre os vidros, levaram para defini-lo como sólido não cristalino, desprovido de periodicidade de longo alcance, e seguiram se os estudos destinados ao estudo da fase vítrea do material, (material super resfriado). O período que se segue após a segunda guerra mundial é compreendido como o período de verdadeira interação entre a pesquisa científica e interação tecnológica na fabricação de vidros.

2.4 – Os Vidros no Brasil

"A Invasão Holandesa" trouxe para o Brasil os primeiros artesões, que em Olinda e Recife produziram vidros com perfeição invejável para janelas, copos, dentre outros artefatos. Produção essa que teve um declínio com a expulsão dos holandeses, e retomou novamente uma ascensão com a chegada da Corte portuguesa em 1808, nessa nova etapa na fabricação de vidros a produção local seguia os passos portugueses.

No fim do século XVII na capital do império e das muitas oficinas de vidros surge então a primeira indústria, a qual chamava "Real Fábrica de vidros da Marinha Grande", conseguindo atingir um renome internacional. Expansão internacional que trouxe também para o Brasil¹⁷ a indústria européia logo após a abertura dos portos do Brasil as nações amigas, enviou ao Brasil um carregamento que chegou ao Rio de Janeiro com caixas de cervejas de origem alemã importadas da Inglaterra. Com isso iniciou no Brasil o habito de se beber cerveja contidas em garrafas. A primeira cervejaria brasileira foi fundada em 1834 no Rio de Janeiro, e obteve um grande sucesso, o qual despertou interesse na produção local de cerveja, uma outra grande contribuição para o desenvolvimento do comércio de vidro foi a produção de perfumes. Durante todo o século XIX os brasileiros importavam vidros, mas sempre com interesse em fabricá-los aqui, o português Francisco Inácio de Siqueira Nobre em 1810 obteve a carta régia autorizando ele a instalar sua fabrica de vidros na Bahia. Passando por dificuldades chegou a ter suas instalações destruídas na época da independência.

Mediante uma nova concessão em 1825, Francisco relança sua fábrica com o nome de "Real Fábrica de Vidros" Em 1839 e 1847 surgem novas fábricas de vidros consolidando a produção e intensificando o consumo de vidro no Brasil. Em 1880 e 1902 surgem as Fábricas de "Vidros e Cristais do Brasil" e "Fratelli Vita".

No século XX ocorreu um enorme crescimento na industrialização do vidro no país, uma grande contribuição se deu com a fundação da Companhia Industrial de São Paulo e Rio (Cisper) e da Vidraria Santa Marina, a atividade com maquinas automáticas na indústria permitiu um salto na produção de 20 mil unidades produzidas em 1900 para 460 mil unidades em 1921.

O desenvolvimento da indústria vidreira no Brasil possibilitou o crescimento das indústrias alimentícias, farmacêuticas, cosméticos, lentes oftálmicas e outros dos diversos segmentos do mercado.

Atualmente, temos diversos grupos de pesquisas que surgiram nas universidades e os centros de pesquisa, consolida-se hoje tendo uma comunidade científica bastante atuante nas pesquisa de vidros com diversas propriedades²¹.

2.5 – Definição dos Vidros.

Um dos primeiros trabalhos na procura do entendimento da estrutura dos vidros em 1921 foi apresentado por Lebedev, a *Hipótese do Cristalino* a qual afirmava que o vidro era "um fundido comum consistindo de cristais, altamente dispersos". Essa afirmação não levava em conta os resultados obtidos pela difração de raios – X, portanto essa hipótese já não é mais considerada para discutir as estruturas dos vidros, no entanto a Hipótese do Cristalino foi amplamente discutida por vários anos.

A afirmação "deve ser francamente admitido que não conhecemos praticamente nada sobre o arranjo atômico dos vidros", feita no artigo The Atomic Arrangement in Glass (O Arranjo Atômico em Vidros) publicado por Zacharisen²², que firmou ainda a base conceitual para a formação de vidro por fusão/resfriamento e que "o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade" e que "as forças interatômicas eram comparáveis àquelas do cristal correspondente", sendo colocado nesse mesmo trabalho que a base de diferenciação de um vidro para um cristal seria a presença ou ausência de periodicidade.

As definições mais comuns para os vidros encontradas na literatura são: (a) Um material amorfo que apresenta o fenômeno da transição vítrea. (b) É um material não cristalino obtido pelo resfriamento rápido de um liquido altamente fundido; esta definição operacional restringe o termo vidro a produtos obtidos pelo resfriamento de um líquido.

(c) Existem outros métodos tais como deposição vapor, sol – gel, dentre outros, que permitem obter vidros de alta qualidade e homogêneos que dos métodos tradicionais de fusão. Isto leva a outra definição operacional do vidro que poderia ser assim resumida: "vidro é um produto inorgânico obtido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra cristalização".

(d) A definição estrutural leva a dizer que "*um vidro é um sólido não-cristalino*"; esta definição estrutural faz com que os termos sólidos não-cristalinos, sólidos amorfos e vidros sejam sinônimos.

No entanto, nenhuma das definições acima é completamente satisfatória. A estrutural, aparentemente simples, é geral demais. Uma definição mais aceita e adequada poderia ser:

"O vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem de longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de temperatura de transição vítrea".

De acordo com esta definição o estado vítreo é uma forma de matéria que preserva a estrutura básica de um cristal, mas estas estruturas não se repetem periodicamente, mas de forma aleatória. A outra característica fundamental é possuir a propriedade de temperatura de transição vítrea. Embora o vidro seja, de fato, um sólido não-cristalino, nem todos os sólidos não-cristalinos são vidros. Sólidos amorfos a exemplo do gel, que às vezes pode ser transformado em vidro por tratamento térmico adequado.

2.6 – Aspectos fenomenológicos da formação dos vidros.

Tradicionalmente é aceito no modelo de formação dos vidros a partir do método de fusão que para produzir um vidro temos que esfriar o líquido superaquecido, suficientemente rápido, de modo que não haja tempo de ocorrer a cristalização²³. Este processo leva a considerar que quando a temperatura diminui, temos um aumento contínuo da viscosidade η resultando no congelamento progressivo do líquido até à sua solidificação final.

Durante este processo a massa fundida ao solidificar pode ter dois comportamentos, passar ao estado cristalino ou passar ao estado vítreo. A

passagem ao estado vítreo ocorre numa temperatura denominada de transição vítrea²² T_g . Para obter-se um vidro busca-se evitar que a massa fundida cristalize, neste ponto é muito importante considerar a taxa de esfriamento da massa fundida.

2.7 – A Temperatura de Transição vítrea. (T_g)

Na análise fenomenológica, nos atentamos a analisar o líquido sendo resfriado abaixo de sua temperatura liquida (T_m), a massa atravessa uma região de equilíbrio metaestável definida como situação de equilíbrio termodinâmico durante este processo de resfriamento o liquido pode vir a cristalizar-se, processo que pode ser entendido como de organização das pequenas unidades estruturais. Para que ocorra essa cristalização ou organização estrutural é necessário um tempo maior no processo de resfriamento, portanto na formação do vidro é necessário um processo rápido de resfriamento, essa rapidez no resfriamento é para evitar a organização estrutural²⁴.

Para melhor entender esse processo é conveniente analisar a evolução de variaveis termodinâmicas como o volume específico ou calor especifico do material. No caso do volume específico V em função da temperatura T, observamos na figura 6 como o volume específico V de uma substância varia com a temperatura T.

Começando com um líquido a uma temperatura elevada, no ponto de fusão T_m os componentes da substancia estão no estado líquido estável, l. Durante o processo de esfriamento observa-se a diminuição de V.

A diminuição da temperatura provoca a diminuição do volume especifico e no subsequente esfriamento em temperaturas bem caracterisiticas um dos dois fenômenos independentes podem pode ocorrer:



Figura 6 - Definição de temperatura de transição vítrea T_g . Variação do volume específico ΔV_f com a temperatura (l: líquido; ls: líquido superesfriado

(a). Quando se atinge a temperatura Tc o líquido cristaliza-se e aparece uma brusca queda do volume especifico quer dizer a descontinuidade ΔV_f aparece. Neste caso, ao se completar a cristalização, à medida que o calor é retirado do material, o sólido resultante contrai-se novamente, na subsequente diminuição da temperatura tornando a variação do volume especifico menor do que no estado líquido – cerca de 1/3.

(b). O líquido não cristaliza e continua esfriando com a diminuição do volume e com o aumento da viscosidade do líquido. A diminuição da temperatura continua provocando a contração do líquido superesfriado, até uma certa temperatura T_g , a partir daí o líquido solidifica-se rapidamente e o coeficiente angular da curva decresce para se aproximar ou se igualar ao do sólido cristalizado. A viscosidade η do líquido aumenta continuamente, à medida que a temperatura diminui, e a passagem por T_g corresponde a uma viscosidade de aproximadamente 10^{12} Poise¹⁸. A temperatura de transição vítrea pode ser entendida como a menor temperatura onde ainda se observa movimento molecular estrutural. Essa mudança na curva de esfriamento marca a passagem do líquido superesfriado ao estado vitreo²⁴.

2.8 – O intervalo de transição vítrea.

É observado que a posição da temperatura de transição vítrea T_g não é fixa como por exemplo, a temperaura de fusão T_m , esse varia com a taxa de resfriamento. O resfriamento rápido tem o efeito de deslocar o valor de T_g para temperaturas maiores, como pode ser observado pela figura 7. O contrário acontece quando se esfria lentamente. Por esta razão é preferível substituir a temperatura T_g por um intervalo de transição vítrea ou de transformação vítrea $[T_g]$, onde o limite inferior e o superior são definidos respectivamente pelas taxas mais baixa²⁴ e mais alta do resfriamento usado.



Figura 7 - Influência da taxa de resfriamento *U* sobre a posição do ponto de transição T_g , considerando $U_1 < U_2 < U_3^{22}$

Mas, devemos observar quando na determinação dos valores de T_g devido ao fato de existir um intervalo de valores, a sua determinação pode estar influenciada pela historia térmica do vidro, quer dizer, a forma como foi esfriada e tratada temicamente. Então quando é medido utilizando uma determinada técnica experimental os valores obtidos não necessariamente serão iguais, mas devem ser próximos. Então quando se fala no valor de T_g, para ser rigoroso, é necessário indicar o método usado e as condições em que foi obtido.

2.9 Cinética de Formação dos vidros

No decorrer do processo de fusão quando as matérias primas encontram se no estado fundido, esta tem grande semelhança com um liquido. No entanto de acordo com a taxa de resfriamento essa massa fundida pode trilhar diferentes caminhos na formação de sua estrutura interna, processo esse de resfriamento que está diretamente relacionado com a organização das cadeias estruturais dos vidros. Um exemplo claro desse processo de formação do vidro esta ilustrado na figura 6, que faz relação à variação do volume específico em função da temperatura, definindo como um volume maior em altas temperaturas, e a diminuição do volume na medida em que se resfria o liquido obtendo-se uma certa organização das cadeias.

A capacidade do material na formação dos vidros pode ser relacionada com a disposição deste em sofrer ou não cristalização durante o resfriamento da massa fundida. Assim, a cristalização esta diretamente relacionada com a combinação dos processos de nucleação e crescimento durante o processo de esfriamento. Este processo é subdividido em etapas. A nucleação é um primeiro estágio. Quando se inicia o processo de formação dos núcleos, estes se orientam e seguem o segundo processo que é o crescimento dos cristais. No entanto, apesar de serem processos distintos isso não impede que mesmo com a presença de crescimento de cristais, não possa estar ocorrendo simultaneamente a nucleação²⁵. Isso é observado na maioria dos processos.

No contexto da cristalização quando se tem um estágio inicial de nucleação e formação de cristais muito pequenos, não faz com que esse material deixe de ser um vidro. Com isso, a junção da taxa de resfriamento agrupada as velocidades de nucleação e crescimento é que determinam se o vidro é ou não formado. Associando estas colocações ao exposto acima é que podem ser entendidas as taxas de resfriamento.

A cristalização pode ainda ser impedida quando uma massa fundida apresentar uma alta viscosidade na temperatura de fusão, fator que é extremamente necessário para a formação do vidro.

O processo de nucleação e cristalização explicado acima se refere quando a massa fundida esfria para formar o vidro ou não. Dentro deste contexto existem teorias para formação do vidro. A seguir faremos a abordagem da teoria clássica de nucleação e crescimento ou aquela chamada de teoria cinética de formação dos vidros²⁴.

2.9.1 – Nucleação

A taxa de formação de núcleos de acordo com Turnbull²⁶ pode ser, expressado como:

$$I = n'' v e^{-\frac{N_A w^*}{KT}} e^{-\frac{\Delta G'}{KT}}$$
(2.1)

onde l é o número de estados nucleados formados em uma unidade de

volume por unidade de tempo; O termo $e^{-\frac{N_A w^*}{KT}}$ da a probabilidade de ocorrência

de um núcleo de tamanho supercrítico (estável) na temperatura *T*, e o termo $e^{\overline{KT}}$ é a taxa da mudança da estrutura do material durante a nucleação, estes incluem processos de difusão e de reorientação de moléculas onde $\Delta G'$ é a mudança na energia livre (entalpia) envolvida em superar a barreira cinética de nucleação. De acordo com isto:

$$\Delta G' \Delta T \Delta S = \Delta T \frac{\Delta H_t}{T_t}$$
(2.2)

Onde:

- $\Delta H_t = \acute{e}$ a mudança na entalpia associada com a fusão.
- $T_s = \acute{e}$ a temperatura de fusão.
- $\Delta S = \acute{e}$ a entropia de cristalização.

Os demais termos que caracterizam a taxa de nucleação são:

- *n*" = é o número de átomos por unidade de volume.
- v = é a freqüência de vibração dos átomos no limite entre os núcleos e líquido.
- $N_A = \acute{e}$ o número de Avogadro.
- *T* = é a temperatura.

- *K* = constante de Boltzmann.
- $w^* =$ Barreira de energia de nucleação dada pela relação: $w^* = \frac{\kappa \sigma^{13} V_m^2}{\Delta G^2}$. Onde κ é uma constante numérica que depende da forma geométrica da nucleação (para formação de núcleos esféricos $\kappa = 16\pi/3$).
- $\sigma' = \epsilon$ a energia livre interfacial, no limite entre uma fase e outra no líquido;
- $\Delta G = \acute{e}$ a mudança da energia livre ou entalpia durante a passagem do liquido para cristal em uma temperatura *T*.
- V_m = é o volume de um átomo gramo do cristal.

Para a taxa de nucleação na temperatura T nós temos a seguinte relação explicita:

$$I = n'' vexp\left(-\frac{N_A K \sigma'^3 V_m^2 T_t^2}{K T \Delta H_t^2 \Delta T^2}\right) exp\left(-\frac{\Delta G'}{K T}\right)$$
(2.3)

Com a diminuição da temperatura o segundo termo exponencial torna-se gradativamente dominante e com adicional baixa da temperatura a taxa diminui²⁶.

A temperatura na qual a taxa de nucleação é máxima depende de $\Delta G'$. se $\Delta G'_{T_t} = 0$, a taxa de nucleação alcança a temperatura máxima em $T = \frac{T_t}{3}$, e com alto valor de $\Delta G'$, e este valor se aproxima do valor da temperatura de fusão T_t .

2.9.2 – Crescimento

Depois que se tem formado os núcleos estáveis a taxa do seu crescimento dependerá da mobilidade dos átomos que se difundem na vizinhança e na superfície dos núcleos. Então, novas ligações serão formadas dependendo da estrutura cristalina ou vítrea que está sendo crescida.

A taxa de crescimento deste modo é proporcional à diferença entre as freqüências de transições de liquido - cristal e cristal - liquido²⁶, $v_{is} e v_{si}$, onde:

$$v_{is} = v e^{-\frac{\Delta G''}{KT}}$$
(2.4)

$$v_{si} = v e^{-\frac{\Delta G'' + \Delta G}{KT}}$$
(2.5)

e é a taxa de crescimento de cristais é então dada pela relação

$$U = a_0(v_{is} - v_{si}) = a_0 v e^{\frac{\Delta G''}{KT}} (1 - e^{\frac{\Delta G}{KT}})$$
(2.6)

onde a_0 é a dimensão da molécula. O crescimento de um cristal de um material complexo é influenciado pela taxa de difusão de distancias relativamente grandes para sua superfície. Por outro lado, a taxa de nucleação é influenciada pela energia de ativação associado com as estruturas de curto alcance.

Para os materiais simples Turnbull e Cohen²⁶ postularam que a energia de ativação que controla a taxa de crescimento dos cristais equivale à energia de ativação do fluxo viscoso. Substituindo isto na equação acima, obtemos:

$$U = \frac{fKT}{N_A 3\pi a_0^2 \eta} \left[1 - e^{\frac{\Delta G}{KT}} \right], \qquad (2.7)$$

onde f é um fator entre 0 e 1 (igual para o número de pontos da superfície de um cristal com o qual a molécula se liga)

Se o esfriamento do material fundido é para produzir um vidro, as taxas de nucleação e cristalização não devem exceder certos valores. Se na temperatura T' é a temperatura do super-resfriamento no qual a taxa é I = 1 [cm⁻³.s⁻¹] então forma vidro de acordo com Turnbull e Cohen.

(a) não é qualquer taxa de nucleação que tem o valor $I = 1 \text{ [cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{] na temperatura}$ *T* abaixo do ponto de fusão T_t

(b) na temperatura T a taxa de crescimento de cristais é menor que 10^{-5} átomos por segundos.

2.10 – A condição para a formação dos vidros.

Como estamos interessados em formar vidros, substituindo $I = 1 [cm^{-3}.s^{-1}]$ na equação (2.7), obtemos:

$$\frac{\Delta T'}{T_{t}} = \left[\frac{N_{A}K\sigma^{'3}V_{m}^{2}}{\Delta H_{t}^{2}(KT\ln(n''v) - \Delta G')}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(2.8)

Para certo número de materiais o calor de cristalização²⁶, ΔH_t , é proporcional à temperatura de fusão:

$$\Delta H_t = \beta K T_t, \qquad (2.9)$$

49

onde: β se aproxima de 1. Substituindo na equação (2.8) e introduzindo o valor da energia superficial:

$$\sigma = \frac{\alpha \Delta H_{t}}{N_{A}^{1/2} V_{m}^{2/3}}$$
(2.10)

(onde α é igual 1/3), obtemos:

$$\frac{\Delta T'}{T_t} = \left[\frac{K\sigma^3\beta KT_t}{KT'\ln(n''\nu) - \Delta G'}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(2.11)

A equação (2.11) indica que:

• Se $\Delta G'=0$ e os núcleos são esféricos²⁶ ($K=16\pi/3$) e com $n''=10^{23}$ [átomos/cm³], para a freqüência $v=10^{12}[s^{-1}]$, nós podemos escrever:

$$\frac{\Delta T'}{T_t} = \left[\frac{16\pi}{3.80}\alpha^3\beta\frac{T_t}{T'}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(2.12)

- Se αβ^{1/3} ≥ 0.9, um valor pode ser encontrado para *T*' satisfazendo a equação (2.12). Os matérias puros cristalinos não manifestam usualmente αβ^{1/3} maior que 0.5.
- Se $\alpha\beta^{1/3} = 0.5$, e aplicando a equação (2.10) obtemos:

$$\frac{\Delta T'}{T_t} = \left[\frac{2\pi KT_t}{3.80 KT' - \Delta G}\right]^{1/2}$$
(2.12)

Para *I* não exceder 1 [cm⁻³.s⁻¹] para alguma temperatura abaixo de T_t , a condição $\Delta G' \ge 40 \text{K}T$ deve ser satisfeita.

Para a máxima taxa de crescimento de cristais com $0.1 \ [cm^{-3}.s^{-1}]$ o valor máximo admissível de $\Delta G'$ e $\Delta G''$ deverão ser igual a 20 KT_t. Este modelo justifica a formação dos vidros partindo da taxa de esfriamento.

Na prática ocorre que os vidros podem ser preparados ajustando a estequiometria dos compostos formadores e depois da fusão²⁶ não é preciso realizar o esfriamento rápido, pois independente desta o vidro é formado. Mas, ainda assim o modelo justifica este processo pelo aumento grande da viscosidade da massa fundida.

2.11 – Separação de fases vítreas.

Num sistema vítreo multicomponente, podem ser formadas estruturas básicas diversas. Devido à existência de grande quantidade de materiais capazes de formar vidros durante o esfriamento, estes podem formar grupos estruturais diferentes. No estado vítreo podemos ter estruturas semelhantes ou parcialmente diferentes entre as mesmas.

Com o auxilio das técnicas de analise microestrutural tem sido descobertas nos vidros algumas características semelhantes aos líquidos imiscíveis, portanto, a separação de fases em muitos casos pode ser observada.

Na seção anterior foi abordada a teoria cinética de formação dos vidros, quer dizer, as condições na qual a massa fundida formará vidro ou não.

Se o esfriamento produz agrupamentos estruturais de uma fase mais estável, de várias dimensões, mas de variável composição, então poderá ocorrer em geral uma separação de fase dentro de uma faixa de temperatura. Também poderá ocorrer a nucleação e crescimento de uma fase vítrea separada ou a nucleação e crescimento de micro cristais. Então, em geral, um tratamento térmico dentro de uma região de temperaturas fará o crescimento em fases separadas.

No caso mais simples, a separação metaestável abaixo da temperatura de líquidos pode proceder por dois caminhos, de acordo com Cahn, Charles, e Hilliard ^{27, 28, 29}. Vamos primeiro considerar o diagrama de um sistema binário A - B representado na figura 8.



Figura 8 – Diagrama esquemático da separação de fase abaixo as temperatura de líquidus, em um sistema binário A-B: 1- curva de líquidus, 2 – temperatura crítica, 3 – linha binodal, 4 – linha espinodal, 5 – decomposição espinodal, 6 – nucleação e separação de fases separadas.²⁶

Definindo uma região de miscibilidade limitada. Para a temperatura t_1 , pode ser expresso de acordo com a dependência da energia livre G^{30} , sobre a composição por uma curva apresentada na figura 9. Temos dois casos:



Figura 9 – Dependência da energia livre, *G*, sobre as composições em sistemas binários A -B para a temperatura T_{1} .²⁶

a) Decomposição Espinodal. Assumindo que o sistema mais estável é o sistema com mais baixa energia livre, então, considerando nesta temperatura duas fases de composições dadas nos pontos a e b; o caminho pelo qual o sistema entra neste estado esta em dependência da composição inicial do sistema. Se o sistema x desde a temperatura líquidus é sujeito a um resfriamento brusco até a temperatura t_1 , a decomposição da fase b para a é iniciada de forma que faz uma mudança continua de composição; por sua vez a decomposição é ligada ao decréscimo da energia livre, ΔG , decomposição para fase 1 de 1' conforme ilustra a figura 9 e a sua variação da energia livre na figura 10.



Figura 10 – Mudança na energia livre ΔG Fi associado com o decaimento da composição as X ²⁶ Y

Figura 11 – Mudança na energia livre ΔG associado com o decaimento da composição Y $^{\rm 26}$

Um processo contínuo deste tipo é chamado processo espinodal. Este manifesta uma estrutura consistente de duas fases vítreas continuas interpenetrantes. Ver parte inferior da figura 8.

De acordo com a teoria de Cahn⁹, a decomposição espinodal acontece quando:

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial c^2} < 0 \tag{2.13}$$

A região da decomposição espinodal é dividida por uma linha espinodal separando a região instável da região metaestável. Na curva, este ponto de separação quer dizer que:

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial c^2} = 0 \tag{2.14}$$

b) Nucleação de fases separadas. Alguns casos são diferentes, se a composição inicial está na região onde a curva da energia livre é convexa, como mostra a figura 9. Para o sistema de composição *y*, a decomposição da fase 2' para a fase 2, pode ser acompanhada por um incremento na energia livre, $\Delta G'$, como visualizado na figura 11. Assim não é um processo espontâneo. Logo, esta região é chamada de metaestável.

Quando os agrupamentos estruturais atingem certo raio crítico, dependendo sobre os valores da energia livre interfacial, tornam-se núcleos de uma nova fase, e podem crescer para formar um sistema dispersivo. Estas são chamadas partículas dispersas de forma discreta no interior da segunda fase contínua. Para a região de metaestabilidade é claro que:

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial c^2} > 0 \tag{2.15}$$

As fronteiras entre os dois mecanismos de separação são marcadas por um ponto de inflexão *k*, I sobre a linha espinodal. Na região contornada pela linha espinodal a separação da fase é afetada espinodalmente e, nucleacionalmente na região entre as linhas espinodal e binodal por ocorrência da nova fase.

A subida do perfil de concentração no contorno entre as duas fases criadas é esquematizado na figura 12.



Figura 12 – Desenvolvimento do perfil de concentração durante o crescimento de uma fase nucleada: A – Momento do aparecimento de uma flutuação em concentração ²⁶. B- No processo de separação. C – No equilíbrio.

c) Coalescência. Para alcançar um alto grau de continuidade das fases separadas pode ocorrer através de uma gradual coalescência que consiste na precipitação de núcleos ou pequenas concentrações da fase separada. Isto ocorre depois do estado inicial de separação, durante o processo de tratamento térmico, o sistema se esforça para reduzir a área destas superfícies interfaciais, pelo aumento das superfícies separadas.

Além do processo de coalescência (crescimento competitivo) e do movimento Browniano, no fluido viscoso este processo pode ser chamado de processo Ostwaldian de maturação, o qual ocorre acima da região de solubilidade das micro regiões pequenas e longas de separação. As regiões pequenas, tão pequenas que possuem certo valor de raio menor que o raio critico r*, têm uma tendência a dissolver-se, e os íons se difundirão para uma grande região (a mais estável) a qual logo aumentará. ³¹

A figura 13 mostra uma representação esquemática³¹ do desenvolvimento do perfil de concentração durante o processo Ostwaldian de maturação.



Figura 13 – Desenvolvimento do perfil de concentração durante o processo de maturação Ostwaldian²⁶

- Se r<r*, e se a concentração sobre a superfície da fase separada de raio r é maior que a concentração da fase da matriz, a nova fase separada poderá se dissolver na matriz. A figura 13 traz o desenvolvimento do perfil de concentração durante o processo denominado de Ostwaldian.
- Se a concentração sobre a superfície de fase separada de raios r é igual a concentração da matriz. Temos então o caso de um equilíbrio de duas concentrações.
- Se r>r*, e a concentração sobre a superfície da fase separada de raio r é menor que a concentração da matriz, a fase separada é capaz de crescer.

Num grande número de casos de sistemas vítreos, estes processos foram observados. Os processos descritos acima, de separação de fases de uma fase

vítrea para outra tem contribuindo para a solução de um bom número de problemas relacionados com a estrutura do sistema vítreo.²⁶

d) A cristalização dos vidros. Dependendo da composição, da história térmica do vidro e principalmente da temperatura de tratamento térmico podemos induzir a partir destes processos de separação de fases vítreas e cristalização do vidro.

Podemos dizer em geral, que os problemas discutidos relacionados com a nucleação e crescimento de fases separadas são de grande complexidade. Quando ocorre separação de fases pelo tratamento térmico pode também ocorrer a nucleação e crescimento de cristais, no seio da matriz vítrea. A descrição dos processos de nucleação e crescimento pode ser feita a partir da teoria de formação dos vidros utilizando a teoria clássica.

Para que ocorra o processo de cristalização é preciso delimitar claramente a região de temperaturas de transformação. Isto nos vidros pode ser determinado fazendo a análise das medidas térmicas. Finalmente quando o vidro passa de uma fase liquida (vidro fundido) a uma fase sólida (vidro esfriado) ou vice versa. Este sofre um processo único que é chamado de história térmica. A história térmica nos processos de aquecimento, esfriamento e tratamento térmico dos vidros, tem grande influência nas propriedades físicas e químicas, porém estruturais e consequentemente influencia as suas propriedades.

Capitulo III

Neste capitulo são descritos os procedimentos para a preparação dos sistemas vítreos $B_2O_3 - BaO - K_2O - CeO_2$ (BBKC), $P_2O_5 - Na_2O - PbO -ZnO - CeO_2$ (VCKT) e $P_2O_5 - Na_2O - CdO - La_2O_3 - CeO_2$ (PNCL). Abordaremos a escolha dos componentes da matriz vítrea e a metodologia dos procedimentos experimentais para a preparação das amostras e para a realização das medidas de caracterização. Seguidamente, faremos uma descrição das técnicas experimentais de caracterização utilizadas nesse trabalho.

3.1 – Experimental: Materiais e métodos

3.1.1 – Escolha das matrizes vítreas.

Neste trabalho foram escolhidas três matrizes vítreas para serem dopadas com óxido de cério, entre elas destacamos as matrizes baseados no formador B_2O_3 (vidros boratos)o sistema vítreo escolhido foi: B_2O_3 -BaO-K₂O-CeO₂ (BBKC) e baseado no formador P_2O_5 (vidros fosfatos) a escolha foi sintetizar dois sistemas: $P_2O_5 - Na_2O - PbO - ZnO - CeO_2$ (VCKT) e $P_2O_5 - Na_2O - CdO - La_2O_3 - CeO_2$ (PNCL).

3.1.2 – Vidros Boratos:

Como o sistema que estudamos contém como formador de rede o óxido de boro, faremos uma breve explicação das propriedades do boro para formar os vidros.

3.1.2.1 Estruturas Boratos:

Os compostos boratos constituem sais normalmente gerados a partir de ácido bórico ou ácidos polibóricos Os vidros boratos são produzidos principalmente por ácido bórico ou ácido polibóricos com N combinações diferentes. e podem conter, por exemplo, cátions Al³⁺, Fe³⁺ e Mn³⁺ em combinação com cátions bivalentes de pequeno raio iônico.

Os boratos anidros são insolúveis em água e frequentemente também em ácidos, fusíveis a alta temperatura e podem atingir dureza superior a 7. Os boratos com Na e Ca e hidroxilas e/ou água são normalmente solúveis e de dureza baixa. Os boratos possuem propriedades cristaloquímicas similares às dos silicatos e dos fluoretos de Al, pois podem se polimerizar, formando cadeias, camadas ou grupos múltiplos isolados, e por isto são de grande interesse para o mineralogista. Isto se deve ao fato do íon B³⁺, ser muito pequeno e coordenar três O⁼ em sua configuração estável. Como a carga do cátion central é 3 e existem três vizinhos bivalentes, a força de ligação B-O vai ser igual à unidade, portanto exatamente a metade da energia de ligação do íons oxigênio. Isto permite que um único O seja compartilhado por dois B ligando assim os triângulos da unidade fundamental dos boratos.

É possível preparar uma estrutura tridimensional constituída exclusivamente de triângulos BO_3 , gerando a fórmula B_2O_3 , todavia esta apresenta baixa estabilidade e se desintegra rapidamente, produzindo vidro. Devido a este fato e a tendência de formar redes de triângulos BO_3 , algo desordenado, o boro³² é utilizado na fabricação de vidros como um "formador de rede", sendo usado na preparação de vidros especiais de baixa densidade e elevada transparência.

No vidro de B_2O_3 a coordenação do oxigênio em torno de cada boro é três, e a unidade estrutural básica é o triângulo BO_3 . Acredita-se que o boro (B) esteja ligeiramente acima do plano dos três oxigênios. Muitos pesquisadores atribuem que a unidade estrutural é baseada em grupos boroxol. A figura 15 ilustra a rede de vidros B_2O_3 com as unidades básicas do grupo boroxol (BO_3).



Anel do boroxol Grupo triborato⁻ Grupo diborato²⁻ Grupo pentaborato⁻ Figura 14 - Estruturas na forma de anéis boroxol, que são possíveis nos vidros baseados em boratos³³.

O argumento forte da formação dos vidros baseados em anéis boroxol tem sido derivado de medidas de espectro Raman do óxido B₂O₃. Tem se mostrado que o equilíbrio dos triângulos boroxol BO_{3/2} deslocam-se para a direita com o incremento da temperatura. A natureza das ligações dos anéis boroxol é que estes com sua configuração de conexões triangulares no vidro borato fazem com que a estrutura não seja muito rígida. Desta forma com o aumento da temperatura estes vidros podem ter propriedades de transporte alto, valores semelhantes às estruturas de líquidos³³.

O íon boro é trivalente positivo e é um formador de vidro. A introdução de um óxido modificador em vidros de óxido de boro traz aproximadamente duas possibilidades:

(I) Podem criar oxigênios não ligados na rede.

(II) Converter o boro de um estado de coordenação 3 ("estado B₃") para um estado de coordenação 4 ("estado B₄"), dando origem a uma estrutura básica tetraédrica³.

No grupo BO₃, os oxigênios estão completamente ligados, portanto, uma carga negativa para cada oxigênio, satisfazendo as três cargas positivas do íon

boro. Após a conversão de B₃ para B₄, isso gera uma carga negativa do grupo [BO₄]⁻, fazendo com que este fique disponível para uma ligação com outros íons positivos.



Figura 15 - Estruturas básicas possíveis nos vidros baseados em boratos³³.

3.1.2.2 – Matriz borato, B₂O₃ – BaO – K₂O – CeO₂ (BBKC)

Vidros boratos são de bastante interesse pelo fato de sua temperatura de fusão ser menor que a dos vidros silicatos, a qual o torna mais acessível em diversas técnicas experimentais³⁴.

A presença do óxido formador da rede vítrea, o clássico B_2O_3 como o óxido de bário BaO, são a base para formar bons vidros ópticos. A inclusão do óxido de potássio K₂O, pode ajudar na quebra das ligações do B_2O_3 e ao mesmo tempo permitir o ambiente apropriado para os íons de Ce³⁺.

Desta forma o sistema escolhido para esta pesquisa é apropriado e obtém-se um vidro multicomponente que irá possuir as características apropriadas para a dopagem com o Ce.

Conhecendo um pouco mais sobre os componentes que potencialmente irão formar o vidro. A tabela 4 ilustra os compostos utilizados para a preparação dos vidros. Vejamos algumas das características destes óxidos na formação do sistema em estudo.

O óxido de boro B₂O₃³⁴. O óxido B₂O₃ é um excelente formador de vidro, a estrutura dos vidros boratos é baseada nas unidades triangulares BO₃, e também unidades BO₄. É sempre utilizado junto com outros componentes para formar os vidros e tem propriedade de redução do coeficiente de expansão térmica, reduz a viscosidade em altas temperaturas e aumenta esta em baixa temperatura. Este composto depois de atingir o ponto de fusão acima de 1000°C torna-se vidro a partir do resfriamento e é muito difícil obtê-lo na forma cristalina. Pelo fato dele ser higroscópico não é muito utilizado sozinho e sim incorporado junto com outros óxidos em diversos vidros tanto nas aplicações

industriais como especiais. O B_2O_3 , incorporado nos vidros reduz o coeficiente de expansão térmica, reduz a viscosidade em alta temperatura e aumenta a mesma em baixa temperatura³⁴.

- <u>O óxido de bário BaO³⁴</u>, Este composto nos vidros atua como modificador de rede dependendo da composição. Melhora a resistência química do vidro e geralmente reduz sua solubilidade, aumenta o índice de refração e geralmente é utilizado em vidros ópticos para ajudar a estabilizar a rede vítrea.
- <u>Carbonato de Potássio (K₂CO₃)¹⁴</u>. O carbonato também atua na rede cristalina como modificador vítreo na forma de óxido de potássio (K₂O). Ao possuir um raio iônico maior o K pode permitir abrir mais a rede do B₂O₃
- <u>Óxido de Cério:</u> Terra rara utilizada como dopante na matriz vítrea.

OCR.		
Fórmula molecular	Procedência	Grau de pureza (%)
B_2O_3	Vetec (P.A.)	99,5
BaO	Vetec (P.A.)	99
K-CO-	Casa americana	00
N ₂ CO ₃	(P.A.)	33
CeO ₂	Alfa Aesar (P.A.)	99,5
	Fórmula molecular B ₂ O ₃ BaO K ₂ CO ₃ CeO ₂	Fórmula molecularProcedência B_2O_3 Vetec (P.A.) BaO Vetec (P.A.) K_2CO_3 Casa americana (P.A.) CeO_2 Alfa Aesar (P.A.)

Tabela IV – Procedência dos principais componentes utilizados nas preparações das amostras vítreas do vidro borato BBCK.

3.1.3 – Vidros Fosfatos:

3.1.3.1 Estrutura dos Fosfatos (P₂O₅)

A estrutura do P₂O₅ foi estudada inicialmente por medidas de espectroscopia Raman, feitas por Bobovich, em 1961³⁵, e confirmadas por Galeener em 1979³⁶. A presença de pontes de P-O-P e da ligação de P = O, indicando a possibilidade de interconexão dos tetraedros PO₄, através de três de seus vértices ²⁴, evidenciou a existência de redes tridimensionais. A introdução de cátions alcalinos provoca despolimerização das cadeias do vidro e diminuição da ordem da ligação P=O, cuja banda sofre um deslocamento da ordem de 225cm⁻¹. A estrutura de um vidro fosfato multicomponente pode conter desde metafosfatos tridimensionais até unidades lineares de cadeias curtas, dependendo da quantidade e natureza dos componentes modificadores, $M_2O = MO^{37}$. De acordo com a razão molar $R=M_2O/P_2O_5$, as cadeias podem ser divididas em polifosfato (1<R<3), metafosfato (R=1) e ultrafosfato (0<R<1)³⁸. As composições binárias mais estudadas contem cátions alcalinos e alcalinos terrosos, tais como Na⁺, Li⁺, K⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, sendo que um dos primeiros a ser estudado, descrito desde 1834 foi o polimetafosfato de sódio vítreo conhecido como sal de Graham. Vidros fosfatos ternários, contendo formadores adicionais, podem exibir redes mistas, apresentando grande melhoria na estabilidade química. São dotados, ainda, de importantes propriedades eletrônicas, ópticas e térmicas. Os vidros fosfatos apresentam valores elevados de expansão térmica e baixas temperaturas de fusão, quando comparados com os vidros silicatos e boratos.



Figura 16 – Tipos mais comuns de grupamentos fosfatos, onde (a): ortofosfato; (b): pirofosfato; (c): metafosfato linear e (d): metafosfato cíclico.

Os sistemas ternários mais comuns são os dos tipos $P_2O_5 - M_2O - Mx$ (M = metal alcalino, ferro ou cobre e X = haleto)³⁷, que apresentam condutividade iônica, e $K_2O - M_2O_3 - P_2O_5$, caracterizados por grande durabilidade química e altos coeficientes de expansão térmica³⁹.

Assim como os vidros boratos, os vidros fosfatos¹⁸ são de pequena importância comercial, pois reagem fácil com a atmosfera do meio ambiente. Entretanto, as soluções destes vidros são importantes por causa da habilidade complexa das longas ligações do fósforo.

A estrutura básica dos vidros fosfatos são ligações tetraédricas fósforo – oxigênio. Assim a estrutura⁴⁰ do vidro P_2O_5 , é uma rede tridimensional de tetraedros fósforo – oxigênio como mostra a figura 17.



Figura 17- Estrutura tetragonal vidro fosfato

3.2 - Procedimento Experimental: Preparação dos vidros

3.2.1 - Descrição do processo de fusão

Escolhidos os compostos precursores dos vidros de uma certa composição o processo de obtenção do vidro segue o seguinte roteiro geral:

É feito a pesagem dos compostos segundo a estequiometria; e totalmente misturado para homogeneização e depois a compactação no cadinho de platina.

O cadinho usado no laboratório tem uma abertura menor (diâmetro) do que a altura do mesmo. O volume da massa colocada no cadinho é menor que a capacidade total do volume do mesmo, para que possa suportar o processo de aquecimento dos reagentes, sem ocorrer derramamento, os reagentes são colocados no forno logo após este ser ligado, para que haja prazo suficiente durante o aquecimento para que a reação (fusão) ocorra e assim a liberação dos gases, formados com o aquecimento dos reagentes..

O forno segue o seguinte cronograma de aquecimento: sobe da temperatura ambiente até 600°C em 60 minutos na taxa de 10° C/min. Esse cuidado em manter o forno na temperatura de 600°C em 60 minutos é especialmente necessário devido a evaporação de água e gases que se decompõem nesse intervalo de temperatura. Seguidamente o forno prossegue o aquecimento de 600 até 1200°C com a taxa de 10° C/min, o qual ocorre em 60 minutos, posteriormente nessa temperatura permanece por mais 120 minutos, para que ocorra a fusão e homogeneização completa do vidro. Faz se necessário durante este estágio final da fusão, um pequeno agito no cadinho, na forma circular, contendo a massa fundida, para que ocorra melhor homogeneidade na formação do vidro. Observamos que na temperatura de 1200° C a massa fundida fica totalmente no estado liquido mantendo pouca viscosidade.

3.2.2 - Esfriamento e Moldagem

Depois de cumprida a etapa de fusão o vidro é despejado do cadinho e moldado. No processo de despejar no molde, ainda na forma liquida é agitado novamente na forma circular agora para esfriar e atingir um estágio de maior viscosidade. Só então, este liquido é despejado sobre um molde de aço previamente preparado aquecido a uma temperatura de aproximadamente 200°C, para evitar que o vidro obtenha trincas na sua moldagem. Após esta moldagem é imediatamente levado a um outro forno na temperatura próxima a transição vítrea (Tg), para o recozimento. Utilizamos um outro forno elétrico de resistência previamente aquecido próximo da temperatura do tratamento térmico (próximo da temperatura de transição vítrea de cada vidro), que no seu interior contem uma placa de cerâmica.

O processo de retirada do forno de fusão, despejo na chapa, moldagem e levar ao forno de recozimento deve ser o mais rápido, pois, na demora pode ocorrer que o vidro já moldado sofra choque térmico, motivo pelo qual venha apresentar trincas ou quebraduras pelas tensões internas criadas no esfriamento. A seqüência na figura 18 ilustra os processos seguidos.



(a)Forno elétrico para a fundição do vidro



(b)Cadinho contendo a massa vítrea



(c) Vertimento da massa fundida



(d)Vidro sendo levado para o recozimento Figura 18 – Ilustração do processo de fusão das matrizes vítreas

3.3 – Limpeza do cadinho

Após a passagem do liquido fundido do cadinho para o molde, o restante do vidro (massa fundida) solidifica-se no cadinho. A limpeza do cadinho de platina é feita mergulhando-o numa solução de ácido nítrico (HNO₃) diluído em água, na proporção de 20 ml de água para 1 ml de ácido nítrico, onde permanece mergulhado por um período de 6 horas, ate que esteja livre de material solidificado em seu interior. Posteriormente o cadinho é lavado com água deionizada e secado em uma estufa a 100°C.

3.4 - Composição escolhida dos Vidros boratos e Fosfatos.

3.4.1 – Obtenção do vidro BBKC (B₂O₃-BaO-K₂O-CeO₂).

O vidro BBKC foi produzido a partir da mistura dos seguintes compostos: óxido de Boro (B_2O_3), óxido de Bário (BaO), Carbonato de Potássio (K_2O) e óxido de Cério (CeO₂), conforme a tabela (v). Os componentes Óxido de Bário e Óxido de Potássio foram variando sua massa, dando origem assim na série vítrea BBKC.

Tabela V – Composição do vidro Borato (BBKC)				
Vidro	B ₂ O ₃ Mol (%)	BaO Mol (%)	K₂O Mol (%)	CeO ₂ Mol (%)
Matriz	65,0	24,5	10	0,0
Vidro 1	65,0	29,5	5	0,5
Vidro 2	65,0	24,5	10	0,5
Vidro 3	65,0	19,5	15	0,5
Vidro 4	65,0	14,5	20	0,5
Vidro 5	65,0	9,5	25	0,5
Vidro 6	65,0	4,5	30	0,5

Os compostos precursores são devidamente pesados e misturados e colocados num cadinho de platina. Esta mistura foi levada ao forno elétrico com a taxa de aquecimento inicial de 70°C com uma rampa de aquecimento de 10°C /min. até 600°C permanecendo nesta temperatura por 1 hora para o desprendimento de gases formados, em seguida sua temperatura novamente foi elevada na mesma rampa de aquecimento de 10°C/min. até 1200°C ficando nesta temperatura por mais 5 horas para sua fusão. Após a fusão, o liquido foi despejado sobre um molde de aço e depois levado imediatamente a outro forno elétrico a 400^OC para recozimento por cinco horas. Após estes processos os vidros foram preparados na forma de pó e lâminas para as diferentes medidas experimentais.

3.4.2 – Obtenção do vidro fosfato (P_2O_5 – Na_2O –PbO–ZnO– CeO_2) VCKT

Esta matriz foi produzida a partir da mistura dos seguintes compostos: Pentóxido de Fósforo (P_2O_5), óxido de Sódio (NaO), óxido de Chumbo (PbO), óxido de Zinco (ZnO) e óxido de Cério (CeO₂). Conhecendo um pouco mais sobre os componentes que potencialmente irão formar o vidro. A tabela (VI) ilustra os compostos utilizados para a preparação dos vidros.

Produto	Fórmula molecular	Procedência	Grau de pureza (%)	
Pentóxido de Fósforo	P_2O_5	Vetec (P.A.)	98	
Óxido de Sódio	NaO	Caal Reagentes	99	
Óxido de Chumbo	PbO	Reagentes Analiticos	99	
Óxido de Zinco	ZnO	Caal Reagentes	99	
Óxido de Cério	CeO ₂	Alfa Aesar (P.A.)	99,5	

Tabela VI – Procedência dos principais componentes utilizados nas preparações das amostras
vítreas do vidro fosfato VCKT.

Para preparar os vidros dopados, encolhemos apenas uma composição do sistema VCKT e esta foi dopada com diferentes concentrações de CeO₂.

Tabela VII – Composição do vidro Fosfato (VCKT)					
				-	
Vidros	P_2O_5	Na₂O	ZnO	PbO	CeO ₂
	(peso %)				
Matriz	50,0	27,3	16,0	6,2	-
Vidro I	50,0	27,3	16,0	6,2	0,50
Vidro II	50,0	27,3	16,0	6,2	0,45
Vidro III	50,0	27,3	16,0	6,2	0,375
Vidro IV	50,0	27,3	16,0	6,2	0,30
Vidro V	50,0	27,3	16,0	6,2	0,225
Vidro VI	50,0	27,3	16,0	6,2	0,15
Vidro VII	50,0	27,3	16,0	6,2	0,075
Vidro VIII	50,0	27,3	16,0	6,2	0,05
Vidro IX	50,0	27,3	16,0	6,2	0,025
Vidro X	50,0	27,3	16,0	6,2	0,005

Esta mistura foi levada ao forno em cadinho de platina com a taxa de aquecimento inicial de 70°C com uma rampa de aquecimento de 10°C /min. até 600°C permanecendo nesta temperatura por 2 horas para o desprendimento de gases formados, em seguida sua temperatura novamente foi elevada na mesma rampa de aquecimento de 10°C/min. até 1100°C ficando nesta temperatura por 2

horas, e finalizando a temperatura foi elevada novamente com uma rampa de 10°C/min. até atingir a temperatura de 1200°C para sua fusão total. Foi observado visualmente que este vidro teve seu processo de fusão iniciado aproximadamente a 990°C. Todos os vidros foram preparados conforme as composições da tabela (VII).

O vidro obteve uma boa transparência visível de acordo com a figura 19.



Figura 19– Matriz fosfato VCKT

3.4.3 – Obtençao do vidro fosfato (P_2O_5 – Na_2O –CdO– La_2O_3 – CeO_2) PNCL.

Esta matriz foi produzida a partir da mistura dos seguintes compostos: Pentóxido de Fósforo (P_2O_5), óxido de Sódio (NaO), óxido de Cádmio (CdO), óxido de Lantânio (La₂O₃) e óxido de Cério (CeO₂).

<u>Óxido de Cádmio:</u> O óxido de Cádmio age na rede cristalina como intermediário, podendo atuar como modificador ou formador vítreo, no caso desta matriz, atua como modificador³⁴, devido a que introduzimos pouca quantidade molar.

<u>Óxido de Lantânio:</u> O La₂O₃ aumenta a resistência mecânica do vidro, Este é um outro composto de terras raras que em vidros atua principalmente para melhorar a qualidade óptica dos vidros devido a isso são usados para a produção de vidros ópticos especiais, tais como: Vidro absorvente de radiação infravermelha. Assim como o óxido de Cádmio o óxido de Lantânio também age na rede cristalina como intermediário, no caso desta matriz, atua como modificador de rede³⁴.

A tabela (VIII) ilustra os compostos utilizados para a preparação dos vidros.

Produto	Fórmula molecular	Procedência	Grau de pureza (%)
Pentóxido de Fósforo	P_2O_5	Vetec (P.A.)	98
Óxido de Sódio	NaO	Vetec (P.A.)	99
Óxido de Cádmio	CdO	Alfa Aesar (P.A.)	99,5
Óxido de Lantânio	La ₂ O ₃	Alfa Aesar (P.A.)	99,9
Óxido de Cério	CeO ₂	Alfa Aesar (P.A.)	99,5

Tabela VIII – Procedência dos principais componentes utilizados nas preparações das amostras vítreas do vidro fosfato PNCL

Preparamos vidros de várias composições introduzindo 0,05% em peso de CeO₂. a partir da mistura dos compostos variando o Na₂O e La₂O₃ para uma mesma quantidade de dopante de acordo com a tabela (IX).

Tabela IX - Composição do vidro fosfato (PNCL)					
Vidros	P ₂ O ₅	CdO	Na₂O	La ₂ O ₃	CeO ₂
Matriz	50%	10%	40%	0%	0,05%
Vidro 1	50%	10%	39%	1%	0,05%
Vidro 2	50%	10%	38%	2%	0,05%
Vidro 3	50%	10%	37%	3%	0,05%
Vidro 4	50%	10%	36%	4%	0,05%
Vidro 5	50%	10%	35%	5%	0,05%

Os óxidos formadores do vidro PNCL foram pesados, em seguida esta mistura foi levada ao forno com a temperatura inicial de 70°C e aquecido com uma taxa de 10°C /min. até 600°C permanecendo nesta temperatura pôr 1 hora para o desprendimento de gases e água; seguidamente aquecidos na mesma rampa de 10°C/min até 1300°C ficando nesta temperatura por 1 hora.

Os vidros 1 e 2 apresentaram alto índice higroscópico, vidros feitos com quantidade superior a 5 mol% em peso de La_2O_3 não apresentou homogeneidade e cristalizava logo após o vertimento, como mostra a figura 20:



Figura 20– Vidro fosfato PNCL com 5mol% de La₂O₃

Dos vidros PNCL produzidos escolhemos o "vidro 4", pois foi o que apresentou maior estabilidade e transparência vítrea. Logo em seguida fizemos uma variação com a dopagem de CeO₂ como é mostrado na tabela (X).

Tabela X – Variação de dopante CeO ₂			
Vidros PNCL (La ₂ O ₃ 4mol%)	CeO₂ (Peso mg)		
Matriz	0		
Vidro 1	1		
Vidro 2	10		
Vidro 3	15		
Vidro 4	30		
Vidro 5	45		
Vidro 6	60		
Vidro 7	90		

3.5 – Processo de preparação das amostras para a caracterização.

Após os processos de fusão e recozimento dos vidros foram preparadas amostras na forma de laminas em torno de 0,5mm com espessura; foram polidas ambas as faces com lixas de diferentes tamanhos de grãos partindo dos números 500, 600, 800 e 1000, e posteriormente polidas com pasta de óxido de Cério o qual possuia partículas de 0,2 µm. Este polimento garante uma boa qualidade para as medidas.

Outro conjunto de amostras foi triturado em um almofariz de ágata obtendo pós de diversos tamanhos de partículas as quais são utilizadas nas medidas de Infravermelho e DSC. Alguns passos seguidos estão ilustrados na figura 21.



(a) Máquina para efetuar o corte do vidro



(c)Peneiras para separação das partículas



(b) Almofariz utilizado para transformar o vidro em pó



(d)Máquina utilizada para o polimento óptico das lâminas.

Figura 21- Processo de preparação das amostras

3.6 – Fluxograma dos procedimentos para preparação e caracterização dos vidros.

Na figura 22 esta esquematizado de forma geral os procedimentos seguidos para a fusão e preparação das amostras para diferentes medidas.



Figura 22 - Esquema para descrever passos estudados nos sistemas vítreos

3.7 - Técnicas de caracterização utilizadas.

3.7.1- Calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Na técnica de DSC, que normalmente é empregada como um método de análise térmica quantitativa, o analisador térmico registra na curva calorimétrica a
variação de fluxo de calor associado a uma mudança térmica da amostra, em função da temperatura. O princípio da análise pela técnica de DSC, quando a amostra é aquecida, ocorre a variação de propriedade comparada, durante o processo, com uma referência inerte (padrão), apresentando alteração térmica entre a amostra e a referência. Este fluxo diferencial de calor é registrado em função da faixa de temperatura em que houve a mudança térmica na amostra. Na curva calorimétrica a área que poderá resultar desta mudança térmica é diretamente proporcional à entalpia (conteúdo de calor por unidade de massa (J/g.K ou W/g)) da transição ou da reação apresentada pela amostra.



Figura 23- Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise por DSC⁴¹

Os equipamentos de DSC fabricados pela TA Instruments e pela Mettler tem o principio de operação diferente para controlar o fluxo de calor. A figura 23 mostra o esquema da cápsula da amostra e da referência com sua resistências de aquecimentos e os sensores de temperatura ou fluxo.

A figura 24 apresenta uma curva termocalorimétrica típica de DSC. Para o caso de materiais vítreos ou polímeros. Nas curvas se apresenta um primeiro evento endotérmico assinalado a temperatura de transição vítrea. O próximo evento exotérmico que caracteriza a cristalização e em mais altas temperaturas um evento endotérmico que caracteriza a fusão do material.

Pode ser ainda calculado a partir das curvas calorimétricas de DSC, dos picos de cristalização e/ou de fusão as áreas correspondentes sabendo que estas dão uma medida direta da entalpia associada a cada uma destas transições.



Figura 24- Curva calorimétrica característica de análise de DSC

Neste trabalho, para a caracterização dos vidros usando a calorimetria diferencial de varredura (DSC), um pedaço de cada amostra com aproximadamente 0,6 cm x 2 cm x 0,4 cm foi moído em almofariz de ágata e peneirado através de peneiras com 0,038mm, 0,045, 0,063, 0,075 e 0,106 mm de granulação, até obtermos aproximadamente 2,5 gramas de pó de vidro. Em seguida pesados 15mg de vidro em uma balança de precisão e levados para a caracterização.

Para esta medida foi utilizado um equipamento de DSC – 2920 da TA Instruments que mede até no máximo 600°C e com precisão de ± 1 °C, pertencente ao Departamento de Física e Química desta Universidade.

3.8 – Avaliação da energia de ativação e freqüência pelo método de Cheng

Das medidas de DSC podem ser determinados os parâmetros da cinética de cristalização dos vidros. A seguir faremos uma breve explicação para avaliação da

energia de ativação pelo método de análise da derivada das curvas DSC, Método denominado "*derivative differential thermal analysis*" (DDTA) desenvolvido por Kangguo Cheng⁴² (*o texto abaixo foi extraído do artigo*)

A transformação isotérmica em vidros pode ser descrita pela equação de (JMA)⁴³ como:

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n]$$
 (3.1)

onde **x** é a fração de cristalização; **n** é o índice de Avrami⁴³; **k** é a taxa constante de reação. A fração de cristalização esta relacionada com a energia de ativação, **E**, e o fator **v** da freqüência dependente da temperatura onde **R** é a constante dos gases através da relação tipo de Arrhenius:

$$k = v \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3.2}$$

Aplicando logaritmo natural à relação (1) e reorganizando temos:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n(\ln k + \ln t)$$
(3.3)

A equação anterior levada a um gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ vs $\ln t$ espera-se ser linear e fornece os valores de **n** e de **k**. Utilizando o logaritmo natural a equação pode ser reescrita:

$$\ln k = \ln \nu - \frac{E}{RT} \tag{3.4}$$

Graficando $\ln k$ vs. $\frac{1}{T}$ para diferentes taxas de temperatura é esperado que seja também um gráfico linear, destes gráficos, o valor de E e v podem ser obtidos pelo método isotérmico.

Aplicando a equação de Johnson – Mehl – Avrami para a transição não isotérmica dos vidros, contudo, precisamos observar a dependência de k no tempo t, assim:

$$x = 1 - \exp\left[-\left(\int_{0}^{t} k(t)dt\right)^{n}\right]$$
(3.5)

Em uma determinada temperatura, T_f, a taxa de cristalização $\frac{dx}{dt}$ de um vidro, alcança o ponto máximo, assim:

$$\left. \frac{d^2x}{dt^2} \right| T = T_f = 0 \tag{3.6}$$

Pegando a segunda derivada da equação (5) e combinando com a equação (3.6), pode-se finalmente derivar uma expressão relacionando os parâmetros cinéticos de cristalização dos vidros na temperatura, T_f , e a taxa de aquecimento, β :

$$\ln\frac{T_f^2}{\beta} = \frac{E}{RT_f} + \ln\frac{E}{R} - \ln\nu$$
(3.7)

Baseado no fato que durante a realização da medida DTA ou DSC com a taxa constante de aquecimento β , a temperatura T, esta relacionado com o tempo, t, por: $dT = \beta dt$ (3.8)

Assim um gráfico de $\ln \frac{T_f^2}{\beta}$ vs $\frac{1}{T_f}$ será linear e a energia de ativação, E, e o fator

freqüência, v, poderá ser facilmente determinado.

O significado da temperatura T_f e a sua determinação podem ser entendidos fazendo a análise do processo de cristalização.

A temperatura T_f . No tempo de duração entre t + dt, a temperatura do material de referência aumenta de T para T + dT. Correspondentemente a temperatura da amostra vítrea aumenta de T + Δ T para T + Δ T + d Δ T, como mostra a figura 25.



Figura 25 – Pico de cristalização numa curva de DTA

Supondo que a fração de cristalização do vidro ao tempo $t \in x$, $t + dt \in x + dx$, respectivamente. Escrevemos a conservação de energia:

$$C_{g}\left[1-\left(x+dx\right)\right]d\Delta T+C_{c}\left(x+dx\right)d\Delta T=h\,dx$$
(3.9)

Onde C_g , é a capacidade calorífica molar do vidro base, C_c e a capacidade calorífica molar do vidro cristalizado, h é a mudança molar da entalpia na transição do vidro – cristal.

- O termo *hdx* na parte direita da equação, representa a geração do calor devido à cristalização do vidro na quantidade dx.
- A soma do lado esquerdo da equação é o calor total requerido para causar um aumento da temperatura de h ∆T para a fração de cristalização, (x + dx), e o vidro restante [1 – (x + dx)].

Reorganizando a equação (9) temos:

$$\left\lfloor C_g + \left(C_c - C_g\right) \left(x + dx\right) \right\rfloor d\Delta T = h \, dx \tag{3.10}$$

Para a maioria dos sistemas vítreos, a diferença entre as capacidades caloríficas do vidro e do cristal $C_g \in C_c$ é muito pequena e, sendo que a fração de cristalização x é menor ou igual a 1, o termo $(C_c - C_g)(x + dx) << C_g$ pode ser desprezado na equação (3.10). Chegamos assim a:

$$C_g d\Delta T = h \, dx$$
 ou $dx = \frac{C_g}{h} d\Delta T$ (3.11)

Derivando a equação (3.11) em respeito ao tempo t, temos:

3.8.1 – A taxa da fração cristalizada.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C_g}{h} \frac{d\Delta t}{dt} = \frac{\beta C_g}{h} \frac{d\Delta T}{dT}$$
(3.12)

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{C_g}{h}\frac{d^2\Delta T}{dt^2} = \frac{\beta^2 C_g}{h}\frac{d^2\Delta T}{dT^2}$$
(3.13)

A equação (3.12) indica que a taxa de cristalização $\frac{dx}{dt}$ é proporcional a $\frac{d\Delta T}{dT}$ que representa a inclinação da curvas de cristalização no DTA. Correspondentemente, a equação (3.13) indica que a taxa da fração de cristalização $\frac{dx}{dt}$, alcança o seu máximo no ponto de inflexão da curva, na temperatura T=T_f na curva de cristalização. Agora esta claro que a temperatura T_f na equação (3.7), é justamente o ponto da temperatura de inflexão na curva do DTA (*final do texto extraído*). Ou no pico DDTA.(Derivada da curva de cristalização do DTA)

O método explicado acima permite avaliar a freqüência de salto dos átomos no processo de crescimento e da energia de ativação do mesmo. Entretanto utilizamos a equação de Avrami para determinação do parâmetro *n* que descreve o mecanismo de cristalização.

3.9 – Determinação do índice de Avrami (*n*).

As medidas experimentais de DSC ou DTA na realidade são medidas não isotérmicas devido a que é realizado utilizada uma determinada taxa de aquecimento. A relação proposta no modelo JMA é estritamente válida para transformações que ocorrem isotermicamente e ainda suposto que é formada uma única fase nesse processo.

Baseado no conceito do deslocamento do pico máximo de cristalização com a variação da taxa de aquecimento nas medidas DSC ou DTA pode ser feita uma análise que é chamada pseudo-isotérmica. Para isto são utilizadas nas medidas não isotérmicas as frações de volume cristalizadas e as áreas normalizadas dos picos de cristalização. Neste caso para adequar ao método isotérmico é suposto que nas medidas DSC ou DTA com diferentes taxas de aquecimento a fração de cristalização será sempre a mesma quando o pico de cristalização seja máximo.

Dentre os vários métodos idealizados para avaliar os parâmetros cinéticos da cristalização temos o de Ozawa⁴⁴, que introduz na relação (3.1) $x=1-\exp[-(kt)^n]$ de JMA a dependência da temperatura com a taxa de aquecimento⁴³. Esta é escrita como³⁹:

$$T = T_o + \alpha t \tag{3.14}$$

de onde $t = \frac{T - T_o}{\alpha}$.

 T_o é a temperatura inicial da transformação, α é a taxa de aquecimento e t o tempo de aquecimento.

Colocando o valor do tempo na relação de JMA e aplicando duas vezes consecutivas o logaritmo natural temos a relação de Ozawa⁴⁴:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln[k(T-T_o] - n \ln \alpha$$
(3.15)

Observamos que num gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ vs $\ln \alpha$ os dados escalam a uma relação linear. Da inclinação ou coeficiente angular pode ser avaliado o índice de Avrami⁴³.

O índice de Avrami pode ser relacionado com muitos processos que ocorrem relacionados com a interface, difusão, geometria das partículas, etc que reagem as velocidades das transformações de fases. Para um melhor entendimento temos a tabela (XI) e (XII) que apresenta algumas correlações estabelecidas entre o índice de Avrami e fatores que indicam o mecanismo de separação de fases e como a morfologia das partículas cristalizadas para as diferentes condições de transformação.

mecanismo de separação de fases ⁴⁵ .			
Crescimento controlado pela interface			
Condições de transformação	Valor do Índice de Avrami (n)		
Com taxa de nucleação crescente	>4		
Com taxa de nucleação constante	4		
Com taxa de nucleação decrescente	3 – 4		
Com taxa zero de nucleação (saturação dos sítios de nucleação	3		
Crescimento controlado pela difusão			
Condições de Transformação	Valor do Índice de Avrami (n)		
Com taxa de nucleação crescente	>2.5		
Com taxa de nucleação constante	2.5		
Com taxa de nucleação decrescente	1.5 – 2.5		
Com taxa zero de nucleação (saturação dos sítios de nucleação	5		
Alargamento de cilindros longos e crescimento de formas volumosas	1 – 1.5		
Alargamento de grandes placas	0.5		
Tabela XII - Correlações estabelecidas entre o índice de Avrami e fatores que indicam o mecanismo de separação de fases ⁴⁶ .			
Mecanismo de Cristalização	Valor do Incide de Avrami(n)		
Cristalização com numero constante de nú	cleos		
Crescimento tridimensional de cristais	3		
Crescimento bidimensional de cristais	2		
Crescimento unidimensional de cristais	1		
Cristalização com incremento do numer núcleos	ro de Valor do Incide de Avrami(n)		
Our character to the second description of the second seco			
Crescimento tridimensional de cristais	4		
Crescimento pidimensional de cristais	3		
Crescimento unidimensional de cristais			
	1		

Tabela XI - Correlações estabelecidas entre o índice de Avrami e fatores que indicam ~

3.10 – Espectroscopia no UV – Visível.

As medidas de Uv – visível foram feitas utilizando um espectrofotômetro Cary Varian 50 conc, na faixa de 200nm até 1100nm.

Normalmente as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ao visível e parte da região do infravermelho próximo. Esta técnica permite analisar a transmissão, absorção ou reflexão da luz em função do comprimento de onda, e posteriormente avaliar alguns parâmetros ópticos dos vidros como os índices de refração, a largura da banda proibida do vidro e possíveis bandas de absorção devido a geração de centros de cor, e outros⁴⁷.



3.11 – Banda proibida e energia da cauda dos vidros

Quando se trata de vidros e matérias amorfos de modo geral, as bandas contêm uma densidade de estados eletrônicos que possibilitam as transições eletrônicas. As medidas da borda de absorção fornecem ou dão uma idéia das transições eletrônicas entre pares de estados.

Estas medidas fornecem informações qualitativas de três tipos de transições que acontecem, transições banda-banda, cauda-banda e gap - banda. A figura 27

ilustra o diagrama de densidade de estados para três sistemas, em (a) é observado o que acontece para o material na sua forma cristalina, em (b) na forma de um filme fino produzido por assopramento de um vidro e em (c) um filme fino evaporado. A teoria mostra que o filme e o vidro apresentam caudas no interior do gap, os especialistas apontam que quanto maior a cauda maior será a densidade de defeitos presentes no material⁴⁷.

Pode se dizer então que as bandas de valência e de condução em alguns materiais de acordo com os modelos amorfos, apresentam "caudas", as quais são chamadas de estados localizados. Pode se distinguir faixas ΔE_c entre (i) $E_c e E_a$ e faixas ΔE_v entre (ii) $E_B e E_v$, onde os estados localizados são devido a perdas de ordens de longo alcance da estrutura ou mesmo defeitos na estrutura do material.

As energias $E_c \in E_v$ separam as faixas de energias onde se apresentam os estados localizados e os não localizados (estendidos).



Figura 27 - Diagrama de densidade de estado para três sistemas diferentes em (a) cristalino, em (b) vidros, filmes assoprados, em (c) filme evaporado.

Podemos distinguir três regiões para o coeficiente de absorção, como mostrado na figura 27. Na parte inferior o coeficiente de absorção α está entre 0,1 e 10 cm⁻¹ a absorção está relacionada com as transições de estados no Gap para estados nas bandas ou vice versa. O comportamento do coeficiente α neste caso não assume uma forma funcional, mas depende fortemente do tipo de material e das características internas de cada amostra.

Na outra região os coeficientes de absorção $\alpha(\omega)$ da absorção óptica próxima da borda de absorção, digamos para α entre 10 e 10³ cm⁻¹, em muitos materiais amorfos mostram uma dependência exponencial com a energia do fóton ($\hbar\omega$), e obedecem a uma relação empírica descoberta por Urbach⁴⁸

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 e^{\frac{\hbar\omega}{\Delta E}}$$
(3.16)

onde: α_0 é uma constante; ΔE é assumido, ser no modelo de Davis-Mott, como a largura das caudas das bandas dos estados localizados; ω é a freqüência angular de radiação; \hbar é $\frac{h}{2\pi}$ onde: *h* é a constante de Planck.



Figura 28 – Coeficiente de absorção em função de energia.

Esta relação foi primeiramente proposta para descrever a borda de absorção em cristais, no entanto, esta relação é valida para muitos vidros na faixa baixa da borda de absorção.

Na parte superior da curva, para α acima de 10³ cm⁻¹, para valores altos da absorção, foi proposta outra relação por Tauc et. Al ⁴⁰ e deduzida de maneira mais geral por Davis e Mott⁴⁹.

$$\alpha(\omega) = \frac{A}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_{gap})^n$$
(3.17)

Para o caso de vidros A pode ser escrito como:

$$A = \frac{4\pi\sigma_0}{n_0 c\Delta E} \tag{3.18}$$

onde os símbolos das duas equações 3.16 e 3.17 são:

- $\alpha(\omega)$ é a absorção a freqüência ω

- *n*, é uma constante que pode assumir valores 2, 3, $\frac{1}{2}$ e $\frac{3}{2}$ dependendo da natureza das transições ópticas que por suas vez são responsáveis pela absorção.

- E_{gap} é a energia de separação óptica dos níveis "(Gap)"

-
$$\sigma_0$$
 é a condutividade elétrica em $\frac{1}{T} = 0$

- n₀ é o índice de refração

- c a velocidade da luz.

É importante ressaltar que as densidades de estados e as bordas das bandas E_c e E_v são funções lineares da energia, isto é:

$$N(E_c) = N(E_v) \tag{3.19}$$

е

$$E_c - E_A = E_B - E_v = \Delta E \tag{3.20}$$

onde: ΔE é a largura da cauda dos estados localizados no Gap.

Para muitos vidros e materiais amorfos a equação 3.18 com n = 2 é estabelecida para representar os resultados experimentais e este caso é aplicado a transições indiretas; esta dependência funcional é explicada pela verificação de que nos materiais amorfos não vale a regra de seleção da conservação do momento cristalino quando se assume bandas parabólicas.

3.12 – Avaliação Experimental da Energia de Separação entre as Bandas de Valência e de Condução ("gap óptico").

Para os sistemas vítreos obtidos neste trabalho, obteve-se os valores do coeficiente de absorção α pelas medidas da espectrocopia UV-Vis e após a

conversão dos comprimentos de onda em energia (E) em eV, construímos os gráficos de $(\alpha E)^{\frac{1}{2}}$ em função da energia. É ajustado linearmente a região de forte absorção do vidro onde a interseção da linha ajustada no eixo das abscissas (E), dá o valor da energia de separação óptica dos vidros. A figura 29 ilustra a extrapolação para ajuste dos valores no gráfico.



Figura 29 – Ajuste da energia de separação óptica

3.13 – Avaliação da Energia da Cauda das Bandas

Dos mesmos espectros UV-Vis obtemos o gráfico In α em função da energia eV obtivemos os valores das energias das bandas da Cauda de Urbach⁴⁸ para as composições estudadas.

Como assinalado, o valor da cauda é relacionado com a densidade dos estados localizados na região da separação das bandas e da uma idéia quantitativa da quantidade de defeitos nos vidros. Valor que obtido através da extrapolação de uma reta na região de forte absorção até o eixo de energia, conforme apresentado na figura 30.

As medidas Uv- Vis além de possibilitar o cálculo da energia da banda proibida e da energia da cauda, para o estudo dos íons de Ce permite realizar as medidas das bandas de absorção dos íons de Cério que estão principalmente localizadas na região ultravioleta. As bandas se apresentam misturadas. Neste caso podemos utilizar um método de separação de bandas.



Figura 30 - Ajuste da energia da banda da cauda

3.14 – Separação das bandas dos íons de Cério.

Cada banda separada é caracterizada pelo pico centrado numa freqüência v_p (número de onda), a largura média (FWHM) e a intensidade⁵⁰. O coeficiente de extinção molar é calculado das intensidades dos picos no ponto do número de onda v_p por:

$$\varepsilon = 10^{-3} N_A \frac{1}{d} \frac{A}{N}$$
(3.21)

Onde N_A é o numero de Avogadro, *d* espessura da amostra, *N* a densidade de íons e *A* absorbância ou densidade óptica definida como:

$$A = \lg\left(\frac{I_o}{I}\right) \tag{3.22}$$

A força do oscilador F_o é determinada integrando a intensidade da banda por Carnall⁵¹.

$$F_o = \frac{mc^2}{\pi e^2} \frac{2.303}{N_A} \int e(v) dv$$
 (3.23)

Onde *m* é a massa do elétron, *c* a velocidade da luz, *e* a carga do elétron e *v* o número de onda. Os parâmetros característicos v_p , *FWHM*, e F_o das bandas podem ser calculadas.

A posição média da transição 4f – 5d são iguais à media das energias dos orbitais 5d caracterizado por um baricentro dado por:

$$v_{b} = \frac{\sum_{i} \left[v_{pi} \int A_{i}(v) dv \right]}{\sum_{i} \int A_{i}(v) dv}$$
(3.24)

No caso da absorção dos íons Ce^{3+} o parâmetro de força do campo ligante é próximo de 10 Dq e comparável em vários tipos de vidros. Este não pode ser extraído do espectro devido à diferente forma de separação em vidros diferentes. O número de onda dos picos das bandas 4f – 5d e da CT nos vidros fosfatos podem apenas ser comparados com outros trabalhos

3.15 – Espectroscopia no infravermelho (FTIR).

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seu principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Normalmente, as transições são situadas na região ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo⁵².

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como conseqüência do seu

movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). Somente nessas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula originando os espectros. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com a freqüência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais⁵³.

A vibração dos átomos no interior de uma molécula apresenta energia coerente com a região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho (100 a 10000cm⁻¹).

Para a espectroscopia infravermelho de pó, um pedaço de cada amostra com aproximadamente 0,4cm x 2cm x 0,5 cm, foi moído em almofariz de ágata e peneirado através de uma peneira de 0,045mm de granulação, até obtermos 3,0 mg de pó de vidro. A seguir, a amostra em pó foi triturada novamente, junto com KBr em almofariz de ágata e colocada no pastilhador na proporção de 1mg de pó de vidro para cada 200mg de Kbr.



Figura 31– Espectro de transmitância no infravermelho

Para realização das medidas utilizamos um espectrômetro FT-IR Nexus 670 Nicolet com transformada de Fourier que mede na região do infravermelho próximo e 88 médio (4000 cm-1 até 400 cm-1)⁵⁴ como mostra o espectro de infravermelho na figura 31.

Capitulo IV

4 – Resultados e discussões.

Neste capitulo será apresentado os resultados das medidas de caracterização feitos com espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia no UV-visível e calorimetria diferencial de varredura (DSC) nas matrizes boratos e fosfatos e apresentaremos alguns resultados das medidas realizadas após a irradiação de alguns vidros boratos e fosfatos com raios X.

$4.1 - \text{Sistema B}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{K}_2\text{O} - \text{CeO}_2$ (BBKC)

4.1.2 – Medidas no UV-Vis.

Na figura 32 está o gráfico das medidas de absorção em função da variação do K2O e BaO todas elas dopadas com 92,8 mg de CeO2. Esta molaridade equivale a 92,8 mg do CeO2 colocadas em cada matriz correspondente.





Para propósitos apenas de comparação, da figura 32, observamos que a absorção do vidro sem dopar (matriz) de composição 60B₂O₃ –24,5 BaO – 10K₂O vidro II ocorre desde os 400 nm até 200 nm com uma pequena banda formada com pico em 335 nm. A borda de absorção deste vidro tem uma queda não acentuada sugerindo que na região entre os 300 nm e 200 nm pode ainda existir bandas de absorção devido aos estados localizados ou defeitos existentes na matriz. Os outros espectros correspondem aos vidros com diferentes concentrações de K₂O conforme a tabela (V) na página 66 do capítulo III. O efeito de adicionar o CeO₂ nesses vidros induz o deslocamento da borda de absorção para acima entre 300 – 400 nm e induz igualmente o aumento da transparência do vidro. Por exemplo, a matriz de composição acima referida possui transparência na região visível e infravermelho

próxima aproximadamente de 75% desde os 400nm até o extremo da medida em 1100nm. O vidro dopado com CeO₂ correspondente a esta matriz possui a composição $60B_2O_3 - 24,5 BaO - 10K_2O - 0,5 CeO_2$, no gráfico é o vidro II. A transparência está perto dos 95% na mesma região visível e infravermelho próximo.

É observado em geral que a mudança da borda de absorção e a transparência nos vidros são também influenciadas pela composição da matriz. O K₂O, como modificador de rede vítrea e ao ser um íon grande, pode aumentar as distâncias de ligação e a criação de grande quantidade de oxigênios não ligados.

O efeito do deslocamento da borda de absorção destes vidros indica a influencia dos íons de CeO₂, que é função da quantidade molar o qual é colocado na matriz vítrea abaixando o valor da banda proibida dos vidros.



4.1.3 Energia da Banda proibida e Energia da Cauda.

Figura 33 – Banda proibida e energia da cauda dos vidros boratos dopados com 92,8 mg de CeO2

Na avaliação da banda proibida deste sistema dopado com 92,8 mg de CeO₂, figura 33, observamos que os valores da banda proibida destes vidros aumentam levemente desde aproximadamente 2,75 eV até acima de 3,5 eV conforme aumenta a quantidade molar do K₂O.

Por sua vez a avaliação da energia da cauda relacionada com os estados localizados tem valores grandes da faixa próxima de 200 meV indicando a grande quantidade de estados localizados. Este valor é mínimo para o vidro com 10 mol% de K₂O.

Como já foi assinalado, o fato de deslocar a borda de absorção dos vidros com a dopagem com CeO_2 influência os valores da sua banda proibida a serem menores quando comparadas com a correspondente matriz sem dopar da mesma composição. Portanto, o aumento com a composição do K₂O dos valores da banda proibida é devido, principalmente, ao grande aumento da quantidade dos íons de potássio e a diminuição do BaO dos vidros.

As variações nos valores das energias da cauda indicam que temos variações nas estruturas dos vidros. Estes valores podem estar sendo influenciado pelos íons de Ce nos vidros.

4.1.4 – Medidas no Infravermelho

O corte da absorção na região do infravermelho destes vidros pode ser estimado na região de 3000 cm⁻¹ a 2750 cm⁻¹ conforme as composições dos vidros na figura 34. As medidas de lâminas das diferentes composições indicam que a borda de absorção na região do infravermelho foi influenciada pela existência de bandas de absorção aproximadamente centradas em 3500nm relacionadas com a existência de ligações OH nos vidros. A quantidade destas ligações pode ser qualitativamente relacionada com a profundidade das bandas. O vidro V com 25mol% de K₂O é aquele com menos profundidade das bandas. As outras bandas mudam em profundidade de forma não linear conforme aumenta a quantidade molar do K₂O.

Os vidros boratos são conhecidos por absorver grande quantidade de íons hidroxilas OH. Sabedores disto foram utilizados, aproximadamente, as mesmas condições de fusão para todas as composições e, nas medidas de infravermelho para propósitos de comparação, foram utilizadas amostras de lâminas dos vidros de aproximadamente a mesma espessura.

Este resultado pode estar indicando que é devido à influencia da composição destes vidros ou apenas às suas propriedades higroscópicas durante a fusão na atmosfera oxidante do forno. Estes vidros podem ainda ser melhorados, enquanto a diminuição das bandas das hidroxilas utilizando outros métodos de fusão.



Figura 34 – Medidas de Infravermelho de lâminas dos vidros boratos sem irradiar

Na figura 35, estão os resultados das medidas do infravermelho de lâminas dos vidros dopados com CeO₂ de todas as composições preparadas. Em geral as bandas de absorção se apresentam muito semelhantes, característicos de vidros boratos, onde as bandas alargadas podem conter vários tipos de vibrações das estruturas de ligações B-O, conforme a tabela (XIII). Foi observado que o aumento da composição do K₂O induz a definição de formação de um ombro em 1238 cm⁻¹ a partir do vidro II que contém 10 mol% de K₂O com o aumento a 15, 20 25 e 30 mol % esta banda é melhor definida. Ocorre uma definição das bandas de forma semelhante na região de 522 cm⁻¹. Fica claro que a introdução de maior quantidade de íons de potássio nos vidros modifica as estruturas destes vidros. É difícil observar a influência dos íons de Ce nos vidros.



Figura 35 – Espectros infravermelho das diferentes composições dos vidros boratos

Tabela XIII – Medidas de infravermelho das diferentes composições dos vidros boratos		
Região de	Bandas	
Localização	Formadas	Grupos atribuídos
cm⁻¹	cm⁻¹	
1500 – 1200 1387 1315	1387 e	Vibrações de estiramento das ligações B - O das
	1315	unidades triangulares BO ₃
1100 – 900 963	Vibrações de estiramento assimétricas V _{as} (B-O), das	
	000	unidades BO₄
850 – 600 706	Vibrações auxiliares de deformação δ (B-O-B) e/ou	
	$\delta(\mbox{O-B-O})$ dentro das unidades estruturais complexas	
	compostas de triângulos (BO3) e de anéis contendo	
		um ou dois (BO ₄).

4.1.5 Irradiação com raios X.

Para a irradiação com raio X, foi utilizado equipamento de Fluorescência de raios – X modelo Rigaku. Este equipamento pertence ao Laboratório do Ciclo Integrado do Quartzo do Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp.

Amostras destes vidros nas diferentes composições foram submetidas a irradiação para estudar a influência da irradiação com raios X. Inicialmente os vidros foram medidos na região UV-Vis e infravermelho e examinados visualmente antes da irradiação. Posteriormente a este processo, os mesmos vidros foram examinados visualmente não sendo detectadas diferenças e foram submetidas as mesmas medidas espectroscópicas. Os resultados são apresentados adiante.

4.1.6 – Medidas UV-Vis.

A figura 36 mostra a variação do K₂O e BaO no vidro borato irradiado. Como podemos observar há um corte na absorção do vidro aproximadamente entre 358nme 390nm para os vidros dopados com óxido de cério e irradiados com raio X.



Figura 36 Uv-vis lâmina do vidro BBKC irradiado

Foi observado nas medidas modificações da borda de absorção destes vidros. A borda de absorção para estes vidros começa acima de 400nm a diferença dos vidros sem irradiar. Também não é observado o aparecimento de bandas. Entretanto, devido a irradiação e modificação da borda de absorção a transparência dos vidros na região visível e infravermelho próximo foi modificada. Por exemplo, o vidro da composição 10 mol% de K₂O que tinha transparência de 95% foi modificada para aproximadamente 90%. A mesma tendência é observada nos vidros das outras composições sendo o maior afetado a composição com 15mol% de K₂O que ficou menos transparente da ordem de 65% na região do infravermelho próximo até 60% na região visível. A diminuição da transparência dos vidros está relacionada com a criação de grande quantidade de defeitos devido à irradiação. Possivelmente foi modificado os valores da Cauda de Urbach⁴⁸ e os valore da banda proibida dos vidros.

O papel protetor do Ce nestes vidros pode ser avaliado para esse caso ser mais eficiente no vidro de composição 20 mol% de K₂O que na figura 36 é observado que não foi grandemente modificado o seu espectro de transmitância devido à irradiação. Para as outras composições o Ce não consegue cumprir o seu papel de protetor de irradiação.

4.1.7 – Medidas do infravermelho.

Na figura 37 estão as medidas no infravermelho de lâminas polidas. Não ocorrem bandas na região entre 3500 e 3000 cm⁻¹ devido à existência de ligações hidroxilas OH⁻ com os íons metálicos, conforme já foi assinalado. Em geral é observado que a borda de absorção na região do infravermelho é igualmente modificada para números de onda maiores de 4000 cm⁻¹ de acordo com a semelhança das medidas Uv-Vis destes vidros.

Observa-se que com o aumento da quantidade molar do K₂O o vidro absorve mais OH de formas diferentes (não linear). Os mesmos vidros (na figura 38) irradiados aparecem com diferenças de absorção nesta região para cada vidro respectivamente.



Figura 37 – Medidas de Infravermelho de lâminas dos vidros irradiados do sistema BBKC.

No caso da composição de 25 mol% de K₂O (vidro V) observa-se o aumento das ligações de hidroxila; e por sua vez a composição de 30 K₂O mol% (vidro VI) acontece o contrário. Podemos observar que as amostras irradiadas se apresentam, em alguns, casos mais transparentes que as não irradiadas nesta região. Estes fatos levam a interpretar que nos vidros a irradiação muda as ligações estruturais eliminando as hidroxilas OH ou favorecendo-as. Estes resultados correlacionam-se com as medidas Uv-Vis.

No caso das bandas de absorção para as amostras de pó, indicam que não temos aparentemente modificações na forma e na posição das bandas, à exceção da composição do vidro VI com 30 mol% de K₂O onde se observa a definição de três bandas na região de 900 cm⁻¹ a 1100 cm⁻¹. Como já foi assinalada esta região corresponde as estruturas dos anéis boroxol contendo estruturas BO₄. Pode ser que a irradiação induz a modificação nas ligações destas estruturas. Neste caso pode

ser a eliminação das hidroxilas observadas nas medidas das lâminas para esta composição. Outras possíveis modificações não podem ser observadas.



Figura 38 – Espectros infravermelho de diferentes composições dopados com 92,8 mg de CeO_2 irradiados com raios x.

Contudo podemos observar modificações na transmitância fazendo a comparação das bandas do infravermelho dos vidros irradiados e sem irradiar conforme ilustram as figuras 39, 40, 41, 42, 43 e 44.



Figura 39 - Medidas de Infravermelho dos vidros sem irradiar e irradiado do vidro BBKC I



Figura 40 - Medidas de Infravermelho dos vidros sem irradiar e irradiado do vidro BBKC II



Figura 41 – Medidas de Infravermelho dos vidros sem irradiar e irradiado do vidro BBKC III



Figura 42 - Medidas de Infravermelho dos vidros sem irradiar e irradiado do vidro BBKC IV 101

De acordo com as figuras 39, 40, 41, 42, 43 e 44 podemos observar que a irradiação induz na região de 1200cm⁻¹ a 1500cm⁻¹ e 1000cm⁻¹ a 500cm⁻¹ do espectro infravermelho a variação da intensidade das bandas. Isto pode ser interpretado como a variação da quantidade de ligações das moléculas relacionadas a essas bandas.

Em vidros boratos e silicatos foi observado a formação de bandas em torno de aproximadamente 1450cm⁻¹ devido a ligações K-O do potássio oxigênio.

Em todos os vidros são observadas estas bandas. Para o vidro com 5mol% de K₂O é observada uma leve mudança; para 9,5 e 14,5 mol% de K₂O a intensidade das bandas dos vidros irradiados aumentam apreciavelmente; para 19,5 e 24,5 mol% K₂O é observado o estreitamento destas bandas e finalmente para 29,5 mol% de K₂O a intensidade das bandas aumentam para o vidro irradiado definindo a resolução de bandas em 953cm⁻¹ e 1000cm⁻¹.



Figura 43 – Medidas de Infravermelho dos vidros sem irradiar e irradiado do vidro BBKC V



Figura 44 - Medidas de Infravermelho dos vidros sem irradiar e irradiado do vidro BBKC VI

$4.2 - \text{Sistema P}_2O_5 - \text{Na}_2O - \text{PbO} - \text{ZnO} - \text{CeO}_2$ (VCKT).

4.2.1 - Medidas de Absorção na Região UV-Vis.

Na figura 45, estão as medidas de absorção do vidro fosfato dopado com diferentes concentrações de CeO₂. É observada a formação paulatina das bandas de absorção devido ao Ce3+ em entorno de 290 a 300nm. O aumento da concentração do Ce³⁺ induz o aumento da profundidade da banda e o deslocamento da borda de absorção para comprimentos de onda maiores. Esta matriz indica que a saturação da banda acontece para acima de 90mg de CeO₂. É sabido por diferentes trabalhos que a borda de absorção com vidros dopados com CeO₂ sofre um forte deslocamento conforme aumenta a quantidade de CeO₂ no vidro.



Figura 45 – Espectros de absorção em função da variação da quantidade do dopante CeO₂

Este deslocamento é devido a que a concentração da quantidade molar de CeO_2 induz no vidro o deslocamento das suas banda de absorção do Ce^{3+} e Ce^{4+} , portanto na saturação ainda influência na absorção do vidro levando ao deslocamento da borda de absorção. Uma melhor explicação para este deslocamento, é que, devido ao aumento da concentração de CeO_2 durante o processo de fusão em atmosfera oxidante (como foi destes vidros) ocorre com grande probabilidade dois estados de oxidação Ce^{3+} e Ce^{4+} . Neste caso a evidência de formação do íon C^{4+} pode ser encontrada na devonvolução das bandas de absorção de ses vidros ilustrado mais adiante. É importante assinalar que a formação de íons Ce^{4+} é fortemente influenciada pela atmosfera oxidante.

Segundo estudos espectroscópicos, os picos de absorção na região entre 192 nm até 290 nm, são assinaladas a transições 4f - 5d do íon Ce^{3+} e a transições dipolares elétricas 4f - 5d do mesmo. Para o vidro fosfato em estudo observamos

que aparece uma banda larga com pico em torno de 305 nm que podemos assinalar a esta mesma transição no nosso sistema vítreo dopado.



Uma melhor explicação do deslocamento da borda de absorção dos vidros dopados é que a absorção da transição do estado 4f -> 5d do Ce³⁺, os orbitais 5d são expostos a uma significativa interação com os orbitais dos átomos e íons que o rodeiam, como conseqüência disto o espectro ultravioleta visível é sensivelmente influenciado pela composição do vidro II. No deslocamento da absorção nos vidros fosfatos a densidade eletrônica é transferida para os íons ativos dos oxigênios ligantes.

O espectro de refletância dos vidros da figura 46 indica que os vidros na região visível e infravermelho próximo são transparentes e estáveis. A diferente concentração do CeO₂ apenas introduz pequenas variações da refletância. Mas em geral para cada composição é constante. Da região visível para ultravioleta nota-se o

aumento da refletância. Delimitar a borda da absorção dos vidros no em torno entre 350nm e 400 nm. Na região ultravioleta o aumento da refletância dos vidros está correlacionado com a existência das bandas do Ce³⁺.

4.2.2 – Banda proibida e Energia da Cauda.

A energia da banda proibida dos vidros é calculada de forma semelhante ao sistema borato. Neste caso o resultado dos cálculos está graficado em função da concentração do CeO₂ como pode ser observado na figura 47.





Foi observado um aumento não linear da energia da banda proibida conforme aumenta a quantidade de CeO₂. De fato, estes resultados indicam modificações estruturais nos vidros quando incrementadas as quantidades de dopantes. As energias da cauda ΔE seguem uma tendência inversa. A diminuição indica que neste sistema vítreo a introdução de maior quantidade de CeO₂ pode levar a uma rápida cristalização devido a que o CeO₂ tende a favorecer a cristalização do vidro.

4.2.3 - Medidas de infravermelho (FTIR).

A medida do infravermelho de pó do vidro fosfato sem dopagem com CeO_2 é mostrada na figura 48. É observadas as bandas de absorção principalmente devido as ligações P – O de diferentes estruturas existentes no vidro.



Figura 48- Espectro infravermelho da matriz fosfato utilizado na dopagem com CeO₂

De acordo com estudos anteriores⁸ as bandas de absorção ao redor de 1282-1205 cm⁻¹ são assinaladas ligações duplas P=O de cadeias poliméricas fosfatos. Bandas relacionadas a oxigênios não ligados (NBO) estão em torno de 1150-1050 cm⁻¹ e entre 950 e 900 cm⁻¹. Bandas de absorção devido a vibrações P-O-P (bending vibration) estão entre 800-720 cm⁻¹. As bandas abaixo de 600 cm⁻¹ são devido a vibrações P-O-P (bending vibration) de unidades PO₄.

Destes estudos, podemos inferir que a nossa matriz fosfato apresenta bandas em 1180 cm⁻¹ aproximadamente que, assinalamos para as vibrações duplas P=O; em 1100 cm⁻¹, 950 cm⁻¹ e 900 cm⁻¹ que, podemos assinalar para as vibrações dos oxigênios não ligados (NBO). A banda em 740 cm⁻¹ para a vibração da ligação P-O-P, chamada também de oxigênios ligados. A banda em torno de 550 as ligações P-O das estruturas PO₄.





A figura 49 ilustra as medidas de infravermelho de lâminas de vidros dopados com diferentes concentrações de CeO₂. Destacamos que nesta região o aumento da concentração de CeO₂ leva à definição de bandas. Estas são mostradas na figura 49 pelas linhas verticais tracejadas. Neste sistema vítreo podemos extrair as bandas devido ao Ce. Em cristais a absorção na região de 4µm a 6µm correspondem a transições ${}^{2}F_{5/2} -> {}^{2}F_{7/2}$ do Ce^{3+ 26}. A banda definida em 5µm pode ser associada à transição entre ${}^{2}F_{5/2} -> {}^{2}F_{7/2}$ do mais baixo nível Starck cristalino. Transições do estado fundamental ao terceiro nível de ${}^{2}F_{7/2}$ ocorrem aproximadamente entre 4.1µm a 4.4µm.

4.2.4 – Vidros irradiados com raios X

Na figura 50, o espectro mostra uma medida de Uv-vis na região de 190 até 1100nm para lâminas retiradas do vidro irradiado e sem irradiar onde observamos a 108
formação de duas bandas na região de 498 e 709nm, respectivamente. Observamos também um deslocamento de aproximadamente 45nm da banda de absorção na amostra natural em relação à amostra irradiada.



Figura 50 – Medidas Transmitância UV-visivel e infravermelho para os vidros irradiados com 0,5% de CeO₂

Na figura 51 estão as medidas de infravermelho dos mesmos vidros. A semelhança do sistema borato não é observada mudança na posição das bandas apenas nas intensidades, sendo esta maior para todas as bandas. As bandas observadas nessa região estão aproximadamente nas posições de: 1177cm⁻¹, 1098cm⁻¹, 1023cm⁻¹, 978cm⁻¹, 899cm⁻¹ 734cm⁻¹ e 556cm⁻¹ associadas a ligações do fósforo com os oxigênios.

Um conjunto de amostras destes vidros dopados com 92,8 mg de CeO₂ foram submetidos à irradiação com diferentes tempos de exposição e diferentes doses. Os resultados estão na figura 52. Observamos que o vidro sem dopar é mais transparente; o vidro dopado diminui sua transmitância e desloca a borda de absorção para comprimentos de onda maiores entorno de 280nm região de absorção do Ce³⁺.



Figura 51 – Medidas de infravermelho do vidro fosfato VCKT



Figura 52 – Medidas de Transmitância para os vidros irradiados dopados com 0,5% de CeO₂



Figura 53 - Medidas de Transmitância para os vidros irradiados dopados com 0,5% de CeO2

Na figura 53 os vidros irradiados diminuem ainda mais a transmitância e desloca igualmente a sua borda de absorção para acima de 350 nm. Isto indica que a irradiação produz nos vidros o aumento dos defeitos que pode ser a formação de complexos estruturais com cargas livres e são centrados nas bandas de 500nm e 710nm que leva por sua vez ao deslocamento da borda. Este processo possivelmente é acompanhado da formação de estruturas e/o cátions ionizados com cargas não ligadas que produzem as bandas.

4.3 – Vidro fosfato (PCNL) $50P_2O_5 - 10CdO - 36Na_2O - 04La_2O_3 - xCeO_2$

4.3.1 – Medidas de UV – Visível.

A semelhança do vidro VCKT dopado com diferentes concentrações de CeO₂ foi observado que nesse sistema vítreo conseguimos que a borda de absorção da

matriz PCNL seja transparente na região de interesse. Na figura 54 estão graficados os vidros deste sistema dopados com diferentes concentrações de CeO₂.

Observamos a formação de bandas de absorção do Ce³⁺ para os diferentes vidros. A transparência dos vidros na região visível e infravermelho próximo é não linear, sofrendo variações, assim como o deslocamento da sua borda de absorção.



Figura54 – UV-viz. Conjunto vítreo variando quantidade de dopante CeO₂

Na figura 55 foi graficada apenas a região de 200 nm até 350 nm para colocar em destaque a formação das bandas de absorção devido ao CeO₂ nestes vidros. Observamos que aparecem 3 bandas largas posicionadas em 300nm, 250nm e 200 nm respectivamente. Pelo exposto no capitulo 3 estas bandas tem que ser separadas para observar as possíveis transições que ocorrem nestes vidros.



Figura 55 – Medida de Uv-viz vidro PNCL dopado com diferentes quantidades de CeO₂.

4.4 – Banda proibida e energia da cauda.

A forma da variação da energia da banda proibida e da energia da cauda, vidros em função da concentração de CeO₂, está na figura 56. Observamos que existem variações no aumento e diminuição destes parâmetros com a concentração do CeO₂. É observado um incremento da banda proibida ate próximo de 3,7 eV para 23 mg de CeO₂ nos vidros dai para maiores concentrações a tendência é diminuir até próximo de 2,7 eV para 90 mg de CeO₂.

No caso da energia da cauda observamos que a matriz hospedeira (sem dopar) possui o valor maior da energia da cauda da ordem de 170 meV. Com a subseqüente dopagem com CeO₂ diminuem para valores pequenos, ou seja, um pouco acima de 20meV e a tendência é variar muito até 30 mg de CeO₂ com valor um pouco acima de 40meV. O valor maior é obtido para 45 mg de CeO₂ com valor da cauda um pouco acima de 50 meV. Dai, a energia da cauda para maiores concentrações de CeO₂ diminuem para próximo dos valores de 20 e 30 meV.

Novamente a interpretação deste resultado indica que a introdução dos dopantes ao diminuir a energia da cauda leva a modificação na estrutura,

possivelmente criando ou produzindo inomogeneidades nos vidros. Estas podem ser próximas de processos de separação de fases nos vidros.



Figura 56 - Gráfico da energia da cauda em função da concentração do dopante e da Energia da banda proibida pela concentração de dopante.

4.5 – Medidas de Infravermelho (FTIR).

O espectro de infravermelho do vidro PNCL $(50P_2O_5 - 10CdO - 36Na_2O - 4La_2O_3 - xCeO_2)$, na escala de freqüência entre 400 e 1400 cm⁻¹ é mostrada na figura 57.

A tendência de formação das bandas conforme a quantidade de dopante ilustra como estes mexem com a estrutura do vidro. Ainda que não sejam observadas modificações substanciais das posições das bandas, observamos que as intensidades se apresentam diferentes na região de 1300, 1100, 100 e 870 cm⁻¹.

As características do espectro do vidro PNCL são o estiramento da vibração da ligação dupla de oxigênios v (P=O)⁵⁵ aproximadamente em 1250 cm⁻¹, a ligação de estiramento (stretching) simétrico PO₂ ocorrem aproximadamente em 1080cm⁻¹ os grupos P – O⁻ em aproximadamente 1182 cm⁻¹ e 948 cm⁻¹, [10,22] as vibrações assimétricas dos grupos P – O – P em 871cm⁻¹, também as vibrações simétricas

dos grupos P – O – P em aproximadamente 719 cm⁻¹ e 774 cm⁻¹ e as vibrações de torção (bending) (δ) de ligações P – O⁵⁵ em aproximadamente 470 cm⁻¹ e 560 cm⁻¹.



Figura 57 – Gráfico infravermelho conjunto vítreo PNCL

Este resultado pode ser interpretado no sentido que a matriz e aquele vidro com 10 mg de CeO₂ as bandas posicionadas em 1300 assinaladas as ligações duplas de fósforo oxigênio, são modificadas na sua intensidade. A introdução de maior quantidade de dopante leva a modificar as bandas na região entre 1050 e 1200 cm⁻¹ e 980 relacionadas com os oxigênios não ligados, e abaixo de 1000 com as bandas relacionadas com as vibrações assimétricas do fósforo oxigênio. As possíveis bandas de absorção dos diferentes modos relacionados com as ligações fósforo oxigênio observadas estão na tabela (XIV)⁵⁵.

Tabela XIV	Tabela XIV – Absorção infravermelho (cm ⁻¹) das amostras em pó do vidro PNCL para várias										
concentra	ções de CeO	2									
CeO ₂ (mg)		0	10	20	23	26	30	45	60	75	90
	v(P = O)	1251	1251	-	-	1251	1251	1251	1251	1251	1251
	νPO	1182	1182	1182	1182	1182	1182	1182	1182	1182	1182
		948	948	948	948	948	948	948	948	948	948
	v _s (PO ₂)	1084	1083	-	-	1079	1073	1081	1083	1087	1083
Atribuição	v _{as} (P-O-P)	871	875	853	863	864	867	878	870	881	873
	v _s (P-O-P)	721	715	719	709	713	719	719	713	723	720
		775	773	774	775	772	775	773	775	774	773
	δ (Ρ-Ο)	469	467	457	466	468	473	473	470	479	475
		535	536	562	569	566	564	552	566	555	560

4.6 – Medidas Térmicas (DSC)

Foram submetidas às medidas de calorimetria diferencial de varredura DSC amostras do sistema PCNL da composição $50P_2O_5 - 10CdO - 36Na_2O - 4La_2O_3$ adicionando diferentes quantidades em peso do CeO₂ para propósitos de estudar as suas propriedades térmicas.

Observamos na figura 58 que todos os espectros medidos com taxa de 10°C/min apresentam variações devido as diferentes concentrações de CeO₂. Os parâmetros térmicos extraídos das medidas DSC estão na tabela (XV). Parâmetros sensíveis à estrutura, como a transição vítrea, inicio da cristalização, apresentam variações. Os parâmetros tabelados como pico1 e pico 2 são apenas aqueles valores extraídos diretamente dos gráficos. As curvas de cristalização (processos exotérmicos) indicam um e dois processos de cristalização como observados nas medidas.

O comportamento das curvas DSC indica que a dopagem influencia grandemente a estrutura do vidro. Observando a medida DSC para o vidro matriz sem dopar temos o valor de Tg=352 °C e o inicio de cristalização próximo de 442 °C, apresentando, possivelmente, dois processos de cristalização. Os vidros dopados se apresentam com valores acima ou abaixo destes valores.



Figura 58 - Variando quantidade de dopante CeO2com 10°C

Na figura 58 observamos as posições dos picos de cristalização indicando que a cristalização em cada vidro dopado é diferenciada um com o outro. Alguns apresentam com mais clareza dois processo de cristalização, como aqueles com 10, 23 e 26mg de Cério, os outros com 20, 75 e 90mg com possivelmente um único processo.

Tabela XV - Variando quantidade de dopante CeO₂com temperatura 10ºC/min.								
CeO₂(mg)	Тg	T _x	T _x - T _g	Pico 1	Pico 2			
10	354,75	423,31	68,56	-	455,60			
20	337,45	428,55	91,1	-	453,57			
23	349,83	438,65	88,82	-	463,58			
26	355,72	447,22	91,5	465,32	477,86			
45	353,66	430,98	77,32	-	457,98			
60	360,60	443,59	82,99	-	473,29			
75	354,77	434,71	79,94	-	459,80			
90	354,36	435,06	80,7	-	460,47			
Matriz	352,00	441,91	89,91	462,94	478,70			

A variação da temperatura de transição vítrea com a composição do CeO_2 está na figura 59. Observamos a tendência de um leve aumento da Tg conforme aumenta a concentração do CeO_2 com mínimo para 20 mg de CeO2 e ligeiro aumento com 25 mg de CeO2. Este resultado confirma que os íons de Cério mexem com a estrutura do vidro matriz conforme a quantidade de CeO₂.



Figura 59 - Variando quantidade de dopante CeO₂com temperatura 10°C/min., temperatura de Tg pela quantidade de dopante CeO₂.

Os valores de início da temperatura de cristalização (T_x) sofrem variações, não apresentando uma linearidade. Um critério de estabilidade dos vidros pode ser qualitativamente estabelecido através da diferença $T_x - T_g$ como mostrados na tabela (XV). Esses dados levados a um gráfico de $T_x - T_g$ vs xCeO₂ indica como a estabilidade dos vidros é afetada de acordo com a concentração do dopante. Neste sentido podemos observar na figura 60 que o vidro dopado com 10mg de CeO₂ tem a menor diferença, indicando que, possivelmente, seja o menos estável. Para as composições 20, 23 e 26 mg aparentemente a estabilidade da matriz não foi afetada para as outras composições são ligeiramente menores quando comparadas com a da matriz (sem dopar).



Figura 60 – Parâmetro de estabilidade dos vidros dopados com diferentes concentrações de cério

4.7 – Cinética de Cristalização dos vidros fosfatos PNCL dopados com concentrações de 20mg de CeO₂.

Como já foi explicado no capitulo III, vamos utilizar o método de DDTA para fazer a análise da cinética de cristalização.

As medidas DSC foram feitas com amostras trituradas com tamanho de partículas menores que 38µm e realizadas com diferentes taxas de aquecimento. É observado na figura 61 o comportamento característico das medidas de DSC quando submetidos à taxas crescentes de aquecimento, onde temos o deslocamento dos picos de cristalização. Os valores dos parâmetros extraído das

medidas estão na tabela (XVI).

Observamos que os valores dos picos tabelados são apenas os valores dos pontos máximos da curva de cristalização. Mais para frente todas as curvas de cristalização são separadas em dois picos utilizando o método de Cheng.

Por outro lado, é interessante observar o comportamento da temperatura de transição vítrea com a taxa de aquecimento. Este resultado esta na figura 62.



Figura 62 - Vidro PNCL 20mg CeO₂ – partícula \leq 38, temperatura Tg pela taxa de aquecimento.

Tabela XVI - Vidro PNCL 20mg CeO₂ – partícula x ≤ 38							
Taxa de aquecimento (ºC)	Tg	T _x (inicio cristalização)	Pico 1	Pico 2			
2,5	332,12	408,53	-	429,50			
5,0	344,08	422,19	-	445,37			
7,5	345,61	426,33	-	454,21			
10	337,26	439,15	-	453,57			
12,5	349,74	433,54	-	468,65			
15	350,32	432,84	455,67	473,39			

Observamos a tendência de aumento da temperatura da transição vítrea com a taxa de aquecimento.

Isto indica que as amostras trituradas com esse tamanho de partícula absorvem rapidamente calor durante a medida, fazendo com que tenha tratamento térmico. Isto leva as modificações da T_g, possivelmente, dentro do intervalo de transformação.

Na figura 63 estão os gráficos dos valores dos picos separados levados a uma análise pelo método de Cheng utilizando um gráfico do logaritmo da razão da temperatura derivada com a taxa de aquecimento versus o inverso dessa temperatura. Analise da reta leva a obter os valores de E_1 = 227kJ/mol e da freqüência $v_{Tp1} = _{2,10} \times _{10}^{16}$ /s para o primeiro processo de cristalização; para o segundo processo obtivemos E_2 = 165 kJ/mol com freqüência $v_{Tp2} = _{2,18 \times 10}^{11}$ /s. Estes valores são normalmente encontrados em vidros fosfatos.

Os valores avaliados para os índices de Avrami estão nas figuras 64 e 65. Observamos que os dados tendem a ser lineares como previsto no método de Ozawa. Os valores extraídos são: para o primeiro processo $n_1 = 0,98$ e para o segundo processo $n_2 = 1,9$.



Figura 63 - Gráfico da energia de ativação para o conjunto vítreo dopado com 20mg CeO₂ medidas DSC com partículas \leq 38µm.



Figura 64 - Índice de Avrami para a fração de cristalização obtida em 436°C calculado com diferentes taxas para o pico 1

O significado do primeiro parâmetro indica que existe um crescimento na superfície; com nucleação decrescente formando possivelmente partículas alargadas. O segundo caso é semelhante. Pelos valores obtidos, ambos os processos do índice de Avrami (*n*) indicam processos controlados pela difusão dos íons.



Figura 65 Índice de Avrami para a fração de cristalização obtida em 461°C calculado com diferentes taxas para o pico 2

4.7.1 – Vidro dopado com 26 mg de CeO₂.

Para essa concentração de dopantes as medidas de DSC foram realizadas com taxa de aquecimento de 10^oC/min em função do tamanho das partículas, conforme ilustra a figura 66. Para tamanho de partículas acima de 75 µm, observamos um único processo de cristalização. Para tamanho de partículas menores que esse valor as curvas exotérmicas se apresentam com dois processos de cristalização.

O resultado das medidas com diferentes tamanhos de partículas para esta composição indica a grande influência da matriz com este parâmetro. Os processos de cristalização são aparentemente diferentes.



Figura 66 - Vidro PNCL 26mg CeO₂ variando tamanho do grão

Tabela XVII - Vidro PNCL 26mg CeO2 variando tamanho de partícula.						
Tamanho do		T (inicio				
grão	Тg	cristalização)	Pico 1	Pico 2		
(μm)						
x < 38	353,76	446,07	460,80	475,91		
38 < x < 45	353,41	439,81	459,04	477,16		
45 < x < 63	354,00	440,30	459,61	478,21		
63 < x < 75	354,19	444,16	468,93	484,84		
75 < x < 106	358,40	458,64	-	498,48		
x > 106	357,51	469,36	-	504,12		
Bloco com 15mg	360,89	501,70	-	544,44		

Na tabela (XVII) estão colocados os parâmetros extraído das curvas de cristalização. É interessante observar a variação da temperatura de transição vítrea

com o tamanho da partícula. Esta variação é observada na figura 67. É claro a variação do Tg com o aumento do tamanho de partícula. Novamente, esta propriedade sensível à microestrutura do vidro indica que o processo de cristalização é dependente do tamanho da partícula submetida ao aquecimento.



Figura 67 - Vidro PNCL 26mg CeO2 variando tamanho do grão, temperatura de Tg pelo tamanho do grão.

Na figura 66 observamos que o bloco de vidro apresenta o inicio da cristalização T_x numa temperatura mais elevada próximo de 500 ⁰C. Por sua vez, os dados extraídos do T_x da tabela (XVII) para as amostras em pó estão graficados na figura 68. Os valores de Tx ocorrem em temperaturas menores conforme é menor o tamanho de partícula.

Uma possível explicação deste fato é que as amostras moídas, ou seja, na forma de pó, possuem grande quantidade de partículas e devido a que as partículas individuais absorvem rapidamente o calor, o inicio da cristalização é abaixada para temperaturas menores da forma de acordo com a figura 68.



Figura 68 - Vidro PNCL 26mg CeO2 variando tamanho do grão, taxa de inicio de cristalização pelo tamanho do grão.

4.7.2 – Cinética de cristalização do vidro dopado com 26 mg de CeO₂

A seguir, faremos o estudo da cinética de cristalização para o vidro dopado com 26 mg de CeO₂. O procedimento foi triturar as amostras na forma de pó e utilizando as peneiras obtivemos diferentes tamanhos de partículas. Separamos em dois grupos: entre 45 μ m a 63 μ m de tamanho e outro entre 75 μ m a 106 μ m de tamanho.

4.7.2.1 – Para as amostras com tamanho de partícula entre [45µm a 63µm]

As medidas com diferentes taxas de aquecimento estão ilustradas na figura 69. São observados os eventos endotérmicos da transição vítrea e, aparentemente, a formação de dois eventos de cristalização.



Figura 69- Vidro PNCL 26mg CeO₂ para partículas entre $45 < x < 63 \mu m$

Na tabela (XVIII) estão os valores dos parâmetros extraídos das medidas. Na figura 70 estão graficados os dados da temperatura de transição vítrea. A semelhança das amostras dopadas com 20 mg de CeO₂ se observa igualmente variação nos valores conforme a taxa de aquecimento apresentando-se ser quase linear com o aumento da taxa de aquecimento.

Tabela XVIII - Vidro PNCL 26mg CeO2 grão 45 < x < 63μm						
Taxa de Aquecimento (⁰C/min.)	Tg (°C)	Pico 1 (°C)	inicio da cristalização (T _x °C)	Pico 2 (°C)		
2,5	346,73	-	418,73	441,31		
5,0	347,90	448,23	428,24	457,90		
7,5	352,34	450,33	433,30	469,20		
10	354,58	462,81	438,35	476,11		
12,5	357,02	468,15	441,79	481,25		
15	356,70	470,87	443,22	484,30		



Figura 70 - Vidro PNCL 26mg CeO2, grão $45 < x < 63 \mu$ m, temperatura de Tg pela taxa de aquecimento.

Este resultado indica que o processo de medida para este tamanho de partículas das amostras, no aquecimento, já influencia os processos de transformação destes vidros, dai a variação do T_g .

Na figura 71 estão os gráficos os dados dos valores dos picos separados levados a uma analise pelo método DDTA de Cheng. Analise da reta leva a obter os valores de E₁= 191kJ/mol e da freqüência $v_{Tp1} = 2,63 \times 10^{13}$ /s para o primeiro processo de cristalização; para o segundo processo obtivemos E₂ = 157 kJ/mol com freqüência $v_{Tp2} = 3,75 \times 10^{10}$ /s.

Os valores avaliados para os índices de Avrami estão nas figuras 72 e 73. Observamos que os dados mostram-se lineares como previsto no método de Ozawa. Os valores extraídos são: para o primeiro processo $n_1 = 2,75$ e para o segundo processo $n_2 = 3,92$



Figura 71 - Gráfico da energia de ativação para o conjunto vítreo dopado com 26mg CeO₂ com tamanho de grãos variando entre 45 e 63 μ m.

O significado do índice de Avrami para o primeiro processo de cristalização indica que existe uma taxa de nucleação decrescente ou de taxa zero (saturação dos sítios de nucleação) se for pelo mecanismo da interface. O segundo caso, pode ser com taxa de nucleação decrescente. Pelos valores obtidos, ambos os processos do índice de Avrami (*n*) indicam processos controlados pela interface.



Figura 72 – Índice de Avrami para a fração de cristalização obtida em 452°C calculado com diferentes taxas para o pico 1



Figura 73 – Índice de Avrami para a fração de cristalização obtida em 474°C calculado com diferentes taxas para o pico 2

4.7.2.2 – Para as amostras com tamanho de partícula entre [75µm a 106µm]

Para este tamanho de partículas as medidas indicam que, possivelmente, acontece um único processo de cristalização. Na tabela (XIX) estão extraídos unicamente o valor pico de cada curva exotérmica experimental este é denominado na tabela de pico 2.

Entretanto, pela análise DDTA é observado que ocorrem dois processos de cristalização. Os valores da temperatura de transição vítrea igualmente se apresentam variar quase linearmente com a taxa de aquecimento conforme a figura 75.



Figura 74 - Vidro PNCL 26mg CeO2 grão $75 < x < 106 \mu m$

Tabela XIX - Vidro PNCL 26mg CeO2 grão 75 < x < 106 μm							
Taxa de aquecimento (ºC)	Tg	Pico 1	Tx (inicio cristalização)	Pico 2			
2,5	349,47	-	436,17	466,79			
5,0	352,29	-	454,22	481,82			
7,5	356,71	-	474,96	490,13			
10	357,84	-	471,74	497,55			
12,5	358,76	-	472,60	501,71			
15	360,03	-	482,61	507,74			



Figura 75 - Vidro PNCL 26mg CeO₂ grão 75 < x < 106 μ m, temperatura de Tg pela taxa de aquecimento.

Na figura 76 esta o gráfico dos valores dos picos separados levados a uma analise pelo método DDTA de Cheng. Analise da reta leva a obter os valores de E₁= 289kJ/mol e da freqüência $v_{Tp1} = 1.37 \times 10^{20}$ /s para o primeiro processo de cristalização; para o segundo processo obtivemos E₂ = 212 kJ/mol com freqüência $v_{Tp2} = 1.40 \times 10^{13}$ /s.

Os valores avaliados para os índices de Avrami estão nas figuras 77 e 78. Observamos que os dados escalam a serem lineares como previsto no método de Ozawa. Os valores extraídos são: para o primeiro processo $n_1 = 1,45$ e para o segundo processo $n_2 = 3,44$

O significado do primeiro parâmetro indica que existe um crescimento na superfície; com nucleação decrescente formando, possivelmente, partículas alargadas. O mecanismo de nucleação, neste caso, possivelmente é controlado pela difusão. O segundo caso, pelo valor obtido, indica que, possivelmente, temos que o mecanismo de nucleação é através da interface com taxa de nucleação constante e decrescente.



Figura 76 - Gráfico da energia de ativação para o conjunto vítreo dopado com 26mg CeO₂ com tamanho de partículas variando entre 75 e $106\mu m$.



Figura 77 – Índice de Avrami para a fração de cristalização obtida em 474°C calculado com diferentes taxas para o pico 1



Figura 78 – Índice de Avrami para a fração de cristalização obtida em 496°C calculado com diferentes taxas para o pico 2

4.7.3 – Cinética de Cristalização para o vidro dopado com 60 mg de CeO₂.

4.7.3.1 – P ara as amostras com tamanho de partícula < 38 μm

As medidas DSC para este tamanho de partículas estão na figura 79. A variação com a taxa de aquecimento é observada sendo diferente quando comparados com as amostras medidas de menor concentração do CeO₂. Os resultados extraídos das medidas estão na tabela (XX). O gráfico da variação da temperatura de transição vítrea na figura 80 foi observado sendo quase linear com a taxa de aquecimento. Este resultado confirma novamente a influência do tamanho de partícula para esta concentração.



Figura 79 - Vidro PNCL 60mg CeO₂ partícula ≤ 38

Na figura 81 estão os gráficos dos dados dos valores para os picos separados levados a uma análise pelo método DDTA de Cheng. A análise da reta leva a obter os valores de E₁= 84,41kJ/mol e da freqüência $v_{Tp1} = 1,37 \times 10^{20}$ /s para o primeiro processo de cristalização; para o segundo processo obtivemos E₂ = 63,62 kJ/mol com freqüência $v_{Tp2} = 1,40 \times 10^{13}$ /s. Nas figuras 82 e 83 estão a evolução das frações

cristalizadas dos picos separados em função do tempo e em função da taxa de aquecimento.

Tabela XX - Vidro PNCL 60mg CeO ₂ grão x \leq 38							
Taxa de aquecimento (ºC/min)	Τ _g	Pico 1	T _x (inicio da cristalização)	Pico 2			
2,5	337,94	-	416,13	434,77			
5,0	354,16	-	432,58	457,89			
7,5	358,75	457,21	442,24	468,61			
10	348,65	-	423,27	443,15			
12,5	363,17	468,45	446,95	480,27			
15	364,33	472,35	440,21	485,62			



Figura 80 - Vidro PNCL 60mg CeO₂ partículas $x \le 38$, temperatura de Tg pela taxa de aquecimento.



Figura 81 - Gráfico da energia de ativação para o conjunto vítreo dopado com 60mg CeO₂ com tamanho de partículas $x \le 38$.



Figura 82 – Fração de cristalização do vidro PNCL pico 1 com 60mg CeO₂ em função do tempo



Figura 83 – Fração de cristalização do vidro PNCL pico 2 com 60mg CeO₂ em função do tempo



Figura 84 – Índice de Avrami para a fração de cristalização obtida em 470°C calculado com diferentes taxas para o pico 1

Os valores avaliados para os índices de Avrami estão nas figuras 84 e 85. Observamos que os dados mostram-se lineares como previsto no método de Ozawa. Os valores extraídos são: para o primeiro processo $n_1 = 2,35$ e para o segundo processo $n_2 = 5,95$



Figura 85 – Índice de Avrami para a fração de cristalização obtida em 470°C calculado com diferentes taxas para o pico 2.

O significado do primeiro parâmetro indica que o mecanismo pode ser controlado pela difusão e com taxa de nucleação decrescente. O segundo caso pelo alto valor obtido indica que possivelmente temos a saturação das regiões de nucleação igualmente controladas pela difusão.

4.8 – Deconvolução dos espectros UV de absorção dos íons Ce³⁺ e Ce⁴⁺

Para efeitos de comparação nas diferentes matrizes vítreas fizemos a deconvolução das bandas de absorção utilizando a metodologia já explicada no capitulo III utilizando funções gaussianas.

Em muitos vidros fundidos pela técnica convencional no ar os íons trivalentes de terras raras são estáveis e podem se fixar numa matriz vítrea. Mas, ainda, devido

a sua estrutura eletrônica os íons de Cério podem existir em diferentes estados de valência.

A habilidade doadora dos íons de mais baixa valência facilita a excitação de um elétron da camada 4f à camada 5d, por outro lado, a habilidade de aceitar elétrons de íons de alta valência favorece a transferência de carga (CT) dos ligandos aos íons de terras raras.

Assim os íons Ce³⁺ servem como doadores de elétrons devido a que possui um elétron acima da camada preenchida 5p. Portanto, a condição de atmosfera redutora não necessariamente leva à formação de íons Ce⁴⁺. As condições de fusão em atmosfera oxidante assim como a irradiação com raios X ou ultravioleta permite a oxidação a Ce⁴⁺.

De acordo com estes fatos precisamos saber o comportamento dos sistemas vítreos preparados para esta dissertação. Todos os vidros foram preparados em atmosfera oxidante, portanto, espera-se que os nossos vidros tenham na sua estrutura a ocorrência dos dois tipos de íons Ce³⁺ e Ce⁴⁺. Este fato é importante devido a que a ocorrência de dois estados de valência no caso do cério afeta as propriedades de absorção desses íons.

4.8.1 – Deconvolução nos vidros Boratos BBKC.

Foi possível fazer uma melhor deconvolução para o vidro da composição BBKC-4 dopado com 92,8 mg de CeO₂. Para as outras composições os resultados não são satisfatórios para esta quantidade de dopantes pois a borda de absorção do vidro deslocou-se para comprimentos de onda menores levando ao abafamento das bandas. O resultado da deconvolução para o vidro BBKC-4 está na figura 86, Observamos três bandas na região do ajuste mais uma que inicia perto de 30000 cm⁻¹. A análise leva a interpretação de que as três bandas mais intensas são mostradas as transições 3f-4d dos íons Ce³⁺. A banda mais larga e menos intensa as transições de transferência de carga dos íons Ce⁴⁺. Os dados dos picos estão na tabela (XXI).

Tabela XXI - Vidro BBKC IV								
Transição	Íon	Posição Pico	Largura	Área	Altura			
$4f - 5d \qquad {}^{2}F - {}^{2}D$		(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)					
	Ce ³⁺	28078	1742,6	51872	23,75			
	Ce ³⁺	30084	1049,8	23191	17,626			
Transfer. Carga								
	Ce ⁴⁺	26670	3395,5	37390	8,7858			



Figura 86 – Deconvolução para vidro BBKC 4

4.8.2 – Deconvolução vidros Fosfatos VCKT.

A semelhança da matriz borato para este tipo de vidro, ilustramos na figura 87. A deconvolução das bandas dopadas com 30mg de CeO₂. Para esta composição foi observado três picos devido as transições do Ce³⁺ e um pico de Ce⁴⁺ das transições de transferência de carga. Os valores dos parâmetros estão na tabela (XXII).

Transição	Íon	Posição Pico	Largura	Área	Altura
$4f - 5d ^{2}F - ^{2}D$		(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)		
	Ce ³⁺	33624	3643,4	37909	8,3019
	Ce ³⁺	38503	1641,7	23513	11,428
	Ce ³⁺	37265	3063,3	33871	8,822
Transfer. Carga					
	Ce ⁴⁺	32775	1618,2	7200,6	3,5504



Figura 87 – Deconvolução do vidro VCKT 30mg CeO₂

4.8.3 – Deconvolução vidros Fosfatos PNCL

A absorção do vidro é melhor deconvoluido neste sistema vítreo. As 5 bandas possíveis das transições 4f - 5d dos íons Ce^{3+} estão presentes. As duas bandas dos íons Ce^{4+} que correspondem à transferência de carga igualmente. Foram feitas a deconvolução para as três concentrações, com 20 mg, 23mg e 26 mg do CeO_2 ilustradas nas figuras 88, 89, e 90. Todos os valores dos parâmetros estão nas tabelas (XXIII), (XXIV), e (XXV) correspondentes.

Transição	Íon	Posição Pico	Largura	Área	Altura
$4f - 5d \qquad {}^2F - {}^2D$		(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)		
	Ce ³⁺	33622	2342,6	28434	9,6845
	Ce ³⁺	37093	2246,1	12393	4,4024
	Ce ³⁺	39203	2158,9	12124	4,4809
	Ce ³⁺	40717	2119,5	8943,4	3,3668
	Ce ³⁺	43399	2497,6	11697	3,7368
Transfer. Carga					
	Ce ⁴⁺	35606	1352,2	2539,2	1,4983
	Ce ⁴⁺	42343	3128,1	9579,2	2,4434



Figura 88 – Deconvolução do vidro PNCL 20mg CeO₂
Tabela XXIV – Vidro PNCL 23mg CeO ₂								
Transição	Íon	Posição Pico	Largura	Área	Altura			
4f – 5d ² F – ² D		(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)					
	Ce ³⁺	33521	2213,8	29318	10,566			
	Ce ³⁺	36739	2705,5	15533	4,5809			
	Ce ³⁺	38931	2415,9	11025	3,641			
	Ce ³⁺	40756	2173,1	11124	4,0844			
	Ce ³⁺	43151	2436,8	18771	6,1461			
Transfer. Carga								
	Ce ⁴⁺	35338	1606,0	2866,3	01,424			
	Ce ⁴⁺	40169	9780,8	3092,4	2,5236			



A razão para observar melhor as bandas dos íons de Cério nesta matriz é que podemos dizer que possui uma melhor transparência na região ultravioleta permitindo definir melhor as bandas de absorção. Desta forma podemos comprovar que desde que as transições 4f – 5d dos íons de Ce são permitidas nos vidros tem sido observadas que são sensíveis ao tipo de matriz vítrea hospedeira.

Transição	Íon	Posição Pico	Largura	Área	Altura
$4f - 5d ^{2}F - ^{2}D$		(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)		
	Ce ³⁺	33569	2261,7	33905	11,961
	Ce ³⁺	37750	2403,5	14791	4,9102
	Ce ³⁺	39590	2323,7	11296	3,8788
	Ce ³⁺	40546	2242,8	10017	3,5636
	Ce ³⁺	43413	2786,8	15745	4,5079
Transfer. Carga					
	Ce ⁴⁺	42606	2928,8	11483	3,1283
	Ce ⁴⁺	35852	1917,7	08420	3,5033



Figura 90 – Deconvolução do vidro PNCL 26mg CeO₂

A dependência do tipo de matriz vítrea em relação as bandas de absorção dos íons de cério pode ainda ser estudado considerando-se outras propriedades da matriz vítrea. Duffy⁵⁶ tem estudado as bandas do Ce³⁺ em dependência do conteúdo de sódio num vidro borato e num vidro fosfato. Tem comparado a basicidade óptica determinado das bandas dos íons de Ce³⁺ com a basicidade óptica determinada pelos íons Pb²⁺, ele encontrou que a basicidade óptica do vidro mexe

com as propriedades dos íons de cério. Estudos nessa direção deverão ser continuados.

Capítulo V

Conclusões

Preparamos vidros dos sistemas $B_2O_3 - BaO - K_2O - CeO_2$ (BBKC), $P_2O_5 - Na_2O - PbO -ZnO - CeO_2$ (VCKT) e $P_2O_5 - Na_2O - CdO -La_2O_3 - CeO_2$ (PNCL) de diferentes composições. Abordamos a escolha dos componentes da matriz vítrea e a metodologia dos procedimentos experimentais para a preparação das amostras e para a realização das medidas de caracterização os resultados foram vidros dopados homogêneos e com boa transparência. A pesquisa das propriedades das transições 4f - 5d e transferência de carga (CT) dos íons de Ce são de fundamental interesse prático, pois são utilizados numa ampla faixa de aplicações. Podemos tirar do estudo destes sistemas vítreos as seguintes conclusões.

5.1 Medidas de Absorção óptica UV-Vis

As medidas de absorção óptica mostraram que estes vidros transmitem muito bem desde a região do uv-visível com corte da absorção em 200 nm aproximadamente até o infravermelho próximo com corte em 3600 nm. As principais conclusões são as seguintes:

Para o vidro borato, sistema B₂O₃ – BaO – K₂O – CeO₂ (BBKC) devido a que todas as composições estudadas desses vidros foram dopados com 92,8 mg de CeO₂, a borda da absorção desloca acima de 300nm apresentando muito levemente as bandas de Cério no ultravioleta. Observamos que o valor da banda proibida aumenta com a quantidade molar de potássio e os valores das energias da cauda variam de forma não linear. As bandas dos íons de Ce melhor resolvidas foram encontros na composição 60B₂O₃ – 14,5BaO – 20K₂O – o,5CeO₂ (BBKC) onde apresentou três picos de transições 4f – 5d relacionados com o Ce³⁺ e um pico relacionado com o Ce⁴⁺ de transferência de carga (CT).

O efeito da irradiação foi apenas deslocar a borda de absorção para acima de 350 nm em todos os vidros e na sua transmitância na região visível. Este resultado indicou que a irradiação aumentou a quantidade de defeitos nos vidros.

Para o vidro fosfato VCKT foi estudado apenas uma única composição 50P₂O₅-27Na₂O-6,2PbO-16ZnO-xCeO₂ dopados com diferentes concentrações de Cério. Observamos a formação paulatina das bandas de absorção na região ultravioleta devido as transições dos íons de cério. Estas bandas são formadas paulatinamente conforme foi aumentando a concentração de CeO₂, os picos melhores resolvidos foram com 30mg de CeO2 onde na deconvolução das bandas onde apresentou três picos de transições 4f – 5d relacionados com o Ce³⁺ e um pico relacionado com o Ce⁴⁺ de transferência de carga (CT).

Para irradiar utilizamos vidros dopados com 0,5%mol de CeO₂, este vidro sem irradiar apresenta a borda de absorção entre 300 a 350nm quando irradiados com diferentes potências e tempos apresentam duas bandas alargadas na região visível e a sua borda de absorção desloca acima de 400nm, indicando que estes vidros são facilmente modificados pela irradiação com raio X.

Para o vidro fosfato PNCL 50P₂O₅ – 36Na₂O – 10CdO – 04La₂O₃ – xCeO₂ foi dopado com diferentes concentrações de CeO₂ e a semelhança dos vidros VCKT o incremento da dopagem revelou bandas na região do ultravioleta visível devido aos íons de Cério. Foi observado o deslocamento da borda de absorção e a transparência com a variação da quantidade de CeO₂ colocada nos vidros. Este vidro não foi submetido a irradiação.

A deconvolução das bandas pra 20, 23 e 26mg de cério revelou a existência das cinco transições 4f – 5d de íons de Ce^{3+} e as duas permitidas de Ce^{4+} de transferência de carga (CT). Este sistema se apresentou com melhor qualidade para fazer estudos posteriores.

5.2 – Medidas de Infravermelho

A técnica de espectroscopia no infravermelho revelou os possíveis modos vibracionais relacionados à estrutura dos vidros. Os principais resultados são:

- Para o vidro borato. Nas amostras de laminas conforme varia a composição de K₂O foi observado bandas de hidroxilas (OH) na região de 3500cm⁻¹. As medidas de infravermelho pó para as diferentes composições sem apresentaram sem grandes variações. Os espectros revelaram que a maioria das bandas formadas, nas medidas, são devido às ligações de B O. As bandas revelaram a existência de estruturas complexas de anéis boroxol dando lugar à formação de possíveis estruturas complexas nos vidros. A formação de oxigênio não ligados e outros. Observamos as bandas de ligações de B-O nas diferentes configurações de grupos referentes ao BO₃, BO₄.
- Para o vidro fosfato VCKT. Observamos nas amostras de lâminas, na região de 2800 a 1400cm⁻¹, a formação de bandas que foram interpretadas devido a absorção das transições ²F_{5/2} → ²F_{7/2} do Ce³⁺. As bandas são melhores reveladas com o aumento gradual da concentração de Cério. As medidas de pó revelaram a existência das principais bandas devido as ligações P O de diferentes estruturas existentes no vidro. Nas medidas dos vidros irradiados estas bandas não foram modificadas apenas na sua transmitância.

 Para o vidro fosfato PNCL. As medidas de infravermelho de pó com diferentes concentrações de Cério, revelaram pouco ou quase nenhuma modificação visual das posições das bandas, e estas é atribuída principalmente a ligações das diferentes estruturas de P – O.

5.3 Nas Medidas Térmicas

Foram analisadas algumas composições das matrizes fosfato do sistema PNCL para observar as suas propriedades térmicas e da cinética de cristalização. Em todos os vidros estudados verificamos que a temperatura de transição vítrea é dependente da quantidade de dopante CeO₂ colocada nos vidros. Foi verificada também que nas amostras medidas com diferentes tamanhos de partículas de uma dada composição de dopante. A T_g igualmente vária, nas medidas realizadas com diferentes taxas de aquecimento é observado efeito semelhante. A nossa interpretação leva a inferir que o CeO₂ colocado nos vidros modifica as estruturas dos vidros. Sabemos que este tipo de composto colocado em grandes quantidades desestabiliza a matriz levando rapidamente à cristalização. Estes resultados estão ainda em aberto para uma adequada interpretação.

Para o vidro fosfato PNCL. Foram estudados vidros dopados com 20, 23 e 26mg de Cério com diferentes tamanhos de partículas. E observado que quando aumenta a quantidade de dopante CeO₂ diminui a diferença Tx – Tg indicando que afeta a estabildade dos vidros com a concentração do dopante. Os valores das energias de ativação calculadas são semelhantes a outros tipos de vidros fosfatos da ordem de 100 a 300 kJ/mol. Os índices de Avrami indicam que nesses vidros o mecanismo de cristalização de nucleação e decrescente e controlados pela difusão.

Sugestões para Trabalhos Futuros

O desenvolvimento deste trabalho permitiu abrir algumas linhas de pesquisa, relacionadas com a preparação dos vidros dopados com terras raras.

- Os vidros boratos foram dopados com 92,8 mg de CeO₂. Observamos o deslocamento das bandas fora da região das bandas UV dos vidros. Neste caso precisamos modificar a composição do K₂O para menores valores e dopar com menos quantidades molares de CeO₂.
- Estudar outras composições do vidro fosfato VCKT para melhorar a estabilidade térmica desta matriz mantendo a sua boa transparência na região UV-Vis.
- Um próximo passo é fazer em todos os vidros boratos e fosfatos as medidas de fotoluminescência para estudar nas diferentes composições a emissão das bandas dos íons de cério.
- Fazer um estudo mais sistemático da irradiação destes vidros com luz ultravioleta e raios X.
- Fazer estudos de polarização eletrotérmica visando uma possível geração do segundo harmônico dos vidros.

Referências

2 - Silva, AP.B. Fabricação e Caracterização dos sistemas vítreos $TeO^2 - ZnO - Na_2O$ e $TeO_2 - Nb_2O_5 - Bi_2O_3$ para dispositivos ópticos nas janelas de 1,3µm e 1,5µm, Campinas, 1998, Tese de Mestrado em Física – Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade de Campinas Unicamp.

3 - R. Yokota, *Glass Handbook*, Editora S. Sakka, T. Sakaino, e K. Takahashi (Asakura, 1975), p. 826.

4 - Positivo, Inf. Elementos Químicos, São Paulo, L10n Multimídia Ltda., Cd-rom,2000.

5 - Leprevost, A. Minerais para a Indústria, Rio de Janeiro, Livros Técnicos Científicos S.A., 1978.

6 - Mohapatra, G. K. A spectroscopic study of Ce³⁺ ion in calcium metaphosphate glass. Phys. Chem. Glasses, v. 39, p. 50-55, 1998.

7 - Qiu, J. et al. Photostimulated luninescence in Ce³⁺ doped silicate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids. V. 209 p. 200-203. 1997.

8 - Qiu, J. et al. Photostimulated luninescence in Ce³⁺ doped silicate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids. V. 209 p. 200-203. 1997.

9 - Fanderlik, I. Optical Properties of Glass.1.ed. U.S.A and Canadá., Elsevier Science Publishing Company, Inc.,1983.

10 - Resnick, R. Física Quântica. 1.ed. Rio de Janeiro, Campus, 1979

11 - Levine, I. N. Quantum Chemistry. 5.ed. New York, Prentice-Hall, Inc., 2000.

12 - H. Ebendor and Heidepriem, D. Ehrt / Optical Materials 15 (2000) 7-25

^{1 -} T. Tsuzuki, P. G. McCormick, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 1453.

13 - T. K. Muraoka, K. Zutin, S. R. Ananias, A. E. Mauro, V. M. Nogueira, H. R. Rechenberg., Investigação por espectroscopia Mössbauer de compostos de ferro(0) contendo dissulfeto de carbono. Eclética Química. Volume 29, número 2, 2004.

14 - Callister JR. W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 2002.

15 - P. N. Butcher e D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge University Press, Cambridge (1991); Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley and Sons Inc., New York (1984).

16 - Armim Bunde, Klaus Funke e Malcom D. Ingram – Ionic Glasses: History and Challenges – Solid State Ionics <u>Vol.105</u> (1-13)1998].

17 - ALVES, O.L.; GIMENEZ, I.F.; MAZALI, I.O. Vidros, *Química Nova na Escola*, p.9-19, 2001.

18 - DOREMUS, R. H. Glass Science, John Wiley & Sons, Inc, NY, 1973.

19 - Glass Online: http://www.glassonline.com, Schott Glass (site visitado dia 02 de fevereiro de 2006)

20 - Zeiss (Carl Zeiss Home Page: http://www.zeiss.de) (site visitado dia 04 de novembro de 2005)

21 - Tecnologia em Vidros Científicos – vários autores (convênio instituto Mauá de tecnologia e corning Brasil:sem data), Jerry Zarzyck Glasses and the Vitreous State (Cambridge University Press: 1991), George W. Morey – The Properties of glass (Reinhold Publishindg Corporation: 1938)

22 - ZARZYCKI, J. Glasses and Vitreous State, Cambridge University Press Cambridge, 1982.

23 - Holloway, P. G. The Physical properties of Glass, Wykeham Publications (London) Ltda. 1973.

24 - ARAÚJO, E.B. Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia, UFSCar, *Revista Brasileira de Ensino de Física,* v.19, p.325-330, 1997.

25 - VAN VLACK, L.H. Propriedades dos Materiais Cerâmicos, Ed. Edgard Blucher Ltda., 1973.

26 - I. Fandelink,. Optical Properties of Glass., Elsevier Science Publishing Company, Inc. New York., 1983.

27 - J. W. Cahan, Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems.J. Chem. Phys., 42 (1956) pp. 93–99.

28 - J. W. Cahan and J. R. Charles, The initial stages of phase separation in glasses. Phys. Chem. Glasses 6 (1965) pp. 181-191.

29 - J. W. Cahan, and J. E. Hiliard, Free energy of non-uniform systems. III. Nucleation in a Two-component incompressible fluid. J. Chem. Phys., 31 (1959) pp. 688-699.

30 - VI. Satava, Povana skelného stavu a podmínky tvorby skla. The natureof the Vitreous State and the Glass-Forming Conditions. Ceskoslovensý casopis pro fyziku 23 (1973) N.6, pp. 565-583.

31 - J. Zarzyckij, Phase-separated systems. Discussions Forady Soc. 60 (1970) pp.122-144.

32 - http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/boratos/boratos.html

33 - SHKROB, I. A.; TADJIKOV, B. M.; TRIFUNAC, A. D. Magnetic resonance studies on radiation – induced point defects in mixed oxide glasses. I Spin centers in B_2O_3 and alkali borate glasses. Journal of Non-Crystalline solids. v. 262, p. 6 – 34. 2000.

34 - Zaraycki, J. Glasses and Vitreous State. Cambridge University Press, 1991.

35 - Baranov, A. V.; Bobovich, Ya. S.; Denirov, V. N.; Petrov, V. I.; Podobedov, V. B.; *Opt. Spectrosc.* (USSR) 1984, *56*, 355; (b) Baranov, A. V.; Bobovich, Ya. S.; Vasilenko, N. P.; *ibid* 1986, *61*, 491.

36 - F. L. Galeener and G. Lucovsky. Longitudinal Optical Vibrations in Glasses: CeO₂ and SiO₂. Xerox Palo Alto Research Center, Palo Alto, California 94304.

37 - Doweidar. H., Moustafa. Y.M., El-Egili. K., I. Abbas. Infrared spectra of Fe2O3– PbO–P2O5 glasses, Vibrational Spectroscopy 37 (2005) 91–96

38 - Y.M., A. EL-Adawy, Phys. Status Solidi A 179 (2000)83.

39 - Cheng P-T, Grabher JJ, LeGeros RZ. Effects of magnesium on calcium phosphate formation. Magnesium 1988;7:123–132.

40 - Kihara S, Watanabe A. Calcium phosphate glass-ceramic crown prepared by lost-wax technique. J Am Ceram Soc 1984; 67:C100–101.

41 - LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica, Série Instituto de Macromoléculas, Ed. e-papers, p.247-253, 2001.

42 - Cheng, K., Material science and Engineering B60 (1999) 194 – 199.

43 - M. Avrami, J. Chem. Phys. 7 (1939) 177.

44 - Ozawa. T., Bull. Chem. Soc. Jpn. 38 (1965) 1881.

45 - W.Henderson, J. Thermal Anal. 15 (1979) 325

46 - I.W. Donald. The Crystallization kinetics of a glass base don the cordierite
composition studied by DTA na DSC. Journal of materials science 30 (1995) 904915.

47 - D'Alkaine, C. V., De Souza, L. M. M. & Nart, F. C., Corr. Sci., 1993, 34, 117.

48 - Urbach F., Phys. Res. 92 (1953) 1324.

49 - Davis E. A., N.F. Mott, Phill. Mag. 22 (1970) 569.

50 - H. Ebendor.-Heidepriem *, D. Ehrt. Optical Materials 15 (2000) 7±25

51 - Carnall W.T., P.R. Fields, K. Rajnak, Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. II.Pm3., Sm3., Eu3., Gd3., Tb3., Dy3., and Ho3., J. Chem. Phys. 49 (1968) 4412.

52 - PELAIO, L.H.Z. Transições de Fases Estruturais em Cerâmicas de PbZr(1-x)Ti(x)O₃ (PZT) Estudadas por Espectroscopia no Infravermelho, Ilha Solteira, 2003.
Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista.

53 - Moraes, L. G. P., Análise quantitativa de espetros de absorção no infravermelho de compósitos odontológicos fotoativados. 2004. f. 49 Tese (Dissertação – mestre em Ciências dos Materiais). Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, 2004.

54 - STUART, B. Modern Infrared Spectroscopy, 2nd edition, p.1-18, 1996.

55 - J.-O. Byun, B.-H. Kim, K.-S. Hong, H.-J. Jung, S.-W. Lee, A.A. Izyneev, J. Non-Cryst. Solids 190 (1995) 288– 295.

56 - J.A. Du.y, Ultraviolet absorption and Fuorescence spectra of cerium and the effect of glass composition, Phys. Chem. Glasses 37 (1996) 45.