

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

FÁBIO AUGUSTO DE SOUZA FERREIRA

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 mistos.

São Carlos

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

FÁBIO AUGUSTO DE SOUZA FERREIRA

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 mistos.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

SÃO CARLOS

2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Ferreira, Fabio 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 mistos/ Fabio Augusto de Souza Ferreira; orientador Antonio Carlos Hernandes.--São Carlos, 2010.

85 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo

1. Vidros alcalinos boratos. 2. Efeito dos alcalinos mistos. 3. Propriedades físicas e estruturais. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Fábio Augusto de Souza Ferreira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

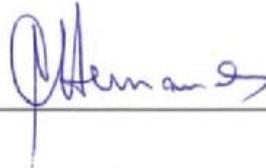
Aprovado(a) em 22.07.2010

Comissão Julgadora

Prof(a). Dr(a). Antonio Carlos Hernandes

Instituição: IFSC/USP

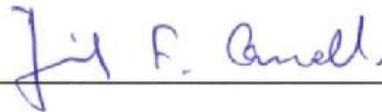
Assinatura



Prof(a). Dr(a). Jesiel Freitas de Carvalho

Instituição: UFG

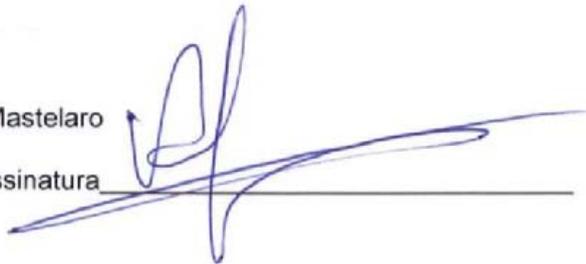
Assinatura



Prof(a). Dr(a). Valmor Roberto Mastelaro

Instituição: IFSC/USP

Assinatura



Dedico esse trabalho aos
meus pais Aloysio e
Carmen que amo
incondicionalmente.

AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho primeiramente e sempre, aos meus pais, Carmen e Aloysio, por todo amor e educação que me deram, além de todo o apoio para sempre seguir em frente. Não tenho palavras para descrever o quanto são importantes para mim. Amo vocês!

Ao professor Antonio Carlos Hernandez, pela oportunidade de fazer parte do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (CCMC), pela paciência, pelos “puxões de orelha”, pelos bate-papos, e acima de tudo, pela preocupação em extrair o melhor de cada estudante, formando profissionais responsáveis e comprometidos com o seu trabalho. Ainda sei que há muito que ser aprendido e espero chegar lá algum dia.

Aos meus tios, que em muitos momentos foram como pais para mim.

Aos meus primos Cleyton, Elvis, Geise, Gisele, Griscele e Juliane que tenho como irmãos. Minha família como um todo, eu só tenho a agradecer.

Aos técnicos do CCMC, Cássio, Geraldo e Marcelo, por todo o suporte técnico e bem estar que trazem ao grupo com o seu bom humor, e em especial, à Inês, pelo carinho e preocupação com a minha pesquisa e o meu próprio bem-estar.

À secretária Érica, sempre gentil e prestativa, sem dúvida tem parte na realização deste trabalho.

Ao Peko, pelo auxílio na discussão dos resultados e ensinamentos, sempre disposto a ajudar e de alto astral.

A cada aluno IC e pós-graduando do CCMC, pois, além de poder compartilhar conhecimentos, discutir resultados (agradeço particularmente ao Ezequiel e a Seila pelas valiosas colaborações), aprender técnicas experimentais, eu pude desfrutar de muitos momentos e bate papos hilários nos corredores, no mesanino 1 e reuniões sociais do grupo, o que com certeza revigora e dá mais prazer em trabalhar no CCMC.

A Ariane, que também é uma aluna de pós-graduação do grupo CCMC, sou especialmente grato pela feliz oportunidade de poder conhecê-la e com o passar do tempo estabelecer uma amizade que estimo muito. É uma pessoa que tenho grande consideração e admiração.

Aos amigos da República Minha Tia, onde moro, Daniel Cantane (Scooby), Daniel Komatsu (Koxonha), Dionísio (Estranho) e Stênio (Tung). A esses des..., sem dúvida tenho muito a agradecer, companheiros de todas as horas, principalmente de madrugada, após uma

balada. Aprendi muito com essa rapaziada, a conviver melhor em grupo, sempre um ajudando o outro, seja cozinhando, discutindo matérias da faculdade ou problemas pessoais. Aprendi a ouvir e a expressar minhas opiniões e pensamentos, entre outras coisas. Houve momentos tensos e difíceis, mas com certeza houve muito mais risos, principalmente zuando o Tung, e espero que continue assim.

Aos amigos das repúblicas Olimpo e Fiote de Bordóki, galera prestativa e muito bacana que me acolheram quando cheguei a São Carlos, um grande abraço para esse pessoal.

A todos os meus amigos de Corumbá e Campo Grande, em especial ao meu grande amigo e compadre Erenilson (Gugu).

Enfim, eu gostaria de agradecer pessoalmente a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente na realização de mais essa etapa da minha vida, inclusive aquelas as quais o nome não foi mencionado aqui, pois fiquei com medo de ser injusto com alguém, sendo assim, de forma geral, eu desejo a todas essas pessoas o meu sincero e emocionado OBRIGADO! A participação de cada um de vocês em minha vida sem dúvida foi muito significativa.

Obrigado a todos!

“Há um tempo em que é preciso abandonar as roupas usadas, que já tem a forma do nosso corpo, e esquecer os nossos caminhos, que nos levam sempre aos mesmos lugares. É o tempo da travessia e, se não ousarmos fazê-la, teremos ficado, para sempre, à margem de nós mesmos”.

Fernando Pessoa

RESUMO

FERREIRA, F.A.S. 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 mistos. 2010. 85p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Diferentes vidros alcalinos têm sido desenvolvidos para serem usados como eletrólitos sólidos na fabricação de baterias e em sensores químicos devido a sua elevada condutividade iônica. Entretanto, um efeito deletério para os dispositivos surge quando dois íons alcalinos distintos se encontram em uma mesma matriz vítrea. O fenômeno, conhecido na literatura como efeito dos alcalinos mistos (mixed-alkali effect (MAE), em inglês) provoca uma variação não-linear em certas propriedades físicas, especialmente na condutividade elétrica. O MAE foi descoberto há mais de 100 anos e até hoje a sua real origem não é conhecida. As pesquisas ganharam um novo impulso com a necessidade de miniaturizar as baterias para atender a demanda dos novos equipamentos eletrônicos. Neste trabalho o objetivo foi produzir 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 determinar a ocorrência e a intensidade do MAE, procurando correlacionar com a possível mudança da estrutura local. Os vidros foram produzidos pelo método de fusão/moldagem em atmosfera aberta. A caracterização estrutural foi realizada utilizando-se das técnicas espectroscópicas vibracionais (IV) e Raman. O caráter não-cristalino foi determinado por difração de raios X e as temperaturas características determinadas por análise térmica.

Palavras-chave: vidros alcalinos boratos, efeito dos alcalinos mistos, propriedades físicas e estruturais.

ABSTRACT

FERREIRA, F.A.S. Preparation of borate glasses from $50\text{B}_2\text{O}_3-15\text{PbO}-(35-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}$ and $50\text{B}_2\text{O}_3-15\text{PbO}-(35-x)\text{LiF}-x\text{NaF}$ systems and the evaluation of the mixed alkali effect. 2010. 85p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Different alkali glasses have been developed because exhibit a high ionic conductivity and can be used as solid electrolytes in the fabrication of devices such as batteries and chemical sensors. However, a deleterious effect emerges when two alkali ions are present in the same glassy matrix. The phenomenon, named of the mixed alkali effect (MAE), causes a nonlinear variation of certain physical properties, especially for the electrical conductivity. The effect was discovered more than 100 years ago and even today its real origin remain unknown. The research gained new impetus due to need to miniaturize the batteries to answer the demands of new electronic equipment. In this work the objective was to produce glass-borate systems $50\text{B}_2\text{O}_3-15\text{PbO}-(35-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}$ and $50\text{B}_2\text{O}_3-15\text{PbO}-(35-x)\text{LiF}-x\text{NaF}$ and determine the occurrence and intensity of the MAE, seeking to correlate with the possible change of the local structure. The glasses were produced by melting / casting in open atmosphere. The structural characterization was performed using IR and Raman vibrational spectroscopies. The non-crystalline character was determined by X-ray diffraction and the characteristics temperature was determined by thermal analysis.

Keywords: alkali borate glasses, Mixed Alkali Effect, structural and physical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Difratograma de raios X característico de (a) material cristalino e de (b) não-cristalino, extraído de (7).....	29
Figura 2 -	Comportamento do volume em função da temperatura para um líquido durante o resfriamento, adaptado de (5,9).....	30
Figura 3 -	(a) RMN ¹¹ B de dupla rotação (a), espectro de RMN ¹¹ B BRO 2D de difusão-rotação (b), do vidro de B ₂ O ₃ , extraído de (12).....	33
Figura 4 -	Anomalia do boro observada na T _g em função da composição (a) e na condutividade elétrica (b), extraído de (18).....	35
Figura 5 -	Possíveis grupos estruturais encontrados em vidros alcalinos boratos (a) anel boroxol, (b) unidade BO ₃ , (c) unidade BO ₄ , (d) triborato, (e) diborato, (f) pentaborato, (g) di-triborato, (h) tetraborato, (i) anel metaborato, e (j) cadeia metaborato. Circulos fechados e abertos representam, respectivamente, átomos de boro e oxigênio. Linhas tracejadas representam ligações à rede e as cargas ilustram oxigênios não-ligantes (NBO), extraído de (13).....	36
Figura 6 -	Possíveis unidades estruturais de vidros B ₂ O ₃ -PbO (a) anéis boroxol coordenados trigonalmente modificados por Pb ²⁺ ; (b) formação de bandas covalentes Pb-O-B; (c) redes formadas por pontes entre unidades (BO ₃) e (BO ₄); (d) estruturas complexas constituídas de Pb ²⁺ modificado e anéis e cadeias boro-oxigênio, extraído de (20).....	38
Figura 7 -	Comportamento da densidade (a) e da temperatura de transição vítrea, T _g (b) para vidros fosfatos, adaptado de (29).....	41
Figura 8 -	Condutividade elétrica, σ(x), para o sistema vítreo xNa ₂ O(1-x)Li ₂ O-3B ₂ O ₃ (a) em corrente contínua e cinco diferentes temperaturas, T = 25 °C (■), 50 °C (●), 100 °C (▲), 200 °C (□), 300 °C (○), e temperatura fixa (direita), T = 25 °C, e cinco diferentes frequência, ν = 0 kHz (■), ν = 0,1 kHz (●), ν = 1 kHz (▲), 10 kHz (□) e 100 kHz, extraído de (4).....	42
Figura 9 -	Curva termogravimétrica do reagente B ₂ O ₃ , extraída de (9).....	46
Figura 10 -	Fluxograma de preparação das amostras vítreas.....	47
Figura 11 -	Difratogramas de raios X para os vidros BPLNOx e BPLNF.....	57
Figura 12 -	Fotografia dos vidros BPLNF00, BPLNF20 e BPLNF35.....	58
Figura 13 -	Espectro de absorbância IV dos vidros BPLNOx.....	63
Figura 14 -	Espectros Raman obtidos para os vidros BPLNOx.....	65
Figura 15 -	Espectros de absorbância dos vidros BPLNF.....	66
Figura 16 -	Espectros Raman obtidos para os vidros BPLNF.....	67
Figura 17 -	Densidade e volume molar em função da composição para os vidros BPLNOx e BPLNF.....	69
Figura 18 -	Curvas DSC obtidas para os vidros do sistema BPLNOx.....	71
Figura 19 -	Curvas DSC obtidas para os vidros do sistema BPLNF.....	71
Figura 20 -	Temperatura de transição vítrea em função da composição para os vidros BPLNOx e BPLNF.....	72
Figura 21 -	Condutividade elétrica versus a composição para os vidros BPLNOx e BPLNF. Medidas realizadas com e sem vácuo para avaliar possível influência da água adsorvida sobre a condutividade.....	73
Figura 22 -	Condutividade elétrica versus a composição, em duas temperaturas, dos vidros BPLNOx e BPLNF.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Exemplos de formadores e modificadores de rede, e intermediários.....	32
Tabela 2 -	Denominação das amostras e composição vítrea nominal.....	45
Tabela 3 -	Parâmetros operacionais para a análise de ICP-AES.....	50
Tabela 4 -	Comprimento de onda dos elementos químicos utilizados na técnica de ICP-AES.....	50
Tabela 5 -	Relação entre as concentrações experimentais e teóricas dos elementos B, Pb, Li e Na para os vidros BPLNO _x e BPLNF.....	59
Tabela 6 -	Composição esperada e determinada experimentalmente para os vidros dos sistemas BPLNF e BPLNO _x	60
Tabela 7 -	Avaliação da perda de estequiometria dos componentes da fase vítrea.....	62
Tabela 8 -	Atribuições de algumas das vibrações do espectro IV no sistema BPLNO _x	64
Tabela 9 -	Números de onda e suas atribuições para o espectro Raman dos vidros BPLNO _x	66
Tabela 10 -	Números de onda e suas atribuições para o espectro IV e Raman dos vidros BPLNF.....	68
Tabela 11 -	Densidade e volume molar para as diferentes amostras vítreas dos sistemas BPLNF BPLNO _x	69
Tabela 12 -	Temperaturas características para os vidros dos sistemas BPLNF e BPLNO _x	72

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Objetivos	25
1.2	Organização da dissertação	25
2	REVISÃO BIBIOGRÁFICA	27
2.1	Características gerais dos vidros	29
2.2	Vidros boratos	32
2.3	O efeito dos alcalinos mistos	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	Preparação dos vidros	45
3.1.1	Preparação de amostras para caracterização.....	48
3.2	Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente ..	48
3.3	Difratometria de Raios X (DRX)	50
3.4	Calorimetria Exploratória Diferencial	51
3.5	Método de Arquimedes	52
3.6	Condutividade elétrica	53
3.7	Espectroscopia vibracional	53
3.7.1	Espectroscopia na região do infravermelho.....	53
3.7.2	Espectroscopia Raman.....	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1	Amostras vítreas produzidas	57
4.2	Análise estrutural dos sistemas vítreos óxidos e oxifluoboratos	62
4.3	O efeito dos alcalinos mistos nos sistemas vítreos estudados	68
5	CONCLUSÃO	75
	REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

O material vidro é um dos mais antigos, versáteis e utilizados pela humanidade. Os denominados vidros naturais, decorrentes de processos abruptos de resfriamento do magma natural, como a rocha vulcânica obsidiana e a *tektite*, por exemplo, são constituídos de uma ampla variedade de componentes, incluindo óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais de transição, sendo a sílica o constituinte majoritário. As características vítreas dessas rochas, como a facilidade de formação de bordas pontiagudas, permitiram a produção das primeiras ferramentas de corte utilizadas pelo homem primitivo, como facas, lanças e pontas de flechas (1,2,3).

Plínio, naturalista romano, nascido no ano 23 de nossa era, em sua enciclopédia *Naturalis Historia* atribui aos fenícios a obtenção dos vidros há cerca de 7000 anos a.C.. Com o passar dos séculos, a qualidade e o refinamento da arte de trabalhar o vidro possibilitou a criação de jóias e imitações perfeitas de pedras preciosas. No I século a.C., a introdução da técnica de sopro, disseminada pela expansão do império romano, causou uma verdadeira revolução, e artigos de vidros puderam ser produzidos em grande escala. Na Idade Média popularizou-se o uso de vidros para janelas e vitrais, ainda pela técnica de sopro e por volta de 1700, os copos e jarras brilhantes provenientes de Veneza, os chamados “cristais”, se tornaram famosos. Nos séculos XVIII, XIX e XX, com o desenvolvimento da química e da física, ocorreu o aperfeiçoamento e o crescimento dos processos de fabricação e aplicação desses materiais. Entretanto, somente a partir do século XX deu-se o início da produção automatizada de recipientes de vidros, vidros planos, tubos, fibras e surgiram novas composições, como os vidros inorgânicos não-óxidos (calcogenetos e os haletos), os vidros metálicos e os orgânicos; que somente há pouco tempo foi reconhecido pela comunidade científica (3,4).

A possibilidade de desenvolver inúmeras composições químicas estabeleceu como principais sistemas vítreos óxidos os silicatos, os boratos, os fosfatos e os germanatos. No caso específico dos boratos, muitos estudos têm sido realizados devido ao seu menor ponto de fusão (PF: 450°C), quando comparado aos tradicionais vidros a base de sílica, e a possibilidade de produzir vidros com composições específicas para aplicações em dispositivos luminescentes, como o $\text{CaB}_2\text{O}_4:\text{Li}:\text{Dy}$ desenvolvido como um material termoluminescente em nosso Grupo de Pesquisa Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, IFSC, USP (5). No entanto, nessa classe de vidros, o átomo de boro pode sofrer alterações no seu número de coordenação como consequência dos elementos adicionados à rede vítrea (modificadores de rede), podendo ser encontrado tanto com número de coordenação 3 (trigonal) quanto em coordenação 4 (tetragonal). Esse fenômeno é conhecido dentro da ciência do vidro como

anomalia do boro e leva a alterações nas propriedades físicas e estruturais desses materiais. A princípio, a rede contendo apenas B_2O_3 só possui boro com coordenação 3, não apresenta ligações em três dimensões, exceto, pelas fracas interações de ordem secundária do tipo Van der Waals.

Rojas, S. (2005), em sua dissertação de mestrado (IFSC, USP), apresentou uma revisão da literatura sobre as unidades estruturais de vidros boratos e as denominadas de anel boroxol (B_3O_6), constituídas por três unidades (BO_3) interconectadas pelos vértices, através de oxigênios ligantes (*bridging oxygens*, BO), formando um anel hexagonal plano, são as unidades básicas em vidros de boro puro. Com a inserção de modificadores de rede, óxidos alcalinos, por exemplo, o boro altera sua coordenação localmente dando origem a unidades BO_4 (coordenadas tetragonalmente). Dependendo da concentração dos outros óxidos presentes no sistema vítreo em estudo ocorre o surgimento de oxigênios não-ligantes (*non-bridging oxygens*, NBO) (5).

Vidros boratos de composições químicas complexas, mas com somente um íon alcalino, tem sido produzidos e estudados como o objetivo de serem usados como eletrólitos sólidos na fabricação de baterias. Contudo, um efeito deletério aparece quando dois íons alcalinos distintos se encontram em uma mesma matriz vítrea. O fenômeno, conhecido na literatura como efeito dos alcalinos mistos (*Mixed-Alkali Effect* (MAE), em inglês) provoca uma variação não-linear em certas propriedades físicas, especialmente na condutividade elétrica. O MAE foi descoberto há mais de 100 anos e até hoje a sua real origem não é conhecida (4). As pesquisas realizadas ganharam um novo impulso com a necessidade cada vez maior de miniaturizar as baterias para atender a demanda dos novos equipamentos eletrônicos.

Nesta dissertação decidimos por avaliar a existência ou não do efeito dos alcalinos mistos em uma composição vítrea de borato de chumbo desenvolvida pelo Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, do Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo. Para isso, mantivemos fixa a quantidade nominal de óxido de boro e óxido de chumbo e estudamos o efeito da adição de óxidos de lítio e sódio ou de fluoretos de lítio e sódio nas propriedades físicas e procuramos correlacionar com as características estruturais.

1.1 Objetivos

Os objetivos do presente trabalho foram preparar vidros boratos de chumbo com dois íons alcalinos 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 determinar do efeito dos alcalinos mistos (MAE), procurando correlacionar as características estruturais com a presença dos íons alcalinos na matriz vítrea e a substituição de oxigênio por flúor.

1.2 Organização da dissertação

A dissertação está organizada basicamente em cinco capítulos: Introdução, Revisão bibliográfica, Materiais e métodos, Resultados e discussões, e a Conclusão. Na revisão bibliográfica foi realizada uma pesquisa a respeito de materiais vítreos, especialmente boratos, descrevendo suas características, propriedades e aplicações. Foi realizado também, um estudo abordando o MAE. Nos materiais e métodos estão descritas as técnicas utilizadas na fabricação dos materiais vítreos e na caracterização de suas propriedades físicas e estruturais. No penúltimo capítulo são apresentados os resultados e discussões e, posteriormente, é apresentada a conclusão, com sugestões para trabalhos para a continuidade deste trabalho.

2 REVISÃO

BIBLIOGRÁFICA

2.1 Características gerais dos vidros

A definição que será adotada nesta dissertação para material vítreo foi apresentada inicialmente por Shelby, J.E. (6) e adaptada por Rojas, S.S. (5): “um sólido não-cristalino, com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metálico, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro”.

Do ponto de vista macroscópico, a aparência dos vidros é essencialmente como a de qualquer outro sólido e propriedades físicas como densidade, resistividade elétrica, dureza, calor específico, entre outras, são bem definidas para um intervalo fixo de temperatura e pressão. Contudo, ao contrário dos materiais cristalinos, os vidros não apresentam um ponto de fusão único e são isotrópicos; nesse aspecto se assemelham aos líquidos. O caráter não-cristalino é evidenciado, por exemplo, realizando um experimento de difração de raios X, como ilustrado na Figura 1. O caráter difuso no difratograma de raios X revela que a estrutura não exibe ordem de longo alcance (7,8).

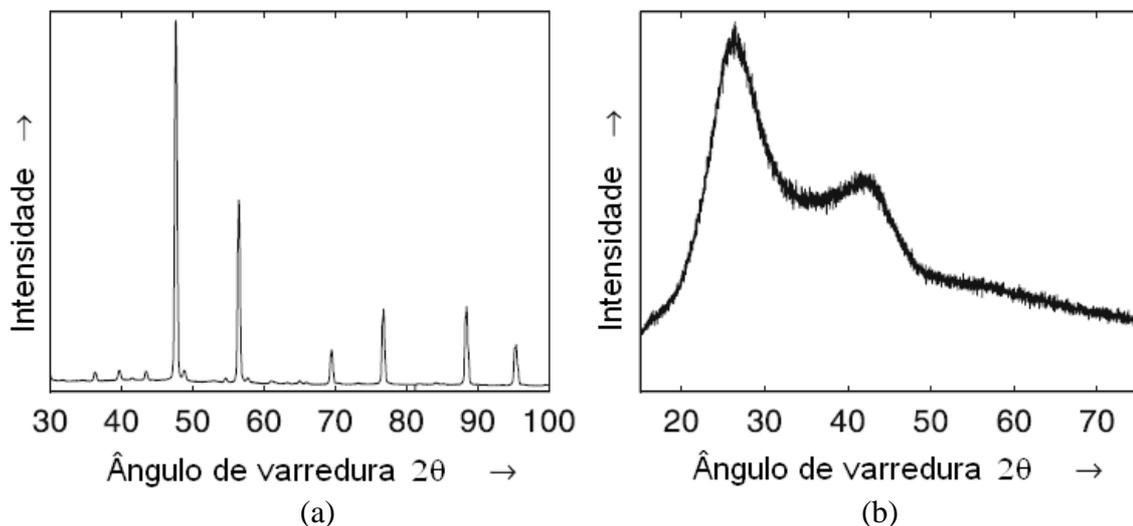


Figura 1 – Difratograma de raios X característico de (a) material cristalino e de (b) não-cristalino (extraído de 7).

Os vidros convencionais são produzidos tradicionalmente usando-se o método de fusão seguida de moldagem que proporciona um rápido resfriamento. Este método envolve a fusão de uma mistura dos materiais de partida, em geral a altas temperaturas, seguida do

resfriamento rápido do fundido de forma a obter um sólido rígido não-cristalino. Porém, vidros também podem ser preparados por uma variedade de processos alternativos que tem em comum o aspecto da consolidação a temperaturas baixas para evitar a cristalização. Dentre eles estão a deposição por vapor (condensação de vapor em um substrato frio), sol-gel (preparação de um gel a partir de uma solução química e posterior densificação para o estado vítreo), irradiação e bombardeamento iônico (desordenamento de um material inicialmente cristalino, formando um vidro).

Considerando-se o método de fusão/resfriamento e partindo de um material na forma líquida, duas transições podem ocorrer: uma transição líquido/cristal ou uma transição líquido/vidro, o que significa que o arranjo estrutural do material pode trilhar diferentes caminhos de acordo com a taxa de resfriamento, como ilustrado na Figura 2.

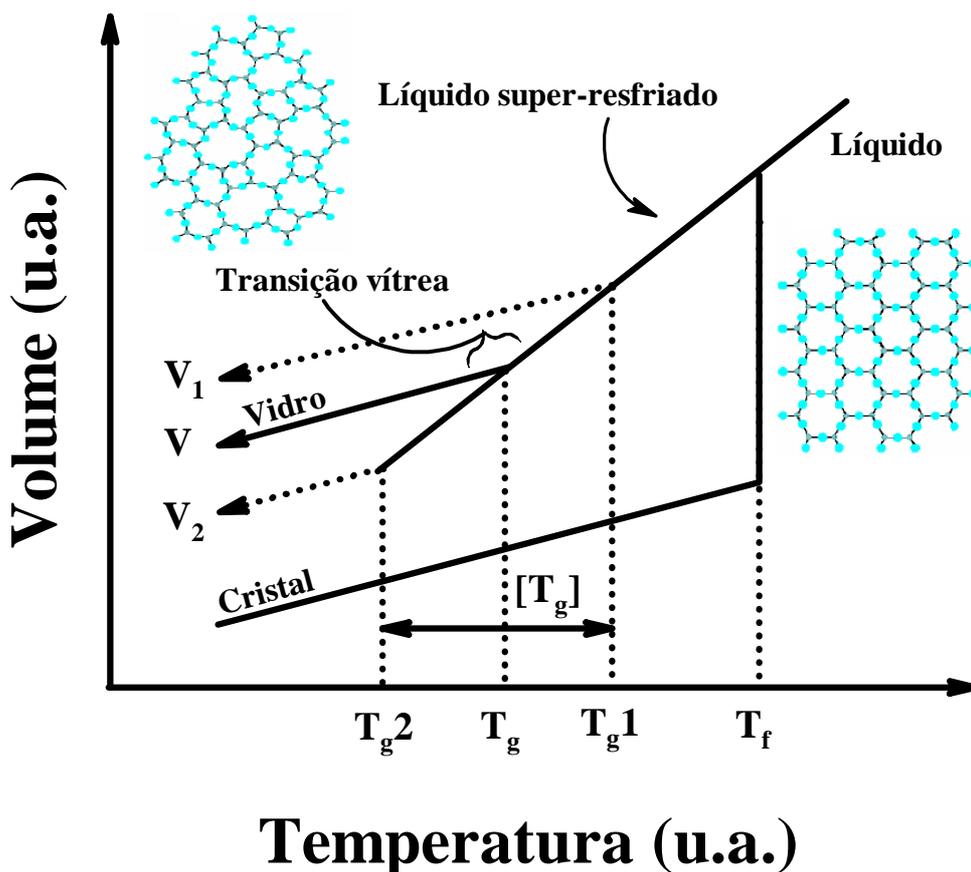


Figura 2 – Comportamento do volume em função da temperatura para um líquido durante o resfriamento; adaptado de (5,9).

Na Figura 2, estando inicialmente na fase líquida, e deixando a temperatura diminuir, verifica-se também a diminuição do volume. Se a taxa de resfriamento for suficientemente

lenta, a cristalização ocorrerá a partir da temperatura de fusão, denominada T_f . Nesse ponto, o volume passa por uma variação abrupta e uma quantidade infinitamente pequena de cristais estará em equilíbrio termodinâmico com o líquido. A cristalização ocorre se, e somente se, (i) houver um número suficientemente grande de núcleos presentes na massa, e (ii) se existir uma taxa de crescimento de cristal suficientemente ampla, ou seja, depende da velocidade na qual os átomos do líquido podem ser transportados para a interface líquido/cristal. Porém, se a taxa de resfriamento for suficientemente alta, o volume do líquido sofrerá um decréscimo contínuo, sem nenhuma variação súbita, e a cristalização não ocorrerá em T_f . A massa líquida do material se moverá, então, para uma região metaestável denominada líquido super-resfriado (transição líquido/vidro). Esse processo é caracterizado também por uma variação contínua de outras variáveis termodinâmicas extensivas em função da temperatura, tais como a entropia (S) e a entalpia (H).

Outra maneira de analisar o resfriamento do líquido é considerar a alteração na viscosidade do material. Com a diminuição na temperatura ocorre um aumento contínuo da viscosidade e para uma determinada região, denominada faixa de transformação vítrea ou região de transição vítrea, o material adquire as características de um sólido; o que equivale a dizer ter uma viscosidade equivalente a 10^{13} poise ou maior (5,9). Em geral, apesar de ser uma região, a transição vítrea é caracterizada como uma temperatura de transição vítrea, T_g . Abaixo de T_g , não se considera a possibilidade de rearranjos atômicos em condições termodinâmicas normais.

Em geral, vidros com a mesma composição química podem apresentar propriedades distintas quando preparados por diferentes taxas de resfriamento a partir do material fundido. O resfriamento a taxas mais rápidas estabiliza a estrutura em valores mais elevados de T_g , enquanto em taxas mais lentas o vidro terá um valor inferior de T_g , como está representado por T_{g1} e T_{g2} na Figura 2 (2,5).

Outra característica geral de materiais vítreos, especialmente para os óxidos, é estabelecer se o composto atua como formador de rede, modificador de rede ou intermediário. Os óxidos formadores de rede apresentam basicamente ligações com natureza covalente e podem formar redes tridimensionais com o oxigênio, enquanto que os modificadores diminuem a conectividade da estrutura vítrea, quebrando as ligações covalentes existentes entre os formadores e acarretando, entre outras coisas, na diminuição da viscosidade do vidro. Intermediários podem reforçar ou enfraquecer a rede, mas não se transformam facilmente em vidros sozinhos (7). Na Tabela 1 são apresentados alguns tipos de formadores e modificadores de rede, e intermediários.

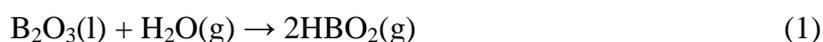
Tabela 1 – Exemplos de formadores e modificadores de rede, e intermediários.

Íons formadores de rede	Íons modificadores de rede	Íons intermediários
Si, Ge, B, P, Sb, As, In, Tl	Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Ba, Pb, Sn	Al, Bi, Mo, S, Se, Te, V, W

2.2 Vidros boratos

Apesar de ser um típico formador de rede vítrea, os vidros de B_2O_3 tem sido um material de estudo atual, particularmente no que diz respeito ao papel desempenhado pela sua estrutura. O composto borato de composição química mais simples é o óxido de boro B_2O_3 que pode existir na fase vítrea ou cristalina.

O vidro de B_2O_3 pode ser obtido pela desidratação do ácido bórico (H_3BO_3) a partir da temperatura de 260-270 °C sobre pressão reduzida da ordem de 130-260 Pa. A remoção completa da água pelo aquecimento direto do H_3BO_3 , em atmosfera não-controlada, é difícil e mesmo no material fundido existe uma quantidade de água residual considerável (8). Entretanto, vidro de boro pode ser obtido a partir do tetraborato de sódio ($Na_2B_4O_7$), conhecido como bórax. O vidro obtido é incolor e transparente, mas higroscópico. Óxido de boro, ainda em fase líquida, pode reagir com vapor d'água e volatilizar, de acordo com a equação 1.



Também o B_2O_3 reage na presença de ácido fluorídrico (HF) liberando BF_3 na forma de gás, equação 2 (10).



Analisando a partir do ponto de vista de unidades estruturais e do número de coordenação, o átomo de boro, em geral, apresenta tanto coordenação triangular como tetraédrica em compostos cristalinos. Por outro lado, no vidro de B_2O_3 puro há predominância total de coordenação triangular, onde os átomos de boro estão ligados a três oxigênios formando a unidade estrutural básica (BO_3). Essas unidades são interconectadas pelos vértices através de oxigênios ligantes e dão origem a estruturas do tipo anel de boroxol (B_3O_6), cuja

existência foi proposta por Goubeau e Keller (5), e são constituídas de triângulos planares de (BO_3) formando um anel hexagonal plano. Os modelos propõem que a rede borato é contínua e aleatória (5,6,11). Entretanto, uma vez que a estrutura básica da rede é planar e não tridimensional, a articulação de três dimensões que ocorre em uma rede de tetraedros não existe em vidros boratos puros, exceto pelas fracas ligações secundárias de van der Waals. Um indicativo da não-existência de uma rede tridimensional é a considerável diferença entre a T_g do óxido de boro, ao redor de 260°C , enquanto que a T_g da sílica vítrea está por volta de 1100°C . A estrutura dos vidros boratos contém ainda uma ampla concentração de unidades intermediárias com o ângulo da ligação B–O–B variável e voltado para fora do plano do grupo boroxol (6).

Em 2009, Hung e colaboradores, determinaram os ângulos de ligação em vidros B_2O_3 utilizando ressonância magnética nuclear bidimensional rotacional (RMN-BRO) do ^{11}B e dinâmica molecular (DM). Eles demonstraram que os anéis (B_3O_6) em vidros B_2O_3 consistem de, quase perfeitos, hexágonos planares e são predominantemente ligados por unidades (BO_3). O ângulo formado pela ligação B–O–B no anel é aproximadamente de 120° , porém, os autores advertiram que amostras com diferentes histórias térmicas podem apresentar diferentes ângulos de ligação e distribuições (12).

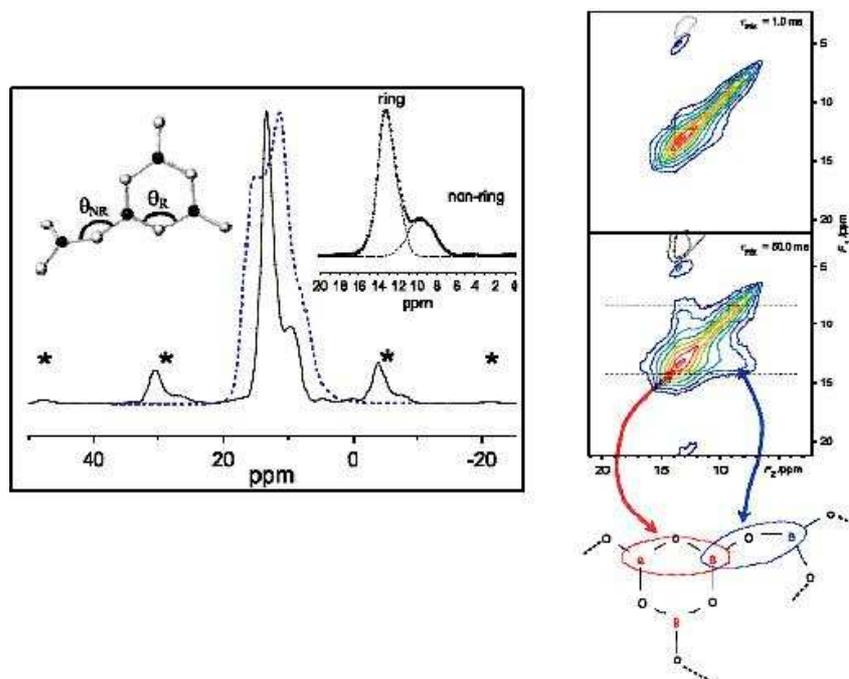
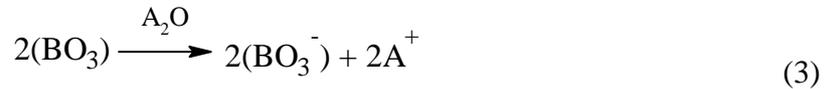


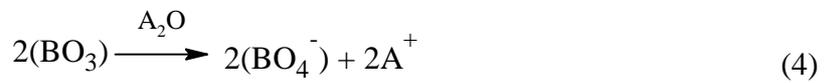
Figura 3 – (a) RMN ^{11}B de dupla rotação (a), espectro de RMN ^{11}B BRO 2D de difusão-rotação (b), do vidro de B_2O_3 (12).

A adição de um óxido modificador na estrutura do vidro de B_2O_3 pode atuar de duas maneiras:

- (a) Ocasionar a formação de oxigênios não-ligantes (NBO).



- (b) Conversão do boro de coordenação 3 (trigonal planar) para coordenação 4 (tetragonal).



A princípio, a inserção de modificadores força o boro a mudar sua configuração de trigonal para tetragonal, sem a formação de NBO, aumentando a conectividade da rede. A formação de dois tetraedros boro-oxigênio consome o oxigênio adicional proveniente do óxido alcalino e as cargas negativas geradas são compensadas pelos íons alcalinos introduzidos, no qual a unidade $(BO_4)^-$ atua como um ânion se associando ao cátion, tal qual descreve a equação 4. Porém, à medida que a concentração de óxidos alcalinos aumenta na rede, e mais e mais boros mudam sua coordenação de 3 para 4, observa-se que propriedades como a T_g alcançam um máximo, em altas concentrações de óxidos alcalinos, e depois começam a decrescer, como observado na Figura 4.

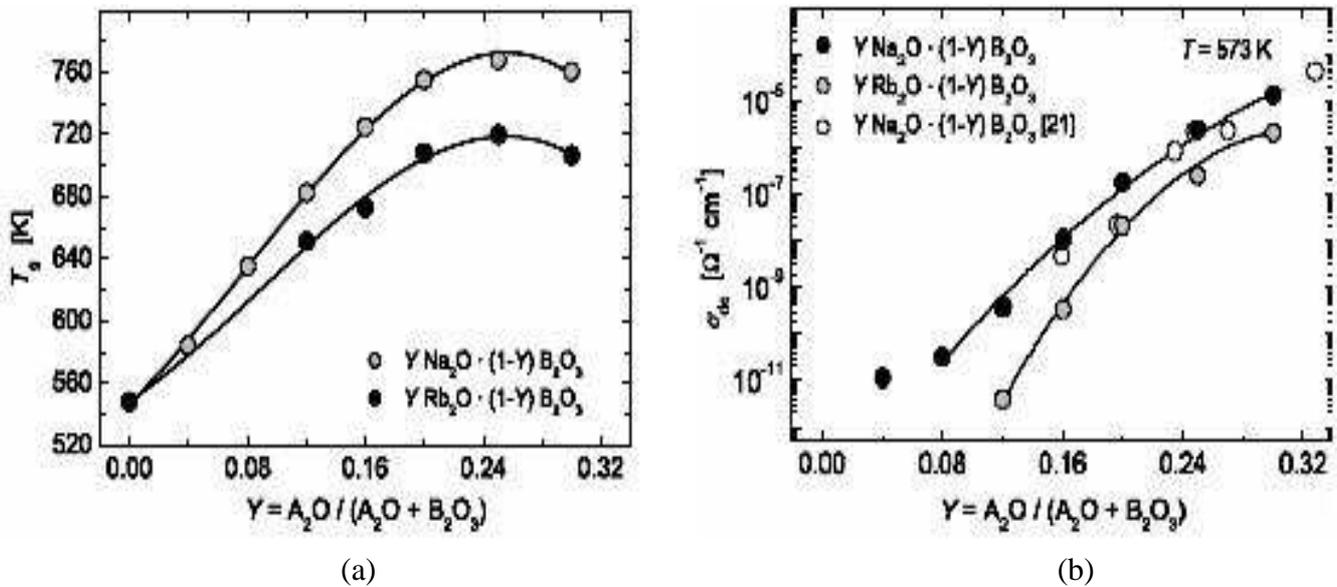


Figura 4 – Anomalia do boro observada na T_g em função da composição (a) e na condutividade elétrica (b), extraído de (18).

Esse desvio da linearidade, também observado em outras propriedades físicas, foi denominado anomalia do boro e é associado à formação de NBOs, descrita pela equação 3, que resultam em um aumento da expansão térmica e decréscimo da viscosidade. Em geral, a formação de unidades boratos tetragonalmente coordenadas é predominante em concentrações inferiores a 30 mol % de óxido modificador, e acima dessa concentração a formação de NBO passa a predominar, porém esse não é um valor específico e depende, entre outras coisas, do óxido modificador. Os modificadores usados geralmente são óxidos alcalinos (como K_2O , Rb_2O , Cs_2O) e óxidos de alcalinos terrosos (como MgO) (6,9,13). Na Figura 5 estão ilustradas algumas das possíveis unidades estruturais encontradas em vidros alcalinos boratos.

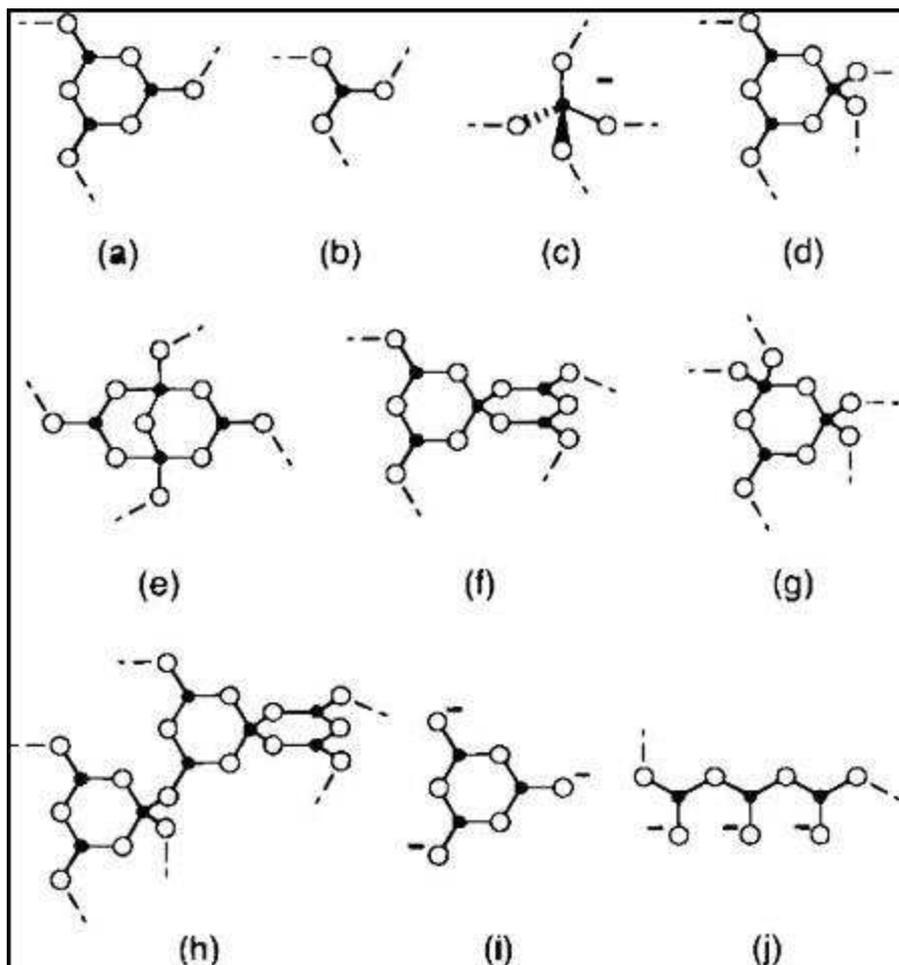
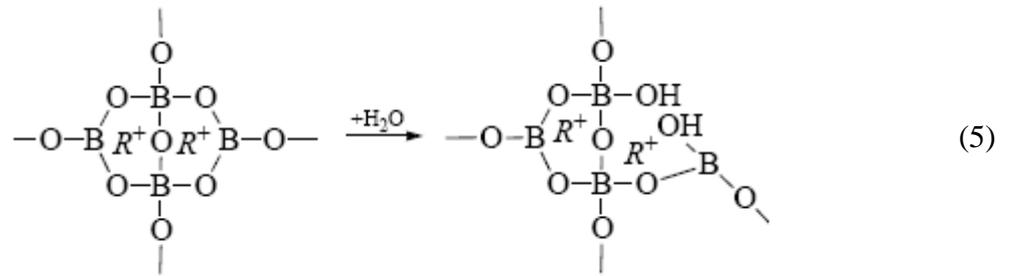


Figura 5 – Possíveis grupos estruturais encontrados em vidros alcalinos boratos (a) anel boroxol, (b) unidade BO_3 , (c) unidade BO_4 , (d) triborato, (e) diborato, (f) pentaborato, (g) di-triborato, (h) tetraborato, (i) anel metaborato, e (j) cadeia metaborato. Círculos fechados e abertos representam, respectivamente, átomos de boro e oxigênio. Linhas tracejadas representam ligações à rede e as cargas ilustram NBOs, extraído de (13).

Como relatado anteriormente, vidros boratos são higroscópicos e reagem na presença de vapores de água e essa interação pode alterar de forma significativa suas propriedades físico-químicas. Vidros contendo água quimicamente ligada apresentam uma substancial absorção no espectro de IV próximo, podendo ocorrer na forma de grupos hidroxilas ligadas à estrutura vítrea ou na forma de moléculas dispersas nos interstícios da rede. O efeito da concentração de hidroxila pode levar a um decréscimo na viscosidade e na temperatura de transição vítrea (6,23-26).

A interação da água com a rede dos vidros alcalinos boratos, na qual a quantidade de íons alcalinos não excede 20 mol % de R_2O , é ilustrado abaixo à esquerda, enquanto para concentração maior do que 20 mol%, à direita, ocorre a formação de NBOs.



A formação de oxigênios não-ligantes (NBOs) pode ser acompanhada pela destruição dos grupos diboratos através da formação de grupos triboratos que contem dois átomos de boro tetragonalmente coordenados, sendo um destes ligados a um átomo de oxigênio não-ligante (26).

Vidros boratos contendo óxido de chumbo (PbO) são uma classe de vidros bem conhecida por serem altamente transparentes nas regiões do visível (VIS) e infravermelho próximo (IV próximo), podem ser produzidos num intervalo de temperatura adequado para uso de fornos elétricos tradicionais, apresentam ampla faixa de formação de vidros e boa blindagem contra radiação, uma vez que um isótopo estável do boro é um bom absorvedor de nêutrons térmicos, e o chumbo é conhecido como um material de blindagem para raios X e γ . O PbO é amplamente utilizado em vidros porque melhora a resistência contra a devitrificação e aumenta a durabilidade química. Quando adicionado à rede vítrea, ele pode agir tanto como modificador quanto formador, dependendo da sua concentração. Em baixas concentrações (≤ 30 mol%), propicia à formação de grupos BO_4 a taxa de duas unidades BO_4 para cada oxigênio adicionado, tal qual óxidos alcalinos (15-19). Em altas concentrações de PbO, os íons chumbo entram na rede substituindo os íons de boro e desfazendo as ligações $\text{B}-\text{O}-\text{B}$, podendo essa substituição ser através de ligações $\text{Pb}-\text{O}-\text{Pb}$ ou como unidades piramidais PbO_4 , com o chumbo ocupando o vértice da pirâmide (11). Estes grupos PbO_4 estão ligados preferencialmente aos grupos BO_3 do que os BO_4 . A presença de óxidos alcalinos (A_2O) em vidros boratos de chumbo causam mudanças na concentração da razão BO_4/BO_3 , e o oxigênio adicional fornecido por eles pode favorecer a formação dos grupos PbO_4 , desde que o cátion permaneça nas proximidades do grupo formado para manter a eletroneutralidade (17). Uma variedade de espécies aniônicas tais como tri-, tetra-, di-, piro-, ortoboratos além de unidades estruturais de anéis de boroxol tem sido identificadas em vidros contendo B_2O_3 e PbO. (15-20). Cheng e colaboradores (20), baseados em estudos de espectroscopia de IV propuseram algumas possíveis estruturas, Figura 6, para vidros do sistema B_2O_3 -PbO.

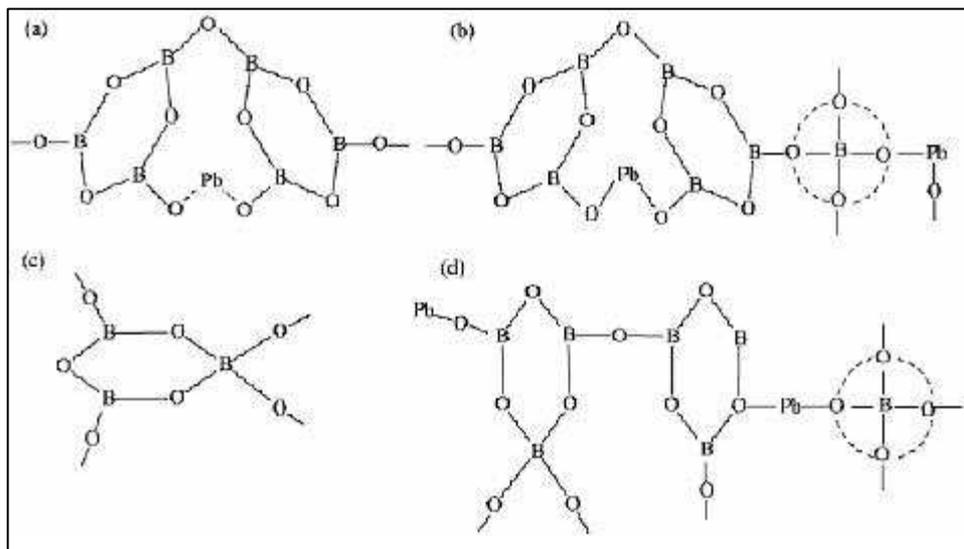


Figura 6 – Possíveis unidades estruturais de vidros B_2O_3 -PbO (a) anéis boroxol coordenados trigonalmente modificados por Pb^{2+} ; (b) formação de bandas covalentes Pb–O–B; (c) redes formadas por pontes entre unidades (BO_3) e (BO_4) ; (d) estruturas complexas constituídas de Pb^{2+} modificado e anéis e cadeias boro-oxigênio (20).

Vidros boratos contendo Li_2O e um haleto alcalino ($LiCl$ ou LiF), como modificadores, são representantes de uma classe de vidros conhecida como condutores iônicos rápidos (*Fast Ionic Conductors*), com condutividades da ordem de 10^{-3} - 10^{-4} S/cm à temperatura ambiente (9,21). Recentemente, em 2008, Cattaneo e colaboradores (22), estudaram o papel de íons fluoretos na estrutura e condutividade iônica de vidros do sistema B_2O_3 -PbO- LiF utilizando RMN unidimensional e bidimensional. Os autores verificaram uma perda de íons fluoretos provenientes da formação de moléculas BF_3 . Os íons fluoretos restantes, se encontraram, possivelmente, agrupados em clusters, que foram fonte de íons móveis. Nessas regiões foi observado que o flúor se encontrava na forma de íons fluoretos, participando do processo de condução elétrica, e também ligado ao boro. A presença da ligação F–B na rede pode indicar a predominância dos íons Li^+ no processo de condução. Os íons fluoretos também contribuem para a primeira esfera de coordenação dos íons Pb^{2+} .

2.3 O efeito dos alcalinos mistos

As propriedades físicas de vidros óxidos, em geral, não podem ser diretamente relacionadas a sua composição química em função da quantidade relativa de cada um dos componentes presentes no sistema vítreo. Assim, relações lineares podem somente ser utilizadas como guias por fabricantes de vidros quando se deseja uma especificação particular. Para muitas propriedades, e para um grande intervalo de mudanças na composição, a saída da linearidade não é excessiva, mas quando ocorre uma mudança relativa na proporção de alcalinos em vidros óxidos contendo mais do que um alcali a aproximação linear não mais pode ser utilizada.

O efeito dos alcalinos mistos (*Mixed Alkali Effect* - MAE) em materiais vítreos refere-se a grandes mudanças, ordens de grandeza, em muitas propriedades dinâmicas dos vidros quando um segundo óxido alcalino é adicionado na rede vítrea. Esse fenômeno ocorre tanto para vidros como para cristais, que passam a exibir um comportamento não-linear das propriedades físicas, como por exemplo, condutividade elétrica, difusão iônica, durabilidade química, viscosidade, relaxação mecânica, temperatura de transição vítrea, densidade, entre outras. Em contraste, as propriedades de muitos outros vidros variam de maneira aproximadamente linear com a composição química (17).

É importante ressaltar que aquelas propriedades associadas com o movimento do íon alcalino, como difusão iônica, condutividade e perda elétrica, mostram os maiores desvios da linearidade, podendo variar cinco ordens de grandeza quando uma fração do íon móvel é substituída por outro tipo de íon móvel. Propriedades macroscópicas, como volume molar, densidade, índice de refração e coeficiente de expansão térmica, geralmente variam linearmente ou apenas mudam lentamente com composição. Propriedades relacionadas com relaxação estrutural, tais como viscosidade e temperatura de transição vítrea, geralmente apresentam semelhantes desvios da linearidade (18).

O MAE é essencialmente independente do óxido formador da matriz vítrea, sendo observado em vidros silicatos, fosfatos, germanatos, boratos, boroarsenatos e borosilicatos (17,18). Terai (19) estudou o efeito dos alcalinos mistos em vidros silicatos contendo óxido de sódio e césio $[(1-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{Cs}_2\text{O}-5\text{SiO}_2]$. Os resultados mostraram que a densidade e o volume molar não apresentaram o MAE, por outro lado, um profundo mínimo é observado na

curva do coeficiente de expansão térmica e na condutividade elétrica, enquanto nenhum mínimo ou máximo foi observado para a temperatura de transição vítrea.

Em 2004, J. Shen e D. Green estudaram os efeitos que diferentes proporções de K/Na causam no comportamento da viscosidade, do coeficiente de expansão térmica e da tensão de relaxação de vidros comerciais conhecidos com soda-lima (constituído principalmente de SiO_2 , CaO , Na_2O e Al_2O_3). Foi observado que a substituição do Na_2O pelo K_2O causa inicialmente uma diminuição na viscosidade e quando a concentração de K_2O é maior do que $\sim 1,9$ mol% a viscosidade começa a aumentar quase que linearmente em escala logarítmica com o conteúdo de K_2O , resultando em um fraco MAE. O coeficiente de expansão térmica desses vidros aumenta com a substituição do Na_2O pelo K_2O , no entanto, ele tende a valores quase constantes quando a concentração de K_2O é maior do que $\sim 3,9$ mol%, no intervalo de temperatura de 25 – 450°C.

Em 2007, Rao e demais colaboradores analisaram vidros do sistema $x\text{K}_2\text{O}-(40-x)\text{Na}_2\text{O}-50\text{B}_2\text{O}_3-10\text{As}_2\text{O}_3$ e confirmaram o MAE para a condutividade elétrica, energia de ativação e temperatura de transição vítrea (21). Em 2008, Bih e colaboradores também observaram que essas mesmas propriedades sofreram o efeito da mistura dos íons alcalinos em vidros fosfatos contendo óxido de sódio, lítio e tungstênio (22).

Kim e outros colaboradores estudaram a dependência das propriedades térmicas e da condutividade com a composição de vidros $(\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x)_2\text{B}_4\text{O}_7$ e foi observado um comportamento não-linear com um sutil ponto de mínimo para a temperatura de transição vítrea (T_g) e a estabilidade térmica (ΔT) das amostras. Contudo, o ponto de mínimo foi mais evidente para a temperatura do início (T_c) e do pico (T_p) de cristalização. Os autores também observaram o efeito do MAE na condutividade elétrica e na energia de ativação das amostras (23).

Estudos em vidros multialcalinos, mistura de dois e três íons alcalinos numa matriz fosfato, evidenciaram, também, uma não-linearidade na densidade e na temperatura de transição vítrea, como ilustrado na Figura 7 (29).

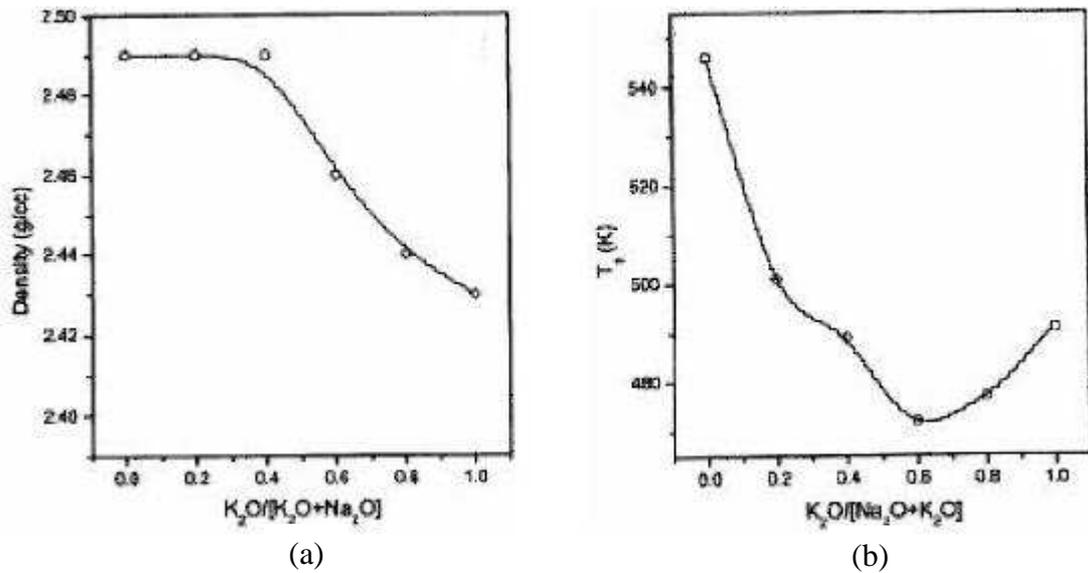


Figura 7 – Comportamento da densidade (a) e da temperatura de transição vítrea, T_g (b) para vidros fosfatos, adaptado de (29).

A manifestação mais evidente deste efeito tem sido observada na condutividade elétrica em função da composição, em que ocorre o aparecimento de um profundo mínimo na proporção intermediária de mistura entre os íons, o que leva alguns pesquisadores a definirem o MAE como um desvio negativo da condutividade. Outra manifestação bastante evidente é observada na energia de ativação que passa por um máximo de energia. O efeito se torna mais pronunciado à medida que a temperatura diminui. Se for considerada a dependência da condutividade com a frequência, o efeito é mais pronunciado a baixas frequências e decresce se a frequência é progressivamente elevada, como ilustrado na Figura 8. A condutividade passa por um profundo mínimo à medida que um íon é substituído pelo outro. O MAE também diminui quando a concentração total das espécies móveis diminui (4,27).

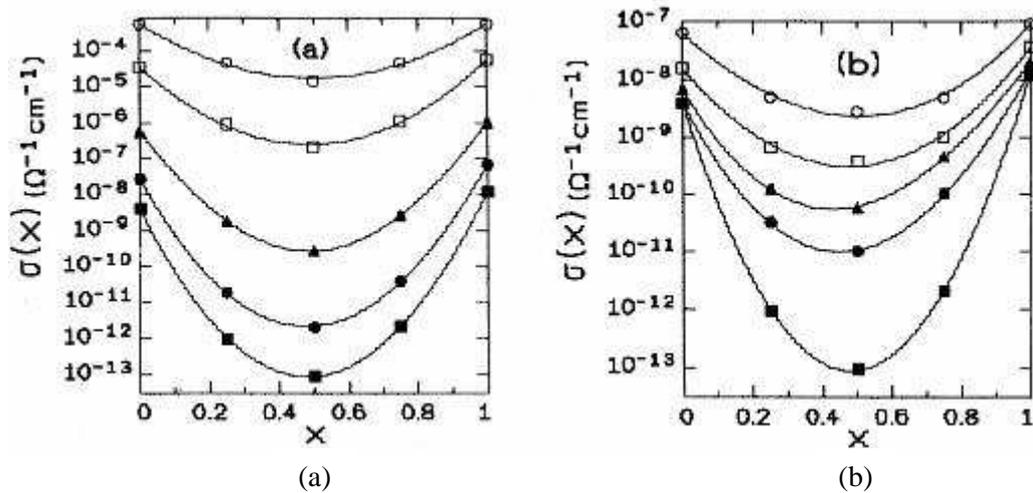


Figura 8 – Condutividade elétrica, $\sigma(x)$, para o sistema vítreo $x\text{Na}_2\text{O}(1-x)\text{Li}_2\text{O}-3\text{B}_2\text{O}_3$ (a) em corrente contínua e cinco diferentes temperaturas, $T = 25\text{ °C}$ (■), 50 °C (●), 100 °C (▲), 200 °C (□), 300 °C (○), e (b) temperatura fixa, $T = 25\text{ °C}$, e cinco diferentes frequências, $\nu = 0\text{ kHz}$ (■), $\nu = 0,1\text{ kHz}$ (●), $\nu = 1\text{ kHz}$ (▲), 10 kHz (□) e 100 kHz , extraído de (4).

Há diversas hipóteses sobre as causas do MAE baseadas em caminhos de percolação das espécies móveis, diferença de raio iônico, entre outras, e como a compreensão deste fenômeno sugere ser complexa, ainda há muito estudo em andamento. Nas últimas décadas, com o desenvolvimento computacional, estudos teóricos sobre a mobilidade iônica em vidros têm sido realizados que simulam a disposição e a movimentação das espécies móveis dentro da matriz vítrea. Neste trabalho, não abordaremos os modelos, deixando para a continuidade do trabalho de pesquisa.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos vidros

As composições químicas nominais dos vidros que foram preparados neste trabalho estão descritas na tabela 2. Para este estudo mantivemos fixa a relação entre a quantidade de óxido de boro e de óxido de chumbo, de modo que nossos resultados possam contribuir para a pesquisa em andamento no Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, IFSC/USP, sobre o efeito dos diferentes íons alcalinos (Li, Na, K, Cs) em algumas das propriedades físicas e estruturais na matriz vítrea borato de chumbo.

Tabela 2 – Denominação das amostras e composição vítrea nominal.

Amostra	Composição nominal
BPLNF00	50B ₂ O ₃ -15PbO-35LiF
BPLNF05	50B ₂ O ₃ -15PbO-30LiF-5NaF
BPLNF10	50B ₂ O ₃ -15PbO-25LiF-10NaF
BPLNF15	50B ₂ O ₃ -15PbO-20LiF-15NaF
BPLNF20	50B ₂ O ₃ -15PbO-15LiF-20NaF
BPLNF25	50B ₂ O ₃ -15PbO-10LiF-25NaF
BPLNF28	50B ₂ O ₃ -15PbO-7LiF-28NaF
BPLNF30	50B ₂ O ₃ -15PbO-5LiF-30NaF
BPLNF33	50B ₂ O ₃ -15PbO-2LiF-33NaF
BPLNF35	50B ₂ O ₃ -15PbO-35NaF
BPLNOx-00	50B ₂ O ₃ -15PbO-35Li ₂ O
BPLNOx-05	50B ₂ O ₃ -15PbO-30Li ₂ O-5Na ₂ O
BPLNOx-10	50B ₂ O ₃ -15PbO-25Li ₂ O-10Na ₂ O
BPLNOx-15	50B ₂ O ₃ -15PbO-20Li ₂ O-15Na ₂ O
BPLNOx-20	50B ₂ O ₃ -15PbO-15Li ₂ O-20Na ₂ O
BPLNOx-25	50B ₂ O ₃ -15PbO-10Li ₂ O-25Na ₂ O

Todas as composições foram preparadas pela técnica de fusão e moldagem. O reagente óxido de boro, B₂O₃, (MERCK 99,8%), como adquirido, apresentou uma perda em massa de aproximadamente 40% devido à água, como ilustra a curva de análise termogravimétrica apresentada na Figura 9. Para remover a água presente no precursor optou-se por fundi-lo em cadinho de platina num forno resistivo (EDG), a uma temperatura de 1200°C por 2 horas. Uma vez fundido, o líquido foi vertido em molde de aço inoxidável para a obtenção do vidro de B₂O₃; que posteriormente foi armazenado em ambiente seco.

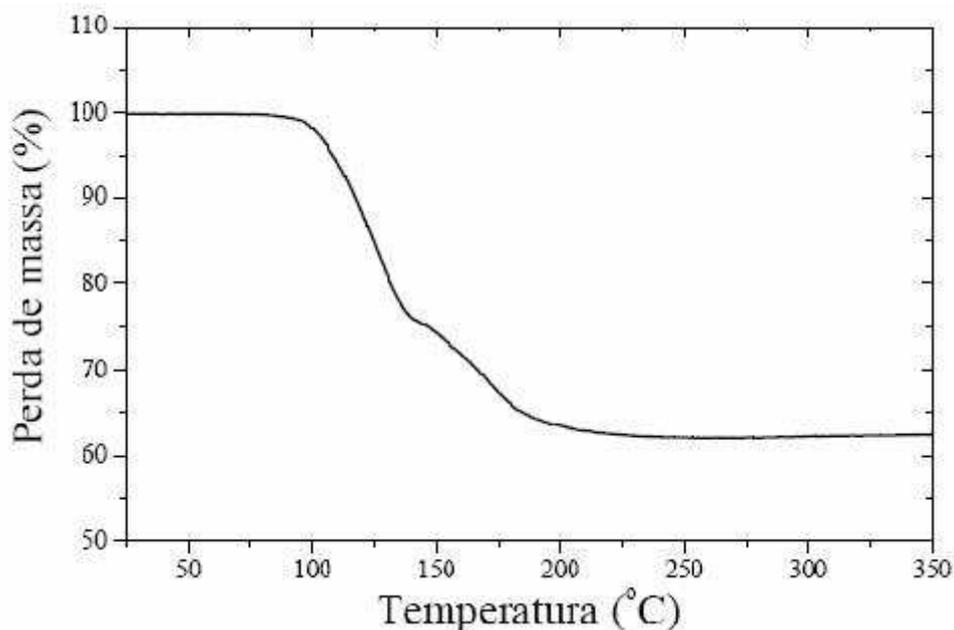


Figura 9 – Curva termogravimétrica do reagente B_2O_3 , extraída de (9).

Na preparação dos vidros BPLNF, o vidro de B_2O_3 previamente obtido foi, inicialmente, refundido em um cadinho de platina (Heraeus Vectra, 99,5%) a uma temperatura de 900°C por 10 minutos. Posteriormente, foram adicionados os fluoretos de sódio (NaF – Fluortran 99,9 %) e lítio (LiF – Fluortran 99,9) e o óxido de chumbo (PbO – Alfa Aesar 99,99 %), respectivamente. O cuidado foi para proteger que os demais componentes entrassem diretamente em contacto com as paredes do cadinho de platina. O material após a fusão foi manualmente homogeneizado por duas ou três vezes, realizando-se movimentos circulares do cadinho. O material fundido permaneceu a 900°C por um período de tempo de 10 minutos. Após esse tempo, a fase líquida encontrava-se homogênea e com viscosidade aparente para ser vertida. Os vidros foram moldados usando-se de molde de aço inoxidável previamente selecionado e limpo. Na seqüência, o molde com o vidro foi levado rapidamente para um forno elétrico, onde se realizou o tratamento térmico à temperatura de 280°C por 24 horas, com o objetivo de aliviar as tensões mecânicas decorrentes da brusca variação na temperatura.

Os vidros BPLNOx também foram preparados pela técnica de fusão e moldagem, seguindo o mesmo procedimento descrito acima. A diferença que para os vidros óxidos foi necessário realizar uma etapa adicional de eliminação do CO_2 , uma vez que dois dos precursores eram carbonatos; carbonato de lítio (Li_2CO_3 – Carlo Erba 99%) e carbonato de sódio (Na_2CO_3 – MERCK 99,5%). Esses reagentes foram acrescentados juntamente com o

óxido de chumbo e o vidro de boro gradativamente e depois exposto a uma temperatura de 850°C, onde ocorreram as seguintes reações químicas:



Se toda a massa pesada dos carbonatos fosse adicionada em uma única etapa, o CO₂ liberado sairia de forma turbulenta arrastando o material fundente para fora do cadinho. Quando a massa de todos os precursores foi totalmente adicionada, retornou-se ao procedimento adotado para os vidros BPLNF. Esses vidros também foram vertidos em molde de aço e tratados termicamente à temperatura de 280°C por 24 horas. Na figura 10 está ilustrada o fluxograma geral de preparação dos materiais vítreos.

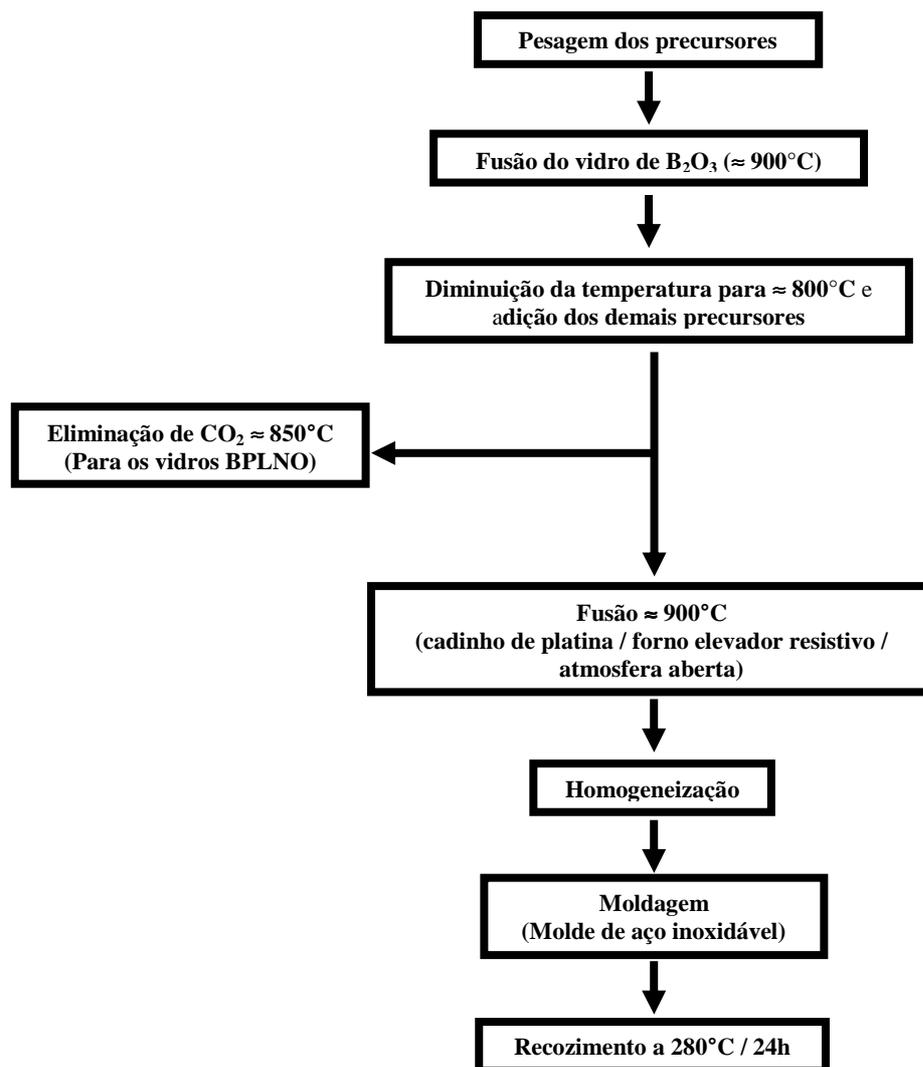


Figura 10 – Fluxograma de preparação das amostras vítreas.

3.1.1 Preparação de amostras para caracterização

Neste trabalho as amostras foram caracterizadas na forma de pó ou monolítica, dependendo da técnica utilizada. A seguir são descritos os métodos de preparação de cada tipo de amostra.

Amostras na forma de pó

Foram preparadas por moagem de pedaços de vidros previamente selecionados e limpos, utilizando almofariz e pistilo de ágata.

Amostras monolíticas

Foram obtidas pelo corte de pedaços de vidro com serra de disco diamantada, lubrificadas com etilenoglicol, seguido de polimento. Dependendo do experimento a ser realizado, o polimento pode ser mais ou menos refinado. O procedimento adotado no presente trabalho foi o de desgaste das amostras em carbeto de silício (SiC) até a espessura de 0,5 mm, seguido de polimento em lixa 1500 para diminuição da rugosidade superficial e acabamento. Todas as amostras após o processo de polimento foram cuidadosamente limpas em acetona.

Nas medidas de condutividade elétrica, as amostras vítreas em formatos retangulares além de terem suas faces polidas e limpas em acetona, foram revestidas com uma solução de prata e, posteriormente, levadas à estufa para a eliminação do solvente a uma temperatura de 150 °C por 1h, para obtenção dos contatos elétricos.

3.2 Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente

A emissão de luz por átomos ou íons produz linhas ou bandas no espectro eletromagnético, em comprimentos de onda que são característicos para cada elemento químico. Para provocar a emissão, íons do elemento químico são introduzidos numa tocha, que pode ser obtida pela aspersão de uma solução analítica contendo esses íons num plasma, mantido por uma bobina de radiofrequência, sendo denominada de tocha ICP. A concentração de um íon na solução pode ser determinada a partir da medida da intensidade da luz, emitida na linha característica desse íon numa tocha ICP. Logo, a partir da análise espectroscópica da luz emitida é possível identificar e quantificar os íons presentes numa solução analítica (5). O

nome dessa técnica é ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy), sendo capaz de determinar concentrações de 10^{-1} até 10^{-4} mg/L.

Os principais passos para analisar a composição de uma amostra por ICP-AES são:

1. Seleção dos elementos a serem detectados;
2. Preparação da solução da amostra usando métodos de química quantitativa;
3. Preparação das soluções padrões;
4. Medidas das intensidades das linhas de emissão apropriadas para cada elemento, para as soluções de calibração e da amostra;
5. Construção das curvas de calibração, contendo a razão entre intensidade e concentração para cada elemento selecionado;
6. Determinação das concentrações da amostra para os elementos analisados, considerando a calibração e o fator de diluição da solução da amostra.

Neste trabalho, utilizou-se a técnica de ICP-AES para analisar alterações na composição dos vidros provenientes do processo de preparação, determinando assim a composição real das amostras. O equipamento utilizado foi o ICP-AES-Simultâneo CCD-VISTA-MPX (Varian, Mulgrave, Austrália) com configuração radial. As amostras selecionadas passaram pelo processo de decapagem em solução de HNO_3 (68%) por 1 minuto e depois foram limpas, finamente maceradas e pesadas. Em seguida ocorreu o processo de digestão, onde cerca de 200 μg de pó de cada amostra foi dissolvido em uma solução ácida contendo 10ml de HCl (37%). O tempo de digestão do vidro na solução ácida foi de 24 horas à temperatura ambiente. As amostras foram acondicionadas em balão volumétrico sendo adicionado 90 ml de água *mili-Q* a fim de se obter uma concentração da ordem de 1000 ppm. Foram preparadas soluções padrões em diversas concentrações. Nas Tabelas 3 e 4 estão, respectivamente, os parâmetros operacionais e os comprimentos de onda que foram utilizados na técnica de ICP-AES.

Tabela 3 – Parâmetros operacionais para a análise de ICP-AES.

<i>Parâmetros Operacionais da ICP-AES</i>	
Frequência do gerador (MHz)	40
Potência RF (kW)	1,0
Gás de plasma – fluxo (L/min)	15,0
Gás auxiliar – fluxo (L/min)	0,5
Nebulizador de gás – fluxo (L/min)	1,0
Fluxo na amostra (mL/min)	1,0
Fluxo de ar (shear) (L/min)	18,0
Fluxo de água (L/min)	1,0
Tocha injetora de alumina	2,0 mm diâmetro interno
Bomba	Peristáltica, 3-canais.

Tabela 4 – Comprimento de onda dos elementos químicos utilizados na técnica de ICP-AES.

λ (nm)	<i>Elemento químico</i>
249,771	B I
220,353	Pb II
283,304	Pb I
610,361	Li I
670,775	Li I
589,587	Na I

3.3 Difractometria de Raios X (DRX)

O fenômeno da difração de raios X, estudado por W. L. Bragg em 1912, envolve a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. Em resumo, tem-se uma diferença no caminho percorrido por raios difratados pelos diferentes planos adjacentes de uma estrutura cristalina. Para que a difração ocorra é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material em estudo. A interferência pode ser construtiva ou destrutiva (8).

A difração de raios X é uma técnica comumente utilizada para confirmar a natureza vítrea e/ou detectar a presença de fases cristalinas no vidro, desde que os cristais apresentem dimensões maiores do que 100 nm. O padrão de difração de raios X de um material não-cristalino é diferente do material cristalino, e consiste de alguns halos difusos ao invés de picos estreitos (7).

Medidas de difração de raios X foram realizadas em todas as amostras, na forma de pó, utilizando um difratômetro Rigaku Rotaflex – RU – 200B, com radiação $K_{\alpha 1}$ do Cu, no intervalo de varredura de 10° a 80° e taxa de aquisição de 2°/min.

3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial

A calorimetria exploratória diferencial (Differential Scanning Calorimetry – DSC) é uma técnica de análise térmica utilizada para medir temperaturas e fluxo de calor associados com transições em materiais em função do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre variações químicas e físicas envolvendo processos endotérmicos ou exotérmicos, com aplicabilidade em diversos tipos de materiais (5).

As curvas DSC foram obtidas no calorímetro da TA Instruments, modelo DSC – 2910, operando com atmosfera de ar sintético, em intervalo de temperatura de 25 a 600°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, massa de $\approx 22,5$ mg e cadinho de platina. Foi utilizado um cadinho de platina vazio como referência, idêntico ao contendo a amostra. Foram determinados eventos térmicos como temperatura de transição vítrea (T_g), e de cristalização (T_x), bem como a estabilidade térmica dos vidros frente a processos de cristalização. Os valores de T_g e T_x foram obtidos graficamente através do método da tangente. Na interpretação dos resultados de T_x foram consideradas as temperaturas de início de cristalização.

3.5 Método de Arquimedes

A densidade das amostras vítreas foi obtida baseando-se no princípio de Arquimedes, no qual o volume de um sólido pode ser obtido medindo-se o empuxo sofrido por ele quando mergulhado em um líquido de densidade conhecida. Utilizando uma balança digital (Metter Toledo, modelo AG258 com precisão de 0,0001 g) equipada com aparato próprio para medidas de massa envolvendo líquidos. A densidade dos vidros foi calculada através das Equações 9 e 10:

$$\rho_{CCl_4} = 1,594 - 1,9 \cdot (T_{CCl_4} - 20) \cdot 10^{-3} \quad (9)$$

$$\rho_{vidro} = \frac{m_{sec}}{m_{sec} - m_{CCl_4}} \rho_{CCl_4} \quad (10)$$

em que ρ_{CCl_4} é a densidade do líquido de imersão, T_{CCl_4} é a temperatura do líquido de imersão no momento em que foram tomadas as medidas ($T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$), ρ_{CCl_4} é a densidade do vidro, m_{sec} é a massa seca, m_{CCl_4} é a massa submersa em CCl_4 . Utilizou-se tetracloreto de carbono (CCl_4) como líquido de imersão, devido a higroscopicidade das amostras.

A partir dos valores de densidade calculou-se o volume molar (volume ocupado por um mol de um material) dos vidros através da expressão:

$$V_m = \frac{MM}{\rho} \quad (11)$$

em que V_m é o volume molar, MM é a massa molar e ρ é a densidade experimental do vidro. A massa molecular do vidro foi calculada através da soma da fração molar de cada substância química presente na amostra. Por exemplo, a massa molar do vidro $50B_2O_3-15PbO-15Li_2O-20Na_2O$ é igual:

$$MM_{BPLNO\ 20} = 0,5MM_{B_2O_3} + 0,15MM_{PbO} + 0,15MM_{Li_2O} + 0,2MM_{Na_2O} \quad (12)$$

Tanto a densidade como o volume molar nos fornece informações do quanto os íons ou grupos iônicos estão empacotados na estrutura do material, entretanto não mostram como as partículas estão geometricamente arranjadas (6).

3.6 Condutividade elétrica

As medidas elétricas foram realizadas usando a técnica de espectroscopia de impedância, que consiste em explorar a dependência da impedância $Z^*(\omega)$ com a frequência ω do estímulo elétrico aplicado. Além do formalismo da impedância, os dados podem ser tratados em outros formalismos como admitância (inverso da impedância, $Y^*(\omega) \equiv [Z^*(\omega)]^{-1}$) e a capacitância complexa (cuja relação com a impedância é $C^*(\omega) \equiv [i\omega Z(\omega)]^{-1}$). No final, os resultados podem ser associados a elementos de circuito simples ou combinação deles (11).

A caracterização elétrica foi realizada sob vácuo de 5 μ Torr, devido a higroscopicidade das amostras, utilizando um criostato acoplado a uma bomba de vácuo e a um analisador de impedância da marca Solartron SI 1260, dotado com interface dielétrica modelo 1296, em uma faixa de frequência de 0,1Hz a 1MHz, com tensão alternada de amplitude de 1V, em uma faixa de temperatura de 25 °C a 150 °C, em intervalos de 25 °C. Todo o processo foi controlado por computador, utilizando o software Smart na captação de dados, e os softwares Ziew e Zplot na análise dos dados.

3.7 Espectroscopia vibracional

3.7.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Os movimentos vibracionais dos constituintes ligados quimicamente à matéria possuem frequências na região do infravermelho. As oscilações induzidas por certos modos vibracionais fornecem um significado para a questão de acoplamento com o feixe incidente da radiação infravermelha e a troca de energia com esta quando as frequências estão em ressonância. Nos experimentos de infravermelho, a intensidade do feixe da radiação

infravermelha é medida antes (I_0) e depois (I) de sua interação com a amostra em função da frequência da luz. O objetivo do experimento de infravermelho é determinar a razão da intensidade I/I_0 como função da frequência da luz (ω). O gráfico dessa razão em função da frequência é o espectro no infravermelho, que pode ser apresentado em três formas: transmitância, refletância ou absorbância (5).

O espectro de absorção na região do infravermelho foi obtido utilizando-se um espectrômetro Bruker - Vertex 70, operando a temperatura ambiente, no intervalo de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , com passo de 4 cm^{-1} . As amostras vítreas (~3 mg) foram preparadas na forma de pastilhas de KBr.

3.7.2 Espectroscopia Micro-Raman

A espectroscopia Raman é a medida, em função do número de onda, do espalhamento inelástico da luz, que resulta da excitação de vibrações em materiais cristalinos e amorfos. No espalhamento Raman uma radiação geralmente visível ou ultravioleta interage com a molécula e é espalhada com frequência ligeiramente modificada. Esta variação de frequência corresponde à diferença de energia entre a frequência da luz espalhada e a frequência da luz incidente ($\Delta\nu = \nu_e - \nu_i$). Considerando os mesmos estados vibracionais, a frequência Raman seria a mesma do infravermelho. Contudo o que determina a atividade do espalhamento Raman é a variação do momento de dipolo induzido (pelo campo magnético da radiação incidente) com a vibração das ligações moleculares (2).

Espectros Micro-Raman foram obtidos na região entre $200\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ com um sistema micro-Raman confocal (AFM WiTec, modelo CRM 200). As amostras, possuindo uma das faces polidas, foram excitadas utilizando um laser de argônio refrigerado a ar (Melles Griot, modelo 35-LAL-515-230) operando em $514,5\text{ nm}$. Utilizou-se potência de excitação de 8 mW e tempo de integração de 60 s .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Amostras vítreas produzidas

As composições estabelecidas para os dois sistemas vítreos em estudo resultaram em vidros homogêneos, incolores e transparentes, exceto para o sistema BPLNO_x em composições acima de 20 % mol de Na₂O em que o fenômeno de devitrificação não pode ser controlado com as taxas de resfriamento utilizadas neste trabalho (da ordem 600 °C/min). A Figura 11 ilustra os difratogramas de raios X para todas as amostras produzidas, evidenciando o caráter não-cristalino.

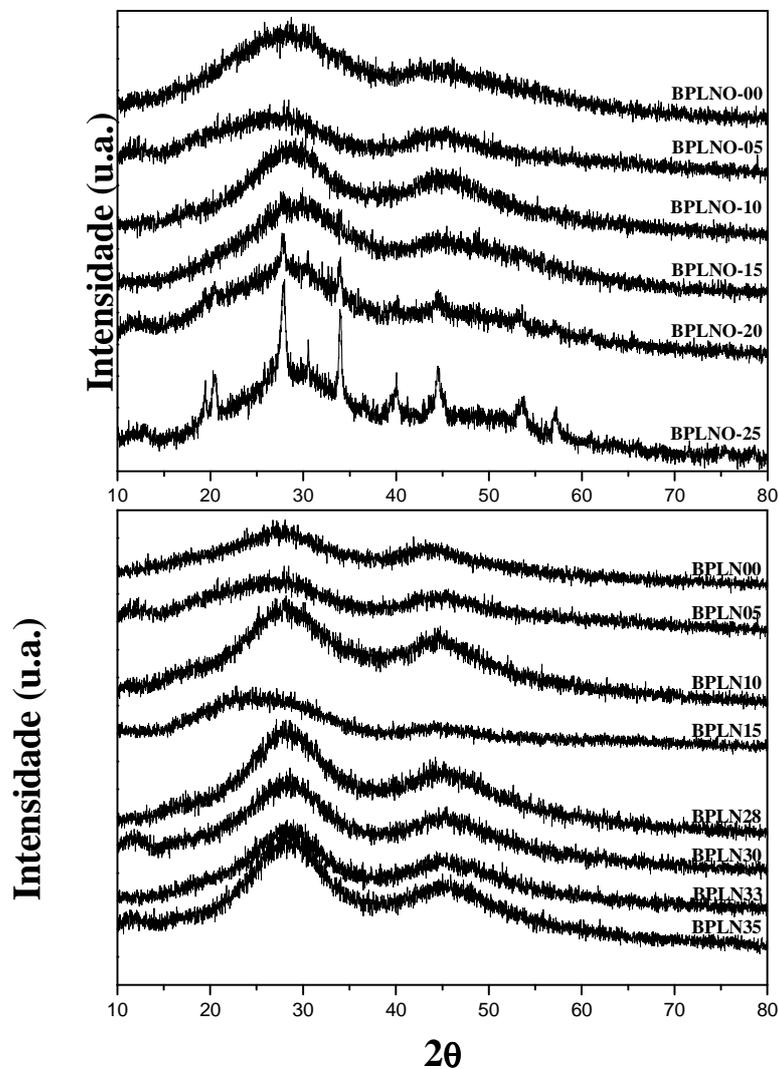


Figura 11 – Difratogramas de raios X para os vidros BPLNO_x e BPLNF.

No caso específico das composições BPLNO_x-20 e BPLNO_x-25 a presença dos picos de cristalização sugere que o limite de solubilidade do óxido de sódio na matriz vítrea está ao redor de 20 mol%. A fase cristalina que aparece não foi identificada. Algumas das amostras vítreas produzidas estão ilustradas na Figura 12.



Figura 12 – Fotografia dos vidros BPLNF00, BPLNF20 e BPLNF35.

Uma análise das composições químicas dos sistemas B_2O_3 -PbO-(35-x)LiF-xNaF (sendo $x = 0, 5, 10, 15, 28, 30, 33, 35$) e B_2O_3 -PbO-(35-x)Li₂O-xNa₂O (sendo $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25$) foi realizada pela técnica de ICP-AES, como descrito na seção 3.2. As medidas foram realizadas para se conhecer a real composição química das amostras vítreas, particularmente porque o efeito dos alcalinos mistos é baseado na substituição do íon lítio pelo sódio na matriz vítrea e, para os oxifluoretos alcalinos de boro e chumbo existe elevada probabilidade de formação de composto fluoreto, de acordo com a equação 2, seção 2.2. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Relação entre as concentrações experimentais e teóricas dos elementos B, Pb, Li e Na para os vidros BPLNF e BPLNOx.

Amostra	Concentração		Razão $B_{\text{real}}/B_{\text{teór}}$	Concentração		Razão $Pb_{\text{real}}/Pb_{\text{teór}}$	Concentração		Razão $Li_{\text{real}}/Li_{\text{teór}}$	Concentração		Razão $Na_{\text{real}}/Na_{\text{teór}}$
	B (ppm) Teórico	B (ppm) Experimental		Pb (ppm) Teórico	Pb (ppm) Experimental		Li (ppm) Teórico	Li (ppm) Experimental		Na (ppm) Teórico	Na (ppm) Experimental	
BPLNF00	30,14	28,79	0,96	86,65	81,04	0,94	6,772	6,455	0,95	-	-	-
BPLNF05	29,25	28,62	0,98	84,09	78,08	0,93	5,633	3,142	0,56	3,111	11,49	3,69
BPLNF10	28,52	27,9	0,98	81,99	76,89	0,94	4,577	4,467	0,98	6,065	6,173	1,02
BPLNF15	28,22	29,69	1,05	81,14	82,59	1,02	3,624	4,224	1,17	9,004	6,394	0,71
BPLNF20	28,21	29,08	1,03	81,1	80,94	1	2,716	4,104	1,51	12	8,854	0,74
BPLNF25	28,75	28,92	1,01	82,64	79,92	0,97	1,845	3,166	1,72	15,28	12,23	0,80
BPLNF28	28,16	28,75	1,02	80,96	78,49	0,97	1,266	1,252	0,99	16,77	18,49	1,10
BPLNF30	28,19	28,5	1,01	81,03	78,1	0,96	0,905	0,863	0,95	17,98	19,41	1,08
BPLNF33	26,94	28,36	1,05	77,44	74,19	0,96	0,346	0,333	0,96	18,91	21,89	1,16
BPLNF35	26,97	27,82	1,03	77,52	75,78	0,98	-	-	-	20,07	22,58	1,13
BPLNOx-00	28,14	26,27	0,93	80,91	69,25	0,86	12,65	11,05	0,87	-	-	-
BPLNOx-05	28,66	27,01	0,94	82,39	74,4	0,90	11,04	9,92	0,9	6,094	4,702	0,77
BPLNOx-10	26,51	26,18	0,99	76,22	71,26	0,93	8,513	7,141	0,84	11,28	12,03	1,07
BPLNOx-15	27,3	27,27	1	78,48	73,9	0,94	7,01	7,581	1,08	17,42	12,68	0,73
BPLNOx-20	25,77	26,1	1,01	74,08	74,19	1	4,963	4,004	0,81	21,92	22,52	1,03
BPLNOx-25	25,17	25,99	1,03	72,35	69,89	0,97	3,231	4,021	1,25	26,76	22,54	0,84

Uma análise da presença de metais de transição, outros íons alcalinos e de platina em nossas amostras revelaram que as quantidades, quando presentes, foram inferiores a uma parte por milhão (<1ppm).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5 foi possível determinar a real composição dos vidros produzidos, como ilustra a Tabela 6. Uma análise direta entre a composição nominal e os valores determinados revelou uma perda significativa por sublimação dos compostos precursores durante o processo de fabricação.

Tabela 6 – Composição esperada e determinada experimentalmente para os vidros BPLNF e BPLNOx.

Amostra	Composição esperada	Composição determinada experimentalmente
BPLNF00	50B ₂ O ₃ -15PbO-35LiF	(43,8±0,5)B ₂ O ₃ -(13,1±0,2)PbO-(31,5±0,3)LiF
BPLNF05	50B ₂ O ₃ -15PbO-30LiF-5NaF	(46±0,2)B ₂ O ₃ -(13,4±0,1)PbO-(28,7±0,2)LiF-(4,5±0,02)NaF
BPLNF10	50B ₂ O ₃ -15PbO-25LiF-10NaF	(45,1±0,4)B ₂ O ₃ -(13,5±0,2)PbO-(22,6±0,2)LiF-(8,7±0,1)NaF
BPLNF15	50B ₂ O ₃ -15PbO-20LiF-15NaF	(46,9±0,1)B ₂ O ₃ -(13,8±0,1)PbO-(23,8±0,2)LiF-(9,2±0,2)NaF
BPLNF20	50B ₂ O ₃ -15PbO-15LiF-20NaF	(47,9±1,2)B ₂ O ₃ -(14,3±0,2)PbO-(29,2±0,5)LiF-(4,5±0,1)NaF
BPLNF25	50B ₂ O ₃ -15PbO-10LiF-25NaF	(46,8±0,1)B ₂ O ₃ -(13,9±0,2)PbO-(23,7±0,2)LiF-(9,1±0,01)NaF
BPLNF28	50B ₂ O ₃ -15PbO-7LiF-28NaF	(46,9±0,5)B ₂ O ₃ -(13,5±0,2)PbO-(6,3±0,3)LiF-(25,9±0,4)NaF
BPLNF30	50B ₂ O ₃ -15PbO-5LiF-30NaF	(46,4±0,5)B ₂ O ₃ -(13,5±0,1)PbO-(4,3±0,5)LiF-(26,7±0,02)NaF
BPLNF33	50B ₂ O ₃ -15PbO-2LiF-33NaF	(47,6±0,5)B ₂ O ₃ -(13±0,2)PbO-(1,6±0,03)LiF-(30,7±0,1)NaF
BPLNF35	50B ₂ O ₃ -15PbO-35NaF	(47,1±0,01)B ₂ O ₃ -(13,6±0,2)PbO-(31,9±0,5)NaF
BPLNOx-00	50B ₂ O ₃ -15PbO-35Li ₂ O	(48,3±0,4)B ₂ O ₃ -(12,7±0,1)PbO-(34,2±0,5)Li ₂ O
BPLNOx-05	50B ₂ O ₃ -15PbO-30Li ₂ O-5Na ₂ O	(47,6±1,0)B ₂ O ₃ -(13,8±0,3)PbO-(28,9±0,5)Li ₂ O-(4,22±0,1)Na ₂ O
BPLNOx-10	50B ₂ O ₃ -15PbO-25Li ₂ O-10Na ₂ O	(50,6±0,02)B ₂ O ₃ -(14,2±0,1)PbO-(25,2±0,1)Li ₂ O-(9,1±0,1)Na ₂ O
BPLNOx-15	50B ₂ O ₃ -15PbO-20Li ₂ O-15Na ₂ O	(46,3±0,9)B ₂ O ₃ -(13,4±0,2)PbO-(18,6±0,6)Li ₂ O-(12,7±0,4)Na ₂ O
BPLNOx-20	50B ₂ O ₃ -15PbO-15Li ₂ O-20Na ₂ O	(48,6±0,2)B ₂ O ₃ -(13,7±0,1)PbO-(14,4±0,2)Li ₂ O-(17,6±0,03)Na ₂ O
BPLNOx-25	50B ₂ O ₃ -15PbO-10Li ₂ O-25Na ₂ O	(47,5±0,1)B ₂ O ₃ -(13,7±0,1)PbO-(9,44±0,2)Li ₂ O-(21,7±0,001)Na ₂ O

Uma análise mais detalhada dos resultados, levando-se em consideração a quantidade total dos íons Pb e B, para cada composição química, deixa claro que as amostras vítreas oxifluorboratos de chumbo lítio e sódio tiveram uma perda, em média, de 8,4%, enquanto os vidros boratos de chumbo lítio e sódio perderam, em média, 5%, como ilustrado na Tabela 7 (abaixo). Verifica-se, também, que a diferença entre os valores experimentais e os nominais para a quantidade total do B e do Pb nos vidros oxifluorboratos é constante a partir da composição química BPLNF15, enquanto para os óxidos não foi determinada nenhuma condição similar. Uma possível explicação para a maior diferença nas primeiras três amostras BPLNF00, BPLNF05 e BPLNF10 foi a necessidade de um tempo maior de fusão. Como o tempo de processamento para cada uma das três primeiras amostras foi diferente, ocorreu perdas de massa diferenciada para cada uma delas. Uma possível fonte de perda de boro é a formação do composto BF_3 , por meio da equação química $\text{B}_2\text{O}_3 + 6 \text{LiF} = 2\text{BF}_3(\text{g}) + 3\text{Li}_2\text{O}$. A partir do BPLNF15 a perda da quantidade total de B e Pb se estabiliza em 7% e a principal razão verificada experimentalmente foi a maior facilidade para produzir o vidro, com menor tempo para a homogeneização, em comparação às três primeiras composições. O sistema LiF-NaF tem um ponto eutético em 61% LiF-39% NaF, com temperatura do eutético de 649°C , que corresponde aproximadamente a quantidade relativa em mol do vidro BPLNF15. Assim, a formação do eutético durante o processamento levou a diminuição da temperatura de fusão, conseqüentemente como a temperatura foi mantida fixa o tempo de homogeneização diminuiu. O aumento subsequente de NaF em substituição ao LiF não acarretou em aumento expressivo no tempo de fusão, apesar do composto NaF ter um ponto de fusão (993°C) superior ao do LiF (845°C). Uma possível explicação é supor que o NaF apresente maior tendência a realizar reações químicas que o LiF com os outros componentes do vidro, o que levaria a formação de compostos com menor ponto de fusão durante o processo de fabricação. A argumentação apresentada também explicaria o porquê da variação superior no conteúdo total de sódio e lítio determinado (Tabela 6) para as primeiras três composições dos vidros BPLNF. A composição BPLNF30 apresentou uma perda de 12% nos alcalinos, mas essa diferença superior às demais após atingirmos o BPLNF15, deve ser atribuída a fatores experimentais. Parece claro que para as composições de oxifluorboratos de chumbo lítio e sódio a formação da composição eutética auxilia na estabilização da rede vítrea.

Para os vidros óxidos a diferença entre os valores determinados e o nominal para a quantidade total de Na e Li cresce à medida que aumentamos o teor de Na_2CO_3 , que apresenta ponto de fusão (PF: 851°C) superior ao do Li_2CO_3 (PF: 723°C). A necessidade de aumentarmos ligeiramente a temperatura ($\sim 50^\circ\text{C}$) para garantirmos a fabricação dos vidros

pode ter levado a uma maior perda dos alcalinos e, também, a um aumento da diferença da concentração total de boro e chumbo. Menor quantidade de carbonato de sódio privilegiou amostras com composição da fase vítrea mais próxima da previamente definida (nominal).

Tabela 7 – Avaliação da perda de estequiometria dos componentes da fase vítrea.

Amostra	$\frac{([B] + [Pb])_{exp}}{([B] + [Pb])_{nom}}$	Δ (%)	$\frac{([Na] + [Li])_{exp}}{([Na] + [Li])_{nom}}$	Δ (%)
BPLNOx-00	0,94	-6	0,98	-2
BPLNOx-05	0,95	-5	0,95	-5
BPLNOx-10	0,99	-1	0,98	-2
BPLNOx-15	0,92	-8	0,89	-11
BPLNOx-20	0,96	-4	0,91	-9
BPLNOx-25	0,94	-6	0,89	-11
BPLNF00	0,88	-12	0,90	-10
BPLNF05	0,91	-9	0,95	-5
BPLNF10	0,90	-10	0,89	-11
BPLNF15	0,93	-7	0,94	-6
BPLNF28	0,93	-7	0,92	-8
BPLNF30	0,92	-8	0,88	-12
BPLNF33	0,93	-7	0,92	-8
BPLNF35	0,93	-7	0,91	-9

4.2 Análise estrutural dos sistemas vítreos óxidos e oxifluorboratos

A determinação das unidades estruturais presentes nos dois sistemas vítreos foi realizada por meio de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espalhamento Raman, a temperatura ambiente. A definição de quais unidades estruturais está presente em cada sistema poderá auxiliar no entendimento das propriedades físicas desse estudo.

Na Figura 13 são apresentados os espectros de absorvância IV obtidos para os vidros BPLNOx. As principais bandas de absorção estão localizadas em três regiões: (i) baixa frequência, 600 – 800 cm^{-1} , referentes às vibrações angulares de diversos agrupamentos boratos; (ii) média frequência, 850 – 1200 cm^{-1} , devido ao estiramento da ligação B–O das unidades tetraédricas BO_4 e (iii) alta frequência, 1200 – 1500 cm^{-1} , atribuída às vibrações de estiramento da ligação B–O em unidades trigonais BO_3 . Uma interpretação detalhada dos

espectros de infravermelho de vidros boratos não é muito fácil de ser feita, devido à complexidade originária da natureza vítrea da estrutura e do grande número de grupos estruturais possíveis de serem formados [5]. É importante ressaltar que as amostras BPLNOx-20 e BPLNOx-25 apresentaram fases cristalinas no difratograma de raios X e devido a isto possuem picos mais definidos nos espectros de IV em relação as amostras completamente não-cristalinas.

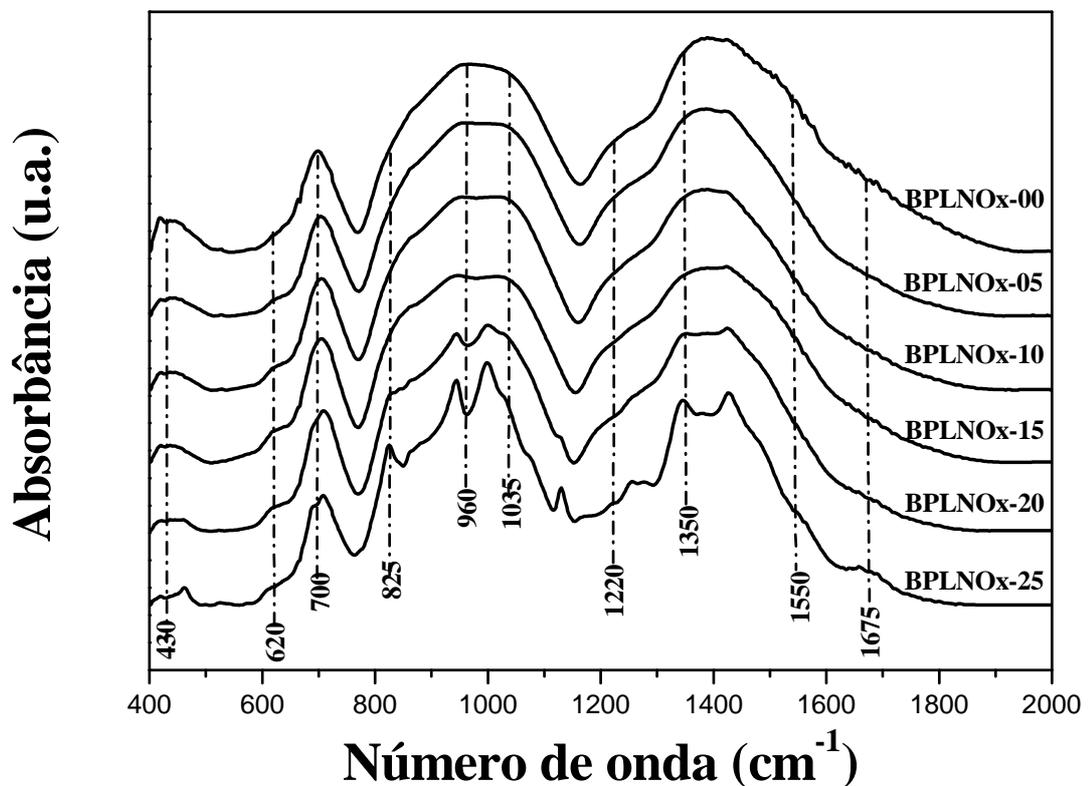


Figura 13 – Espectro de absorvância IV dos vidros BPLNOx.

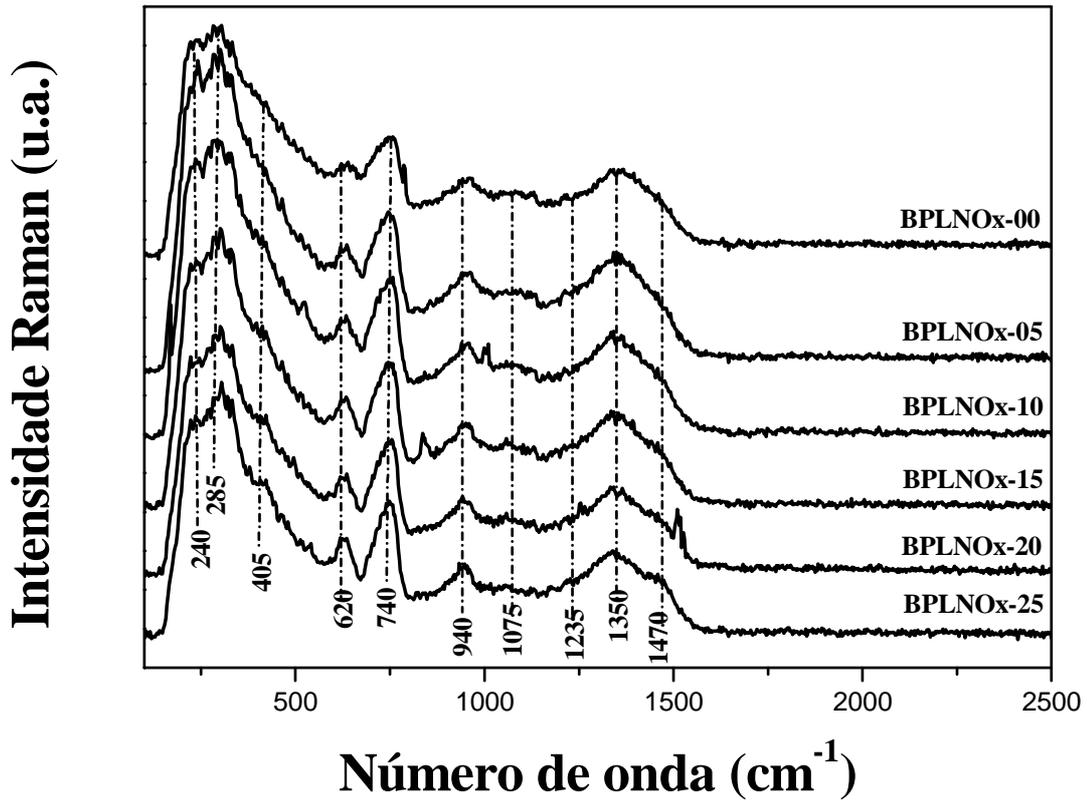
Os espectros de absorvância revelaram que substituição do Li_2O pelo Na_2O nesse sistema vítreo ocasionou alterações na estrutura do vidro, principalmente na definição do modo de vibração a 620 cm^{-1} , associado aos grupos metaboratos do tipo anel (11).

As atribuições de algumas das vibrações encontradas nos espectros de absorvância estão apresentadas na Tabela 8. Uma atribuição pormenorizada de todas as vibrações requer a deconvolução dos espectros e a comparação com os compostos cristalinos.

Tabela 8 – Atribuições de algumas das vibrações do espectro IV no sistema BPLNOx.

Posição observada (cm ⁻¹)	Posição relatada (cm ⁻¹)	Atribuições IR	Ref.
~430	415	Vibração da ligação Pb–O–Pb de unidades PbO ₄	11
~620	620	Vibrações de grupos metaboratos tipo anel	11
~700	700	Vibrações de grupos metaboratos tipo cadeia	11
~825	820	Presença de grupos piroboratos	11
~960	915	Estiramento B–O em unidade BO ₄ de diversos agrupamentos (di e pentaborato)	16
~1035	1020	Vibração de estiramento B–O de tetraedros BO ₄ em grupos pentaboratos ou vibração de grupos diboratos	11
~1220	1235	Vibração assimétrica B–O em grupos ortoboratos	11
~1350	1320	Vibração dos modos de estiramento dos triângulos boratos BO ₃ e BO ₂ O ⁻	11
~1675	1650	Vibração angular H–O–H	5

Para os espectros obtidos no espalhamento Raman, Figura 14, os sinais observados na região de 740 cm⁻¹, 940 cm⁻¹ e 1350 cm⁻¹ são atribuídos, respectivamente, a anéis de seis membros com um ou dois triângulos BO₃ substituídos por unidades tetraédricas BO₄, a unidades BO₄ e a triângulos BO₂O⁻ ligados a unidades BO₃O⁻ (O⁻ representam oxigênios não-ligantes, NBO). O ombro observado na região de 1470 cm⁻¹ é proveniente de triângulos BO₂O⁻ ligados a unidades BO₃. Esses sinais corroboram com os obtidos pela espectroscopia IV e estão em acordo com a literatura que confirmam a ocorrência de diversas unidades estruturais em vidros alcalinos chumbo boratos.

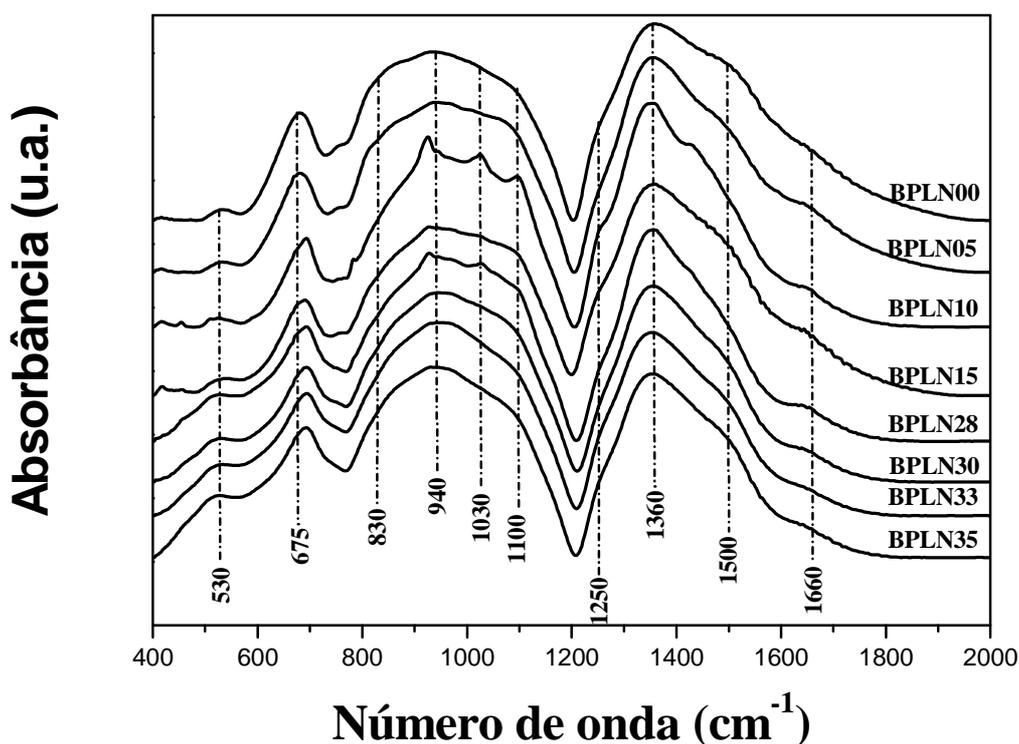


Os sinais observados em 240 cm^{-1} e 285 cm^{-1} foram indexados como pertencentes a vibrações de íons Li^+ ou Na^+ circunvizinhados por oxigênios, porém, nessa região do espectro, um sinal na região de 290 cm^{-1} também pode ser relacionado à presença de unidades $(\text{PbO}_{4/2})^2$ que, associado ao sinal observado em 620 cm^{-1} proveniente da flexão da ligação B–O–Pb, a observação de um ombro na região de 1235 cm^{-1} referente à vibração de unidades BO_3 que estão assimetricamente conectadas, e ao sinal em 430 cm^{-1} , discutido anteriormente nos espectros IV, indicam que o PbO atua, juntamente com o B_2O_3 , como formador de rede (15), mesmo estando presente em concentração de 15 mol %. Em geral, PbO apresenta um comportamento de formador de rede em concentrações acima de 20 mol% (18). As atribuições das bandas observadas, bem como os intervalos de absorção de interesse nesse trabalho para os vidros BPLNOx, encontrados na literatura, estão resumidas na Tabela 9.

Tabela 9 – Números de onda e suas atribuições para o espectro Raman dos vidros BPLNOx.

Números de onda (cm ⁻¹)	Ref.	Raman atribuições
≈ 240-290	(22)	Vibração de íons Li ⁺ ou Na ⁺ em seus sítios locais. Unidades (PbO _{4/2}) ²⁻ formadas pela incorporação de PbO na rede
≈ 416	(19)	Vibrações de íon Li ⁺ ou Na ⁺ rodeados de oxigênios
≈ 620	(14)	Modo de flexão da ligação Pb–O–B
≈ 740	(14)	Vibrações momentâneas simétricas de anéis de seis membros com um ou dois triângulos BO ₃ substituídos por unidades tetraédricas BO ₄
≈ 940	(14)	Unidades BO ₄
≈ 1350	(14)	Triângulos BO ₂ O ⁻ ligados a unidades BO ₃ O ⁻
≈ 1470	(14)	Triângulos BO ₂ O ⁻ ligados a unidades BO ₃

Os espectros de absorção no IV e Raman das amostras vítreas do sistema BPLNF são apresentados nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

**Figura 15** – Espectro de absorção IV dos vidros BPLNF.

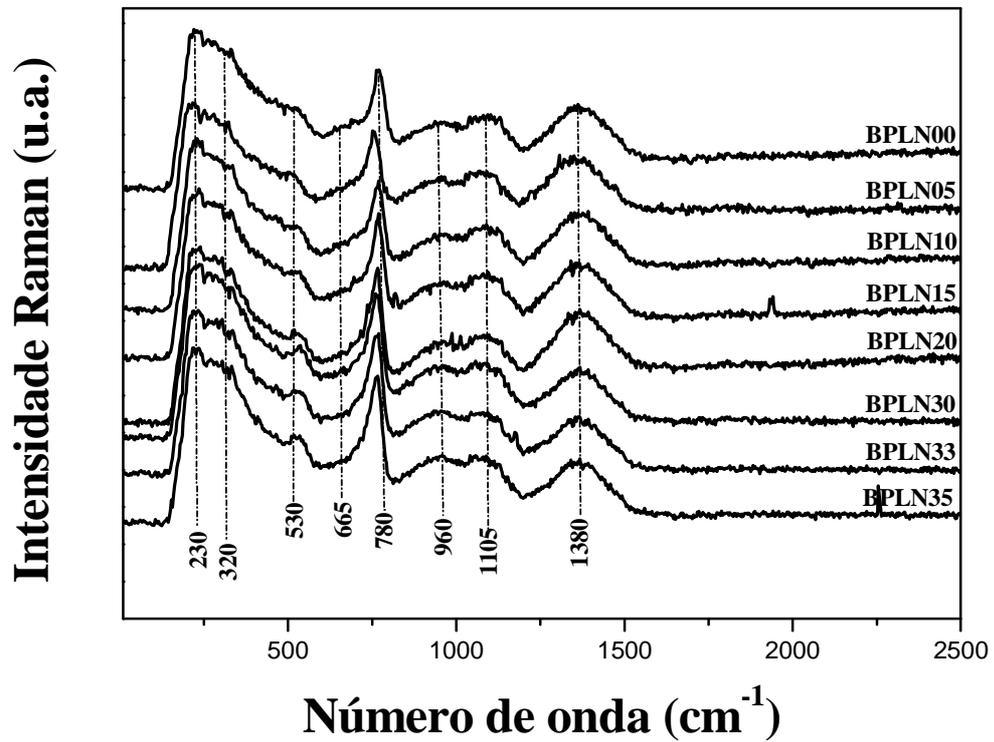


Figura 16 – Espectro Raman obtidos para os vidros BPLNF.

Em geral, as mesmas regiões de absorvância e espalhamento observadas para os vidros do sistema BPLNO_x foram observadas nos espectros IV e Raman dos vidros do sistema BPLNF. A exceção da banda em 430 cm^{-1} observada nos espectros de IV e do pico em 634 cm^{-1} observado nos espectros Raman, discutidas anteriormente e referentes a ligação Pb–O–Pb de unidades PbO_4 e a flexão da ligação B–O–Pb, respectivamente. As atribuições das bandas observadas, bem como os intervalos de interesse para os vidros BPLNF, estão relatadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Números de onda e suas atribuições para o espectro IV e Raman dos vidros BPLNF.

Números de onda (cm ⁻¹)		Ref. ^a	IV atribuições	Raman atribuições
IR	Raman			
	≈ 223, 329	(19)		Vibração de íons Li ⁺ ou Na ⁺ em seus sítios locais
≈ 532	≈ 528	(14)	Vibração angular da ligação B–O–B, vibração da ligação covalente Pb–O	Unidades diboratos
≈ 676		(14)	Vibração angular da ligação O–B–O	
	≈ 765	(14)	Vibração angular da ligação O ₃ B–O–BO ₄	Vibrações momentâneas simétricas de anéis de seis membros com um ou dois triângulos BO ₃ substituídos por unidades tetraédricas BO ₄
≈ 936	≈ 946	(14,22)	Vibração de estiramento da ligação B–O em unidades BO ₄ de grupos diboratos	Unidades (BO _{4/2}) ⁻
≈ 1053	≈ 1077	(14)	Vibração de estiramento da ligação B–O de tetraedros BO ₃ O ⁻ de grupos tri-, tetra- e pentaboratos	
≈ 1259		(14)	Vibração do estiramento assimétrico da ligação B–O de grupos ortoboratos	
≈ 1349	≈ 1363	(14)	Vibração dos modos de estiramento dos triângulos boratos BO ₃ e BO ₂ O ⁻	Triângulos BO ₂ O ⁻ ligados a unidades BO ₃ O ⁻
≈ 3449		(9)	Vibração de estiramento O–H	

4.3 O efeito dos alcalinos mistos nos sistemas vítreos estudados

Nessa seção serão apresentados os resultados de densidade, volume molar, temperatura de transição vítrea e condutividade elétrica para ambos os sistemas vítreos estudados. O efeito da substituição do oxigênio pelo flúor também será avaliada.

A densidade de um vidro é uma função dependente de sua composição química e história térmica, bem como o volume molar, pois está relacionada diretamente com a distribuição espacial dos átomos na rede vítrea. Na Tabela 11 estão apresentados os dados de densidade e volume molar obtidos para os vidros BPLNOx e BPLNF, respectivamente.

Tabela 11 – Densidade e volume molar para as diferentes amostras vítreas dos sistemas BPLNF e BPLNOx.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Volume molar (cm ³ /mol)
BPLNF00	3,527 ± 0,001	21,94 ± 0,01
BPLNF05	3,520 ± 0,002	22,21 ± 0,01
BPLNF10	3,527 ± 0,002	22,39 ± 0,01
BPLNF15	3,561 ± 0,002	22,40 ± 0,01
BPLNF20	3,496 ± 0,002	23,05 ± 0,02
BPLNF25	3,495 ± 0,003	23,29 ± 0,02
BPLNF28	3,506 ± 0,001	23,35 ± 0,07
BPLNF30	3,483 ± 0,001	23,60 ± 0,04
BPLNF33	3,445 ± 0,003	24,00 ± 0,02
BPLNF35	3,468 ± 0,001	23,92 ± 0,01
BPLNOx-00	3,388 ± 0,002	23,24 ± 0,01
BPLNOx-05	3,383 ± 0,003	23,75 ± 0,02
BPLNOx-10	3,365 ± 0,001	24,36 ± 0,01
BPLNOx-15	3,361 ± 0,001	24,86 ± 0,01
BPLNOx-20	3,313 ± 0,003	25,70 ± 0,03
BPLNOx-25	3,325 ± 0,002	26,10 ± 0,02

Verifica-se que o efeito da mudança na composição química não alterou significativamente o valor da densidade para os vidros BPLNF e BPLNOx. A diferença está ao redor dos 3%. Para o volume molar verificamos, também, uma pequena mudança (inferior a 10% para os dois sistemas vítreos). O comportamento pode ser mais bem visualizado por meio da Figura 17.

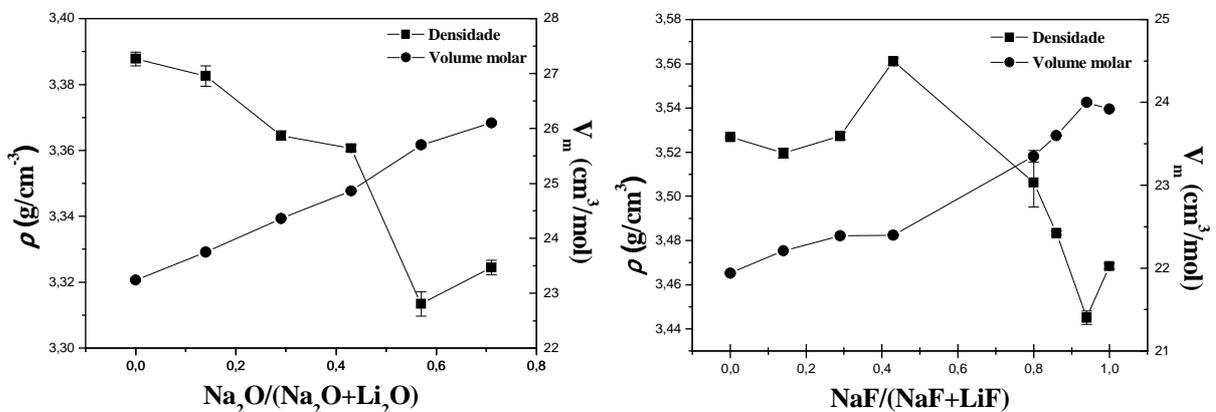


Figura 17 – Densidade e volume molar em função da composição para os vidros BPLNOx e BPLNF.

Apesar de verificarmos uma diminuição não-linear no valor da densidade para os vidros de BPLNOx e BPLNF, temos que considerar que a diferença real entre o valor máximo e mínimo é muito pequena para garantir-se que o sistema apresenta o efeito dos alcalinos mistos. Além disso, o comportamento do volume molar aproxima-se da linearidade. Nossos resultados são similares a outros encontrados na literatura científica que também não foram capazes de determinar a presença ou não do MAE com as medidas de densidade.

Avaliando também o efeito da substituição do oxigênio por flúor pode-se dizer que, de um modo geral, ocorreu um aumento nos valores de densidade e conseqüente diminuição nos valores de volume molar para os vidros BPLNF, em relação aos vidros BPLNOx, indicando que os íons fluoretos podem ter tornado a estrutura mais compacta e preenchido os espaços vazios da rede. Shelby estudou a densidade e o volume molar de vidros contendo óxidos alcalinos, e verificou que a adição de lítio ou sódio na matriz vítrea, ao contrário dos demais alcalinos, reduz o volume molar, indicando uma contração na rede (6), mesmo efeito observado na adição dos íons fluoretos.

As curvas DSC dos vidros BPLNOx e BPLNF são apresentadas nas Figuras 18 e 19, respectivamente. Na Tabela 12 apresentamos os valores das temperaturas dos eventos térmicos, T_g , T_x e $\Delta T [(T_{x1} - T_g)]$, para os vidros BPLNOx e BPLNF. O valor de ΔT é um parâmetro utilizado para mensurar a estabilidade térmica do vidro frente à devitrificação. Quanto maior o valor de ΔT mais estável termicamente é o material. Valores superiores a 70°C são indicadores de boa estabilidade térmica frente à devitrificação (9). Todas as composições produzidas apresentaram um ΔT superior a 70°C . Não discutiremos os picos de cristalização, uma vez que esse não foi o objetivo deste trabalho.

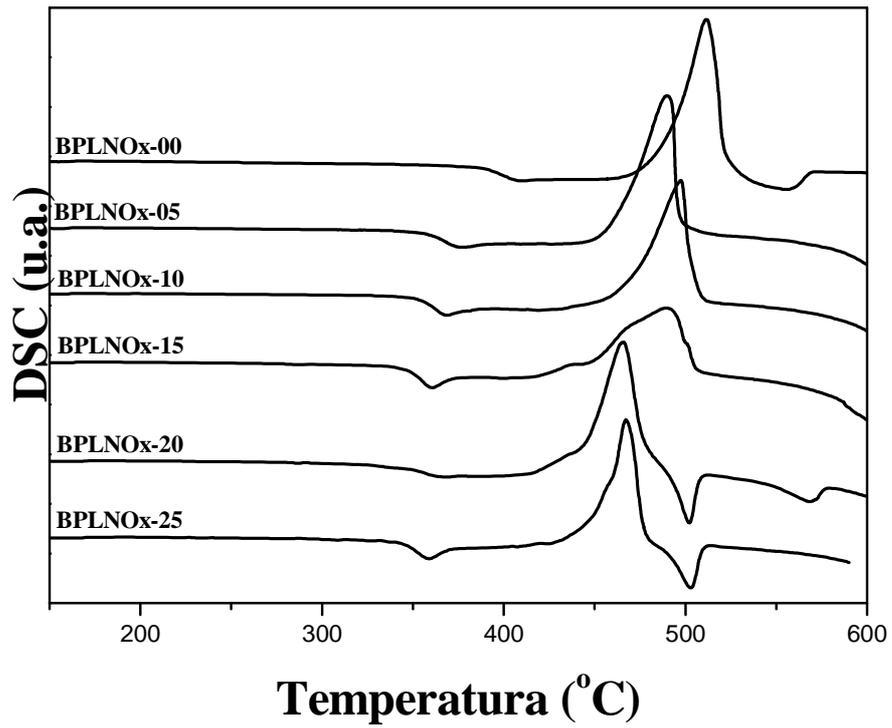


Figura 18 – Curvas DSC obtidas para os vidros do sistema BPLNO_x.

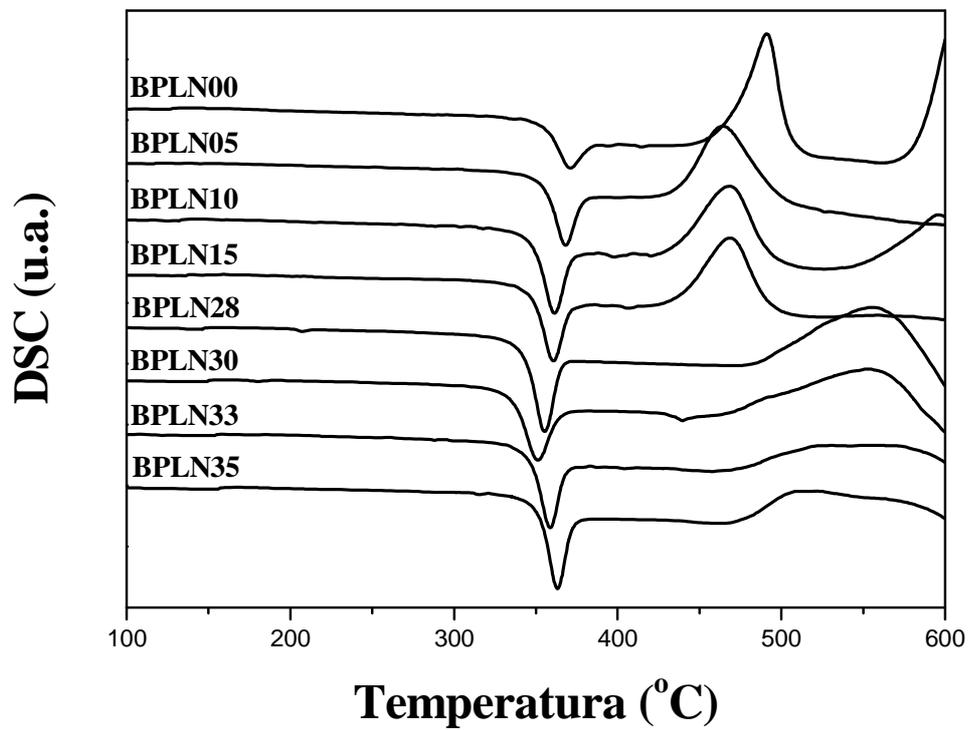


Figura 19 – Curvas DSC obtidas para os vidros do sistema BPLNF.

Tabela 12 – Temperaturas características para os vidros dos sistemas BPLNF e BPLNO_x.

	Amostra	T _g (± 2 °C)	T _x (± 2 °C)	ΔT (± 4 °C)
Sistema BPLNF	BPLNF00	354	454	100
	BPLNF05	353	435	82
	BPLNF10	346	429/548*	83
	BPLNF15	345	432	87
	BPLNF28	340	482	142
	BPLNF30	335	470	135
	BPLNF33	345	470	125
	BPLNF35	350	476	126
Sistema BPLNO _x	BPLNO-00	384	475	91
	BPLNO-05	355	450	95
	BPLNO-10	351	456	105
	BPLNO-15	343	420/436*	77
	BPLNO-20	341	417/438*	83
	BPLNO-25	342	432	90

*Apresenta dois picos de cristalização.

Os valores das temperaturas características para o sistema vítreo BPLNO_x diminuíram com o aumento da quantidade de sódio em substituição ao lítio na matriz vítrea. A partir da composição BPLNO_x-15 não se verificou alteração no valor de T_g. Para as composições BPLNF um valor de mínimo foi encontrado para a composição BPLNF30. A Figura 20 ilustra o comportamento da temperatura de transição vítrea em função do conteúdo de Na₂O e NaF.

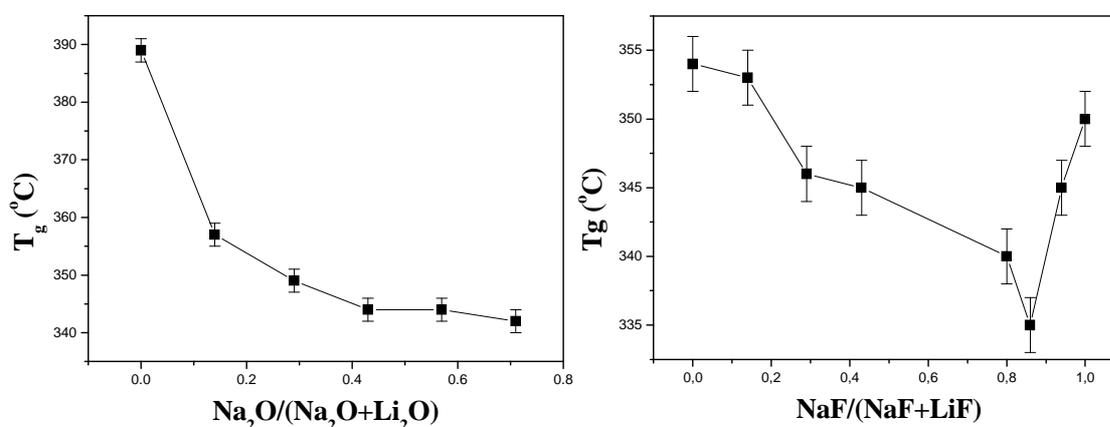


Figura 20 – Temperatura de transição vítrea em função da composição para os vidros BPLNO_x e BPLNF.

A diminuição não-linear nos valores de T_g para os vidros BPLNOx revela que a adição de Na_2O promove uma diminuição na conectividade da rede vítrea. Para os oxifluorboratos verifica-se a presença de um mínimo bem definido, o que caracteriza a presença do efeito dos alcalinos mistos. Outra informação que se pode extrair dos valores de T_g obtidos para os vidros BPLNF é que de um modo geral eles são ligeiramente menores do que os obtidos para os vidros BPLNOx, indicando que não apenas a substituição de Li_2O por Na_2O provoca uma diminuição na conectividade da rede, como a substituição de oxigênio por flúor também apresenta o mesmo efeito, uma vez que os íons de flúor podem atuar como não-ligantes (11).

Uma análise inicial dos resultados de condutividade elétrica revelou que a atmosfera ambiente interfere nos valores obtidos para a condutividade das amostras. A Figura 21 ilustra os valores de condutividade em função da composição para os vidros BPLNOx e BPLNF em atmosfera aberta e em vácuo dinâmico.

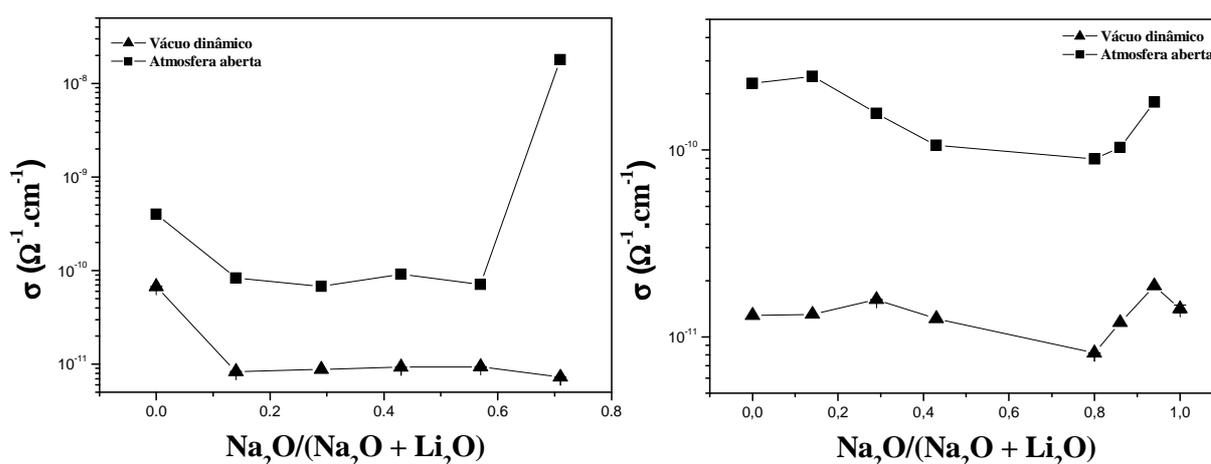


Figura 21 – Condutividade elétrica versus a composição para os vidros BPLNOx e BPLNF. Medidas realizadas com e sem vácuo para avaliar possível influência da água adsorvida sobre a condutividade.

Observa-se que os maiores valores de condutividade foram obtidos para as medidas realizadas em atmosfera aberta, onde a presença de água na atmosfera pode favorecer a atuação de prótons, H^+ , como portadores de carga, resultando em uma condutividade superficial (2). Os valores obtidos para as medidas realizadas sob vácuo são menores por se tratar da condutividade volumétrica.

A Figura 22 ilustra os resultados de condutividade elétrica em função do aumento do conteúdo de Na_2O e NaF . Os valores foram obtidos a partir do menor valor de frequência

(0,1Hz), e cada ponto representa a média de quatro medidas. Ambos os sistemas apresentaram um comportamento não-linear da condutividade elétrica.

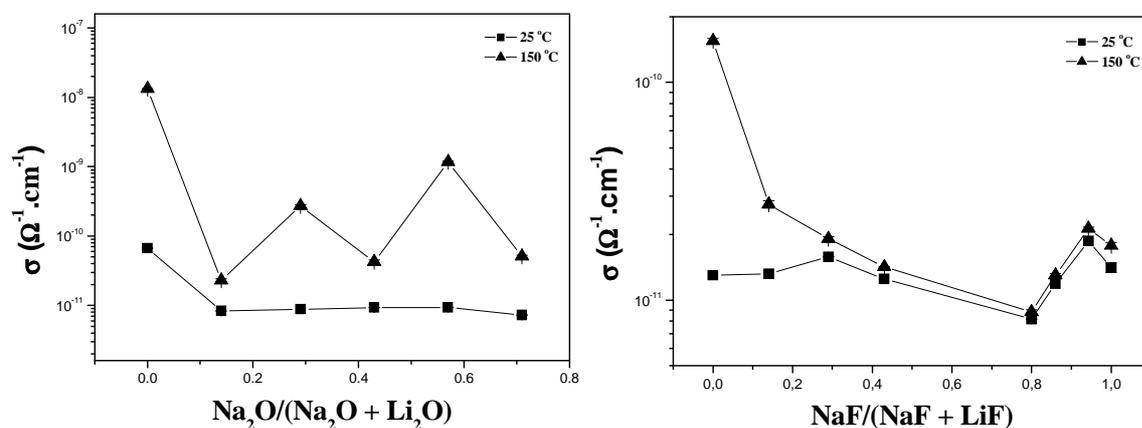


Figura 22 – Condutividade elétrica versus a composição, em duas temperaturas, dos vidros BPLNOx e BPLNF.

Para os vidros BPLNOx se observa claramente o efeito atenuante da temperatura na intensidade do MAE, como relatado na literatura. Nas composições $\text{NaF}/(\text{NaF} + \text{LiF}) = 0$ e $\text{NaF}/(\text{NaF} + \text{LiF}) \approx 1$, relacionados ao transporte iônico dos íons Li^+ e Na^+ , respectivamente, é possível se observar que a condutividade do Na^+ é menor, uma vez que esse íon apresenta um raio iônico relativamente maior do que o Li^+ . Ambos os sistemas apresentaram mais de um mínimo, um comportamento atípico em se tratando de MAE. Dentre os dados encontrados na literatura, o resultado que mais se assemelha ao obtido é o de Rao (29).

Estudos realizados com outros sistemas vítreos contendo íons fluoretos sugerem que os íons alcalinos não estão aleatoriamente distribuídos na rede vítrea. Cada íon possui seu próprio caminho de difusão, porém, se esses caminhos se cruzam dentro da estrutura, um íon acaba bloqueando o caminho do outro, uma vez que não há, devido à barreira energética e a estrutura local, a possibilidade de um íon “pular” para uma região com caminho mais favorável. O fato dos valores de condutividade elétrica obtidos para os vidros BPLNF serem maiores do que os obtidos para os vidros BPLNOx, indicam que os íons fluoretos também participam do processo de condução e contribui com o aumento da barreira energética bloqueando os caminhos de difusão dos íons Li^+ e Na^+ .

5 CONCLUSÃO

Vidros óxidos boratos de chumbo lítio e sódio e oxifluorboratos de chumbo lítio e sódio transparentes e incolores foram produzidos pela técnica de fusão e moldagem em atmosfera aberta, a exceção das composições BPLNO_x-20 e BPLNO_x-25 que apresentaram fases cristalinas. Os resultados alcançados de densidade e volume molar não permitiram estabelecer a presença do efeito dos alcalinos mistos. Entretanto, a temperatura de transição vítrea, T_g , apresentou desvio da linearidade para os dois sistemas estudados e, para o caso específico dos BPLNF um mínimo, de pequena intensidade, foi determinado, o que caracteriza o efeito dos alcalinos mistos. Os resultados de condutividade elétrica apresentaram desvio da linearidade, mas a intensidade do efeito foi pequena e novos estudos necessitam ser realizados. Não foi possível correlacionar os desvios de linearidade com a presença das unidades estruturais e sugere-se para trabalhos futuros um estudo mais detalhado da estrutura dos vidros produzidos.

REFERÊNCIAS

1 ZANOTTO, E.D. Vidros: arte, ciência e tecnologia de 4000 a.C. a 2000 d.C. **Engenharia de Materiais**, v.1, n.1, p.33-36, 1989.

2 ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. Cambridge: Cambridge University Press, c.1991. Edição inglesa.

3 ALVES, O.L.; GIMENEZ, I.F.; MAZALL, I.O. Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, p.13-24, maio 2001. Edição especial.

4 BUNDE, A.; FUNKE, K.; INGRAM M.D. Ionic glasses: history and challenges. **Solid State Ionics**, v.105, n.1-4, p.1-13, 1998.

5 ROJAS, S.S. **Propriedades térmicas e estruturais do sistema $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{-CaB}_2\text{O}_4$ visado o desenvolvimento do dosímetro termoluminescente**. 2005. 98p. Dissertação (Mestrado), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

6 SHELBY, J.E. **Introduction to glass science and technology**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, c.2005.

7 MEHRER, H. **Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes**. Berlin: Springer-Verlag, c.2007.

8 FEITOSA, C.A.C. **Síntese, cristalização e caracterização de vidros do sistema $\text{Ti}_2\text{O-BaO-B}_2\text{O}_3$** . 2004. 208p. Tese (Doutorado), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

9 VARSHNEYA, A.K. **Fundamentals of inorganic glasses**. Boston: Academic Press, c.1994.

10 HLAVÁČ, J. **The technology of glass and ceramics: an introduction**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, c.1983.

11 SOUZA, J.E. **Cristalização induzida eletroquimicamente em vidros $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ abaixo da temperatura de transição vítrea**. 2010. 166p. Tese (Doutorado), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

12 HUNG, I.; HOWES, A.P.; PARKINSON, B.G.; ANUPÖLD, T.; SAMOSON, A.; BROWN, S.P.; HARRISON, P.F.; HOLLAND, D.; DUPREE, R. Determination of the bond-angle distribution in vitreous B_2O_3 by ^{11}B double rotation (DOR) NMR spectroscopy. **Journal of Solid State Chemistry**, v.182, n.9, p.2402-2408, 2009.

13 PADMAJA, G.; KISTAIAH, P. Infrared and Raman spectroscopic studies on alkali borate glasses: evidence of mixed alkali effect. **The Journal of Physical Chemistry A**, v.113, n.11, p.2397-2404, 2009.

14 BERKEMEIER, F.; VOSS, S.; IMRE, A.W.; MEHRER, H. Molar volume, glass-transition temperature, and ionic conductivity of Na- and Rb-borate glasses in comparison with mixed Na-Rb borate glasses. **Journal of Non-crystalline Solids**, v.351, n.52-54, p.3816-3825, 2005.

15 GANGULI, M.; RAO, K.J. Structural role of PbO in Li₂O-PbO-B₂O₃ glasses. **Journal of Solid State Chemistry**, v.145, n.1, p.65-76, 1999.

16 LUCACEL, R.C.; ARDELEAN, I. FT-IR and Raman study of silver lead borate-based glasses. **Journal of Non-crystalline Solids**, v.353, n.18-21, p.2020-2024, 2007.

17 NASSAR, A.M.; RADWAN, S.H.N.; RAGAB, H.M. Effect of Li₂O on the heterogeneous structure of equi-molar lead borate glasses. **Journal of Non-crystalline Solids**, v.354, n.40-41, p.4630-4634, 2008.

18 SADDEEK, Y.B. Structural and acoustical studies of lead sodium borate glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v.467, n.1-2, p.14-21, 2009.

19 SOLIMAN, A.A.; SAKR, E.M.; KASHIF, I. **Materials science and Engineering B**, v.158, n.1-3, p.30-34, 2009.

20 CHENG, Y.; XIAO, H.; GUO, W.; GUO, W. Structure and crystallization kinetics of PbO-B₂O₃ glasses. **Ceramics International**, v.33, n.7, p.1341-1347, 2007.

21 WANG, Y.; OSAKA, A.; MIURA, Y. Anionic conduction in lead oxyfluoride glasses. **Journal of Non-crystalline Solids**, v.112, n.1-3, p.323-327, 1989.

22 CATTANEO, A.S.; LIMA, R.P.; TAMBELLI, C.E.; MAGON, C.J.; MASTELARO, V.R.; GARCIA, A.; SOUZA, J.E.; CAMARGO, A.S.S.; ARAUJO, C.C.; SCHNEIDER, J.F.; DONOSO, J.P.; ECKERT, H. Structural role of fluoride in the ion-conducting glass system B₂O₃-PbO-LiF studied by single- and double-resonance NMR. **Journal of Physical Chemistry**, v.112, n.42, p.10462-10471, 2008.

23 SHELBY, J.E. A limited review of water diffusivity and solubility in glasses and melts. **Journal American Ceramic Society**, v.91, n.3, p.703-708, 2008.

- 24 GOLUBKOV, V.V. Influence of water on the structure and kinetics of structural relaxation in sodium borate glasses. **Glass Physics and Chemistry**, v.32, n.4, p.391-398, 2006.
- 25 GOLUBEVA, O.Y.; PAVINICH, V.F. IR spectroscopy study of water in the structure of binary alkali borate glasses. **Glass Physics and Chemistry**, v.31, n.2, p.155-161, 2005.
- 26 GOLUBEVA, O.Y. Structural interpretation of the results of investigations into the influence of residual water on the properties of one-alkali borate glasses. **Glass Physics and Chemistry**, v.29, n.6, p.571-574, 2003.
- 27 BELOSTOTSKY, V. Defect model for the mixed mobile ion effect. **Journal of Non-crystalline Solids**, v.353, n.11-12, p.1078-1090, 2007.
- 28 KIRCHHEIM, R.; PAULMANN, D. The relevance of site energy distribution for the mixed alkali effect. **Journal of Non-crystalline Solids**, v.286, n.3, p.210-223, 2001.
- 29 RAO, K.J.; KUMAR, S. Multialkali phosphate glasses: a new window to understand the mechanism of ion transport. **Current Science**, v.85, n.7, p.945-955, 2003.
- 30 GAO, Y.; CRAMER, C. Ionic conductivity of glasses with two and three types of alkali ions. **Solid State Ionics**, v.176, n.9-10, p.921-927, 2005.
- 31 INGRAM, M.D.; IMRIE, C.T.; KONIDAKIS, I. Activation volumes and site relaxation in mixed alkali glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.352, n.30-31, p.3200-3209, 2006.
- 32 IMRE, Á.W.; DIVINSKI, S.V.; VOSS, S.; BERKEMEIER, F.; MEHRER, H. A revised view on the mixed-alkali effect in alkali borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.352, n.8, p.783-788, 2006.
- 33 GHOSH, S.; GHOSH, A. Relaxation in mixed alkali fluoride glasses. **Journal of Non-crystalline Solids**, v.353, n.13-15, p.1287-1290, 2007.
- 34 RAO, N.S.; BALE, S.; PURNIMA, M.; KUMAR, K.S.; RAHMAN, S. Mixed alkali effect in boroarsenate glasses. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.68, n.7, p.1354-1358, 2007.
- 35 KIM, M.; CHOI, H.W.; SONG, C.H.; JIN, G.Y.; RIM, Y.H.; YANG, Y.S. Ionic conductivity in borate glasses with three types of mixed alkali cations. **Solid State Ionics**, v.180, n.6-8, p.527-530, 2009.

36 JAIN, H. The mixed alkali effect in lithium-sodium borate glasses. **Journal of Non-crystalline Solids**, v.64, n.3, p.335-349, 1984.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)