

Efeito dos metais de transição na coloração de vidros boratos

André Diniz Rosa da Silva¹, Antonio Carlos Hernandes¹, Juliana Mara Pinto de Almeida², Sabrina Nicoleti Carvalho dos Santos³

¹ Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, ² Grupo de Fotônica, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo – São Carlos –
³ Universidade Estadual Paulista - Campus Rio Claro – Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Física São Paulo – Brasil
adinizrs@usp.br; hernandes@ifsc.usp.br

Resumo

Os vidros boratos são hoje muito estudados em virtude de seu baixo ponto de fusão e de suas características estruturais, relacionadas principalmente com o fenômeno conhecido como anomalia do boro. Neste trabalho, a matriz [0,99 (B₂O₃ – ZnO – PbO – MgO – K₂O – Al₂O₃ – Nb₂O₅ – Si₂O – Na₂O)] foi dopada com 0,01 %mol de (MT= MnO₂, Fe₂O₃, CoO, NiO, CuO e CdCl₂), a fim de se obter vidros com diferentes cores, os quais poderão ser utilizados como filtros ópticos.

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

Abstract

Borate glasses are now widely studied because of its low melting point and its structural features, mainly related to the phenomenon known as boron anomaly. In this work, the matrix [0.99 (B₂O₃ – ZnO – PbO – MgO – K₂O – Al₂O₃ – Nb₂O₅ – Si₂O – Na₂O)] was doped with 0.01 mol% (MT = MnO₂, Fe₂O₃, CoO, NiO, CuO e CdCl₂) in order to obtain glasses with different colors, which can be used as optical filters.

Keywords: borate glasses; boron anomaly; transitions metals, Colored Glasses

Introdução

Os vidros boratos são resistentes a corrosão, podendo ser usado na fabricação de aparatos de laboratórios hoje muito estudado para utilização em materiais ópticos. Sua estrutura local é modificada pela adição de óxidos modificadores, como o Na₂O que provoca alteração no número de coordenação de 3 (trigonal) para 4 (tetragonal), denominado anomalia do boro.

O B₂O₃ puro, é um formador de rede vítrea incolor e transparente, absorvendo facilmente vapores de água, o que altera suas características. No entanto, a matriz vítrea do presente trabalho, (B₂O₃ – ZnO – PbO – MgO – K₂O – Al₂O₃ – Nb₂O₅ – Si₂O – Na₂O), apresenta baixa higroscopicidade, devido a presença de PbO e ZnO como visto em outros trabalhos [1].

Com a adição de PbO, que é utilizado na produção do vidro para melhorar a estabilidade frente ao processo de cristalização, utilizados nos vidros boratos estes ficam altamente transparentes nas regiões do visível e infravermelho, aumentando a blindagem de radiação [2]. Elemento como K₂O, ao ser adicionado na composição, causa diminuição na viscosidade como o Na₂O que também

altera o coeficiente de expansão térmica e tensão de relaxação de vidros comerciais promovendo também anomalia do Boro [2].

Para diminuição da temperatura de amolecimento foi adicionado à matriz o ZnO, pois este tem característica de diminuir globalmente a força total de ligações no vidro junto ao B₂O₃. Além disso, aumenta também a transparência do vidro. A adição de óxidos como: SiO₂ e Al₂O₃ (com até 20%wt) aumenta a capacidade de fundir e estabilidade química do vidro [3], como o Al₂O₃ que tem também a característica de diminuir a temperatura de fusão. O Nb₂O₅ e o MgO melhora as propriedades do vidro como a indução a hiperpolarizabilidade, aumentando índice de refração [4].

Os metais de transição, ao serem adicionados na matriz vítrea, têm propriedades modificadoras, alterando sua cor em pequenas quantidades devido a última camada eletrônica 3d. Com a introdução desse agente de cor em vidros óxidos há alterações na estrutura e ocorre, então, a substituição do íon modificador de raio menor, podendo causar alterações em seu número de coordenação [1]. Na fabricação de vidros com metais de transição a característica dos íons influenciam o comportamento das propriedades ópticas podendo gerar bandas de absorção na região do infravermelho próximo, induzindo absorção do estado excitado.

A importância desse trabalho de vidros dopados com metais de transição é a possibilidade para aplicação em laser, pigmentos de tintas e o estudo de absorção da luz.

Metodologia

O preparo das amostras vítreas do sistema (50B₂O₃ – 15ZnO – 10PbO – 8MgO – 6K₂O – 2Al₂O₃ – 2Nb₂O₅ – 5Si₂O – 2Na₂O), sendo os valores indicados em 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 B₂O₃ que, fabricado anteriormente em vidro. O B₂O₃ 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 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) 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 . 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.

Tabela 1 - Densidade, transição vítrea, energia de gap óptico e coordenadas colorimétricas das amostras

Amostra	Densidade (g/cm ³)	T_g (°C)	E_{opt} (eV)	a*	b*	L*	ΔE
BZP+MnO ₂	2,8014 ± 0,004	508,94	2,60	1,78	-8,86	85,43	-
BZP+Fe ₂ O ₃	2,8039 ± 0,001	509,55	2,23	12,04	6,47	53,76	18,4654
BZP+CoO	2,8047 ± 0,005	512,65	2,60	-4,05	12,94	70,34	27,1465
BZP+NiO	2,8007 ± 0,001	508,37	2,61	56,20	-65,08	12,61	106,887
BZP+CuO	2,7989 ± 0,004	504,38	2,52	4,57	47,49	67,37	59,2390
BZP+CdCl ₂	2,8107 ± 0,001	506,62	2,59	-25,91	-15,00	59,47	38,4494
BZP	2,7505 ± 0,005	514,20	2,61	0,79	-5,90	77,97	8,0886

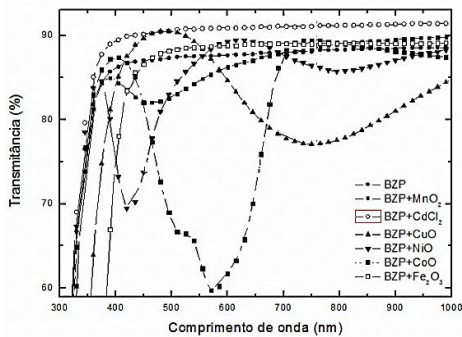


Figura 1: Absorção óptica

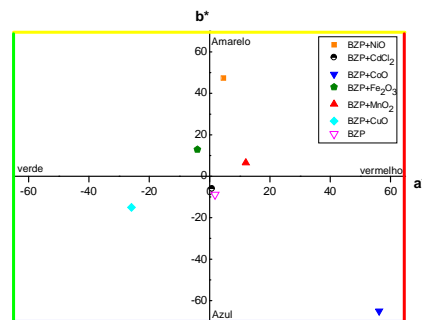


Figura 2: Coordenadas colorimétricas dos vidros

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. Através dos dados da figura 1, podemos calcular a energia de gap óptico de cada vidro. Para sólidos amorfos, usamos a seguinte relação para absorção de energia para transição não direta: $\alpha(\omega) = A(\hbar\omega - E_{opt})^2/\hbar\omega$, onde $\alpha(\omega)$ é o coeficiente de absorção, ω é a frequência angular, A é uma constante e E_{opt} a energia de *gap* óptico e \hbar constante de

Planck. 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.[6]

Conclusão

O estudo de absorção óptica foi importante para descobrir as características de cor das amostras e os efeitos dos elementos de transição. É mostrado que a energia de gap óptico de transição direta varia entre 2,20-2,61 eV, onde os vidros dopados com CdCl_2 e NiO tem a mesma energia, com as mesmas coordenadas colorimétricas. Seus comprimentos de onda podem ser calculados através da energia do fóton dada por: $E = h \cdot \nu$. 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 uma diminuição na T_g de cada amostra, o contrário acontece com a densidade que aumentou em relação a matriz. Ainda serão feitas mais caracterizações para que seja comparado a outros trabalhos da literatura.

Agradecimentos

Agradecimento ao Centro Paula Souza por proporcionar afastamento para cursar o Mestrado. A Capes e ao GCCMC (Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos).

Referências

- [1] Thulasiramudu A., Buddhudu S. (2006). “*Optical characterization of Mn^{2+} , Ni^{2+} and Co^{2+} ions doped zinc lead borate glasses*”, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 102, p. 212–227
- [2] FERREIRA, Fábio Augusto de Souza, *Preparação de vidros Boratos dos sistemas $50\text{B}_2\text{O}_3 - 15\text{PbO} - (35-x)\text{Li}_2\text{O} - x\text{Na}_2\text{O}$ e $50\text{B}_2\text{O}_3 - 15\text{PbO} - (35-x)\text{LiF} - x\text{NaF}$ e determinação do efeito dos alcalinos múltiplos*. dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos, USP, São Carlos, SP, 2010, 57-68.
- [3] N. M. Bobkov¹ and S. A. Khot'ko, (2004). “*Low-Melting Glasses Based On Borate Systems*”, Glass and Ceramics, vol61, 175-177.
- [4] Jiang Li, Zhenrong Sun, Xiaorong Zhu, Heping Zeng, Zhizhan Xu, Zugeng Wang, Jian Lin, Wenhai Huang, Robert S. Armstrong, Peter A. Lay, (2004), “*Optical bistability for $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ glasses*”, Optical Materials, 25, 401–405.
- [5] Shelby, J.E., *Introduction to Glass Science and Technology*, 2 ed, (2005), cap.01, 3-4; cap.05-10, 93-211.
- [6] M. Y. Nadeem, T. B. Sadhana, M. Altaf and M. A. Chaudhry, (2004), “*Optical Band Gap in $\text{MnO-CdO-P}_2\text{O}_5$ glasses*”, Journal of Research (Science), Bahauddin Zakariya University, Multan, Pakistan. Vol.15, No.3, 245-251.