

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

**ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE VIDROS SODA-CAL-SÍLICA CONTENDO
DIFERENTES CÁTIOS TETRAVALENTES**

Livia Carolina Roque

Prof. Dr. Giovani Gozzi (orientador)

Rio Claro (SP)

2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

LIVIA CAROLINA ROQUE

ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE VIDROS SODA-CAL-SÍLICA
CONTENDO DIFERENTES CÁTIOS TETRAVALENTES

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Geociências e
Ciências Exatas - Campus de Rio Claro,
da Universidade Estadual Paulista Júlio
de Mesquita Filho, para obtenção do grau
de Licenciada em Física.

Rio Claro - SP

2017

621 Roque, Livia Carolina
R786i Índice de refração de vidros soda-cal-sílica contendo
diferentes cátions tetravalentes / Livia Carolina Roque. - Rio
Claro, 2017
22 f. : il., figs., gráfs., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (licenciatura - Física) -
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e
Ciências Exatas
Orientador: Giovani Gozzi

1. Física aplicada. 2. Índice de refração de material vítreo.
3. Vidro silicato. 4. Refratômetro Abbe. I. Título.

LIVIA CAROLINA ROQUE

ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE VIDROS SODA-CAL-SÍLICA CONTENDO DIFERENTES CÁTIOS TETRAVALENTES

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Geociências e
Ciências Exatas - Campus de Rio Claro,
da Universidade Estadual Paulista Júlio
de Mesquita Filho, para obtenção do grau
de Licenciada em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Giovani Gozzi (orientador)

Prof. Dr. Makoto Yoshida

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro, _____ de _____ de 2017.

Assinatura da aluna

assinatura do orientador

AGRADECIMENTOS

Aos meus amados pais, Rita Carolina Honório Roque e José Aparecido Roque, por todo o esforço e dedicação infindável, por tudo o que me ensinaram e por terem abraçado cada luta e estarem presente em cada vitória. Aos meus irmãos, Luis Felipe Roque e Renan Roque, por serem meus exemplos e me mostrarem o caminho a ser trilhado. Sem todos vocês eu não seria quem hoje sou.

Ao meu companheiro nesta jornada, João Roberto Quaglio Borges, por todas as contribuições, compreensão e apoio.

Ao meu orientador, Professor Dr. Giovani Gozzi, por ter possibilitado a realização deste trabalho, por todo o esforço, apoio e por ter acreditado que era possível.

Ao Professor Dr. Ervino Carlos Ziemath, idealizador deste trabalho, pelos valiosos conselhos, ensinamentos e pela paciência.

Aos meus amigos que se fizeram presentes durante esta caminhada, com vocês com certeza os tropeços foram mais suaves.

Aos técnicos do departamento de Física, André Faber, Claudio Bocaiuva, Geraldo Lima e Leandro Xavier, por todo o suporte e aos professores da unidade com os quais tive a oportunidade de aprender e que de fato cumpriram seu papel de docente com excelência.

RESUMO

Neste trabalho realizamos medidas do índice de refração em amostras de vidro silicato com composição (% mol) $22\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 65\text{SiO}_2 \cdot 5\text{MO}_2$ ($M = \text{Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce}$). As medidas foram obtidas com um refratômetro Abbe da Carl Zeiss/Jena, cujo princípio de funcionamento é baseado na medida do ângulo de refração total ou ângulo crítico. Como fonte de luz foram utilizados quatro LEDs com comprimentos de onda, λ , 456 nm (Azul), 531 nm (Verde), 612 nm (Amarelo), 631 nm (Vermelho) e uma lâmpada de vapor de sódio, cujo comprimento de onda, λ_D , é 589,3 nm. Os valores obtidos experimentalmente para o índice de refração das amostras apresentaram concordância com os valores calculados teoricamente a partir do método aditivo proposto por Huggins e Sun (1943). Além disso, a dependência do índice de refração dos vidros em função do comprimento de onda da luz incidente apresentou comportamento em acordo com dados da literatura. Nós verificamos que o índice de refração de vidros produzidos com elementos do grupo I ($M = \text{Si e Ge}$), elementos formadores de vidro, apresentam os menores índices de refração e que esta propriedade depende principalmente da densidade do vidro produzido. Este efeito foi atribuído ao fato de os vidros com estas composições possuírem apenas oxigênios ponteantes. Por outro lado, os vidros produzidos com elementos do grupo II e III ($M = \text{Ti, Zr, Sn, Ce}$), elementos modificadores e intermediários, apresentaram índice de refração significativamente superior devido à presença de oxigênios não ponteantes. Para este grupo, as variações no índice de refração dos vidros foram atribuídas principalmente às variações da polarizabilidade eletrônica dos vidros, alteradas com a adição dos diferentes elementos modificadores ou intermediários à composição dos vidros.

Palavras-chave: Índice de refração. Vidro silicato. Refratômetro Abbe.

ABSTRACT

In this work measurements of the refractive index of samples of silicate glass with composition (% mol) $22\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 65\text{SiO}_2 \cdot 5\text{MO}_2$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ce}$) were performed using an Abbe refractometer from Carl Zeiss / Jena. The refractive indexes were obtained with measurement of the total refractive angle or critical angle for different wavelengths λ , 456 nm (Blue), 531 nm (Green), 612 nm (Yellow), 631 nm (Red) and λ_D , 589.3 nm. The values obtained experimentally for the refractive index of the samples were obtained in accordance with the values calculated values by the additive method proposed by Huggins and Sun (1943). Additionally, the dependence of the refractive index of the samples with the light wavelength was obtained in accordance with the literature. We have been showed that the refractive index of glasses produced with elements of the group I ($\text{M} = \text{Si}$ and Ge) exhibits the lowest refractive index and this property depends mainly on the density of the glass. These behaviors were related to the presence of only bridging oxygen on the composition of glasses produced with elements of the group I. Glasses produced with elements of the group II and III ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ce}$) showed an enhancement of the refractive index in comparison with glasses produced with elements of the class I due to non-bridging oxygen. The difference of the refractive index of the glasses produced with elements of the class II and III were related with differences in the electronic polarizability of the materials produced with different elements

Keywords: Refractive index. Silicate glass. Abbe refractometer.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
2.1 Definição e estrutura do vidro	7
2.2 Índice de refração	10
2.2.1 Cálculo do índice de refração através do método aditivo	12
2.3 Refratômetro Abbe	13
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: MATERIAIS E METODOS	14
3.1 Polimento	14
3.2 Medidas do índice de refração	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
5. CONCLUSÃO	20
REFERÊNCIAS	21

1. INTRODUÇÃO

A capacidade de manusear o vidro é praticada há mais de 5.000 anos [7]. As concepções sobre este tipo de material foram sendo alteradas no decorrer da história da ciência, possibilitando o aperfeiçoamento de técnicas de manipulação e do próprio processo de fabricação.

Esta classe de materiais possui uma ampla variedade de aplicações na ciência moderna, contribuindo para os avanços em áreas como Astronomia, Biofísica, Ciências Médicas, entre outras. Assim sendo, o estudo de suas propriedades físico-químicas é de fundamental importância para a compreensão e previsão dos diversos fenômenos existentes, permitindo aplicações cada vez mais eficazes.

As propriedades básicas mais estudadas, que caracterizam este tipo de material, são o índice de refração, dispersão e transmissão. Devido ao desenvolvimento dos primeiros telescópios e microscópios iniciou-se a busca por novos vidros ópticos que apresentassem índice de refração apropriado e dispersão óptica específica. O sistema de telecomunicação mundial baseia-se na transmissão da luz através de guias de ondas e mesmo o apelo estético da vidraria fina decorre da exploração do alto índice de refração das peças utilizadas [1].

Historicamente, os vidros ópticos foram desenvolvidos para oferecer aos cientistas e engenheiros uma variedade de materiais para uso e aplicação na parte visível do espectro eletromagnético (de aproximadamente 380 a 780 nm). Com o desenvolvimento de novos lasers de alta intensidade e com banda de emissão estreita, bem como de detectores mais sensíveis, o conceito clássico de vidro óptico foi expandido, incluindo novos vidros para aplicações nas regiões ultravioleta e infravermelho do espectro [2].

Nesta perspectiva, este trabalho tem como objetivo o estudo da dependência do índice de refração de amostras de vidros silicatos com os diferentes cátions tetravalentes utilizados na composição do vidro. Além disso, foi feito um estudo da dependência do índice de refração com o comprimento de onda do laser utilizado para efetuar as medições, comparando-se os valores obtidos experimentalmente, através de um refratômetro Abbe, com os valores apresentados na literatura.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Definição e estrutura do vidro

Na literatura existem diversas definições para o conceito de vidro as quais tem relação com os conceitos de sólido amorfo ou de material vítreo.

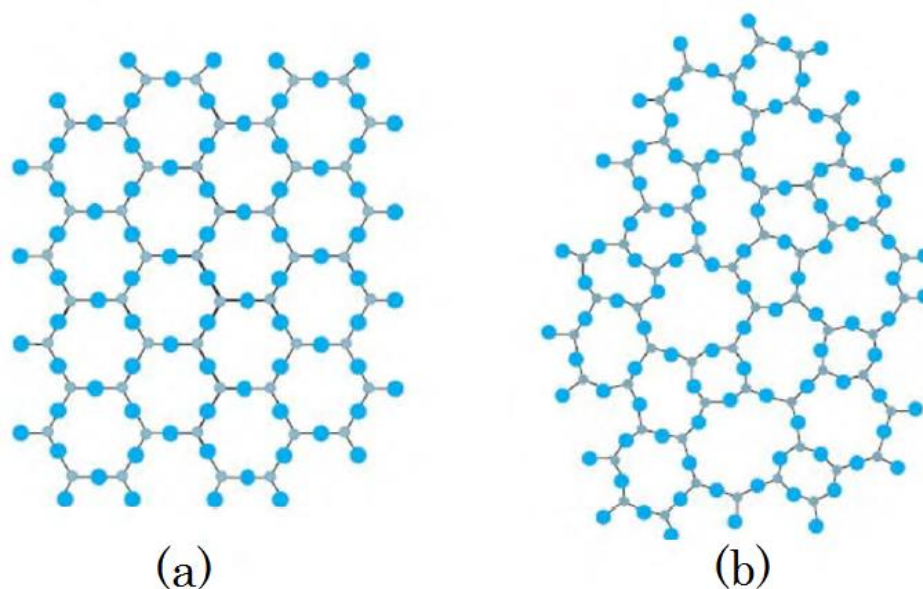
Segundo Shelby (1997), vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea.

Qualquer material, inorgânico ou orgânico, obtido por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é definido pelo autor um vidro [1].

A transição vítrea é o fenômeno no qual uma fase amorfa sólida apresenta, com alteração da temperatura, uma mudança brusca nas suas propriedades termodinâmicas derivativas, tais como o calor específico e o coeficiente de expansão térmica, passando os valores característicos de cristais para valores característicos de vidros [1].

Estruturalmente, estes materiais apresentam falta de simetria e não periodicidade, como apresentado pela Figura 1, a qual exibe uma representação bidimensional de um arranjo cristalino simétrico e periódico (em a) e a representação de um sólido não cristalino obtido com o mesmo composto (em b).

Figura 1: Representação bidimensional da estrutura (a) de um cristal; (b) de um vidro o qual se caracteriza pela ausência de simetria e periodicidade.



Fonte: Vidros, Química Nova na Escola, Edição especial Fevereiro (2001) [3].

O vidro silicato, objeto de estudo deste trabalho, tem em sua composição básica os óxidos de Sódio (Na), Cálcio (Ca) e Silício (Si). Sua produção em larga escala, por fusão contínua a 1400 - 1500 °C, que utiliza materiais como o carbonato de sódio (Na_2CO_3), carbonato de cálcio (CaCO_3) e óxido de silício (SiO_2), minimiza o custo e o tempo de sua fabricação [4].

Cada óxido presente na composição do vidro assume uma função específica e contribui de forma diferente para as propriedades do material formado. Existem várias teorias estruturais da formação de vidros discutidas na literatura, contudo aquela que

mais se aplica aos vidros a base de óxidos, como os utilizados neste trabalho, é a proposta pelo físico norueguês-americano William Houlder Zachariasen.

Segundo Zachariasen [5], esses óxidos podem ser divididos em três grandes grupos:

I – Óxidos formadores (ex: SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5)

II – Óxidos modificadores (ex: Na_2O , K_2O , CaO , Li_2O)

III – Óxidos intermediários (ex: Al_2O_3 , PbO , ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2)

Onde [5]:

1 - As forças de ligações interatômicas em vidros e cristais devem ser similares, dadas as propriedades mecânicas similares dos dois tipos de sólidos.

2 - Assim como os cristais, os vidros constituem-se em uma estrutura tridimensional estendida, porém a característica difusa do espectro de difração de raios-X mostra que a estrutura não é simétrica e periódica como ocorrem em cristais, pelo menos para longo alcance.

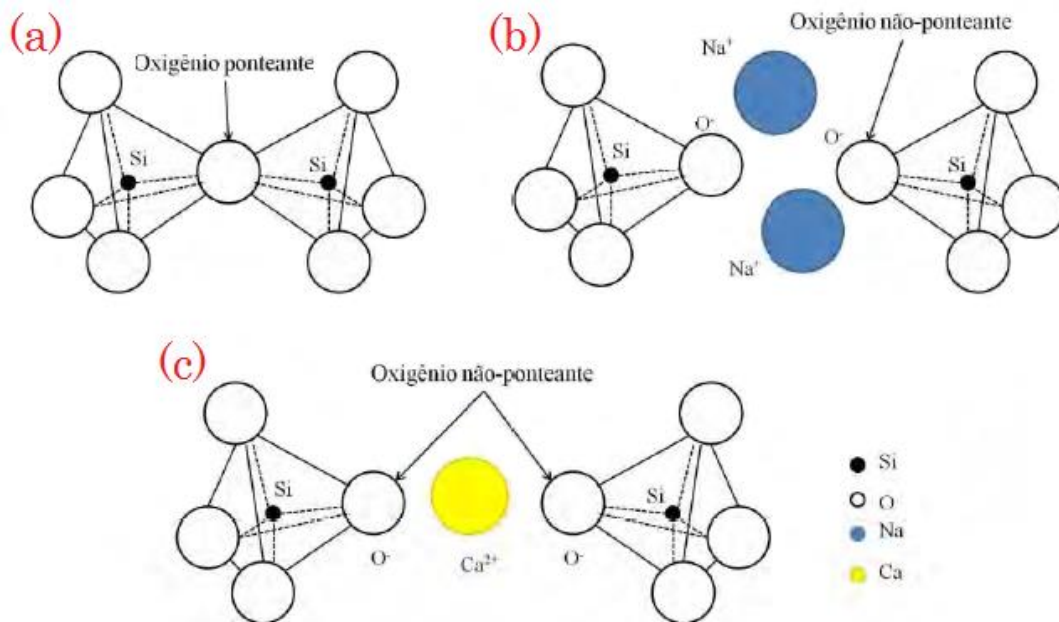
Assim, Zachariasen mostrou que um óxido formador de vidro deve satisfazer as seguintes regras [5]:

1. Cada oxigênio deve estar ligado a não mais do que dois cátions.
2. O número de oxigênios em torno de um cátion central deve ser pequeno (3 ou 4).
3. Poliedros de oxigênio devem compartilhar vértices, e não arestas ou faces.
4. Ao menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros.

Consequentemente, explica-se porque os óxidos do tipo A_2O e AO (grupo II) não são capazes de formar vidros: ao serem fundidos com um óxido formador, entram na composição e agem como modificadores da estrutura. Essa modificação dá-se principalmente através da ruptura de um número específico das ligações diretas entre o oxigênio e seu cátion “formador” (Si-O-Si), resultando em uma estrutura aberta com dois oxigênios: um oxigênio ligado a dois Si é chamado de oxigênio ponteante (*bridging oxygen*, BO) e o oxigênio ligado apenas a um Si é chamado de oxigênio não ponteante (*non-bridging oxygen*, NBO).

A Figura 2 ilustra o processo da ruptura das ligações diretas Si-O-Si ao serem adicionados os óxidos modificadores Na_2O (em b) e CaO (em c), favorecendo a abertura da estrutura do material através da formação dos oxigênios não ponteantes.

Figura 2: Representação estrutural de um vidro: (a) contendo óxido formador apresentando apenas oxigênios ponteantes; (b) e (c) ao qual foram adicionados óxidos modificadores que favorecem a ruptura das ligações Si–O–Si apresentando os chamados oxigênios não-ponteantes.



Fonte: ESCANHOELA Jr, 2011, p.42 [6].

Já os óxidos intermediários (grupo III), podem funcionar tanto como formadores quanto modificadores de vidros, dependendo apenas da composição na qual estão envolvidos.

2.2 Índice de refração

Os sistemas de imagem óptica, desde lentes individuais, lentes fotográficas, microscópios, telescópios até outros instrumentos, utilizam o vidro para desviar os raios de luz emitidos de um único ponto no plano do objeto, de modo que a maioria deles seja focada em um único ponto para o plano da imagem. Esta deflexão na transmissão óptica é causada pela refração. A refração é diferente para vidros diferentes e o índice de refração depende do comprimento de onda da luz utilizada [2].

Se um raio de luz entra no vidro a partir do ar, meio no qual possui aproximadamente a velocidade máxima c , então sua velocidade é diminuída para c_0 como resultado da interação da luz com os íons que compõem o vidro. Com a incidência vertical, a trajetória do raio de luz não é alterada, entretanto, com a incidência oblíqua, pode ocorrer um desvio que é explicado pela lei da refração [7], dada pela equação (1).

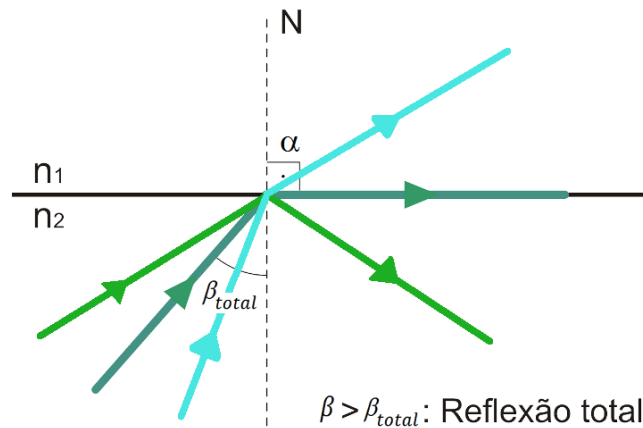
$$n = \frac{c}{c_0} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad (1)$$

Onde, α e β representam os ângulos do raio de luz em relação à normal no ar e no vidro, respectivamente, e n representa o índice de refração do vidro.

Se o raio de luz entra em um meio opticamente mais denso, o ângulo em relação à normal torna-se menor. Inversamente, quando o raio de luz parte de um meio opticamente mais denso, passando do vidro para o ar, como ilustra a Figura 3, o ângulo em relação à normal torna-se maior. Isso tem seu limite quando $\alpha = 90^\circ$. Neste caso ocorre o fenômeno da reflexão total, sendo aqui descrito pela equação (2).

$$\frac{1}{n} = \sin \beta_{total} \quad (2)$$

Figura 3: Para ângulos de incidência, β , provenientes do meio opticamente mais denso (vidro), maiores que β_{total} , ocorrerá o fenômeno da reflexão total da luz incidente. β_{total} é o ângulo limite, para o qual $\alpha = 90^\circ$.



Fonte: Produzido pela autora.

Como o índice de refração dos vidros é determinado pela interação da luz com os elétrons dos átomos constituintes deste material, dependendo fortemente de duas propriedades fundamentais do material, a densidade de elétrons e a polarizabilidade eletrônica. Qualquer incremento em qualquer uma destas propriedades provocará um aumento do índice de refração do vidro [1]. Além disso, o índice de refração, n , também é dependente da densidade, ρ , do vidro [7]. A equação (3), conhecida por equação de Lorentz-Lorenz, define a refração específica, $\mathfrak{R}$, que relaciona o índice de refração e a densidade do material como sendo [7]:

$$\mathcal{R} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

Ao multiplicar a equação (3) pelo peso molar $\bar{M}$, obtemos a refração molar, $\mathcal{R}_m$, expressa por:

$$\mathcal{R}_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{\bar{M}}{\rho} \quad (4)$$

Onde a quantidade $\mathcal{R}_m$ tem unidade de volume, o termo $\bar{M}/\rho$ representa o volume molar e o termo $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ representa o grau óptico de eficiência [7].

2.2.1 Cálculo do índice de refração através do método aditivo

Huggins e Sun desenvolveram um método para calcular as propriedades ópticas de um vidro. Este método está relacionado ao conceito de volume específico do vidro e é baseado no conhecimento dos seus elementos constituintes, suas respectivas concentrações e da densidade do mesmo [2]. Assim, o índice de refração pode ser obtido a partir da equação (5).

$$n_d = 1 + \rho \cdot r = 1 + \frac{\rho}{100} \cdot \sum r_{D,i} \cdot \rho_i \quad (5)$$

Onde $r_{D,i}$ é um fator tabelado referente à contribuição de cada óxido para o índice de refração do vidro, ρ é a densidade do vidro e ρ_i é a concentração do óxido em % de massa [7, 8].

A Tabela 1 relaciona os parâmetros $r_{D,i}$ apresentados por Huggins e Sun [8] para os óxidos utilizados na síntese das amostras utilizadas neste trabalho.

Tabela 1: Valores da refração específica, $r_{D,i}$, para cada óxido constituinte das amostras sintetizadas em laboratório.

Óxido	$r_{D,i}$
Na ₂ O	0,1941
CaO	0,2257
SiO ₂	0,20826
TiO ₂	0,313
GeO ₂	0,167
ZrO ₂	0,209
SnO ₂	0,15
CeO ₂	0,16

Na Tabela 2 são apresentados os valores dos parâmetros ρ e ρ_i utilizados no cálculo do índice de refração das amostras sintetizadas em laboratório (ASL) e utilizadas neste estudo [9].

Tabela 2: Valores da densidade, ρ , e da porcentagem em massa, ρ_i , das ASL.

	ρ_i [% massa]				ρ [g/cm ³]
ASL	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	MO ₂	Densidade
Si	22	8	70	-	2.517
Ti	22	8	65	5	2.592
Ge	22	7	63	8	2.604
Zr	22	7	61	10	2.674
Sn	21	7	60	12	2.749
Ce	21	7	59	13	2.774

2.3 Refratômetro Abbe

As medidas do índice de refração das amostras utilizadas neste trabalho foram obtidas com um refratômetro Abbe da Carl Zeiss/Jena, ilustrado pela Figura 4.

Figura 4: Arranjo experimental utilizado para medida do índice de refração: (a) Refratômetro Abbe, (b) lâmpada de vapor de sódio a alta pressão.

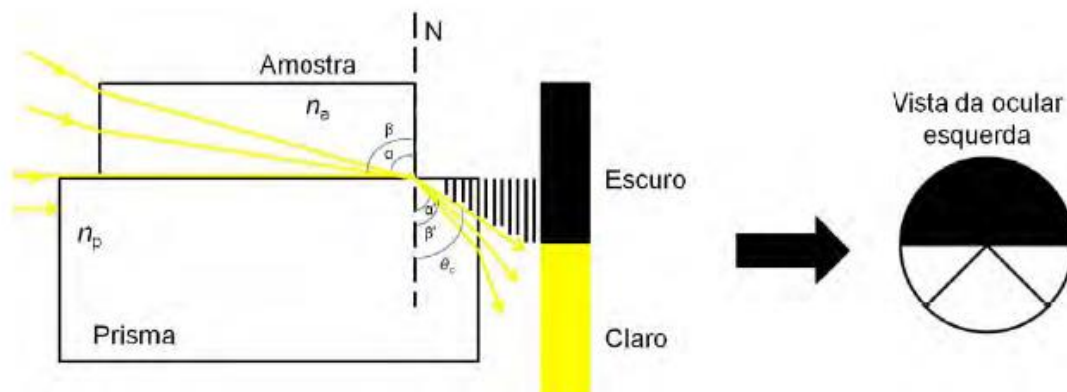


Fonte: Produzido pela autora.

O ângulo de refração total ou ângulo crítico pode ser determinado com um refratômetro Abbe, como esquematizado na Figura 5. Deste modo, a amostra (meio 1

com índice de refração desconhecido) é acoplada ao prisma do refratômetro (meio 2 com índice de refração conhecido) e sobre ela incide-se luz monocromática. A luz é refratada no meio 2 e aquele raio luminoso oriundo do ângulo crítico define a interface claro/escuro observada em uma das oculares do refratômetro, conforme ilustra a Figura 5.

Figura 5: Esquema de funcionamento de um refratômetro Abbe.



Fonte: ESCANHOELA Jr, 2011, p.42 [6].

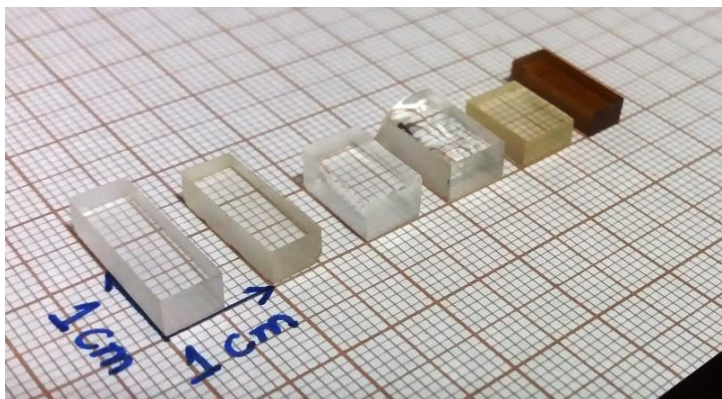
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Polimento

Neste trabalho foram utilizadas seis amostras sintetizadas no laboratório (ASL), ilustradas na Figura 6, e uma amostra de sílica vítrea. Os vidros com composição (mol%) $22 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 8 \text{ CaO} \cdot 65 \text{ SiO}_2 \cdot 5 \text{ MO}_2$ ($\text{M} = \text{Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce}$) foram sintetizados pelo método convencional de fusão. Como matérias-primas foram utilizados Na_2CO_3 , CaCO_3 , quartzo moído (SiO_2), TiO_2 , GeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 e CeO_2 [6].

Na ocasião da síntese dessas amostras, realizou-se a fusão em um cadinho de platina pura e num forno da Maitec (mod. FET-1600 Vertical). O forno foi aquecido a uma taxa de $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Após o processo de homogeneização o vidro foi vertido em moldes de aço inox AISI 310 ou prensado entre chapas de aço inox AISI 304. As peças de vidro ainda quentes foram levadas a um forno (Maitec, mod. FL-1300/7, ou EDG, mod. 1800/3P-S) pré-aquecido até aproximadamente 600°C sendo desligado após 30 minutos. Assim as amostras resfriaram lentamente no interior do forno, de modo a minimizar as tensões mecânicas residuais [6].

Figura 6: ASL utilizadas no presente estudo, onde, da esquerda para a direita, Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce foram utilizados como cátion M da composição do vidro.



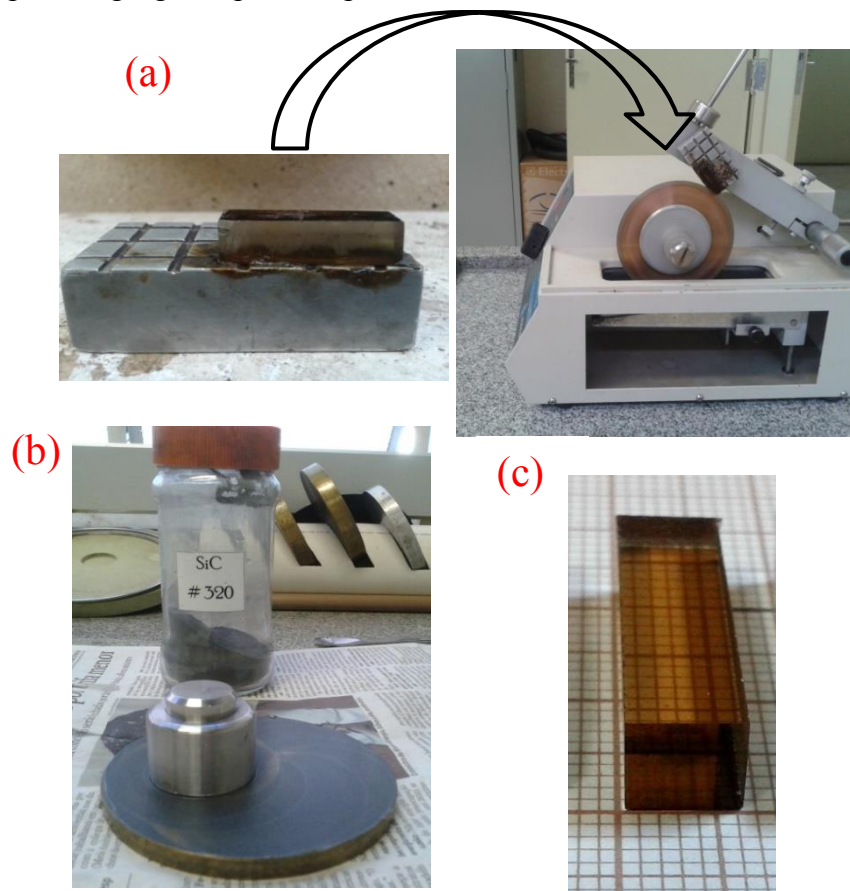
Fonte: Produzido pela autora.

Essas amostras foram cortadas perpendicularmente às faces originais e em seguida foram polidas até grau ótico. Este processo foi realizado seguindo as etapas:

- a) Fixação das amostras em um guia de metal e cortada em uma máquina de corte ISOMET low speed saw/ BUEHLER;
- b) Abrasão da superfície da amostra com abrasivo SiC com diferentes granulometrias, desde 240 até 1500, depositado sobre uma superfície metálica. Nesta etapa obteve-se como resultado amostras com superfícies perpendiculares e arestas bem definidas.
- c) Pré-polimento utilizando abrasivo SiC com granulometria 2020.
- d) Polimento com grau ótico feito sobre uma matriz de piche contendo uma quantia do pó de CeO_2 .

A Figura 7 ilustra certas etapas do processo de preparação das amostras. Em (a) apresenta-se a fixação da amostra e a etapa de corte; em (b) aparato para abrasão; em (c) a amostra após o término do polimento ótico, apresentando maior transparência.

Figura 7: Etapas do processo de preparação das amostras utilizadas no experimento: (a) uma amostra bruta fixada na máquina de corte; (b) aparato para abrasão inicial; (c) amostra após atingir grau óptico de polimento.



Fonte: Produzido pela autora.

3.2 Medidas do índice de Refração

Como fonte de luz, foram utilizados quatro LEDs e uma lâmpada de vapor de sódio. A Tabela 3 apresenta os comprimentos de onda de cada fonte de luz utilizada para a obtenção do índice de refração de cada amostra.

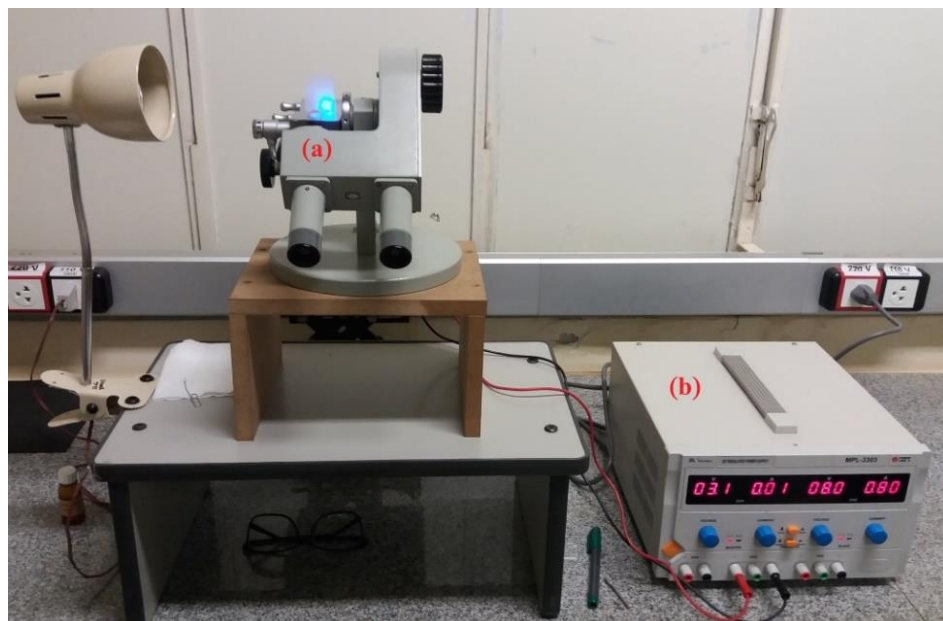
Tabela 3: comprimento de onda de cada fonte de luz utilizada no experimento.

Fonte de luz incidente	λ [nm]
LED Azul	456
LED Verde	531
Lâmpada de vapor de sódio	589,3
LED Amarelo	612
LED Vermelho	631

Para obter as medidas do índice de refração foi necessário calibrar o refratômetro Abbe para cada comprimento de onda da luz incidente. A calibração do refratômetro foi feita com o auxílio de uma amostra do vidro BK7 cujo índice de refração ($n_D = 1,5167$) é bem definido para a linha D do sódio, que apresenta comprimento de onda $\lambda_D = 589,3$ nm. Para os demais comprimentos de onda, a calibração foi feita com referência no índice de refração do vidro BK7 obtido na base de dados disponível na referência [10].

O acoplamento óptico entre a amostra e o prisma do refratômetro, F7, foi feito com α -bromonaftaleno ($n_D = 1,6570$), pois seu índice de refração é próximo ao do prisma (F7: $n_D = 1,6363$), possibilitando efetuar medidas de n com incerteza da ordem de $\pm 0,0003$. Uma fotografia do aparato experimental utilizado para determinação do índice de refração no presente estudo está apresentada na Figura 8.

Figura 8: Arranjo experimental utilizado para medida do índice de refração: (a) amostra acoplada no refratômetro e LED azul como fonte de luz; (b) fonte de tensão e corrente utilizada para alimentar a fonte de luz.



Fonte: Produzido pela autora.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da operação do refratômetro Abbe obtivemos os valores experimentais, apresentados na Tabela 4, para o índice de refração das amostras sintetizadas no laboratório ASL, onde o átomo M foi variado (M = Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Ce) e para a sílica vítrea.

Tabela 4: Valores do índice de refração obtidos experimentalmente para cada ASL-M (M = Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Ce) e para a sílica vítrea.

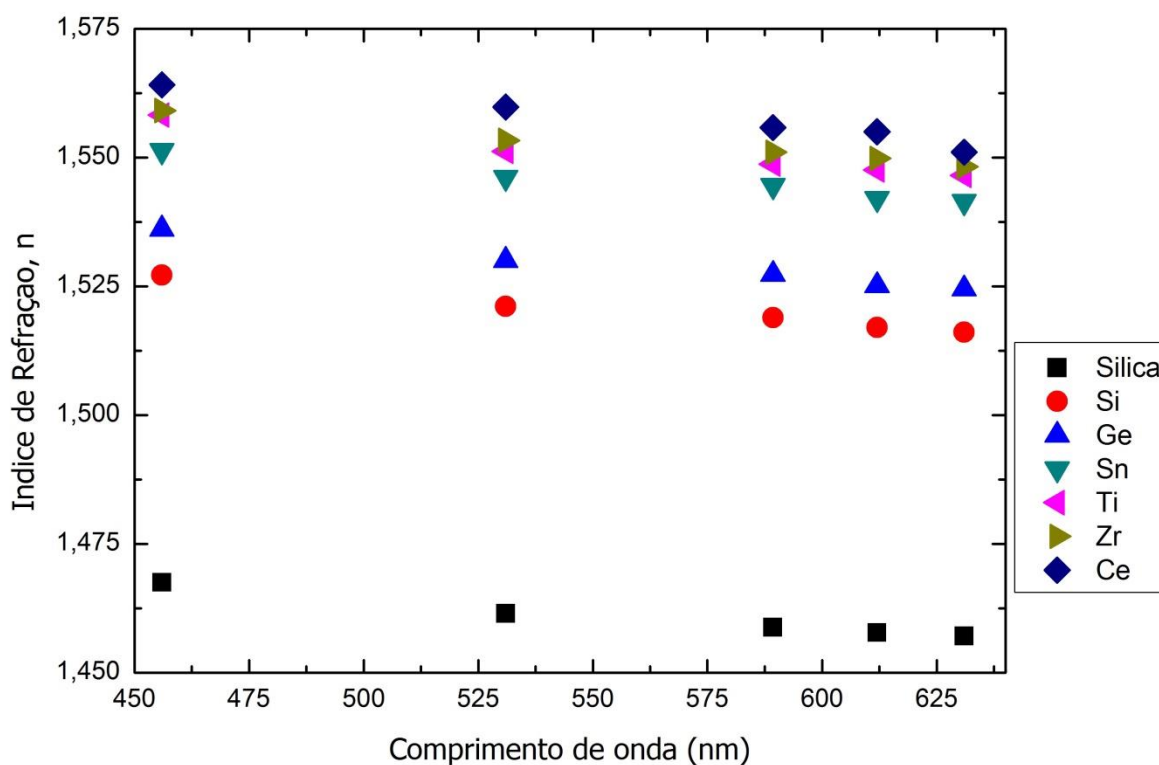
Fonte de Luz	Índice de Refração (n)						
	Sílica vítrea	Elemento (M)					
		Si	Ge	Sn	Ti	Zr	Ce
LED Azul	1,4675	1,5272	1,5361	1,5513	1,5582	1,5591	1,5641
LED Verde	1,4615	1,5211	1,5300	1,5461	1,5512	1,5533	1,5598
Lâmpada de Sódio	1,4588	1,5189	1,5273	1,5445	1,5487	1,5510	1,5558
LED Amarelo	1,4578	1,5170	1,5251	1,5420	1,5476	1,5498	1,5550
LED Vermelho	1,4571	1,5161	1,5245	1,5414	1,5465	1,5482	1,5510

Na Figura 9 os valores do índice de refração das amostras ASL-M e da amostra de sílica vítrea são apresentados graficamente em função do comprimento de onda das fontes de luz utilizadas no experimento.

Nesta figura verifica-se a redução do índice de refração com o aumento do comprimento de onda da fonte de luz incidente nas amostras, conforme reportado na literatura [2].

Além disso, verifica-se um aumento significativo do índice de refração das amostras de vidro ASL-M ($M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Ce}$), em relação à amostra de sílica vítrea e à amostra contendo apenas silício ($M = \text{Si}$).

Figura 9: Gráfico do índice de Refração das ASL-M e da sílica vítrea em função do comprimento de onda da fonte de luz utilizada.



Fonte: Produzido pela autora.

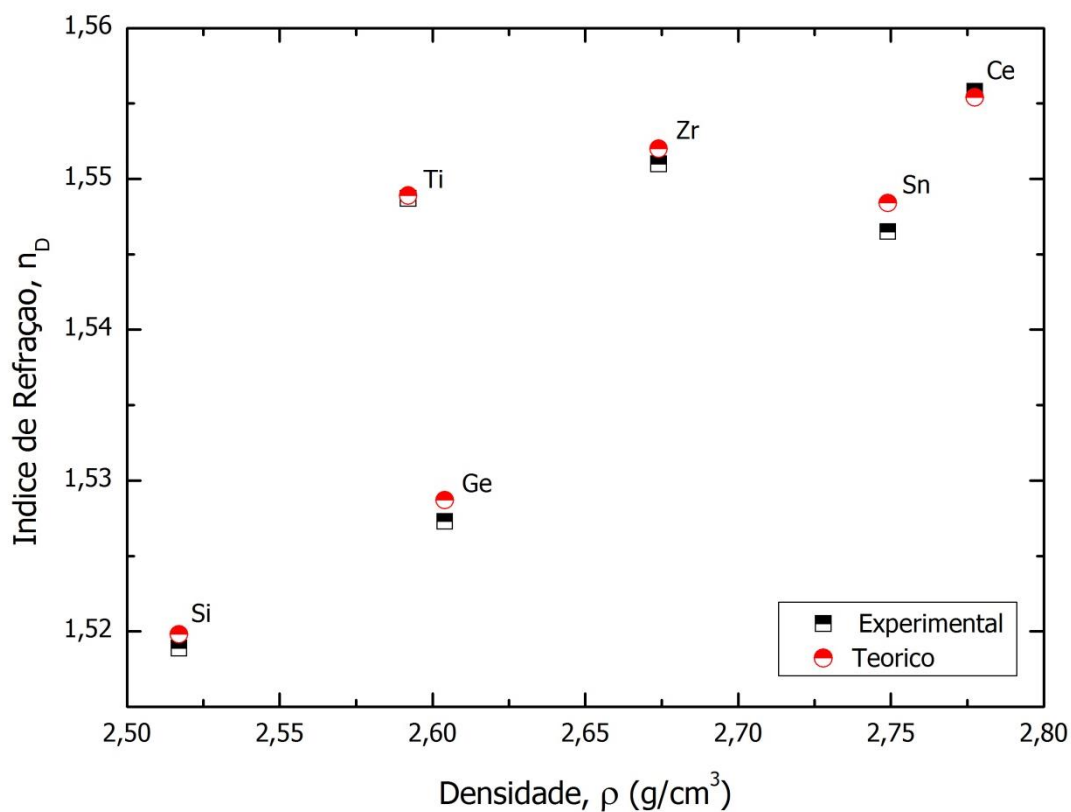
Na Tabela 5 são apresentados os valores do índice de refração obtidos experimentalmente, com a lâmpada de sódio como fonte de luz incidente, juntamente com os valores calculados teoricamente a partir do método aditivo de Huggins e Sun [8] obtidos a partir da equação (5).

Tabela 5: Valores do índice de refração, n_D , obtidos experimentalmente e calculado, e da densidade [9], ρ , de cada VSL-M (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce).

Elemento (M)	Densidade ρ [g/cm ³]	Índice de Refração (n_D)		$ \Delta n_D $ (%)
		Experimental	Calculado	
Si	2.517	$1,5189 \pm 0,0003$	1,5198	0,09
Ti	2.592	$1,5273 \pm 0,0003$	1,5287	0,14
Ge	2.604	$1,5465 \pm 0,0003$	1,5484	0,19
Zr	2.674	$1,5487 \pm 0,0003$	1,5489	0,02
Sn	2.749	$1,5510 \pm 0,0003$	1,5520	0,10
Ce	2.774	$1,5558 \pm 0,0003$	1,5554	0,04

Na Figura 10 os valores medidos e calculados para n_D das amostras ASL-M estão apresentados graficamente em função de suas respectivas densidades. Neste gráfico verifica-se a concordância entre os valores experimentais e teóricos obtidos para os índices de refração dos vidros produzidos com diferentes cátions metálicos.

Figura 10: Gráfico dos índices de refração obtidos experimentalmente e o calculado, em função da densidade de cada amostra ASL-M (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce).



Fonte: Produzido pela autora.

Nesta figura, verifica-se que o índice de refração dos vidros estudados depende do elemento M adicionado à sua composição. Na Figura 10 verifica-se que os menores índices de refração foram apresentados pelas amostras cujos elementos M são silício (Si) e Germânio (Ge). Podemos atribuir estes resultados ao fato destes elementos pertencerem ao grupo I, serem elementos formadores do vidro [5]. Sendo assim, os valores dos índices de refração da amostra de sílica vítrea foram os mais baixos, como apresentado pela Tabela 4 e na Figura 10, pois na estrutura deste vidro há somente oxigênios ponteantes, os quais possuem pequena polarizabilidade eletrônica. Por outro lado, embora o elemento M = Ge seja um formador do vidro, assim como o elemento M = Si, o índice de refração da amostra que o contém é maior do que o apresentado pela amostra com M = Si, pois a densidade do vidro produzido com M = Ge é maior que a do vidro produzido com M = Si. Onde este resultado, está em conformidade com a teoria de Lorentz-Lorenz [7].

Quando os elementos M adicionados pertencem aos grupos II – elementos modificadores (Ce) – e III – elementos intermediários (Ti, Zr e Sn) [5] observa-se um aumento significativo do índice de refração dos vidros. Este aumento do índice de refração dos vidros com a adição de M = Ti, Zr, Sn e Ce é resultado do aumento da concentração de oxigênios não ponteantes, os quais possuem maior polarizabilidade eletrônica, que acarreta em aumento do índice de refração dos materiais.

5. CONCLUSÃO

Foi realizada a caracterização do índice de refração de vidros do tipo $22 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 8 \text{ CaO} \cdot 65 \text{ SiO}_2 \cdot 5 \text{ MO}_2$ (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce) utilizando fontes de luz com diferentes comprimentos de onda. A partir do experimento realizado foi possível evidenciar as mudanças que ocorrem no índice de refração de amostras de vidro soda-cal-sílica ao serem variadas suas composições químicas e o comprimento de onda da fonte de luz incidente.

Verificou-se que para todos os materiais o índice de refração diminui com o aumento do comprimento de onda da luz incidente. Este comportamento, bem como os valores obtidos para os índices de refração foram obtidos em conformidade com a literatura.

Foi verificado que as amostras produzidas com elementos do grupo I (M = Si e Ge), elementos formadores de vidros, apresentam os menores índices de refração devido à presença exclusiva de oxigênios ponteantes. Neste caso, as variações do índice de refração foram atribuídas apenas aos efeitos da densidade do vidro, conforme estabelecido na teoria de Lorentz-Lorenz. Os vidros produzidos com elementos do grupo II e do grupo III, elementos modificadores e intermediários, apresentaram índices de refração significativamente superior ao apresentado pelos vidros produzidos com elementos do grupo I. Este efeito foi atribuído à presença de oxigênios não ponteantes, que acarretam o aumento da polarizabilidade eletrônica do material.

REFERÊNCIAS

1. SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1997.
2. BACH, Hans; NEUROTH, Norbert. **The properties of optical glass**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, second corrected printing, 1998.
3. ALVES, O. L; GIMENEZ, I. F; MAZALI, I. O. **Vidros, química nova na escola**. Edição especial, Fevereiro, 2001.
4. VARSHNEYA, Arun K. **Fundamentals of inorganic glasses**. Academic Press: New York, 1994.
5. ZACHARIASEN, W. H. **The atomic arrangement in glass**. Journal of American Chemical Society: 54, 3841-3851, 1932.
6. ESCANHOELA Jr, C. A. **Condutividade elétrica e polarização térmica de vidros soda-cal-sílica contendo diferentes cátions tetravalentes**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Orientador: Ervino Carlos Ziemath – Rio Claro, 2011.
7. SCHOLZE, Horst. **Glass Nature, Structure, and Properties**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1991.
8. HUGGINS, M. L; SUN, K. H. **Calculation of density and optical constants of a glass from its composition in weight percentage**. Journal of the American Ceramic Society: 26, 4-11, 1943.
9. ZIEMATH, Ervino C. **Dureza Vickers e tenacidade à fratura de vidros com composição $22\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 65\text{SiO}_2 \cdot 5\text{MO}_2$ (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce)**. Relatório Científico N° 1, para a FAPESP (Proc. N° 2005/04397-6), UNESP, Rio Claro-SP, 2007.
10. **Refractive Index** – Base de dados digital. Disponível em <https://refractiveindex.info> [Acesso em: 05/07/2017].