

Desenvolvimento de nova matriz vítrea e o efeito de metais de transição na sua coloração

André Diniz Rosa da Silva, Antonio Carlos Hernandes

Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo – São Carlos –
adinizrs@usp.br

Resumo

Neste trabalho foi produzido uma nova matriz multicomponente, com base de óxido de boro. A Matriz foi dopada com diferentes metais de transição e então estudado suas propriedades físicas e estruturais. A nova matriz produzida é constituída por $B_2O_3 - ZnO - PbO - MgO - K_2O - Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Si_2O - Na_2O$. Foram produzidas amostras puras e dopadas com 1% em mol com diferentes óxidos de metais de transição (MnO_2 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO e $CdCl_2$). Os vidros fabricados evidenciaram resultados que a nova matriz desenvolvida tem o potencial de ser utilizada como filtro óptico na região espectral do visível, na indústria de produtos decorativos e como material luminescente.

Palavras-chave: vidros boratos; metais de transição; vidros coloridos.

Abstract

This paper was produced multicomponent a new matrix based boron oxide. The matrix was doped with various transition metals and then studied their physical and structural properties. The new matrix is produced consisting of $B_2O_3 - ZnO - PbO - MgO - K_2O - Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Si_2O - Na_2O$. Pure samples were produced and doped with 1% mol with different transition metal oxides (MnO_2 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO e $CdCl_2$). Glasses manufactured results showed that the new matrix developed have the potential to be used as the optical filter in the visible spectral region, industrial products and decorative as luminescent material. Keywords: borate glasses; transitions metals, Colored Glasses

Introdução

Materiais amorfos são materiais que não possuem ordem de longo alcance, e dentre os mais comuns destacam-se os vidros, que se diferenciam por apresentar o que é chamado de região de transição vítrea uma faixa de temperaturas na qual ocorre a solidificação do fundido sem ocorrer a cristalização do material [1]. Os vidros são resultantes do rápido resfriamento de certos fundidos óxidos, onde a velocidade da diminuição da temperatura reduz a mobilidade de seus constituintes impedindo a cristalização (formação de ordem de longo alcance). A facilidade de sua produção em largas escalas e as diversas propriedades conseguidas, como propriedades ópticas, elétricas, químicas e outras, tornam os vidros atraentes do ponto de vista científico e tecnológico, sendo preferidos em várias aplicações, sejam elas no dia-a-dia como objetos de decoração e utensílios domésticos ou em áreas mais restritas como filtros ópticos,

materiais luminescentes, fibras ópticas, bloqueadores de radiação, vidros de segurança e meio ativo em lasers[2-6].

A matriz proposta é composta por nove óxidos, tendo como agentes formadores B_2O_3 [1,8], PbO , e o MgO , o Nb_2O_5 para diminuir o índice de refração [9-11], o ZnO para melhorar estabilidade química [12], os K_2O e Na_2O , que causam diminuição na viscosidade, e também alteram o coeficiente de expansão térmica e tensão de relaxamento de vidros comerciais [13,14], e os SiO_2 e Al_2O_3 que também melhoram a estabilidade química e diminuem a temperatura de fusão do vidro [12], todos dando origem ao B_2O_3 – ZnO – PbO – MgO – K_2O – Al_2O_3 – Nb_2O_5 – Si_2O – Na_2O que será abreviado ao longo do texto com BZP pelas maiores quantidades, em massa, de boro, zinco e chumbo

Metodologia

O preparo das amostras vítreas do sistema [50 B_2O_3 – 15 ZnO – 10 PbO – 8 MgO – 6 K_2O – 2 Al_2O_3 – 2 Nb_2O_5 – 5 Si_2O – 2 Na_2O] wt% (porcentagem peso) foi feito pelo método de fusão/moldagem com forno de resistência.

Todos os componentes químicos foram utilizados em forma de pó, exceto o B_2O_3 que, fabricado anteriormente em vidro. O B_2O_3 foi fundido em um cadinho de platina a temperatura de 1170 °C, e logo após, adicionou-se os demais componentes. Após obter a homogeneidade, o material foi vertido em placa de aço sem tratamento térmico.

Para todas as amostras dopadas foi utilizada a seguinte razão: (0,99BZP – 0,01MT) %mol. A matriz vítrea foi fundida a temperatura de 1170 °C, na sequência, foi adicionada a massa do dopante. Após toda a massa fundida e homogênea, ela sofre resfriamento rápido em molde tratado termicamente a 50 °C abaixo da T_g (transição vítrea) da matriz por 24 h. Esta análise da T_g foi feita na matriz antes da fabricação das outras amostras para aliviar tensões no vidro.

Caracterização das amostras

A caracterização física e estrutural das amostras foram realizadas através do método de densidade pelo princípio de Arquimedes usando-se uma balança *Mettler Toledo AG 285* e água destilada como líquido de imersão, DRX feito em um difratômetro *Rigaku Rotaflex – RU – 200B*, Análise Térmica num equipamento *TA Instruments modelo DSC 2910* com atmosfera de ar sintético, Absorção óptica (Absorbância e Transmitância) foram feitas no aparelho *SHIMADZU-UV1800* e Colorimetria em um espectrofotômetro *Minolta – CM 2600d* na região de 400 a 700 nm, equipado com luz padrão do tipo D65 (luz do dia).

Medida de difração de raio X foi feita na matriz vítrea para mostrar que a mesma é amorfa, obtendo halos ao invés de picos, como nos materiais cristalinos. O espectro de absorção óptica foi medido por absorbância e transmitância de 200 a 1000 nm em amostras com lâminas de 1 mm de espessura polidas em ambas as faces. Na análise térmica, foi utilizada a taxa de aquecimento de 10 °C/min, para encontrar a T_g com temperatura de erro de $\pm 2^\circ C$. Na análise de cor, utilizou-se um espectrofotômetro na região de 400 a 750 nm, seguindo o método CIE- $L^*a^*b^*$ recomendado pela CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*).

Resultados

A tabela 1 descreve os resultados obtidos com as medidas de densidade, análise térmica e medida colorimétrica. A figura 2 mostra as cores dos vidros através das coordenadas colorimétricas descritas na tabela abaixo. Com essa análise, pode ser verificada a cor exata do vidro com uma luz representando a “luz do dia”, verificando-se centros de cor. A diferença total de cor (ΔE) utilizando como referência o vidro BZP sem dopante, mostra o quanto variou sua cor em relação a cor da matriz sem dopante.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	T _g (°C)	a*	b*	L*	ΔE
BZP+MnO ₂	2,79 ± 0,01	507,06	1,78	-8,86	85,43	-
BZP+Fe ₂ O ₃	2,81 ± 0,02	509,84	12,04	6,47	53,76	18,4654
BZP+CoO	2,79 ± 0,01	512,85	-4,05	12,94	70,34	27,1465
BZP+NiO	2,74 ± 0,01	511,14	56,20	-65,08	12,61	106,887
BZP+CuO	2,78 ± 0,01	502,36	4,57	47,49	67,37	59,2390
BZP+CdCl ₂	2,79 ± 0,02	507,58	-25,91	-15,00	59,47	38,4494
BZP	2,76 ± 0,01	510,4	0,79	-5,90	77,97	8,0886

Tabela 1 - Densidade, transição vítreas e coordenadas colorimétricas das amostras

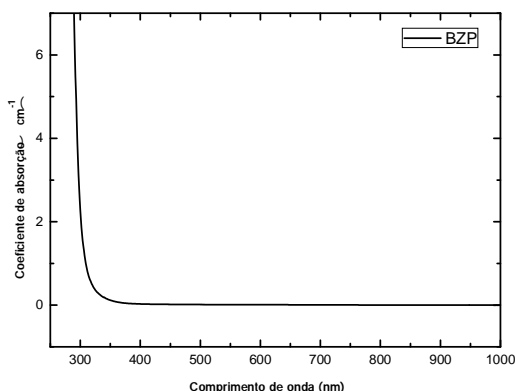


Figura 1- Coeficiente de Absorção óptica

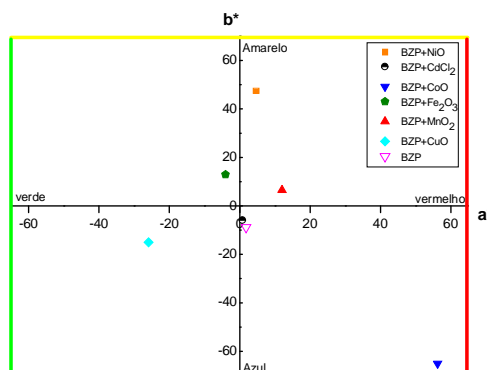


Figura 2- Coordenadas colorimétricas dos vidros

O estudo de espectros de absorção óptica é feito para investigar as transições opticamente induzidas e bandas de estruturas de materiais cristalinos e não cristalinos. O coeficiente de absorção óptica ($\alpha(\omega)$) foi calculado para cada amostra com espessura de 1 mm através da relação: $\alpha(\omega) = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I_t}$ (2), onde d é a espessura da amostra, I_0 e I_t são respectivamente as intensidades de radiação incidentes e transmitidas[1].

De acordo com a figura 1, pode-se perceber que o comprimento de onda de corte é próximo a 340 nm, o que se aproxima ao coeficiente de absorção das amostras de vidro de Feitosa [4], que são vidros boratos com bário e titânio.

O estudo de espectros de absorção óptica é feito para investigar as transições opticamente induzidas e a energia de gap e bandas de estruturas de

materiais cristalinos e não cristalinos. O coeficiente de absorção óptico ($\alpha(\omega)$) foi calculado para cada amostra com espessura de 1 mm através da relação: $\alpha(\omega) = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I_t}$ (2), onde d é a espessura da amostra, I_0 e I_t são respectivamente as intensidades de radiação incidentes e transmitidas[1].

Com a análise de DRX para os vidros, pode-se determinar a região de formação vítrea e detectar possíveis fases cristalinas induzidas por tratamento térmico [2]. Como não houve cristalização, o resultado é a presença de halos ao invés de picos, mostrando, através da figura 3 que o vidro estudado é totalmente amorfo [8].

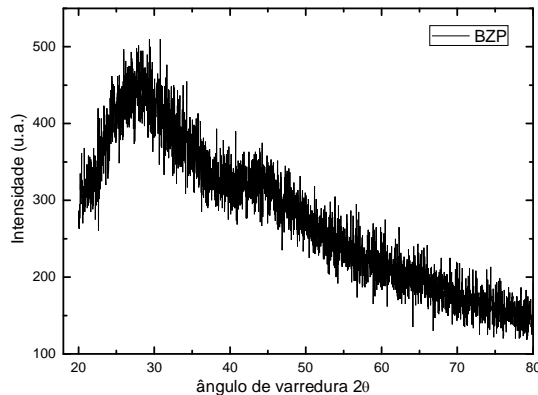


Figura 3 - Difratograma de raio X da amostra de vidro BZP

Conclusão

O vidro produzido aparenta não absorver água e visou-se obter uma matriz de fácil produção, elevada transparência em uma ampla faixa espectral, estável quimicamente.

O estudo de absorção óptica foi importante para descobrir as características de cor das amostras e os efeitos dos elementos de transição. A presença de Zn e Pb nas amostras, apresentou estabilidade, transparência, resistência a umidade e não apresentou bolhas. Ao ser adicionado íons de metais de transição na matriz, percebeu-se que a T_g , de todos os vidros variou pouco, no entanto, essa mudança está relacionado à anomalia do boro que varia de acordo com o óxido modificador adicionado na rede, fazendo a mudança na coordenação do átomo de boro de 3 para 4 tendo relação com os oxigênios ligantes e não ligantes da rede vítrea (NBO's). Sendo assim o aumento da T_g está relacionado com o aumento na coordenação para 4 (unidades de BO_4) e a diminuição da T_g é dada pela formação de unidades BO_3 .

Agradecimentos

Agradecimento ao Centro Paula Souza por proporcionar afastamento para cursar o Mestrado. A Capes, pelo apoio financeiro e ao GCCMC (Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos) vinculado ao programa Interunidades de pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da USP de São Carlos.

Referências

- [1] Shelby JE. Introduction to Glass Science and Technology. 2nd ed.; NY, USA: RSC, 2005. p
- [2] Novatski A, Vidro aluminossilicato de cálcio dopado com Ti^{3+} ou Ce^{3+} . Maringá-PR, 2009.
- [3] **Rojas SS**, Propriedades Térmicas e estruturais do sistema $CaB_4O_7 - CaB_2O_4$ visando o desenvolvimento de dosímetro termoluminescente. São Carlos-SP, 2005.
- [4] Feitosa CAC, Síntese, cristalização e caracterização de vidros do sistema $TiO_2 - BaO - B_2O_3$. Instituto de Física: São Carlos, SP, 2004.
- [5] Oswaldo Luiz Alves IdFGelOM, Vidros. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola* fevereiro/2001, 2001, p 11.
- [6] Brocheton YSF Glass articles and process for making the same. EP 1 894 899 A1, 05.03.2008, 2006.
- [7] Pavlushkina T, Morozova I. **Development of low-melting glasses for decorating facing materials**. Glass and Ceramics. 2010; 67 (3):86-88.
- [8] K.Varshneya A. Fundamentals of Inorganic Glasses. San Diego, California-USA 1994. p.
- [9] Li J, et al. **Optical bistability for $ZnO-Nb_2O_5-TeO_2$ glasses**. Optical Materials. 2004; 25 (4):401-405.
- [10] Ciceo-Lucacel R, Ardelean I. **FT-IR and Raman study of silver lead borate-based glasses**. Journal of Non-Crystalline Solids. 2007; 353 (18–21):2020-2024.
- [11] Cheng Y, et al. **Structure and crystallization kinetics of $PbO-B_2O_3$ glasses**. Ceramics International. 2007; 33 (7):1341-1347.
- [12] Khot'ko NMBaSA. **Low-Melting Glasses Based On Borate Systems**. 2004; 61 6.
- [13] **FERREIRA FAdS**, Preparação de vidros Boratos dos sistemas $50B_2O_3 - 15PbO - (35-x)Li_2O - xNa_2O$ e $50B_2O_3 - 15PbO - (35-x)LiF - xNaF$ e determinação do efeito dos alcalinos múltiplos. Dissertação de Mestrado ed.; São Carlos-SP, 2010.
- [14] **Vogel W**. *Glass Chemistry*. Germany Springer-Verlag, 1994. p.