

INFLUÊNCIA DOS METAIS DE TRANSIÇÃO EM VIDROS DE ALUMINA  
TO DE CÁLCIO E SODA-LIME.

MAURO LUCIANO BAESSO

ORIENTADOR: ZORAIDE PRIMERANO ARGÜELLO

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À  
REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFEN-  
DIDA PELO ALUNO MAURO LUCIA-  
NO BAESSO E APROVADO PELA  
COMISSÃO JULGADORA.

13/3/87

*Z. Argüello*

Tese apresentada ao Instituto  
de Física "Gleb Wataghin" da  
Universidade Estadual de Cam-  
pinas, para a obtenção do tí-  
tulo de Mestre em Ciências.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INFLUÊNCIA DOS METAIS DE TRANSIÇÃO EM VIDROS DE ALUMINA  
TO DE CÁLCIO E SODA-LIME.

TESE DE MESTRADO

MAURO LUCIANO BAESSO

- MARÇO DE 1987 -

Auxílios provenientes do CNPq, FAPESP, Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP e FINEP, permitiram a realização deste trabalho.

À memória de meu PAI,  
Hélio Baesso.

À minha MÃE Lúcia,

A Neire, Carlos e Francin  
cine.

## AGRADECIMENTOS

À Dra. Zoraide P.Argüello por sua dedicada orientação, apoio e revisão da Tese.

Ao Dr. Helion Vargas pelas sugestões e pela maior dimensão que deu ao trabalho, através da Espectroscopia Fotoacústica.

Ao Dr. Carlos Rettori e Estela, pelas medidas de Ressonância Paramagnética.

Ao Dr. Carlos A.Argüello, pelas sugestões e ajuda na utilização do microcomputador.

Ao pessoal do laboratório, Fúrii, Enri, Maria Helena e Clotilde, pela valiosa ajuda nos experimentos.

À Clotilde e Maira pelo serviço de datilografia e correção do texto.

Ao Bento, Norberto e Gilson, pelas medidas de Fotoacústica.

Ao Marcos e ao Bento pela amizade, ajuda, compreensão e estímulo.

À Cida, pelo carinho, apoio e ajuda na correção do texto.

Ao Hidelbrando, Antonio, Sibeliuss, Zé, Facim e Sasaki, pela valiosa amizade.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

## RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo da influência de íons de metais de transição em vidros de soda-lime e de aluminato de cálcio.

Como consequência, além de algum entendimento sobre o mecanismo físico dessas absorções seletivas no visível, o trabalho leva à possibilidade de execução prática de "filtros de cor".

O uso da espectroscopia fotoacústica para as medidas de absorção, propiciou o início de uma promissora cooperação futura, dadas as inúmeras possibilidades de trabalho de interesse mútuo apresentadas.

# ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO -----	08
II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS -----	10
II.1 - Introdução	
II.2 - Comportamento Espectral Geral dos Vidros -----	11
II.3 - Influência da Composição Básica dos Vidros nos Processos de Absorção -----	12
II.4 - Influência dos Metais de Transição na Absorção Óptica dos Vidros.-----	13
II.5 - Teoria do Campo Ligante -----	13
III- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL -----	17
III.1 - Escolha do Vidro Base -----	17
III.2 - Escolha dos Corantes -----	18
III.3 - Preparação das Amostras -----	19
III.4 - Medidas de Transmissão e Absorção -----	23
IV - FILTROS SIMPLES -----	24
IV.1 - Titânio -----	24
IV.2 - Vanádio -----	30
IV.3 - Manganês -----	35
IV.4 - Cromo -----	42
IV.5 - Ferro -----	48
IV.6 - Cobalto -----	54
IV.7 - Níquel -----	58
IV.8 - Cobre -----	62
V - FILTROS COMPOSTOS -----	66
V.1 - Amostras Contendo $CrO_3$ e $CuO$ -----	66
V.2 - Amostras Contendo $CrO_3$ e $CoO$ -----	70
V.3 - Amostras Contendo $V_2O_5$ e $NiO$ -----	72
V.4 - Amostras Contendo $CrO_3$ e $NiO$ -----	75
V.5 - Amostras Contendo $CoO$ e $TiO_2$ -----	77
V.6 - Amostras Contendo $Cr_2O_3$ e $LiF$ -----	79

VI - CONCLUSÃO	82
VII - BIBLIOGRAFIA	84
APÊNDICE I	
- Esquema do Forno Varian	87

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO:

Se tentarmos fazer uma análise crítica da utilização de vidros, observaremos historicamente dois períodos bem diferenciados.

No primeiro, por volta de 3.000aC., o homem, devido a seu próprio estágio cultural, produziu vidros motivado principalmente por suas propriedades mais evidentes, dentre elas a sua beleza.

Isto fez com que, durante muitos séculos, o principal uso para vidros tenha se limitado à confecção de objetos artísticos e decorativos, tais como jóias, vasos e vitrais.

Com a evolução e sistematização dos métodos de análise, a importância de outras propriedades desse estado da matéria foi gradativamente sendo reconhecida, começando assim o segundo período da história dos vidros.

Podemos considerar que o início dessa segunda etapa coincide com o início do desenvolvimento metódico do conhecimento científico moderno.

Caracteristicamente, vidros passaram então a ser utilizados devido às propriedades ligadas a aplicações tecnológicas especiais, surgindo assim os chamados VIDROS ESPECIAIS.

A partir desse momento, Vidros Especiais tem desempenhado um papel de incontestável importância como agente colaborador do desenvolvimento científico em geral.

Como prova, basta lembrar suas inúmeras aplicações ópticas e decorrências nos mais variados campos.

Reciprocamente, o aumento de conhecimentos teóricos sobre as origens das propriedades de materiais tem possibilitado a obtenção de Vidros Especiais de um modo controlado e racional, substi-

tituindo-se assim, todo o caráter artesanal (e conseqüentemente limitado) característico do primeiro período da história dos vidros.

O objetivo deste trabalho é o estudo de uma categoria particular de Vidros Especiais, os chamados filtros de cor, onde a propriedade de interesse é sua cor, ou seja, sua absorção seletiva com respeito ao comprimento de onda da luz empregado.

Dentre as possíveis causas da cor, analisaremos sistematicamente aquela, provocada pela presença de íons de metais de transição como componentes minoritários.

Como composições básicas, foram adotadas soda-lime e aluminato de cálcio. A primeira, devido à sua generalizada aplicação, e a segunda devido à experiência prévia do laboratório, relativamente à sua preparação.

Estímulo complementar para a realização deste estudo foi encontrado ainda nas amplas possibilidades por ele apresentadas no que se refere à complementação de nossa formação acadêmica e treinamento em temas não curriculares, finalidades essas fundamentais numa tese de mestrado.

## CAPÍTULO II

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

#### II-1 - INTRODUÇÃO.

A transparência e a cor têm importância fundamental entre as propriedades ópticas dos vidros especiais. Tais propriedades são obtidas quando introduzidos nestes vidros, os metais de transição. Isto porque estes elementos podem provocar absorções intensas em frequências bem determinadas, uma vez que as suas interações com a rede vítrea ocorrem através da camada eletrônica 3d.

Para estudar estas mudanças das propriedades ópticas, objetivo deste trabalho, podemos destacar aqui quatro pontos, acreditando serem eles imprescindíveis para as análises dos resultados:

- comportamento espectral geral dos vidros
- influência da composição básica\* dos vidros nos processos de absorção
- influência dos metais de transição na absorção óptica de vidros
- teoria do campo ligante.

As propriedades de transmissão e absorção foram medidas diretamente pelas técnicas de "espectroscopia de transmissão" e "fotoacústica" (Pessoa, 1985), e a luz considerada como um fenômeno ondulatório, com base na teoria eletromagnética clássica.

Por sua vez, o meio, ou seja, as amostras preparadas, foram consideradas quanticamente segundo a teoria do campo ligante.

\* Chamaremos de vidro base a composição básica de nossas amostras ou seja, sem a presença dos metais de transição.

A equação diferencial que descreve a variação da intensidade de luz devido à absorção da onda eletromagnética que se propaga na direção X em um meio, é dada então por:

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha(\lambda) I, \quad \text{assim } I = I_0 \exp(-\alpha(\lambda)x)$$

conhecida como Lei de Beer (Born and Wolf, 1970)

onde:

$I_0$  - intensidade da luz incidente

$I$  - intensidade da luz transmitida

$x$  - espessura da amostra

$\alpha(\lambda)$  - coeficiente de absorção óptica.

Para vidros coloridos, o valor de  $\alpha(\lambda)$  é diretamente proporcional à concentração  $c$  do corante, isto é:

$$\alpha(\lambda) = \varepsilon(\lambda)c$$

onde  $\varepsilon(\lambda)$  é chamado coeficiente de absorção molar.

## II-2 - COMPORTAMENTO ESPECTRAL GERAL DOS VIDROS.

O objetivo desta seção é apresentar as regiões espectrais de interesse neste trabalho, dando maior ênfase ao visível e aos mecanismos físicos responsáveis pela absorção óptica nessa região.

Para tratar da absorção óptica de vidros no visível, na verdade, é preciso considerar três regiões de espectro eletromagnético, ou seja, ultravioleta, visível e infravermelho. Isto porque as absorções ocorridas no visível são devidas tanto a processos eletrônicos quanto vibracionais. Os processos eletrônicos são

característicos do ultravioleta,mas também se estendem ao visível, ocorrendo o mesmo com os vibracionais, característicos do infravermelho. Esta é, portanto, uma região intermediária de energia com relação a ambos os processos.

As absorções de origem eletrônica têm sido divididas em duas classes:

- a primeira, chamada de banda de transferência de carga, ocorre essencialmente na região de comprimentos de onda menores que 330nm. Caracteriza-se pela promoção de um elétron que se encontra num orbital fortemente localizado no íon metálico para outro orbital localizado nos vizinhos mais próximos, chamados de ligantes (rede), ou vice-versa, e também de transições dos ligantes (rede) para o íon metálico.

- a segunda, chamada de transições internas, ocorre devido à promoção do elétron de um nível localizado no íon metálico para outro nível deste mesmo átomo. Essas transições são de menor intensidade e ocorrem no ultravioleta, se estendendo ao visível, provocando o aparecimento de forte coloração nos vidros. Este mecanismo será o de maior importância dentro das atribuições deste trabalho.

### II-3 - INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO BÁSICA DOS VIDROS NOS PROCESSOS DE ABSORÇÃO

Para a absorção óptica no visível e ultravioleta, em geral são utilizados os vidros óxidos. Estes são transparentes nesta região, garantindo que as absorções provenham da presença de impurezas eventuais ou premeditadamente incluídas.

Entre as centenas de vidros óxidos conhecidos e produzidos industrialmente, as composições conhecidas como soda-lime são talvez as de uso prático mais amplo.

Neste estudo, foram preparadas amostras utilizando como vidro base o soda-lime e o aluminato de cálcio.

Como soda-lime, utilizamos um vidro produzido pela indústria de vidros Santa Marina que pode ser facilmente adquirido no mercado como "vidro plano de espessura 3mm".

O aluminato de cálcio já vem sendo preparado em nosso laboratório há vários anos e caracteriza-se opticamente por sua transmissão se estender até 4,3 $\mu$ m.

#### II-4 - INFLUÊNCIA DOS METAIS DE TRANSIÇÃO NA ABSORÇÃO ÓPTICA DOS VIDROS.

Uma descrição da influência dos metais de transição em vidros será dada na próxima seção, num breve resumo sobre a teoria do campo ligante. Esta tenta identificar de modo quantitativo os espectros de absorção óptica resultantes da interação entre o íon do metal de transição com o vidro base. O campo de íons metálicos cai rapidamente com a distância ( $\sim \frac{1}{r^5}$ ), exigindo portanto, que se considere apenas as interações com seus vizinhos mais próximos.

#### II-5 - TEORIA DO CAMPO LIGANTE

Uma das maiores dificuldades para o estudo do espectro de absorção óptica dos óxidos de metais de transição em vidros, é a sua presença simultânea em diversos estados de valência e coordenação.

Quando introduzidos em um vidro base, são rodeados pelos ânions dos vizinhos mais próximos, em geral os oxigênios denominados ligantes. Desta interação, surgem desdobramentos nos níveis de energia, surgindo então novos níveis, os quais são respon-

sáveis pelas cores.

Os novos estados eletrônicos e suas possíveis transições caracterizam as absorções decorrentes. As diferenças de energia entre esses novos estados foram calculadas pela primeira vez por Tanabe & Sugano (1954), e são dependentes da intensidade das interações com o campo ligante, ou seja, da diferença entre esses novos níveis de energia chamadas de  $\Delta$ .

O efeito do campo ligante ocorre em duas situações. Na primeira, tem-se apenas um ou nove elétrons 3d dos dez possíveis, e na segunda, tem-se de dois a oito elétrons 3d. O primeiro caso é mais simples de ser analisado, apresentando as possíveis transições da figura abaixo, obtida para o Titânio, que possui esta configuração. Este caso tem sido o mais investigado até agora.

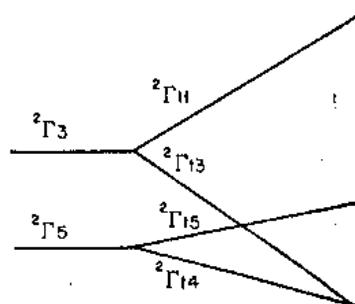


Figura 1 - Representação da distorção tetragonal sobre a simetria octaédrica de um sistema  $d^1$ . (Bates, 1962).

octaedral tetragonal linear

Para íons de dois a oito elétrons 3d, é necessário considerar o acoplamento entre esses elétrons. Melhores detalhes deste assunto podem ser encontrados na literatura mencionada acima e também nas revisões de Bates (1962), Bamford (1962-b), Wong (1976), etc.

Para a formulação da teoria do campo ligante, foram consideradas as simetrias octaédrica e tetraédrica, sendo algumas vezes necessário considerar a influência de outros fatores causadores de distorções, tais como raio iônico, polarizabilidade, etc., a fim de ajustar os resultados em termos de comparação com dados experi -

mentais.

Além das simetrias, impõe-se o conhecimento do estado de oxidação com a qual o íon pode entrar no vidro, já que os níveis de energia são calculados também a partir de uma dada configuração eletrônica  $d^n$ . Como os metais de transição podem apresentar-se em diversos estados de valência, têm-se variado as condições de fusão, oxidante ou redutora, (oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, etc.) para a obtenção de apenas um destes estados, como por exemplo:

o ferro pode existir como  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  em vidros óxidos e a razão de equilíbrio entre estes estados pode ser controlada, isto é, a fusão em atmosfera contendo oxigênio pode remover a cor verde-azul provocada pelo  $Fe^{2+}$ , oxidando-o para  $Fe^{3+}$ .

Ainda com respeito a esta teoria, Tanabe & Sugano (1954), mostraram um aumento na separação entre os níveis de energia, quando a força do campo ligante foi aumentada, o que resulta num deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda menores. Este comportamento foi observado comparando-se os vidros óxidos com os não óxidos, ao contrário, quando se introduz metais alcalinos na rede do vidro, diminuindo as interações nela existentes, provoca-se um deslocamento na banda de absorção para comprimentos de onda maiores.

Os detalhes matemáticos dessa teoria constam nas referências já citadas, e não serão considerados aqui.

Em nossa análise de resultados, levaremos em consideração, sempre que necessário, dados e conclusões encontrados na literatura correspondente. Note-se que esta literatura se baseia em geral tanto em medidas experimentais tais como EPR, Análises Mosbauer, Absorção Óptica, Espectro de Raio-X, etc., como obviamente na teoria campo ligante.

Os símbolos usados neste texto são:

- L momento angular total do íon,
- S momento de spin total do íon,

$2s+1\Gamma_n(L)$ -designa os novos níveis de energia,

$\Gamma_n(L)$ -indica a degenerescência orbital do nível.

A tabela a seguir mostra alguns dos estados de oxidação dos metais de transição nos vidros.

TABELA I

ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO EM VIDROS

CONFIGURAÇÃO	ÍON	COR
$d^0$	$Ti^{4+}$	incolor
	$V^{5+}$	amarelo claro a incolor
	$Cr^{6+}$	amarelo claro a incolor
$d^1$	$Ti^{3+}$	púrpura-violeta
	$V^{4+}$	azul
	$Mn^{6+}$	incolor
$d^2$	$V^{3+}$	verde-amarelo
$d^3$	$Cr^{3+}$	verde
$d^4$	$Cr^{2+}$	azul claro
	$Mn^{3+}$	púrpura
$d^5$	$Mn^{2+}$	incolor
	$Fe^{3+}$	amarelo claro
$d^6$	$Fe^{2+}$	verde-azul
	$Co^{3+}$	amarelo claro
$d^7$	$Co^{2+}$	rosa-azul
$d^8$	$Ni^{2+}$	púrpura-marrom
$d^9$	$Cu^{2+}$	verde-azul
$d^{10}$	$Cu^+$	incolor

## CAPÍTULO III

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

## III-1 ESCOLHA DO VIDRO BASE.

Nossa escolha do vidro base teve como objetivo estudar o comportamento de íons metálicos submetidos a dois campos ligantes fundamentalmente diversos.

Para isto, obviamente, as composições dos vidros base deveriam ser substancialmente diferentes, como ocorre para o soda-lime e o aluminato de cálcio.

Enquanto o primeiro é um caso típico de vidro à base de  $\text{SiO}_2$ , o segundo é formado essencialmente de misturas contendo majoritariamente óxidos de alumínio e cálcio.

Como esperávamos de início, este trabalho demonstra realmente tal diferença em composição, preenchendo o objetivo inicial.

Também motivaram nossa escolha as outras propriedades desses vidros, conforme indicado abaixo:

## a - SODA-LIME

Por razões práticas, escolhemos o vidro de janela, por possuir tecnologia conhecida, e ser muito usado na produção de filtros de absorção óptica.

Outro fator que contribuiu para nossa escolha, foi o fato de utilizarmos a matéria prima na forma de sucata, que pode ser obtida a um custo zero, junto às vidraçarias.

Para garantir a repetição de nossos resultados, usamos apenas pedaços de vidro, com espessura de 3mm, produzidos pela Indústria "Santa Marina".

## b - ALUMINATO DE CÁLCIO

Este vidro está sendo desenvolvido em nosso laboratório há vários anos. Seu processo de produção está atualmente, satisfatoriamente dominado.

## III-2 - ESCOLHA DOS CORANTES

Como dissemos no capítulo II, as impurezas escolhidas foram os óxidos de metais de transição, por estes provocarem forte coloração no visível, quando introduzidos numa matriz vítrea transparente. Os materiais utilizados constam da tabela abaixo:

TABELA II

GRAU DE PUREZA E PROCEDÊNCIA DOS MATERIAIS UTILIZADOS.

COMPOSTO	GRAU DE PUREZA	PROCEDÊNCIA
MgO	97.0%	MERCK
SiO <sub>2</sub>	99.0%	CARLO ERBA
CaCO <sub>3</sub>	98.0%	ECIBRA
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.0%	J.T.BAKER
CrO <sub>3</sub>	99.0%	RIEDEL DE HAEN AG.
CoO	99.2%	CARLO ERBA
MnO <sub>2</sub>	98.5%	CARLO ERBA
TiO <sub>2</sub>	99.0%	CARLO ERBA
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	98.0%	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.0%	MERCK
NiO	98.0%	CARLO ERBA
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	BUEHLER
CuO	98.5%	CARLO ERBA
LiF	99.0%	MERCK

### III-3 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 1 - SODA-LIME

Depois de devidamente limpos, cacos desse material foram pulverizados segundo o seguinte procedimento:

- aquece-se os cacos a uma temperatura de  $550^{\circ}\text{C}$ , para em seguida jogá-los num recipiente contendo água gelada. Devido ao choque térmico, os cacos se dividem em pedaços menores com cerca de 0,5cm de diâmetro.

A seguir, estes pequenos pedaços são colocados num frasco contendo água e bolas de alumina e são levados para um moinho de bolas. São então moídos por cerca de 15 horas, obtendo-se assim um pó.

- Após seco, esse pó é peneirado em telas de malhas decrescentes. Em nossas amostras usamos apenas grãos menores que 270 TYLER.

As composições mencionadas neste trabalho foram obtidas misturando-se o pó assim preparado com os óxidos dos metais de transição nas proporções em peso indicadas.

Depois de preparada a mistura, ela é deixada por quinze horas girando em um moinho de bolas, para obter-se uma boa homogeneização. Com isto, pode-se dar início à fusão.

A fusão deste vidro é feita num forno tipo mufla, com resistência tipo Glow Bar, podendo atingir aproximadamente  $1.400^{\circ}\text{C}$ . Dividiremos o processo de fusão em quatro partes:

a - Com o forno a  $900^{\circ}\text{C}$ , começa-se a introduzir cerca de 20g. de vidro a cada duas horas. Essa quantidade não deve ser maior porque corre-se o risco de haver derramamento de vidro fora do cadinho, uma vez que nesta temperatura ocorre a evolução dos gases.

b - A seguir, eleva-se a temperatura do forno para  $1.220^{\circ}\text{C}$

na qual permanece por 24 horas, garantindo uma melhor homogeneização para o vidro.

c - Depois disto, eleva-se a temperatura do forno para  $1.320^{\circ}\text{C}$ , ficando assim, por quatro horas para a retirada total das bolhas. Esta foi a temperatura que experimentalmente nos forneceu amostras de melhor qualidade e também facilitou o derramamento, por tornar o vidro suficientemente líquido.

d - Após o aquecimento, o material é derramado num molde de grafite pré-aquecido a uma temperatura de  $350^{\circ}\text{C}$ . A seguir, quando o vidro perde sua cor avermelhada ( $\pm 600^{\circ}\text{C}$ ), o levamos a uma outra mufla também pré-aquecida ( $580^{\circ}\text{C}$ ), deixando ali por aproximadamente doze horas, para retirada de tensões internas. Em seguida, desliga-se a mufla, deixando-a atingir a temperatura ambiente ( $\pm 12$  horas).

Com isto, as amostras estão prontas para o corte e polimento.

O corte é feito com uma serra de diamante e o polimento é feito em duas etapas: a primeira com o uso de abrasivos num prato de ferro fundido variando-se a granulação de 180 a 1.500. Este prato é girado com o auxílio de um motor de 1/4 Hp. A segunda etapa é feita com óxido de cério num prato revestido com feltro, também girado pelo mesmo motor anterior.

O polimento descrito acima, leva cerca de 5 horas para ser concluído.

Depois de devidamente polidas, as amostras estão prontas para as medidas ópticas.

## 2 - ALUMINATO DE CÁLCIO.

As amostras com base de aluminato de cálcio foram preparadas de maneira análoga às descritas para as amostras com base em soda-lime, no que se refere à preparação do pó. A diferença fundamental encontra-se no processo térmico ao qual a mistura do pó deste vidro é submetida, que é executado à vácuo.

Cerca de 15g. de vidro base e o respectivo metal de transição, depois de devidamente homogeneizado, são colocados no cadinho de grafite e presos à haste do forno como mostra o apêndice I. Fecha-se o forno ligando a bomba de vácuo.

A seguir, começa-se a fornecer corrente elétrica para o sistema, até atingir a temperatura suficiente para a fusão do vidro ( $\pm 1.350^{\circ}\text{C}$ ). Mantem-se o sistema por 30 minutos neste estágio, garantindo-se uma boa homogeneização.

A seguir, dá-se o choque térmico. Para este, desliga-se a corrente do sistema e rapidamente leva-se o cadinho para a parte superior do forno, que neste momento encontra-se a uma temperatura de aproximadamente  $700^{\circ}\text{C}$ , temperatura esta suficiente para a vitrificação.

Para evitar tensões na amostra, após o choque a levamos à região da resistência, que neste exato momento, terá esfriado até uns  $700^{\circ}\text{C}$ . Assim, a amostra esfriará juntamente com o restante da câmara.

Com isto, as amostras estão prontas para o corte e polimento, seguindo o mesmo procedimento descrito para o soda-lime.

Foi utilizado um forno específico de crescimento de cristais, já existente em nosso laboratório, adaptado para o uso específico acima mencionado.

Trata-se de um forno tipo Varian, Modelo NRC 2835, série U001. Este possui basicamente:

- Painel de controle de temperatura

- Câmara fechada onde ocorrem os processos de fusão e choque térmico. Nela devem existir:

- a - Janelas de quartzo que permitam a observação constante do processo de fusão

- b - saída para bomba de vácuo

- c - uma haste vertical que sustenta o cadinho

- d - fonte de aquecimento e blindagem de calor. A câmara tem que ser refrigerada para evitar danos no equipamento devido à alta temperatura de operação.

Como o aquecimento é resistivo, o sistema consiste em uma fonte de alimentação estabilizada e regulável, resistência e blindagens. As blindagens têm como função concentrar o máximo de calor no interior da resistência, região na qual fica o cadinho com material a ser fundido.

Um controlador de corrente possibilita ao operador o controle da temperatura, que pode ser monitorado através de um pirômetro óptico.

A câmara fechada é acoplada a uma bomba de vácuo Modelo Welch de dois estágios ( $140 \frac{1}{\text{min}}$ ), mantendo uma pressão de aproximadamente  $10^{-2}$  Torr durante a fusão.

A resistência de grafite é alimentada por uma fonte de 30 KVA da Sorgel Electric Corporation. A blindagem de calor possui dois tubos cilíndricos concêntricos, sendo o externo de aço inoxidável e o interno de grafite. O espaço entre ambos é preenchido com lã de grafite.

A haste fica suspensa, presa externamente por um anel regulável que permite ao operador controle manual no momento do choque térmico.

O equipamento é totalmente refrigerado a água gelada, (18°C), a uma pressão de 3,5kg/cm<sup>2</sup>.

#### III-4 - MEDIDAS DE TRANSMISSÃO-ABSORÇÃO

As características de um filtro de absorção óptica estão diretamente ligadas à quantidade de luz que passa por ele. A medida desta luz pode ser feita por um espectrofotômetro.

Neste trabalho, utilizamos o espectrofotômetro Beckman modelo DK-2A para as medidas de transmissão de 400 a 1.500nm., realizando uma troca de detector em 750nm. Este equipamento pertence ao nosso laboratório. Para as medidas de 200 a 400nm, utilizamos um espectrofotômetro modelo UNICAM-SP-8.000, gentilmente oferecido pelo Prof.Dr. Paulo Anna Bobbio, da Faculdade de Engenharia de Alimentos.

Não faremos aqui maiores comentários sobre tais equipamentos, uma vez que ambos são bem conhecidos, tanto no meio científico como industrial.

As amostras utilizadas foram preparadas com as duas faces planas paralelas e polidas, para evitar espalhamento de luz na superfície, enquanto a espessura foi padronizada em aproximadamente 3mm.

Na medidas de fotoacústica foi utilizado um espectrômetro Modelo EDT comercial.

## CAPÍTULO IV

## FILTROS SIMPLES.

Neste capítulo, os óxidos metálicos estudados serão apresentados separadamente e na seguinte ordem:  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $MnO_2$ ,  $CrO_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $NiO$  e  $CuO$ .

Os resultados também serão apresentados de forma individual, sistematicamente precedidos de um resumo da bibliografia consultada\*, a qual foi amplamente utilizada para a análise e interpretação dos mesmos.

Ao apresentarmos os espectros de transmissão para cada metal estudado, tomamos o cuidado de sempre incluir para comparação, a transmissão da composição básica correspondente, de modo a facilitar sua análise.

## IV-1 - TITÂNIO

Com uma configuração eletrônica  $(Ar)^{**} 4s^2 3d^2$  pode ser encontrado em vidros como  $Ti^{4+d^0}$  e  $Ti^{3+d^1}$  dependendo em princípio da composição do vidro base e das condições de fusão.

O Titânio é um dos mais importantes elementos entre os metais de transição em termos de absorção em vidros, tanto prática como teoricamente. Do ponto de vista prático, podemos destacar dois pontos:

a - teve participação fundamental no desenvolvimento das fibras ópticas por aumentar o índice de refração do vidro base quando está presente no estado  $Ti^{4+d^0}$

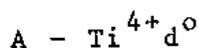
b - é muito investigado do ponto de vista de misturas com outros metais de transição por provocar mudanças intensas nas

\* Na literatura consultada, praticamente inexistem trabalhos para o aluminato de cálcio, como filtro de cor.

\*\* $(Ar)$  - Notação que será usada para uma configuração equivalente a um íon de Argônio.

ligações do vidro base, provocando um rearranjo estrutural no meio.

Teoricamente, o Titânio tem sido muito estudado por apresentar-se com uma configuração eletrônica  $Ti^{3+}d^1$ , caso este mais simples de ser analisado segundo a teoria do campo ligante, por possuir apenas um elétron na camada eletrônica 3d.

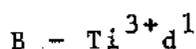


Este é um exemplo de camada vazia, que segundo a teoria do campo ligante não apresenta ligações devidas à camada 3d. Isto foi confirmado experimentalmente por diversos autores como Bamford (1962-b), que introduziu 1% de  $TiO_2$  dentro de uma série de vidros de silicatos e boratos de sódio fundindo-os em condições de oxidação, observando que não houve absorção no visível. Também John (1966), Stroud (1971) e Paul (1975), obtiveram esses mesmos resultados com outros sistemas vítreos.

$Ti^{4+}d^0$  introduz forte absorção no ultravioleta em torno de 230nm (Duffy = 1972) em vidro de  $Na_2O-P_2O_5$ , podendo provocar deslocamento da borda da banda de absorção do ultravioleta para comprimentos de onda maiores. Isto foi observado por Smith e Cohen (1963) que mostraram uma translação da borda da banda de 230nm para 300nm em  $Na_2O-3SiO_2$  com 2,2%  $TiO_2$ .

Carson e Maurer (1973) introduziram 7,4%  $TiO_2$  em sílica vítrea obtendo também uma absorção em 300nm. Todos esses resultados encontrados para condições oxidantes são consistentes com a presença de uma forte banda de transferência de carga em um sistema  $d^0$ .

Estudos realizados por Schultz e Smith (1972) e Evans (1970) em vidros  $TiO_2-SiO_2$ , levaram a conclusão de que  $Ti^{4+}$  entra na matriz vítrea com uma coordenação octaédrica, substituindo o  $Si^{4+}$ .



Possui uma configuração eletrônica  $d^1$  com simetria octaé

drica. Espera-se uma única transição de campo ligante do tipo  ${}^2\Gamma_5 \rightarrow {}^2\Gamma_3$ . Titânio reduzido  $Ti^{3+}$  não é facilmente obtido na maioria dos vidros de silicatos em condições oxidantes.

Bates (1962) observou que  $Ti^{3+}d^1$  em solução como  $(Ti(H_2O)_6)^{3+}$  apresenta uma banda de absorção em 462nm e também um ombro em 574nm, o que se deve provavelmente a uma distorção tetragonal da simetria octaedral do íon  $Ti^{3+}d^1$ . Este autor observou ainda que a absorção do  $Ti^{3+}d^1$  em vidros de borossilicatos está em 572nm com um ombro em 700nm, o que, segundo ele, confirma a possibilidade da distorção tetragonal mencionada.

Smith e Cohen (1963) encontraram bandas fracas de absorção perto de 550 e 800nm em vidros  $Na_2O-3SiO_2$  contendo 2,2%  $TiO_2$ , fundidos em condições redutoras. Carson e Maurer (1973) observaram uma translação da borda da banda para 410nm num vidro de  $SiO_2-TiO_2$  em condições redutoras tal translação foi atribuída ao  $Ti^{3+}d^1$ . Isto foi confirmado por Friebele (1974) e Kurkjan e Peterson (1974) pelo uso de ressonância de Spin Eletrônica (ESR).

Paul (1975) introduziu 0,5%  $TiO_2$  em vidros de  $Na_2O-B_2O_5$  (borato) e de  $Na_2O-P_2O_5$  (fosfato). No caso do vidro de fosfato ele obteve duas bandas bem distintas em 510 e 710nm, enquanto que no caso do vidro de borato foi preciso aumentar a resolução para se detectar esse pequeno desdobramento. Assim, todos os resultados mencionados por estes autores, são consistentes com uma simetria octaédrica dos íons de oxigênio em torno do  $Ti^{3+}$  com aparente distorção tetragonal.

Do ponto de vista experimental, o  $Ti^{3+}d^1$  é obtido em fusões de Titânio em vidros com atmosferas de hidrogênio e às vezes argônio.

Na maior parte dos casos, o Titânio modifica sensivelmente

te as propriedades ópticas dos vidros, quando neles é introduzido juntamente com alguns metais de transição.

Embora não seja nossa intenção dar detalhes explicativos da interação do Titânio com os demais metais de transição, pareceu-nos oportuno salientar o seu comportamento de transmissão, ou seja:

a - Ao se introduzir cerca de 1% de  $TiO_2$  num vidro contendo  $Fe^{3+}$ , cuja cor é verde, este passa a ser marron. Tal mudança ocorre através da troca de posição do íon  $Fe^{3+}$ , que, de modificador passa para formador de rede.

b - Num vidro contendo cobre de cor azul, ao se introduzir Titânio, a cor muda para o verde e às vezes para o marrom. Também aqui, esta mudança ocorre devido à troca de posição na rede, sofrida pelo Cu, de modificador para formador.

c - Titânio com Manganês divalente, que é praticamente sem cor, dá uma cor âmbar ao vidro. Isto se deve às mudanças de configurações do mesmo tipo que as mencionadas nos itens (a) e (b).

#### NOSSOS RESULTADOS E ANÁLISES PARA O TITÂNIO.

##### 1 - .8% $TiO_2$ EM SODA-LIME.

Vê-se na figura 3a-superior que o Titânio não apresentou bandas de absorção aparentes no visível, enquanto as bandas no ultravioleta abaixo de 300nm, não puderam ser observadas porque este vidro base absorve nesta região.

Assim, conforme Bamford (1962-b) e Evans (1970), podemos concluir que o Titânio entrou neste vidro como  $Ti^{4+}d^0$ , em coordenação octaédrica. No infravermelho (figura 3b-superior), observa-se que o Titânio aumentou a transmissão do vidro base.

## VISÍVEL

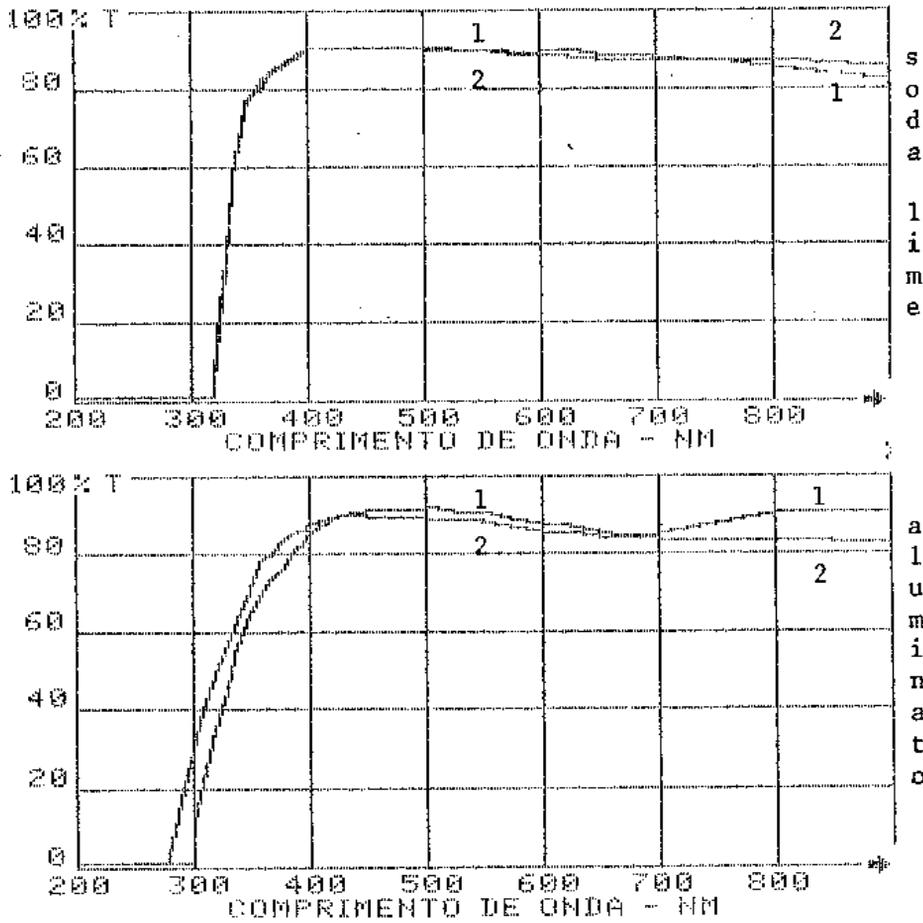


Figura 3a - superior = base ( 1); .8% TiO<sub>2</sub> (2)  
 inferior = base ( 1); .8% TiO<sub>2</sub> (2)

Isto provavelmente se deve a mudanças estruturais causadas pela presença do Titânio no vidro base, provocando um aumento de seu índice de refração acompanhado da diminuição da refletividade, concordando com o aumento da transmissão observada.

### 2 - .8% TiO<sub>2</sub> EM ALUMINATO DE CÁLCIO.

Observa-se na figura 3a-inferior, que este vidro apresenta uma translação da banda de corte de 280 para 300nm, que pode ser atribuída a uma banda de transferência de carga e não à camada 3d, segundo Smith e Cohn (1963).

No visível, não observamos bandas de absorção, obtendo-se

## INFRAVERMELHO

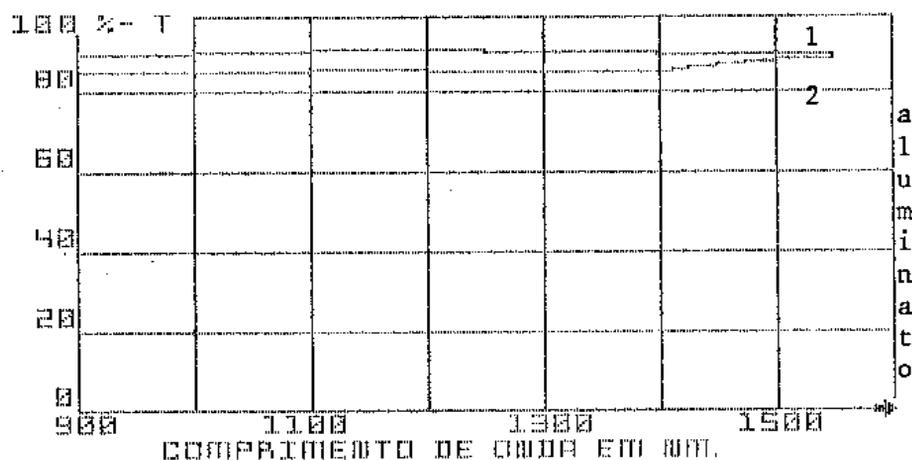
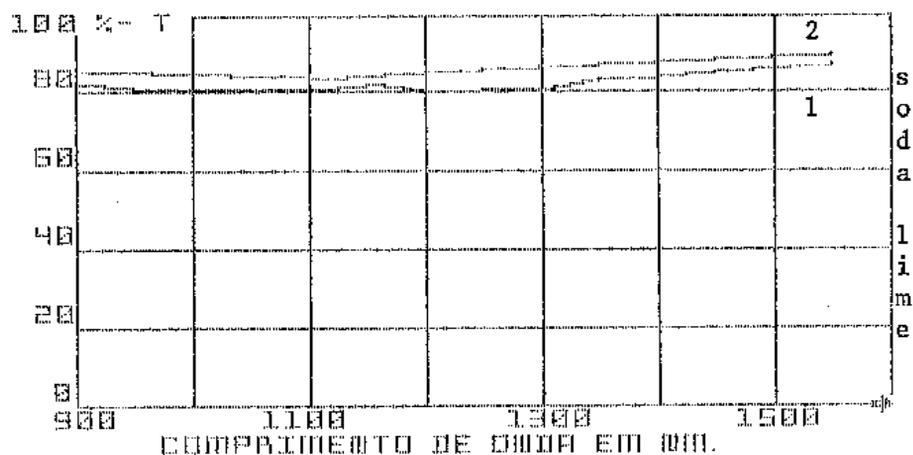


Figura 3b - superior = base (1); .8% TiO<sub>2</sub> (2)  
inferior = base (1); .8% TiO<sub>2</sub> (2)

fortes evidências da presença do Titânio como Ti<sup>4+</sup>d<sup>0</sup> também neste vidro.

Na figura 3b-inferior, nota-se que o Titânio, aqui apresentou um comportamento inverso ao no soda-lime, no que se refere ao índice de refração, ou seja, refletividade. Neste caso, o Titânio provocou uma pequena absorção a partir de 700nm, que não é devida ao campo ligante.

## IV-2 - VANÁDIO

O Vanádio, com uma configuração eletrônica  $(Ar)4S^23d^3$ , pode ser encontrado nos vidros em quatro estados de valência:  $V^{5+}d^0$ ,  $V^{4+}d^1$ ,  $V^{3+}d^2$  e  $V^{2+}d^3$  dependendo da composição do vidro base e das condições de fusão. Aumentando-se o conteúdo alcalino, vidros contendo Vanádio podem mudar sua cor do verde para o amarelo e algumas vezes para incolor.

A configuração  $V^{5+}d^0$  contribui somente para uma banda de transferência de carga, a  $V^{4+}d^1$  para uma banda no visível. As configurações  $V^{3+}d^2$  e  $V^{2+}d^3$  contribuem para o aparecimento de várias bandas, apresentando diversas cores.

Vidros com Vanádio pouco se tem usado como filtros ópticos no visível. Este apresenta um comportamento muito parecido com o Cromo, sendo porém suas bandas de menor intensidade.

Kumar (1959) observou que o Vanádio em vidros de silicatos alcalinos apresenta:

- uma forte absorção no ultravioleta perto de 350nm
- duas bandas no visível em 425 e 625nm
- uma banda no infravermelho perto de 1.120nm

Somente as duas bandas no visível são atribuídas ao  $V^{3+}d^2$  em simetria octaédrica. Essas transições foram representadas por  ${}^3\Gamma_4 \rightarrow {}^3\Gamma_5$  e  ${}^3\Gamma_4 \rightarrow {}^3\Gamma_4$  (p). Isto está concordante com os trabalhos de Weyl (1951), Bates (1962), Bamford (1962-b), Johnston (1965) e Smith e Cohen (1963), sobre vidros de silicatos dopados com Vanádio.

Na figura a seguir, estão representados os espectros de absorção do íon  $V^{3+}d^2$  em vidros, cristais e soluções  $(V(H_2O)_6)^{3+}$ . O deslocamento da borda da banda de absorção para frequências menores

é típico do comportamento dos metais de transição quando são introduzidos em vidros.

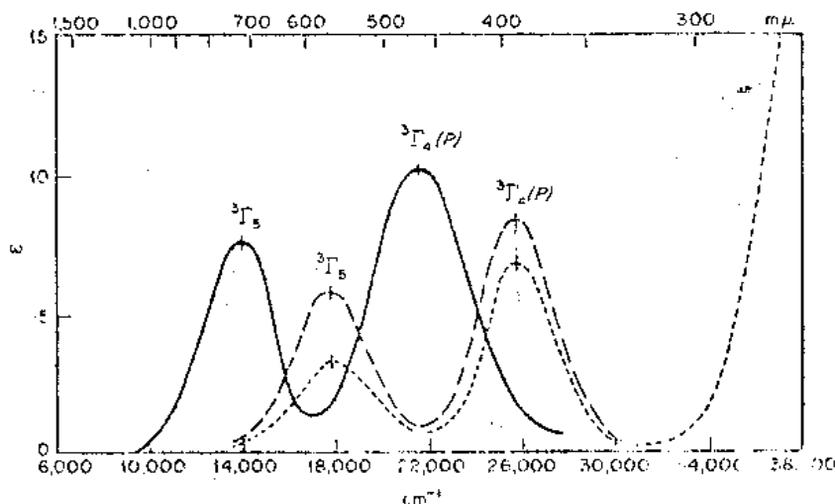


Fig.3 - Absorção associada ao  $V^{3+}$  em simetria octaédrica em vidro (—), solução (---) e cristal (---). Bates (1962).

As duas bandas no visível citadas anteriormente, foram também observadas por Kakabadse e Vassilou (1965) numa série de experimentos sobre vidros de boratos e fosfatos.

Mudando-se as condições de fusão e a composição do vidro base com a finalidade de estudar a variação no estado de valência de  $V^{3+}d^2$  para  $V^{4+}d^1$ , Hecht e Johnson (1967), Toyuki e Akagi (1972) e Paulo e Assabighy (1975) através do uso das técnicas de espectroscopia óptica e ESR concluíram que a banda de 1.120nm é devida ao  $V^{4+}d^1$ .

A banda de transferência de carga de 350nm, não foi observada em vidros contendo somente  $V^{3+}d^2$ , tal como vidro de borofosfato com alumínio. Esta ocorre essencialmente devido ao íon  $V^{4+}d^1$  ainda que  $V^{5+}d^0$  também possa contribuir. Desse modo, observa-se que o Vanádio pode entrar em diversos estados de valência, dependendo das condições de fusão e do vidro base.

## NOSSOS RESULTADOS E ANÁLISES PARA O VANÁDIO.

### 1 - .8% $V_2O_5$ EM SODA-LIME.

Neste vidro o Vanádio provocou o aparecimento de uma cor verde clara, com absorções de 320 até 430nm e em 630nm, como pode ser observado na figura 4a-superior.

Na região de 320 a 430nm, provavelmente temos a presença de duas bandas superpostas, a de 320 e a de 420nm que foram observadas por Kumar (1959). Estas bandas, segundo Bates (1962), podem ser atribuídas ao  $V^{5+}d^0$ ,  $V^{4+}d^1$  e  $V^{3+}d^2$ , enquanto a banda de 610nm é atribuída ao  $V^{3+}d^2$  em simetria octaédrica.

A banda de 1.050nm da figura 4b-superior, foi associada ao  $V^{4+}d^1$  por Paul e Assabighy (1975). Assim, o Vanádio entrou no vidro soda-lime em diversos estados de valência, concordando com a literatura.

### 2 - .04% e .4% $V_2O_5$ EM ALUMINATO DE CÁLCIO.

Para este vidro, o Vanádio apresentou uma cor azul intensa com suas bandas bem mais intensas que o soda-lime. Isto pode ser verificado, comparando as curvas da figura 4a-superior com a 4a-inferior. Na curva dois para o aluminato de cálcio, temos 20 vezes menos Vanádio que na curva para o soda-lime, no entanto, a absorção para o Vanádio no aluminato de cálcio, foi maior.

Vê-se na figura 4a-inferior, um deslocamento da banda de corte de 290 para 360nm, que pode ser atribuído aos íons  $V^{5+}d^0$  e  $V^{4+}d^1$ , conforme o concluído para o soda-lime.

A banda centrada de 600 a 650nm, figura 4a-inferior, é muito larga e entra no infravermelho, como pode ser visto na figura

## VISÍVEL

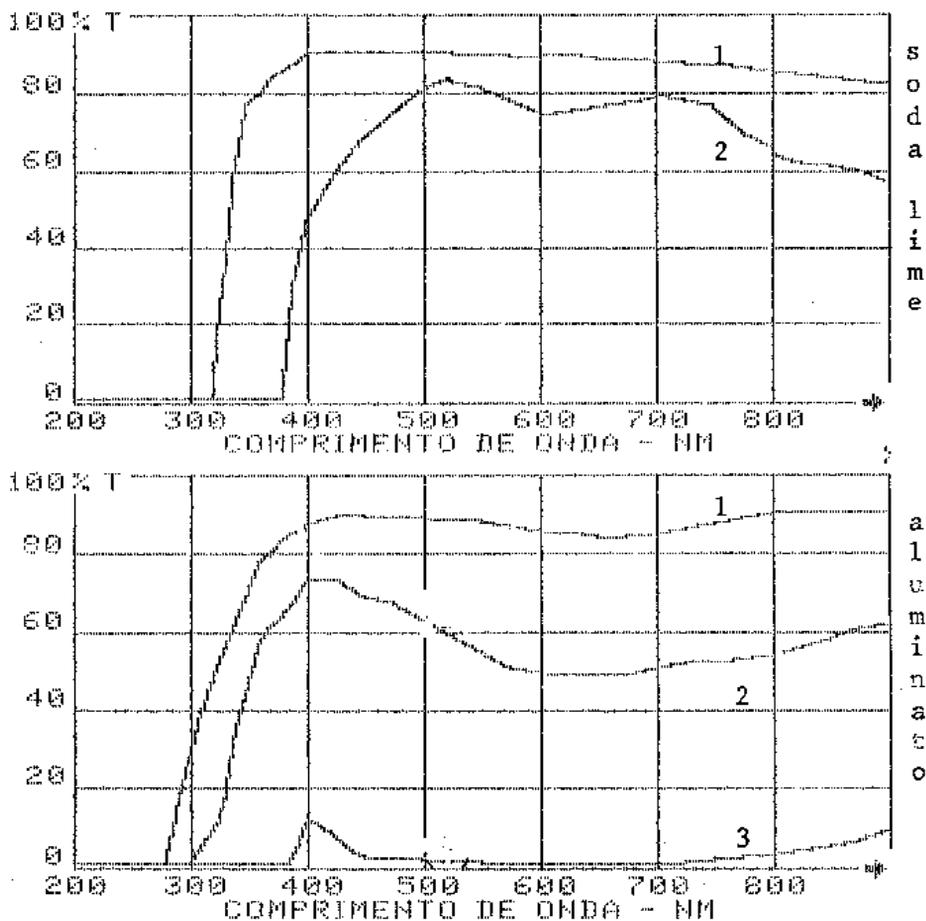


Figura 4a - superior - base (1); .8%  $V_2O_5$  (2).  
inferior - base (1); .04% (2) e .4% (3)  $V_2O_5$ .

4b inferior. Aqui, temos provavelmente a presença de  $V^{3+}d^2$  em simetria octaédrica absorvendo no visível e  $V^{4+}d^1$  no infravermelho.

Note-se também, que as bandas próximas de 600nm para os dois vidros, estão praticamente na mesma posição espectral, dando - nos fortes evidências da presença de  $V^{3+}d^2$  em simetria octaédrica em ambos os vidros.

### INFRAVERMELHO

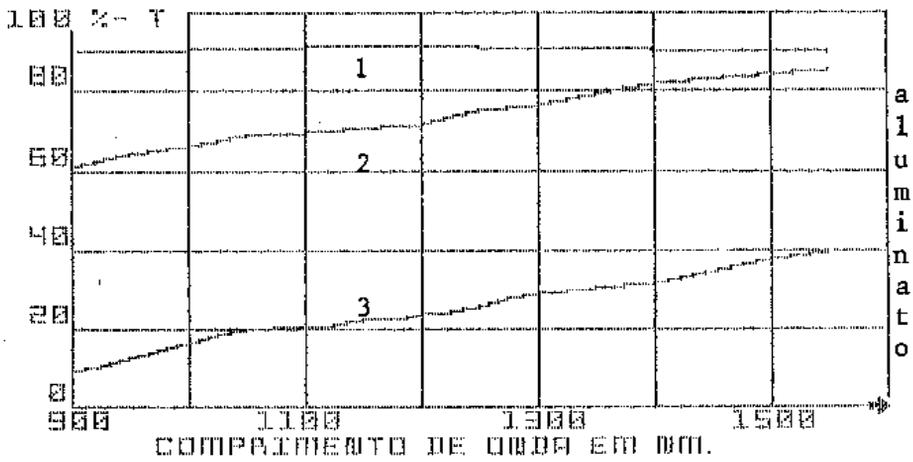
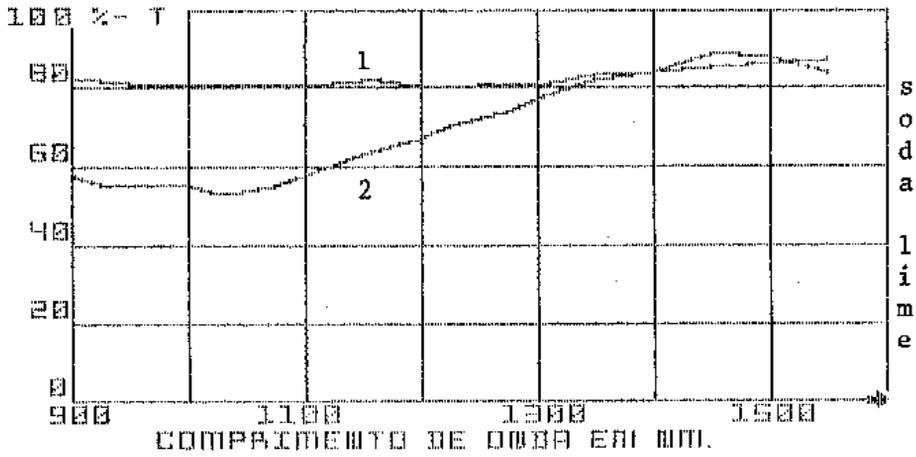


Figura 4b. - superior-base (1); .8%  $V_2O_5$  (2).  
inferior - base (1); .04% (2) e .4% (3)  $V_2O_5$

## IV-3 - MANGANÊS

É um dos mais velhos corantes em vidros. Neumann, B. e Kotyga, G. (1925) encontraram Manganês num vidro egípcio marron datado do século XIV a.C.. Apresentando uma configuração eletrônica  $4s^2 3d^5$ , o Manganês pode ser encontrado nos vidros como  $Mn^{3+} d^4$  e  $Mn^{2+} d^5$  e com mudança de cor de púrpura para o marron, dependendo das condições de fusão e do vidro base.

Bates (1962) observou que o diagrama de energia para o sistema  $d^4$  em simetria octaédrica, prevê apenas uma única transição permitida, responsável por uma banda forte, e também várias transições proibidas dando origem a diversas bandas fracas.

Fuwa (1923) mediu as absorções em silicatos de potássio-lime e silicatos de soda-lime contendo  $Mn^{3+}$ , observando apenas bandas simples em 470 e 520nm.

Turner e Weyl (1935) adicionaram Arsênico e Antimônio (agentes redutores) em  $Na_2O-CaO-SiO_2$  vítreo para obter somente  $Mn^{2+}$ , sendo que este provocou o aparecimento de várias bandas fracas em torno de 430nm e 1.000nm.

Bamford (1962-b), mediu a absorção de 1%  $Mn_3O_4$  em vidros de silicato, contendo de 17,2% a 40,8%  $Na_2O$ , em condições de oxidação, obtendo uma banda simples de 490nm associada ao  $Mn^{3+}$  em coordenação octaédrica. Além disso, a intensidade desta banda aumentou com o aumento do conteúdo alcalino, provavelmente em função de um aumento na quantidade de  $Mn^{3+}$ . Este autor verificou também que estes vidros de silicatos em condições redutoras, apresentaram o mesmo comportamento além de provocar um deslocamento da banda de absorção para comprimentos de ondas menores com o decréscimo no conteúdo alcalino.

Shultz (1974) mediu a absorção do manganês em  $\text{SiO}_2$  em 460nm, enquanto Stroud (1971) notou que a banda devido ao  $\text{Mn}^{3+}$  é deslocada para 505nm em vidros de chumbo alcalino fundidos em condições oxidantes.

Bamford (1962b) também estudou o elemento em questão numa série de boratos de sódio. Nestes vidros ele também observou uma banda simples em 450nm, que também aumenta com o conteúdo alcalino. Assim, com a absorção ocorrendo no verde e deixando passar o azul e o vermelho do espectro, tem-se um vidro de cor púrpura.

Birgham e Parke (1965) mediram a absorção de  $3\text{K}_2\text{O}-7\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $3\text{Na}_2\text{O}-7\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{Na}_2\text{O}-4\text{B}_2\text{O}_3$  contendo  $\text{Mn}^{2+}$ . As absorções encontradas foram fracas e em 228, 309, 342 e 372nm, com o íon  $\text{Mn}^{2+}$  em simetria octaédrica nos fosfatos e tetraédrica nos silicatos.

O  $\text{Mn}^{2+}$  é responsável por grande fluorescência em vidros óxidos, produzindo também um sinal facilmente reconhecido por ESR. Estas duas características, dão argumentos suficientes para que se tenha uma boa interpretação do tipo de união que os íons deste elemento pode apresentar no vidro, conforme Lunter e outros (1968), Birgham e Parke (1965) e Parke e outros (1970)

Weyl (1951) descreveu que o manganês pode ser descolorido de duas maneiras. A primeira parte da introdução de compostos orgânicos ou arsênico no vidro base. Estes mudam a cor do vidro quando na presença da luz solar. A segunda, é devido à fusão do vidro com manganês a vácuo (feito pela primeira vez por Bunting (1922)).

O método de fusão acima torna o vidro que contém manganês, sem cor, devido à retirada muito rápida do oxigênio contido no sistema.

#### NOSSOS RESULTADOS E ANÁLISES PARA O MANGANÊS.

1 - .4% e .8%  $\text{MnO}_2$  EM SODA-LIME.

A figura 5a-superior mostra uma banda de absorção centrada em 480nm, a qual é responsável pela cor marron que o vidro apresenta. Esta banda é atribuída ao  $\text{Mn}^{3+}$  em simetria octaédrica, conforme o obtido por Bamford (1962-b), através da teoria do campo ligante e dados experimentais.

Na figura 5b-superior, pode-se observar que o Manganês aumentou a transmissão do vidro base no infravermelho. Este comportamento é muito parecido com o que ocorreu para o Titânio e o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sendo atribuído por nós a uma mudança estrutural no vidro base provocada por este elemento.

Na figura 5c-superior, temos o espectro fotoacústico para o vidro Soda-Lime, com Manganês, o qual apresenta uma banda de absorção em 380nm. Esta banda pode ser atribuída ao  $\text{Mn}^{2+}$  em simetria tetraédrica de acordo com Birgham e Parke (1965), através da teoria do campo ligante.

Note-se que a banda referida em 380nm, não ficou tão nitidamente resolvida no gráfico de transmissão, muito provavelmente devido à menor sensibilidade que esta técnica apresenta em relação à espectroscopia fotoacústica.

Na figura 5d-superior, temos o espectro EPR, que caracteriza a presença do  $\text{Mn}^{2+}$  neste vidro. Assim, comparando-se a espectroscopia de transmissão através da banda de 490nm com a espectros-

## VISÍVEL

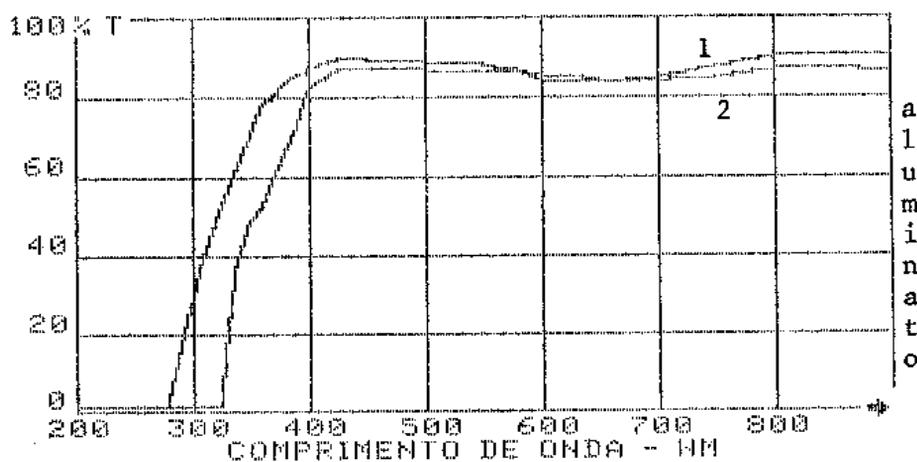
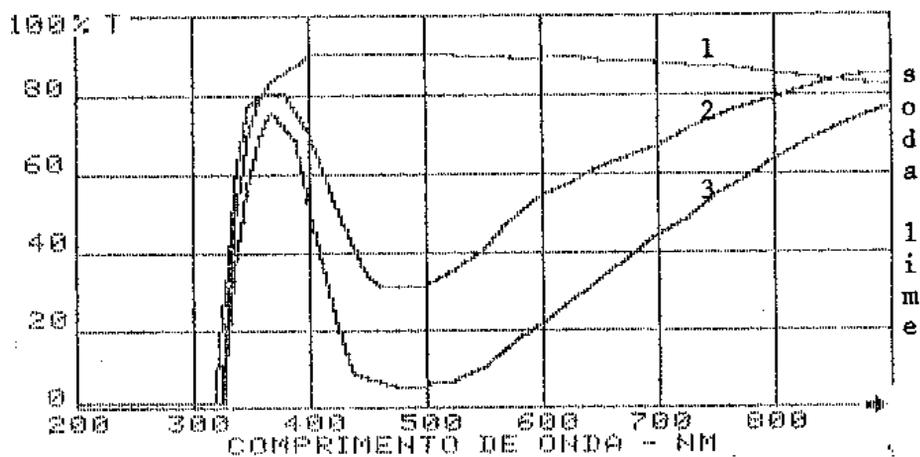


Figura 5a-superior - base (1); .4%(2) e .8% (3)  $MnO_2$   
inferior - base (1); .2%  $MnO_2$  (2)

copia fotoacústica com a banda em  $380\text{nm}$  e com o espectro EPR, temos no vidro soda-lime, a presença simultânea do  $Mn^{3+}$  e do  $Mn^{2+}$ .

2 - .2%  $MnO_2$  EM ALUMINATO DE CÁLCIO.

→ 5a - inferior?

Na figura 5b-superior, temos que o vidro de aluminato de cálcio com Manganês, não apresentou absorção aparente no visível, apenas uma translação da banda de corte de  $290$  para  $320\text{nm}$ , que pode ser atribuída ao  $Mn^{2+}$  de acordo também com Birgham e Parkel (1965).

As figuras 5c e 5d-inferior, também dão fortes evidências da presença de  $Mn^{2+}$  neste vidro através da espectroscopia fotoacústica (banda de  $380\text{nm}$ ) e EPR, respectivamente. Com isto,

## INFRAVERMELHO

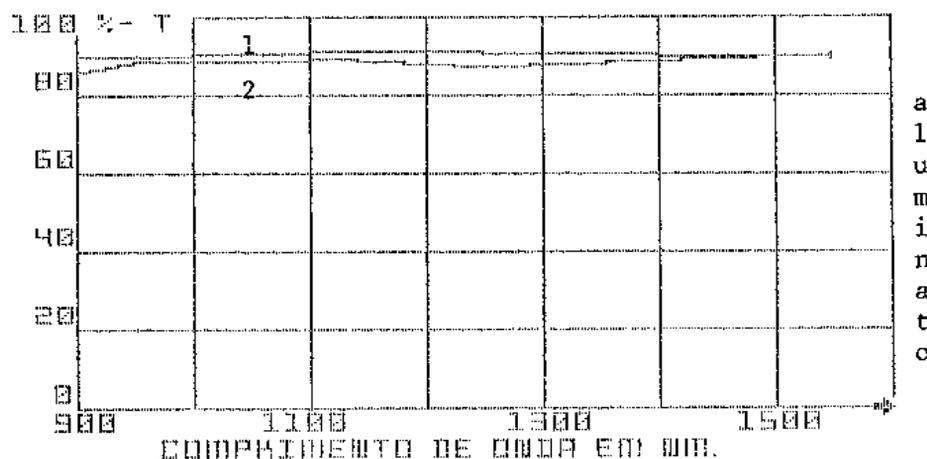
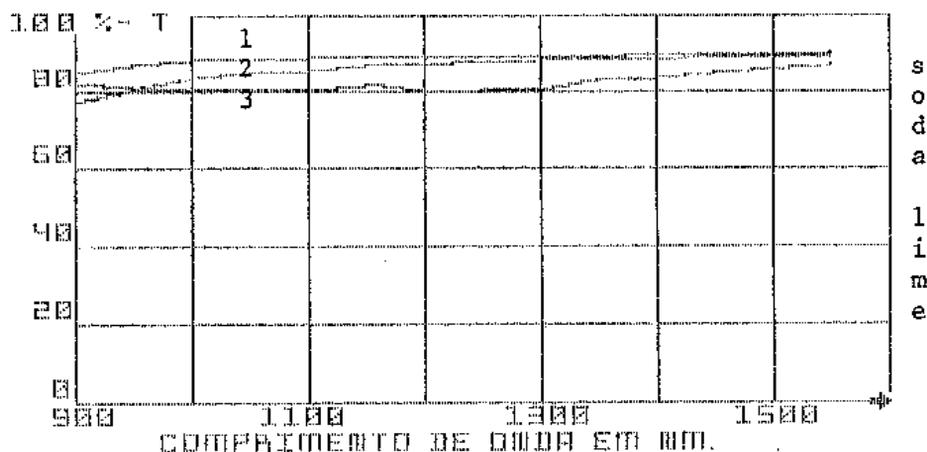


Figura 5b-superior - base (1); .4%(2) e .8%(3)  $MnO_2$   
 inferior - base (1); .2%  $MnO_2$  (2)

podemos concluir que no vidro de aluminato de cálcio, temos essencialmente a presença de  $Mn^{2+}$ .

Aqui podemos observar como, pela combinação de várias técnicas pôde-se chegar a uma interpretação mais segura dos resultados.

## ESPECTRO-FOTOACÚSTICO

(absorção)

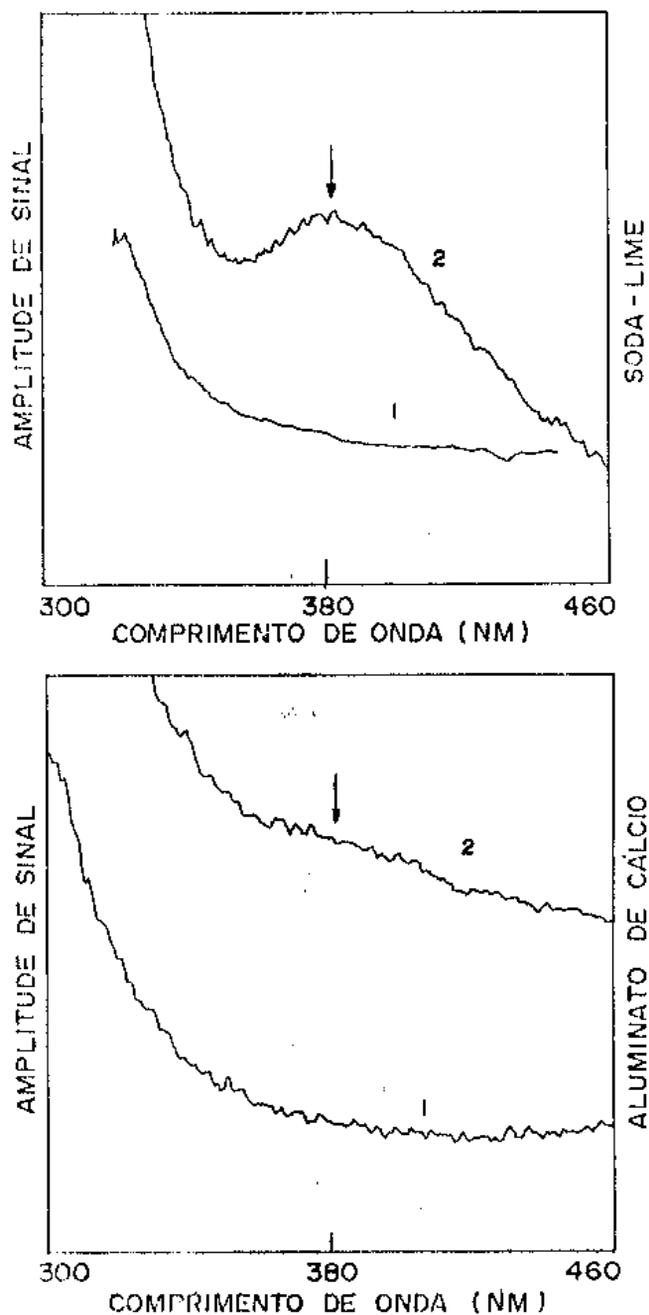


Figura 5c-superior base (1); .4%  $MnO_2$  (2).  
inferior base (1); .2%  $MnO_2$  (2).

As condições das medidas foram:

- frequência de modulação
- constante de tempo
- sensibilidade

5c-inferior

- 80Hz
- 1.0seg.
- 3.0mV

5c-superior

- 80Hz
- 1.0seg.
- 1.0mV

## ESPECTRO-EPR

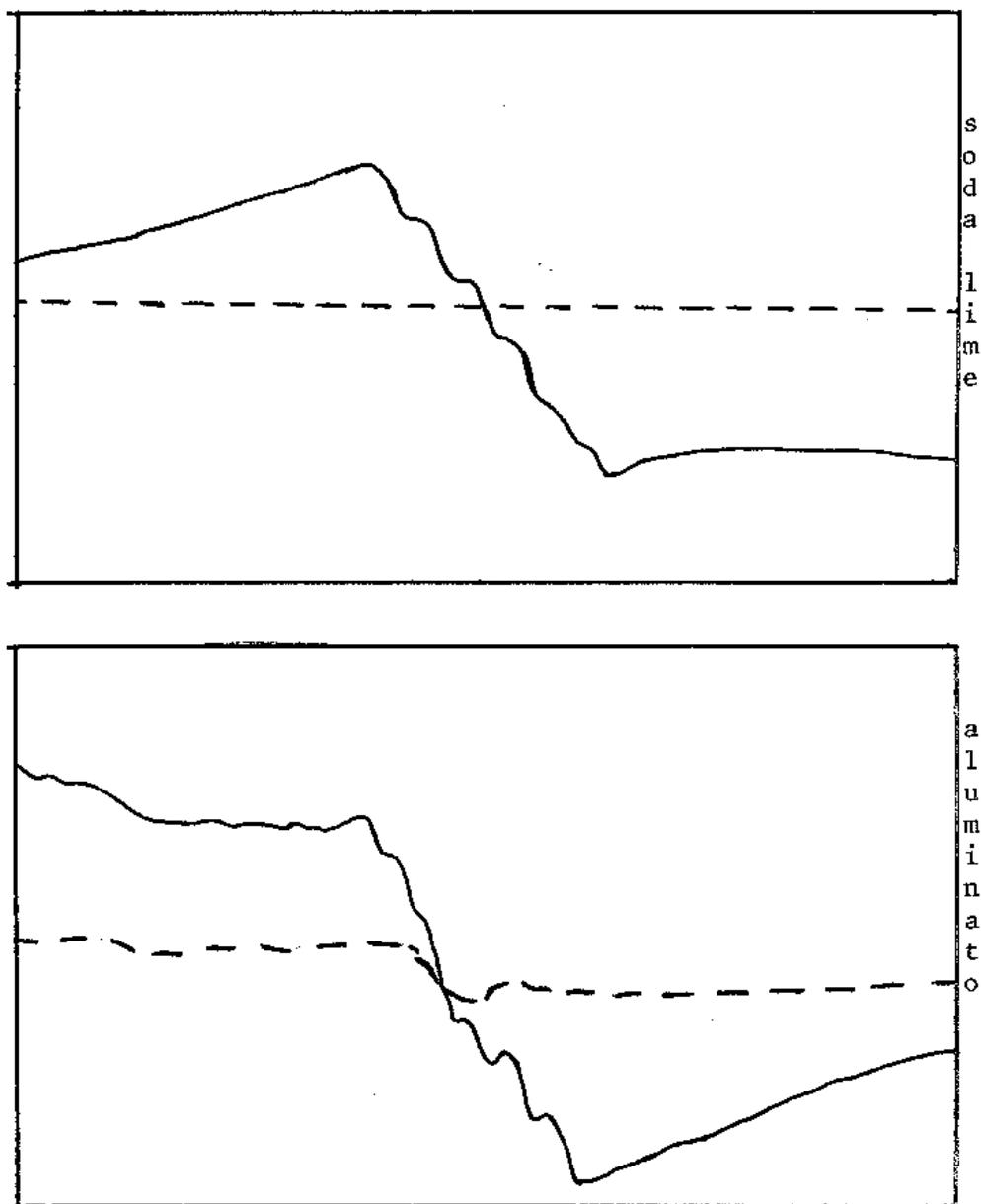


figura 5d - superior - base (--); .4% MnO<sub>2</sub> (-)  
 inferior - base (--); .2% MnO<sub>2</sub> (-)

As condições das medidas foram:	5d-inferior	5d-superior
- varredura	2.000G	2.000G
- constante de tempo	0,064	0,128
- amplitude de modulação	10G	10G
- ganho	$5 \times 10^3$	$5 \times 10^3$
- potência de micro-onda	5mW	5mW
- campo central	3251G	3251G
- tempo	2.0min.	2.0min.
- frequência de modulação	100KHz	100KHz
- temperatura	295,5Kg.	295,5Kg.
- frequência de micro-onda	9.0768GHz	9,0773GHz

#### IV - CROMO

O Cromo foi descoberto na Rússia em 1795, num mineral na forma de cromato de chumbo. Este nome foi derivado da palavra grega chromos, que quer dizer "cor". Como um corante em vidros, ele já é conhecido desde o século XIX, caracterizando-se por apresentar intensa coloração no visível. Em vidros, os compostos mais usados são  $\text{CrO}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sendo que o último é mais estável.

Com uma configuração eletrônica  $(\text{Ar}) 4s^1 3d^5$ , o cromo pode ser encontrado nos estados trivalentes, hexavalente e às vezes divalente, isto é;  $\text{Cr}^{3+}d^3$ ,  $\text{Cr}^{6+}d^0$  e  $\text{Cr}^{2+}d^4$ . Aqui também, estes estados dependem em princípio do vidro base e das condições de fusão. O íon  $\text{Cr}^{6+}d^0$  apresenta intensa absorção no ultravioleta, que se estende fortemente até o visível.

A maioria dos vidros dopados com cromo, apresentam cor verde, porque as bandas de absorção características deste elemento ocorrem nas regiões azul e vermelha do espectro.

Numa série de vidros de silicatos de sódio com cromo, Bamford (1962-b) observou uma banda triplete em 635, 650 e 675nm, independentemente de variações da composição usada para o vidro base. Nestes vidros, ele observou também uma banda em 365nm.

Bates e Douglas (1959), observaram uma banda triplete parecida com a anterior, em vidros de soda-lime, dopados com cromo, apesar de que neste vidro, eles observaram também uma banda larga em 450nm.

As bandas no visível são associadas ao  $\text{Cr}^{3+}$  em coordenação octaédrica (Marsh-1965) enquanto a absorção no ultravioleta é associada ao  $\text{Cr}^{6+}d^0$ , através da banda de transferência de carga.

Nath e Douglas (1965) investigaram o equilíbrio  $\text{Cr}^{6+} / \text{Cr}^{3+}$  em vidros de silicatos alcalinos. Nestes vidros, eles observa

ram que a relação acima aumentava com o aumento no conteúdo alcali no, provocando um afastamento das bandas de absorção para comprimentos de ondas maiores.

Nath e outros (1965) determinaram, comparando com soluções aquosas, que o  $\text{Cr}^{6+}d^0$  produz duas bandas no ultravioleta nos silicatos em 270 e 370nm. Estas bandas foram atribuídas por estes autores ao  $\text{Cr}^{6+}$  em simetria tetraédrica.

France & Carter (1986), observaram um deslocamento da banda de corte de 280 para 310nm para um vidro de  $\text{ZrF}_2$  fundido em condições redutoras. Estes autores atribuíram este deslocamento ao  $\text{Cr}^{3+}$ , através da teoria do campo ligante.

Segundo Rawson (1980), o deslocamento das bandas de absorção para comprimento de onda maior, com o aumento do conteúdo alcalino, precisa ser melhor explicado.

## NOSSOS RESULTADOS E ANÁLISES PARA O CROMO.

### 1 - CROMO EM SODA-LIME.

Neste vidro, utilizamos como óxido o  $\text{CrO}_3$  e o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , portanto, vamos analisá-los separadamente.

#### $\text{CrO}_3$ - .4% $\text{CrO}_3$ EM SODA-LIME.

Para o  $\text{CrO}_3$  encontramos um vidro verde-amarelado, com um deslocamento da borda da banda de absorção de 320 para 390nm, como mostra a figura 6a-superior. Esta banda, é atribuída ao  $\text{Cr}^{6+}d^0$  em simetria tetraédrica, de acordo com o sugerido por Nath e outros (1965).

Ainda neste vidro, temos uma banda centrada em 700nm, que segundo Marsh (1965), é devida ao  $\text{Cr}^{3+}d^3$  em simetria octaédrica. Esta banda de absorção, provavelmente mascarou o triplete que

## VISÍVEL-INFRAVERMELHO

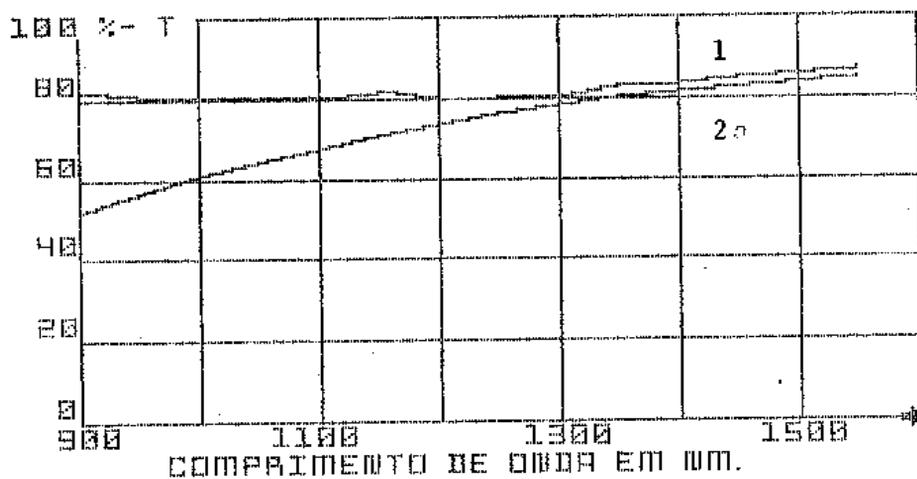
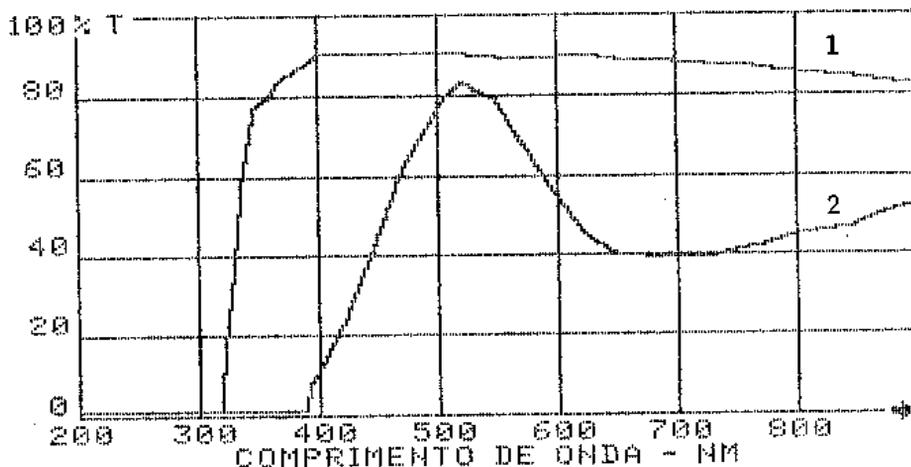


Figura 6a-superior base (1); .4% CrO<sub>3</sub> (2)-visível.  
inferior base (1); .4% CrO<sub>3</sub> (2)-infravermelho

foi observado por Bamford (1962-b) nos vidros de silicatos.

Na figura 6a-inferior, temos o espectro do CrO<sub>3</sub> no infravermelho. Não se observam bandas de absorção devidas ao campo ligante, mas sim o prolongamento da banda de 700nm, devido ao Cr<sup>3+</sup>.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - .4% CrO<sub>3</sub> EM SODA-LIME.

Para Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtivemos um vidro verde e as bandas observadas, segundo a figura 6b-superior foram:

## VISÍVEL

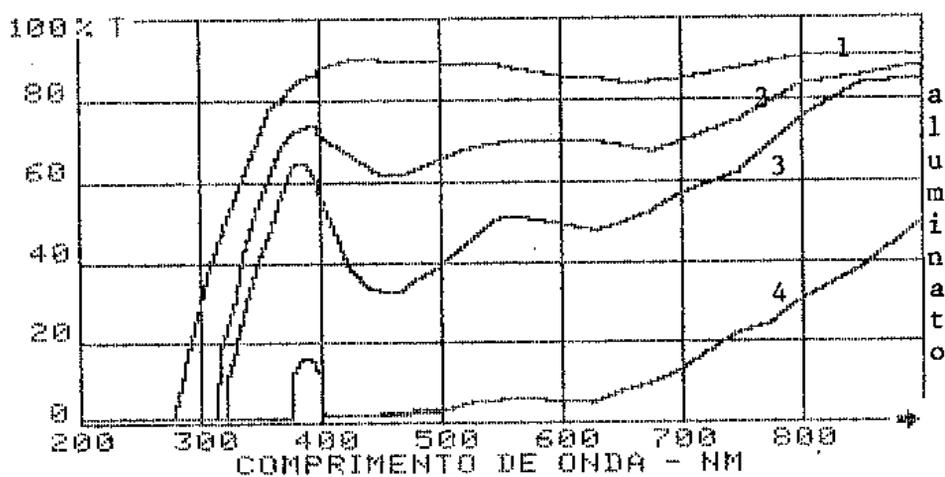
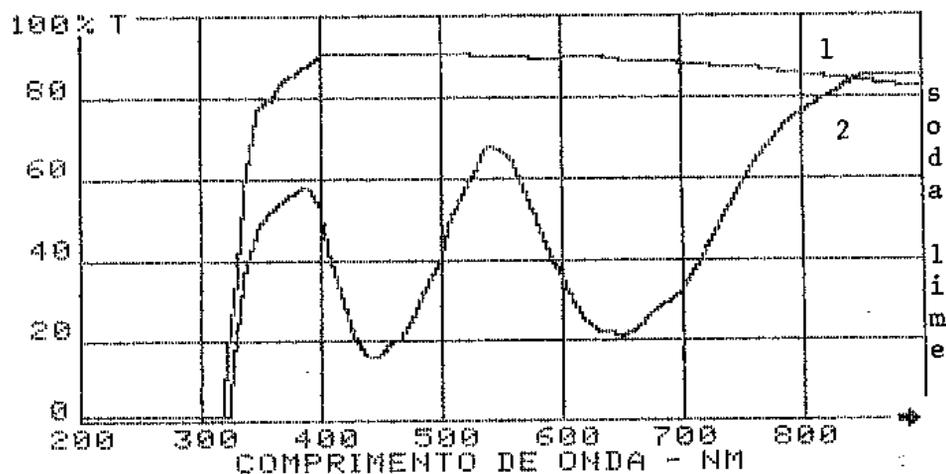


Figura 6b-superior-base (1); .4%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (2).

inferior-base (1); .05% (2), .1% (3) e .5%(3) $\text{Cr}_2\text{O}_3$

- um pequeno deslocamento da banda de corte na região de 350nm, que também pode ser atribuído ao  $\text{Cr}^{6+}$  tetraédrico, conforme também demonstrado por Nath e outros (1965), para o soda-lime.

- uma banda em 450nm e outra em 650nm, as quais foram igualmente atribuídas ao  $\text{Cr}^{3+}$  octaédrico por Marsh (1965).

Note-se que aqui também o tríplete observado por Bamford (1962-b) na região 700nm, deve ter sido mascarado.

Na figura 6C-superior, observa-se que no infravermelho, o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aumentou a transmissão do vidro, comportamento este, que foi por nós observado para o Titânio e o Manganês em soda-lime. Da mes

## INFRAVERMELHO

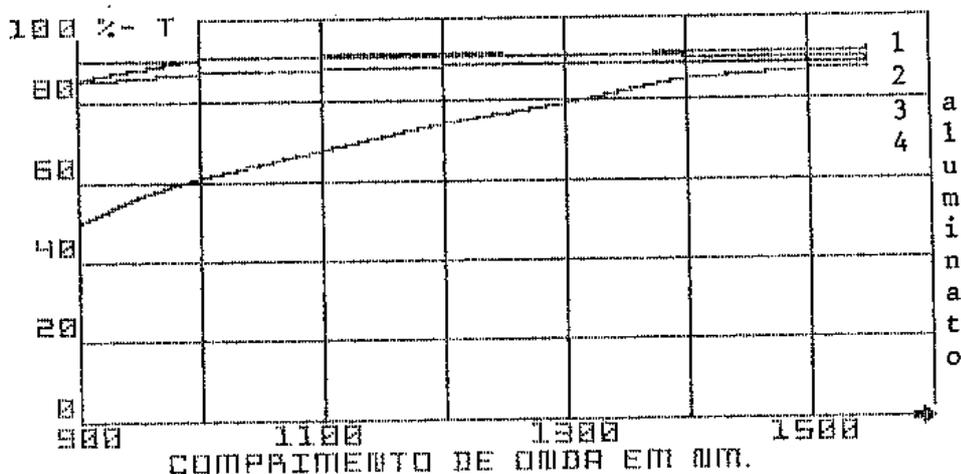
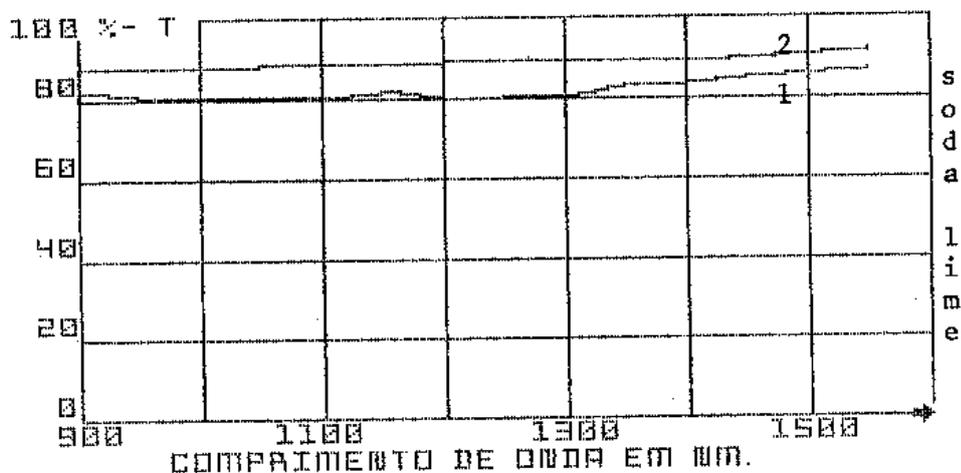


Figura 6c-superior - base (1); .4%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (2)

inferior - base (1); .05% (2); .1% (3) e .5% (4)

$\text{Cr}_2\text{O}_3$

na forma, isto se deve, aqui, a um provável aumento do índice de refração do vidro, proveniente de uma mudança estrutural da base.

Comparando a figura 6a-superior com a 6b-superior, pode-se observar uma maior formação do  $\text{Cr}^{6+}$  para o óxido  $\text{CrO}_3$ , com relação ao  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , através do forte deslocamento da banda de corte de 320 para 390nm, que o  $\text{CrO}_3$  apresentou.

2 -- .05%, .1% e .5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  EM ALUMINATO DE CÁLCIO.

Para este vidro, utilizamos apenas o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , uma vez que o  $\text{CrO}_3$  contido no vidro, reagiu com o cadinho de grafite. É provável que isto ocorra, em condições de vácuo, devido à maior redução de óxido de Cromo para Cromo metálico, talvez pela retirada de

parte do oxigênio do sistema.

A figura 6b-Inferior, mostra o vidro de Aluminato de Cálcio com  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . As bandas de absorção que se observa são:

-de 280 a 310nm, semelhante às obtidas por France and Carter (1986), para um vidro de  $\text{ZrF}_2$  fundido em condições redutoras. Estes autores, atribuíram as bandas que observaram ao  $\text{Cr}^{3+}$ , através da teoria do campo ligante.

- de 450 a 620nm, atribuídas ao  $\text{Cr}^{3+}$  em simetria octaédrica, de acordo com Marsh (1965).

Pode-se observar então, que apesar das bandas de ambos os vidros (figura 6b-superior e 6c-superior), estarem praticamente na mesma posição espectral, no soda-lime, elas foram de menor intensidade. Para isto, basta comparar as quantidades percentuais relativas a cada curva.

Na figura 6b-Inferior, temos o espectro no infravermelho para  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  no Aluminato de Cálcio. Neste caso, houve uma extensão da banda de absorção do visível para tal região, igualmente ao obtido para o  $\text{CrO}_3$  em soda-lime. Este comportamento não foi observado com  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em soda-lime. Aqui também não se trata de absorção por campo ligante, mas sim de mudanças na estrutura do vidro base.

## IV-5 - FERRO

Com uma configuração eletrônica (Ar)  $4s^2 3d^6$ , pode ser encontrado em vidros nos estados  $Fe^{2+}d^6$  e  $Fe^{3+}d^5$ .

O ferro é responsável pelo tom esverdeado da maioria dos vidros comerciais, sendo indesejável por apresentar-se neles como contaminação proveniente da matéria prima empregada, modificando de modo imprevisto as propriedades ópticas do produto final pretendido.

A quantidade relativa de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  e suas respectivas coordenações locais, determinarão tais propriedades ópticas e consequentemente as cores que os vidros apresentarão. O  $Fe^{2+}d^6$  aparece predominantemente em condições redutoras de fusão, enquanto o  $Fe^{3+}d^5$  aparece em condições oxidantes.

O envolvimento local do ferro em vidros tem sido estudado por análises Mossbauer, espectroscopia de absorção óptica, propriedades magnéticas, luminescência, etc., determinando-se com essas técnicas, correlacionadas com análises químicas e com a teoria do campo ligante, que o  $Fe^{2+}d^6$  encontra-se em simetria tetraédrica neste material.

O envolvimento local do  $Fe^{3+}d^5$  é controverso, devido às bandas de absorção provocadas por esta configuração serem muito fracas e corresponderem a transições de spin proibidas, além de ocorrerem em posições espectrais muito próximas entre si, especialmente na região do visível. Além disso, essas bandas misturam-se com as provenientes do  $Fe^{2+}d^6$  em 1.050nm, e também com a banda de transferência de carga do ultravioleta, que ocorre a partir das transições dos ligantes (rede) para o íon de ferro. Assim, com a não resolução nos picos de absorção do  $Fe^{3+}d^5$ , torna-se difícil decidir sobre suas coordenações nos vidros.

Weyl (1951) é uma boa fonte sobre os primeiros trabalhos de ferro em vidros, enquanto Bamford e Hudson (1965) também revisaram o tema.

Bamford (1960a,b); (1961) e (1962a), estudou o ferro em vidros de silicatos, fosfatos e boratos, chegando às seguintes conclusões:

- em silicatos, encontrou bandas fracas em 380, 425 e 440nm, com a banda de 380nm apresentando maior intensidade. Para este caso, este autor atribuiu ao  $Fe^{3+}d^5$  simetria octaédrica, através de medidas de absorção óptica e teoria do campo ligante.

- em boratos, o ferro apresentou-se como  $Fe^{3+}d^5$  coloidal, devido a sua difícil solubilidade, com cores amarelo, marron e marron avermelhado.

- em fosfatos as bandas foram encontradas no ultravioleta em 505 e 710nm.

Fenstermacher, J.E. (1980), White, W.B. (1982), France, P.W. e Carter, S.F. (1986), fizeram os últimos trabalhos com ferro em vidros para melhor analisar seu envolvimento local. Faremos aqui, um breve comentário sobre tais trabalhos:

a) - envolvimento local para o  $Fe^{2+}d^6$ .

Mudando-se as condições de fusão de oxidante para redutor, estes autores observaram um aumento na banda do campo ligante em 1.050nm confirmando que esta existe devido ao  $Fe^{2+}d^5$ , uma vez que este pode ser determinado por análises químicas.

A teoria do campo ligante prevê apenas uma transição do tipo  ${}^5E_g \rightarrow {}^5E_g$  para o ferro divalente, entretanto, observou-se duas bandas associadas a ele em 1.000 e 2.000nm, fato este atribuído ao  $Fe^{2+}$  em simetria tetraédrica. A pequena banda satélite

em 2.000nm é atribuída a uma distorção local dessa simetria.

Os autores mencionados, observaram também que o  $Fe^{2+}d^6$  em vidros com grande quantidade de conteúdo alcalino ( $\sim 25\% Na_2O$ ), tem a intensidade de suas ligações com a rede, diminuídas, resultando num espectro semelhante ao encontrado no estado cristalino.

b - comportamento estrutural local  $Fe^{3+}d^5$ .

Fenstermacher, J.E. (1980), identificou as bandas de transferência de carga e as de 380, 425 e 440nm, sendo que as três últimas não estavam presentes em vidros fundidos em condições redutoras, confirmando serem estas provocadas pelo  $Fe^{3+}d^5$ .

White, W.B. (1982) identificou bandas luminescentes em 640nm, 10,2 $\mu$ m e 11,2 $\mu$ m através da espectroscopia Raman. Estas bandas não foram observadas em vidros reduzidos contendo essencialmente  $Fe^{2+}d^6$ . Este resultado serve como base para identificação do  $Fe^{3+}d^5$  em vidros.

Foi observado que a maioria dos ferros nos vidros de silicatos que se encontram como  $Fe^{3+}d^5$  apresenta-se em dois arranjos tetraedrais:

- o primeiro é o  $FeO_4$  tetraédrico como formador de rede através da ligação covalente Fe-O-Si.

e o segundo, que ocorre para vidros com grande conteúdo alcalino, tem uma interpretação mais complicada. Para este, a teoria do campo ligante, analisando os espectros Raman, dá evidências de que este íon comporta-se como tetraédrico complexo quase molecular dissolvido no vidro. Isto, segundo o próprio autor, exige mais atenção para ser explicado.

1 - .8%, 1% e 2%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  EM SODA-LIME.

Obtivemos para o ferro em soda-lime, um vidro verde ~ claro.

Na figura 7a-superior, nota-se uma translação da banda de corte de 320 para 360nm, que de acordo com White (1982), pode ser atribuída à banda de transferência de carga.

Note-se ainda, na figura 7a-superior, as bandas de 380 e 430nm, que o autor acima referido atribui ao  $\text{Fe}^{3+}d^5$ , utilizando para tanto, uma combinação de várias técnicas, métodos químicos e a teoria do campo ligante. No entanto, as simetrias para esta configuração, ainda não são bem entendidas, conforme menciona o próprio autor.

Na intersecção da figura 7a-superior com a 7b-superior temos uma banda larga centrada em aproximadamente 1.050nm. Esta banda, foi por nós atribuída ao  $\text{Fe}^{2+}d^6$  em simetria tetraédrica, também de acordo com as análises de White (1982).

O ferro em nosso vidro de soda-lime, provocou forte absorção em toda região do infravermelho por nós considerada (figura 7b-superior), confirmando o esperado, ou seja, este elemento constituiu-se num dos maiores problemas quando se está interessado em alta transmissão do vidro para tal região.

## VISÍVEL

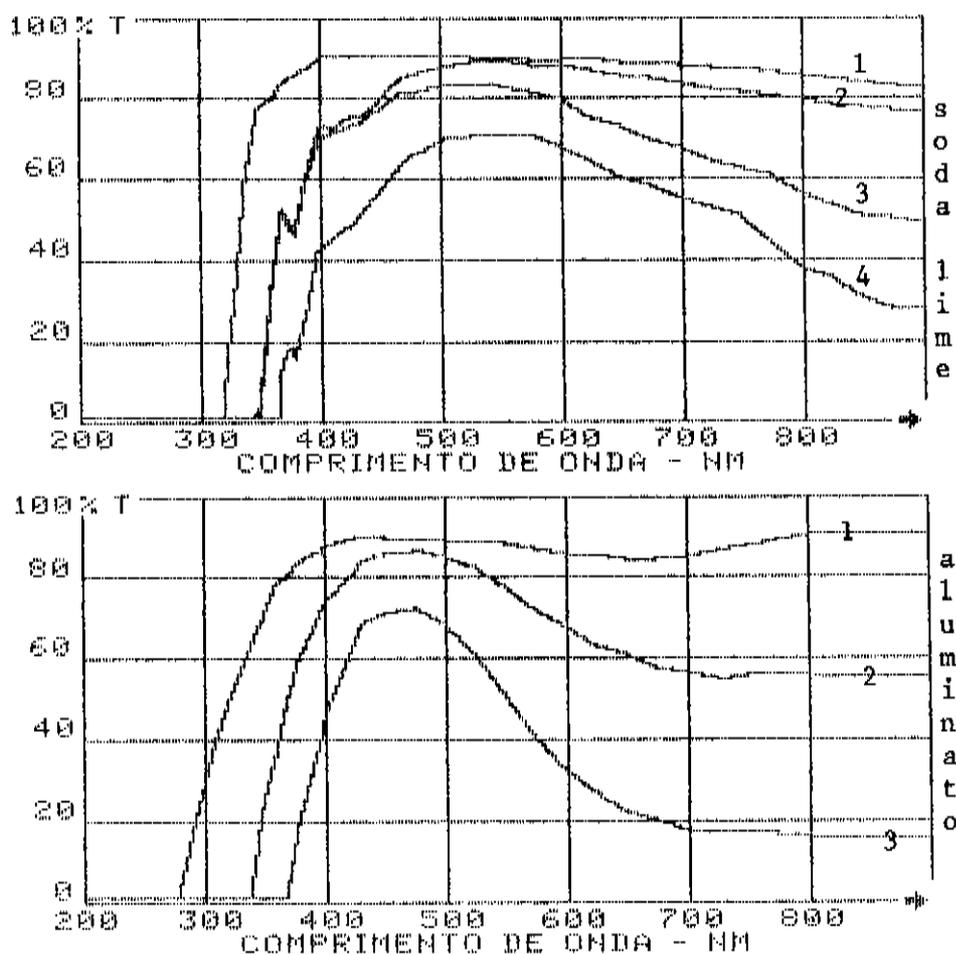


Figura 7a-superior base (1); .8% (2), 1.0% (3), e 2.0% (4)  $Fe_2O_3$ .  
 inferior base (1); .1% (2), e .4% (3)  $Fe_2O_3$ .

2 - .1% e .4%  $Fe_2O_3$  EM ALUMINATO DE CÁLCIO.

Este vidro apresentou uma cor verde azulada, com uma translação da banda de corte de 290 para 350nm, conforme mostra a figura 7a-inferior. Esta translação pode ser atribuída à banda de transferência de carga, ainda que a presença de  $Fe^{3+}d^5$  também possa influenciar nesta região, de acordo com o observado para o soda-lime.

Nas figuras 7a e b-inferior, nota-se uma banda de

## INFRAVERMELHO

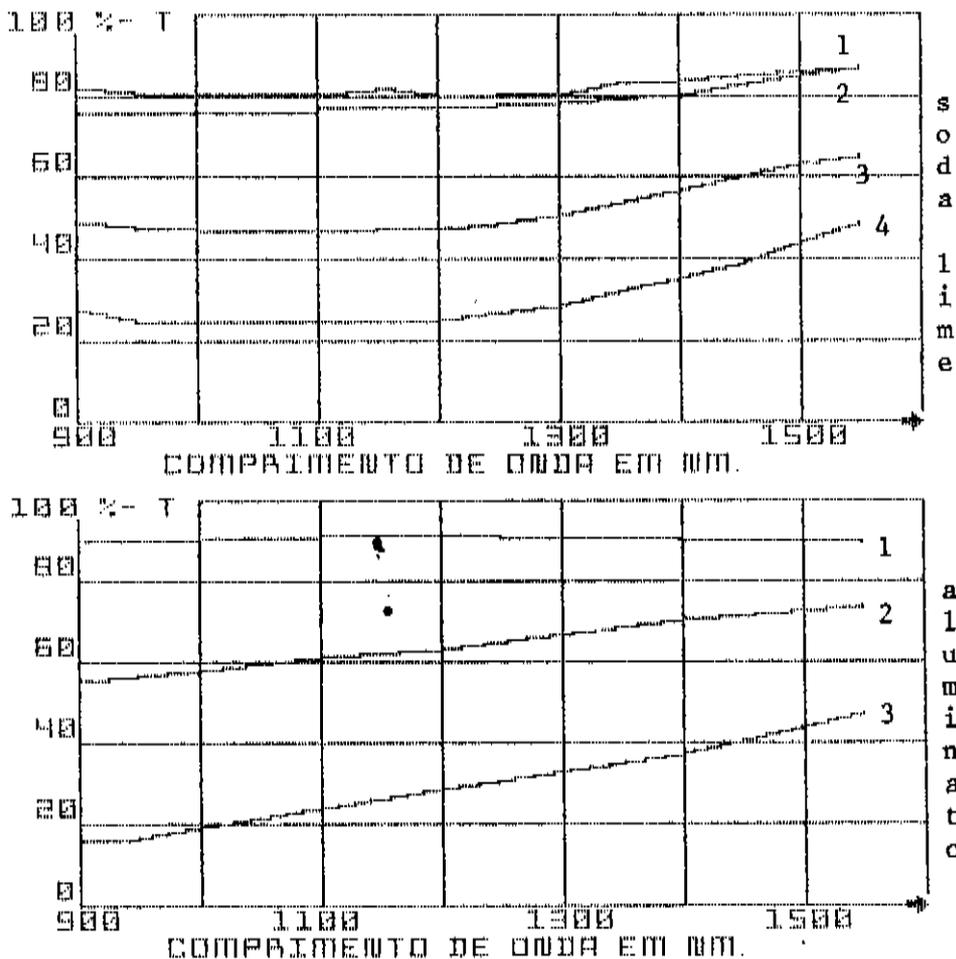


Figura 7b - superior base (1); .8% (2), 1.0% (3) e 2.0% (4)  $Fe_2O_3$ .

inferior base (1); .1% (2), e .4% (3)  $Fe_2O_3$

absorção muito larga que se estende por quase todo o espectro analisado, acima de 500nm. Esta banda é muito parecida com a obtida para o soda-lime nesta região, e será também aqui atribuída ao  $Fe^{2+}$  em simetria tetraédrica.

Assim, obtivemos para o ferro em aluminato de cálcio, bandas mais largas e mais intensas do que no soda-lime, basta compararmos as proporções usadas em cada amostra.

A forte absorção que o ferro provocou na região do infravermelho deste vidro, mostra que este elemento deve ser evitado quando se está interessado em alta transmissão para esta região.

## IV-6 - COBALTO

Com uma configuração eletrônica  $(Ar)4s^23d^7$ , o Cobalto é encontrado em vidros como o  $Co^{2+} d^7$ , ainda que em alguns vidros de fosfatos tem-se encontrado  $Co^{3+} d^6$ .

A configuração  $Co^{2+} d^7$  é a mais estável e geralmente não é alterada ao se variar as condições de fusão. Este comportamento faz do Cobalto o mais estável elemento entre os metais de transição, com relação ao estado de oxidação. Isto foi observado pela primeira vez por Bamford (1962b). As bandas observadas por este autor foram os tripletes 540, 590 e 640nm e 1.400, 1.600 e 1.800nm.

M. Luckiesh e S. Sigie (1926) observaram que o Cobalto aumenta a transmissão do vidro no ultravioleta quando as absorções ali existentes forem devidas à presença do ferro. Isto se deve, segundo eles, a uma redução no ferro de  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$  provocada pelo Cobalto.

Maclure (1957) observou coordenação tetraédrica dos íons  $Co^{2+}$  em ZnO cristalino com duas bandas tripletes perto de 600 e 1.500nm. Ele atribuiu estas bandas às transições  ${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_4(p)$  e  ${}^4\Gamma_2 \rightarrow {}^4\Gamma_4(F)$  respectivamente. Com isto, Bates (1962), atribuiu ao Cobalto simetria tetraédrica nos vidros, por estes apresentarem grande similaridade nas posições espectrais das bandas de absorção, com relação ao cristal mencionado.

A conclusão de Bates (1962) referida acima, não está de acordo com o encontrado por Bamford (1962b). Este autor variou de 5% para 28% de  $Na_2O$  em um vidro de Borato, obtendo com isto, mudança de cor do rosa para o azul.

Bamford (1962) observou também que concentrações acima de 15%  $Na_2O$  aumentavam a absorção no visível dos vidros de Boratos,

combinado com o desaparecimento da banda de 1.200nm, o que segundo ele, é evidência de coordenação octaédrica. Assim, segundo os resultados deste autor, para concentrações acima de 15%  $\text{Na}_2\text{O}$  tem-se geralmente o Cobalto em simetria tetraédrica, enquanto para concentrações menores que 15%  $\text{Na}_2\text{O}$ , tem-se em geral, coordenação octaédrica.

Numerosos trabalhos têm sido feitos para diversos vidros (fosfatos, boratos, silicatos, etc.), a fim de investigar a mudança de simetria de tetraédrica para octaédrica que o Cobalto pode provocar no vidro, tanto com a variação do conteúdo alcalino, como na variação da temperatura de fusão. Dentre estes trabalhos, podemos destacar: Shultz (1974), Duffy (1972), Paul e Douglas (1968a), Juza e outros (1966), Paul (1974) e Tivari (1974), etc.; todos concordam com a presença de simetria tetraédrica quando a banda de 1.200nm não está presente no vidro, e octaédrica quando está.

#### NOSSOS RESULTADOS E ANÁLISES PARA O COBALTO.

1 - .05%, .1%, .4%, 1.0% e 3.0%  $\text{CoO}$  EM SODA-LIME.

Neste vidro, fizemos a maior sistemática de variação de concentração de impurezas deste trabalho. Nossa intenção foi mostrar o quanto a concentração do dopante pode influenciar na absorção óptica dos vidros.

Nota-se na figura 8a-superior, que para uma concentração de 3% (curva 6), a absorção se estendeu para quase todo o visível, dando-nos um vidro visualmente preto. Na mesma figura referida para as curvas 2, 3, 4 e 5, temos o espectro de um vidro azul que aumenta a intensidade da cor, ou seja, da absorção com o aumento da concentração. Assim, ficou evidenciado a influência da porcentagem

## VISÍVEL

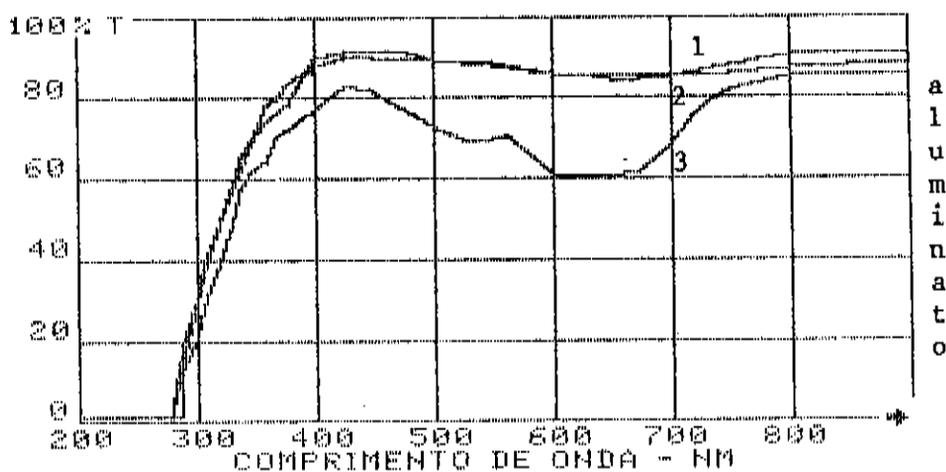
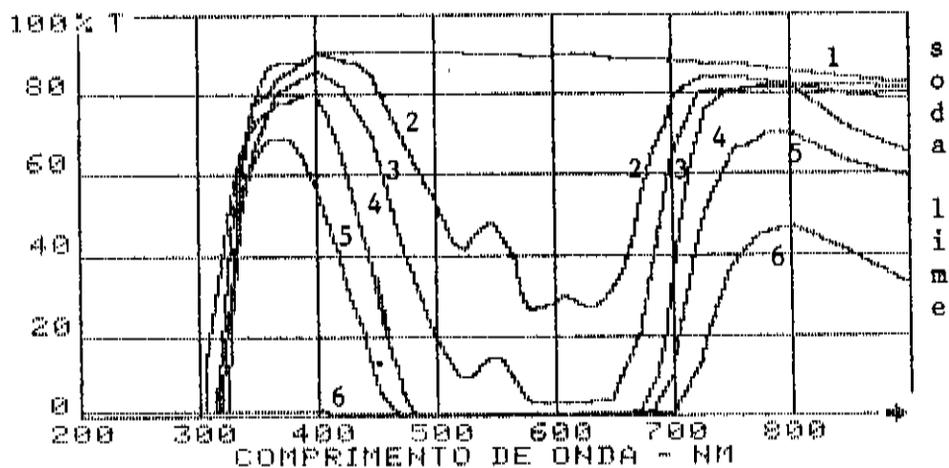


Figura 8a-superior - base (1); .05% (2), .1% (3), .4% (4),  
1.0% (5) e 3.0% (6) CoO.

inferior - base (1); .05% (2) e .4% (3).

do dopante no vidro com respeito à absorção óptica.

As bandas observadas foram o triplete em 510, 580 e 630nm, figura 8a-superior, que concorda com o triplete encontrado por Bamford (1962b).

No infravermelho, figura 8b-superior, observa-se nas curvas (2) e (3), que o Cobalto provocou uma banda de absorção em torno de 1.200nm. Esta banda caracteriza a presença de coordenação octaédrica nos vidros, conforme mencionado por Shultz (1974), que usou resultados experimentais a partir da espectroscopia de absorção óptica e a teoria do campo ligante para tal in-

## INFRAVERMELHO

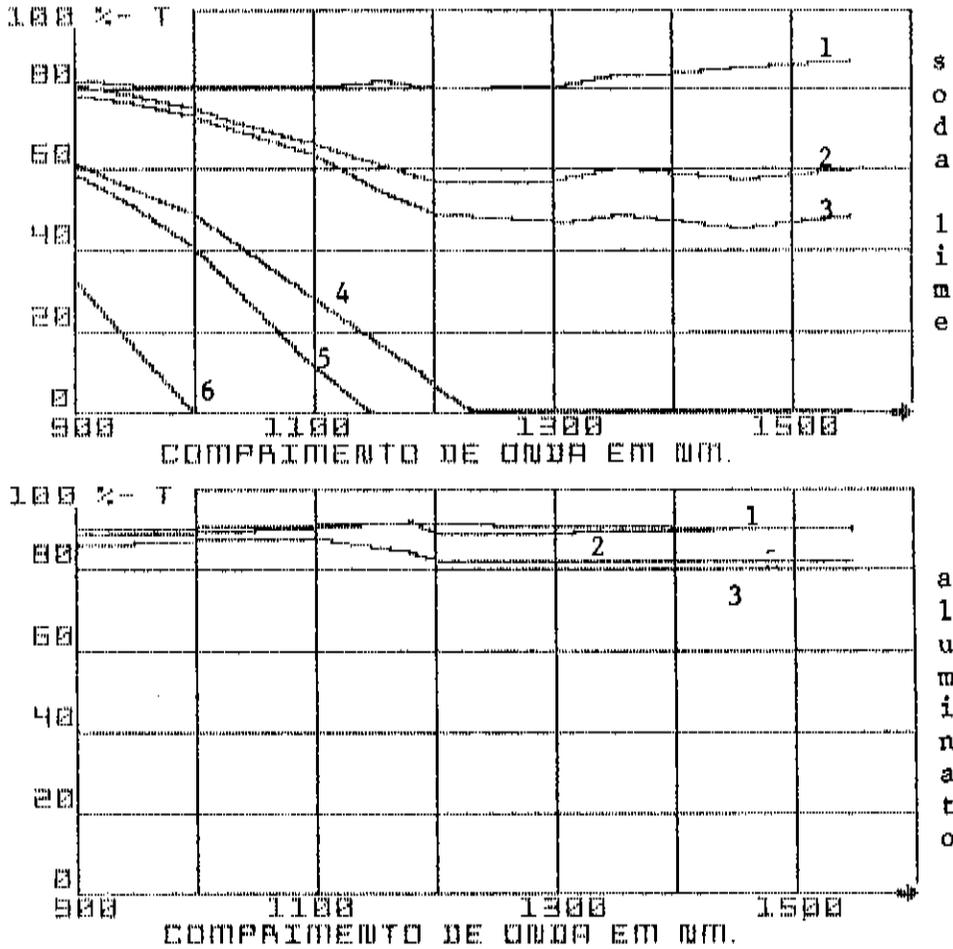


Figura 8b-superior base (1); .05% (2), .1% (3), .4% (4)  
1.0% (5), 3.0% (6) CoO.  
inferior base (1); .05% (2), e .4% (3) CoO.

interpretação.

2 - .05% e .4% CoO EM ALUMINATO DE CÁLCIO.

Neste vidro, o Cobalto apresentou bandas fracas e na mesma região espectral que para o soda-lime, como mostra a figura-8a-inferior.

O triplete esperado não ficou tão nitidamente resolvido. Isto talvez se deva ao comportamento característico que observamos até aqui, de o aluminato de cálcio apresentar bandas muito largas, misturando com isto os picos de absorção.

A banda de 1.200nm serve como indicadora da simetria octaédrica para o Cobalto neste vidro.

#### IV-7 - NÍQUEL

Com uma configuração eletrônica  $(Ar)4s^23d^8$ , o Níquel pode ser encontrado em vidros como  $Ni^{2+}d^8$  quando provoca neles uma cor marron, e como  $Ni^0$  quando não apresenta cor. O diagrama de energia para o elemento em questão, na simetria octaédrica, prevê para o  $Ni^{2+}d^8$ , três transições  ${}^3\Gamma_2 + {}^3\Gamma_5$ ,  ${}^3\Gamma_2 + {}^3\Gamma_4$  e  ${}^3\Gamma_2 + {}^3\Gamma_4$  (p) enquanto na simetria tetraédrica as transições previstas são:  ${}^3\Gamma_4 + {}^3\Gamma_5$ ,  ${}^3\Gamma_4 + {}^3\Gamma_2$  e  ${}^3\Gamma_4 + {}^3\Gamma_4$  (p).

Bamford (1962b) observou cinco bandas em vidros de soda-lime com Níquel. Essas bandas estavam em 450, 560, 630, 930 e 1.200nm. Comparando com dados cristalinos, este autor concluiu que  $Ni^{2+}$  em simetria tetraédrica, produz as bandas de 560 e 630nm, através da transição  ${}^3\Gamma_4(F) + {}^3\Gamma_4(P)$ . enquanto na simetria octaédrica este elemento produz a banda de 450nm, devido à transição  ${}^3\Gamma_2(F) + {}^3\Gamma_4(p)$ , a banda de 930nm através de  ${}^3\Gamma_2(F) + {}^3\Gamma_4(F)$  e a banda de 1.600 a 2.000nm devido à transição  ${}^3\Gamma_2(F) + {}^3\Gamma_5(F)$ .

Bamford, observou também que o equilíbrio entre as duas coordenações não é aparentemente alterado pela mudança no conteúdo de sódio nos vidros de silicatos.

Vários trabalhos foram realizados por Tiedman (1966), Berkes e White (1966), Paul e Douglas (1967b), Takahashi e Goto (1970) e Hussein e Moustaffa (1972b), sendo que todos encontraram o  $Ni^{2+}$  em simetria octaédrica para os vidros de boratos e fosfatos, e tanto octaédrica como tetraédrica para os silicatos.

France, P.W. e S.F. Lonter (1986) observaram que o Ní

quel em vidros de  $ZrF_2$  fundido em condições redutoras precipitou-se como  $Ni^0$ , não dando qualquer coloração no vidro.

## NOSSOS RESULTADOS E ANÁLISES PARA O NÍQUEL.

### 1 - .8% NiO EM SODA-LIME.

Obtivemos para o vidro de soda-lime com Níquel uma cor marron, com absorção intensa de 400 a 650nm, como mostra a figura 9a-superior.

A forte absorção descrita impediu-nos a identificação das bandas de 450, 560 e 630nm, que foram observadas e utilizadas por Bamford (1962b), para identificar as simetrias octaédrica e tetraédrica para o  $Ni^{2+}$  d<sup>8</sup> em vidros de soda-lime. Isto ocorreu provavelmente devido a uma saturação da quantidade de Níquel utilizada em nossas amostras.

Com a não resolução das bandas de absorção da região do visível, utilizamos as bandas de 910 e 1.200nm, vistas na figura 9b-superior, para identificar as respectivas simetrias octaédrica e tetraédrica citadas. Isto porque tais bandas também foram observadas e utilizadas por Bamford (1962b), para verificar tais simetrias. Assim, apesar da saturação observada, nossos resultados estão de acordo com o esperado.

### 2 - .8% NiO EM ALUMINATO DE CÁLCIO.

Talvez tenhamos aqui, o resultado mais inesperado deste trabalho, como pode ser observado na figura 9a-inferior, onde o Níquel aumentou a transparência do vidro base. Este comportamento talvez indique uma situação semelhante à descrita por France e Carter (1986), para um vidro de  $ZrF_2$  em condições redutoras, o qual também,

## VISÍVEL

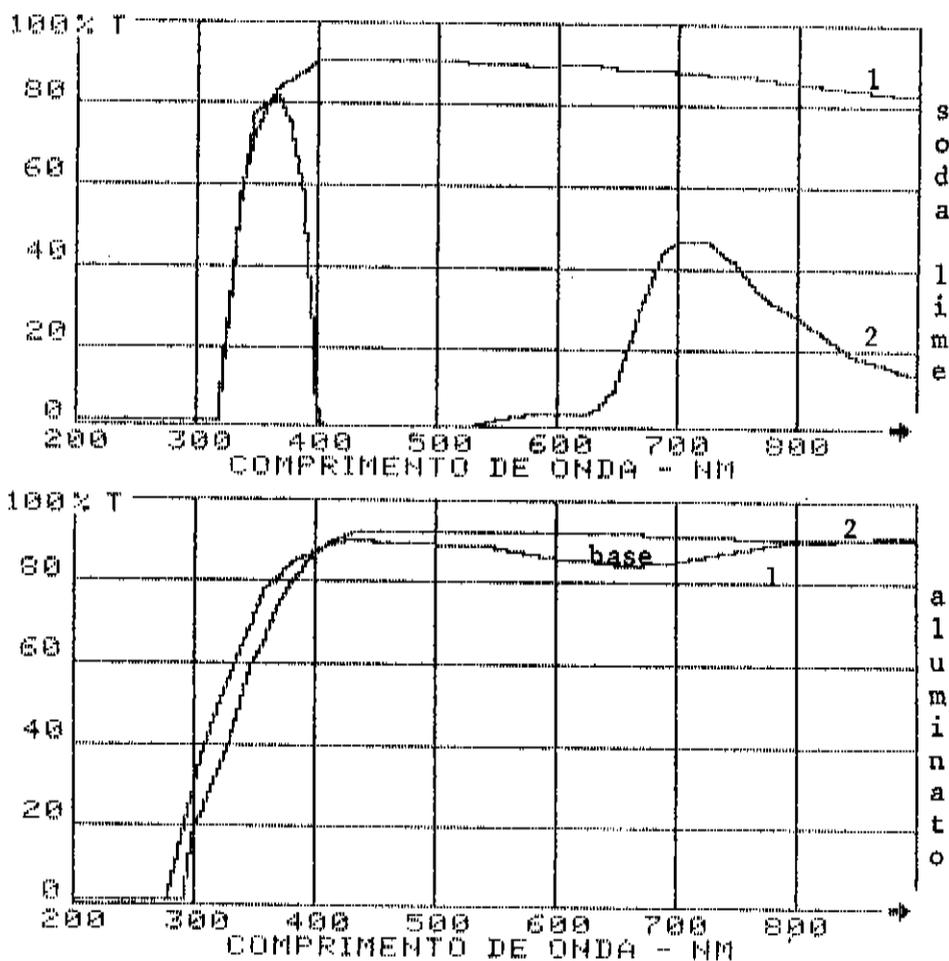


Figura 9a-superior base (1); .8% NiO em Soda-Lime (2).  
 inferior base (1); .8% NiO em Aluminato de Cálcio (2).

não apresentou cor após dopado com Níquel, apesar de não ter sido observada a descoloração citada.

Observa-se ainda na figura 9a-inferior, um deslocamento do bordo da banda de corte da base, no ultravioleta, de 280 para 295nm, que pode ser atribuído a uma banda de transferência de carga, devida ao  $Ni^0$ , conforme o procedimento seguido até agora.

Note-se na figura 9b-inferior, que o Níquel não provocou alterações no vidro base.

Assim, observa-se que o Níquel teve um comportamento bastante distinto para cada base, o que reafirma a importância da escolha de cada uma. Além disso, a descoloração observada, não foi por

INFRAVERMELHO

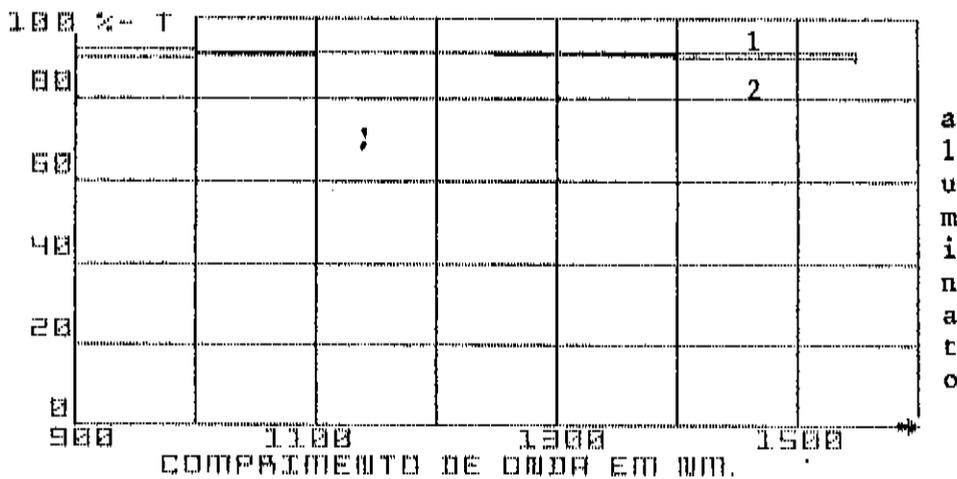
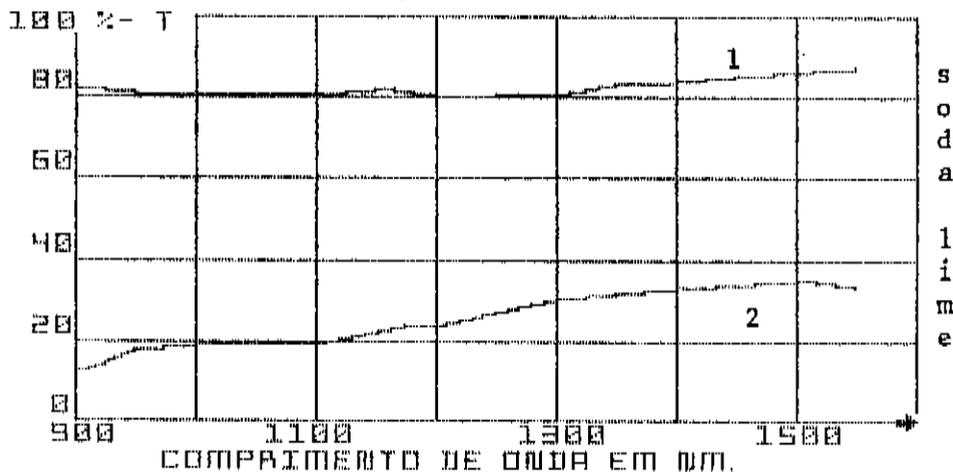


Figura 9b-superior base (1); .8% NiO em Soda-Lime.(2)  
inferior base (1); .8% NiO em Aluminato de  
Cálcio (2)

nós encontrada na literatura existente para o Níquel, o que torna  
nosso resultado característico.

## IV-8 - COBRE

Os vidros egípcios de cores verde e azul já continham Cobre como corante. Este elemento pode apresentar cores azul, verde, marron e incolor, dependendo das condições de fusão e da composição do vidro base.

Com uma configuração eletrônica  $(Ar)4s^13d^{10}$ , o Cobre, apresenta-se em vidros como  $Cu^{2+}d^9$ ,  $Cu^+d^{10}$  e  $Cu^04s^13d^{10}$ , sendo que o último, chamado Cobre metálico, comporta-se como uma suspensão coloidal no vidro.

As configurações  $Cu^+3d^{10}$  e  $Cu^0d^{10}$  contribuem apenas para a banda de transferência de carga no ultravioleta e a configuração  $Cu^{2+}3d^9$ , chamada de íon cúprico, pode apresentar-se tanto em coordenação tetraédrica como octaédrica, com somente uma transição de campo ligante, representada por  ${}^2\Gamma_3(D) \rightarrow {}^2\Gamma_5(D)$ . Essa transição é a inversa da obtida para o sistema  $d^1$  característico do Titânio.

Apesar de se esperar apenas uma transição, Jorgenson (1957) observou que  $Cu^{2+}$  apresenta distorções tetragonais da simetria local, que podem desdobrar o estado fundamental em quatro novos estados excitados, apresentando bandas no visível e infravermelho próximo. Porém, quando esta absorção é muito larga, estes estados misturam-se, resultando apenas a absorção em 800nm.

As cores verde e azul características dos vidros de silicatos de sódio contendo Cobre, são provocadas pela banda de 790 nm, que foi observada por Kumar (1959) e atribuída por Bates (1962) ao  $Cu^{2+}$  em simetria octaédrica com fortes distorções tetragonais.

Bamford (1962) observou uma banda idêntica à anterior em vidros de  $Na_2O-SiO_2$ , além de uma pequena banda em 450nm, não observando bandas de absorção no visível quando tais vidros foram fundidos em condições redutoras.

Bamford (1962b), observou ainda que os vidros de borax mudam de cor de verde claro para azul turquesa em função do aumento no conteúdo alcalino. Isto deve-se ao aumento na banda de 800nm atribuída à transição  ${}^2T_3(D) \rightarrow {}^2T_5(D)$  com  $Cu^{2+}$  em simetria octaédrica.

Shultz (1974) identificou através de métodos químicos que o  $Cu^{+d^{10}}$  provoca uma absorção no ultravioleta, além de fluorescer na região verde-amarela do espectro.

Duran, A. e Navarro, J.M.F. (1985) fizeram um estudo exaustivo sobre a cor do Cobre em vidros, chegando à conclusão de que em condições redutoras ele apresenta-se como  $Cu^0$  e  $Cu^+$ , não dando cor ao vidro. No entanto, com pouca oxidação, forma-se facilmente o  $Cu^{2+}$  responsável pelas cores já citadas.

Tais autores concluíram também que a banda larga e assimétrica de 800nm, indica que  $Cu^{2+}$  está presente com coordenação octaédrica distorcida tetragonalmente, o que concorda com o mencionado por Bates (1962).

## NOSSOS RESULTADOS E ANÁLISES PARA O COBRE.

### 1 - .8% CuO EM SODA-LIME.

Obtivemos para o Cobre em soda-lime, uma cor azul-claro, com uma banda de absorção de 600 a 1.100nm, como mostra a figura 10a-superior. Esta banda está de acordo com os dados da literatura, sendo atribuída à presença do  $Cu^{2+d^9}$  em simetria octaédrica distorcida no vidro, conforme Bates (1962) e Duran and Navarro (1985).

Em termos de filtro óptico, este é um resultado característico, eliminando a transmissão do infravermelho próximo até cerca de 1.100nm, como pode ser visto na figura 10b-superior. Note-se ainda que a absorção apresentada pelo Cobre, não ocorreu para os outros metais de transição que estudamos neste vidro.

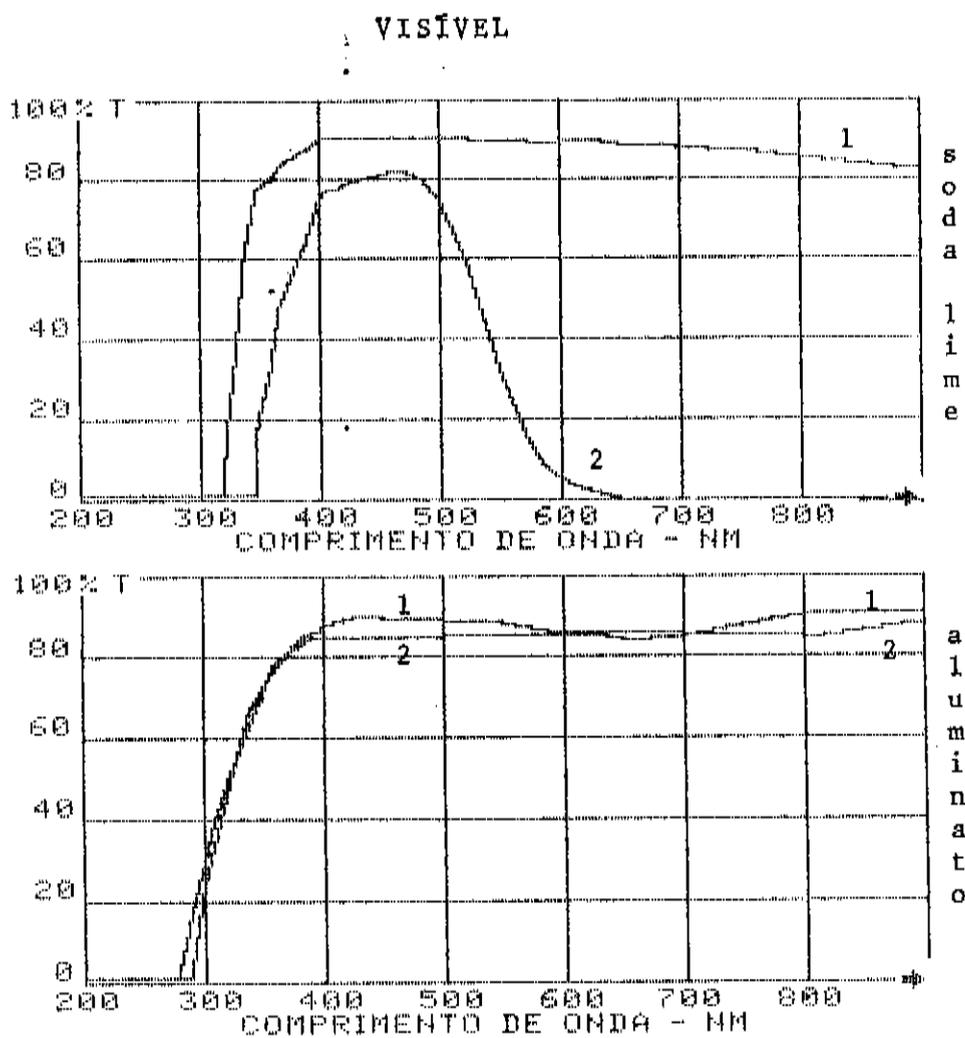


Figura 10a-superior base ( 1 ); .8% CuO em soda-lime ( 2 ).  
inferior base ( 1 ); .5% CuO em Aluminato de  
Cálcio ( 2 ).

Na figura 10a-superior, pode-se observar ainda um deslocamento da banda de corte de 320 para 350nm. Este deslocamento foi descrito por Shultz (1974), através de métodos químicos e teoria do campo ligante, como sendo uma banda de transferência de carga de vida ao  $Cu^{+d^{10}}$ . Assim, temos fortes evidências da presença tanto do  $Cu^{2+d^9}$ , como  $Cu^{+d^0}$  em nosso vidro de soda-lime.

2 - .5% CuO EM ALUMINATO DE CÁLCIO.

Este vidro não apresentou modificação de cor aparente quando dopado com Cobre.

### INFRAVERMELHO

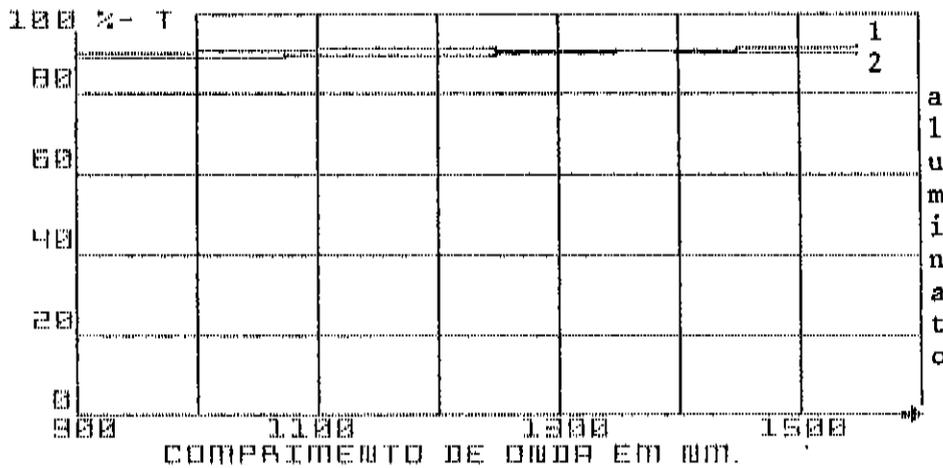
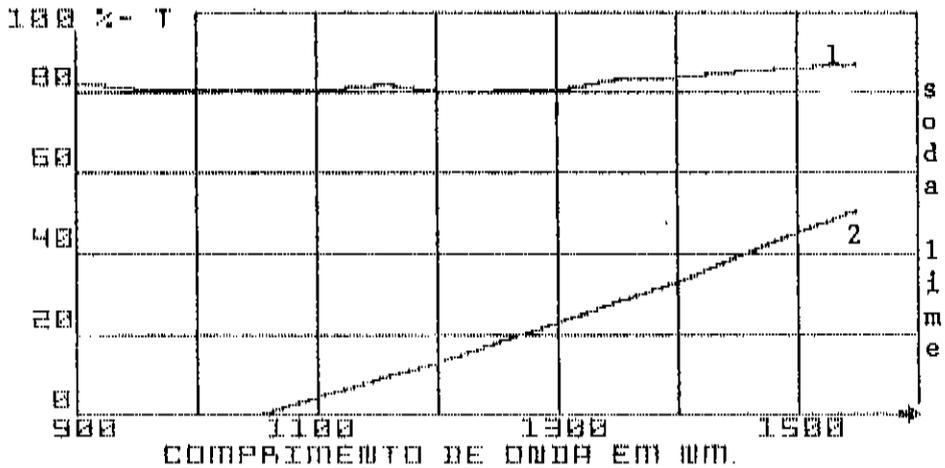


Figura 10b-superior base (1); .8% CuO em soda-lime (2).  
inferior base (1); .5% CuO em Aluminato de Cálcio (2).

As figuras 10a e b-inferior, mostram que não houve absorção do Cobre na região espectral por nós investigada (200 a 1.550nm). Vale ainda mencionar, que submetemos este vidro à medida de EPR, a qual também não acusou qualquer variação devida à possível presença do Cobre. Assim, temos fortes evidências de que o Cobre não está presente no vidro, isto é, este deve ter se tornado volátil durante a fusão, e conseqüentemente evaporado.

## CAPÍTULO V

### FILTROS COMPOSTOS

Com os resultados apresentados no capítulo anterior, foram determinadas as alterações impostas aos vidros base, pela presença de cada um dos íons dos metais de transição quando considerados isoladamente.

Dando continuidade a nosso estudo, neste capítulo mostraremos alguns resultados da utilização simultânea de mais de um metal. Mais precisamente, os resultados de oito misturas.

Ao prepararmos essas amostras, não foi nossa intenção, nos empenharmos na análise minuciosa do comportamento dos metais envolvidos tanto entre si como com a matriz vítrea. Isto porque concordamos com Rawson (1980) em que tal análise não é simples, implicando em um estudo bastante mais detalhado ao qual pretendemos nos dedicar brevemente.

Isto no entanto, não foi fator limitante a que atingêsemos dois objetivos de ordem prática imediata. São eles:

- estudar o comportamento em termos de transmissão, em amostras contendo dois metais em porcentagens relativamente baixas
- verificar a possibilidade de, usando o conteúdo do capítulo anterior, propor através de misturas, composições que levem a filtros com características de transmissão pré-determinadas.

V-1- AMOSTRAS CONTENDO  $\text{CrO}_3$  e  $\text{CuO}$ .

OBJETIVO: Obtenção de um filtro passa faixa em aproximadamente 500nm.

COMPOSIÇÕES PROPOSTAS:

Pelos resultados indicados nas figuras (6a, 10a e 10b)

## VISÍVEL

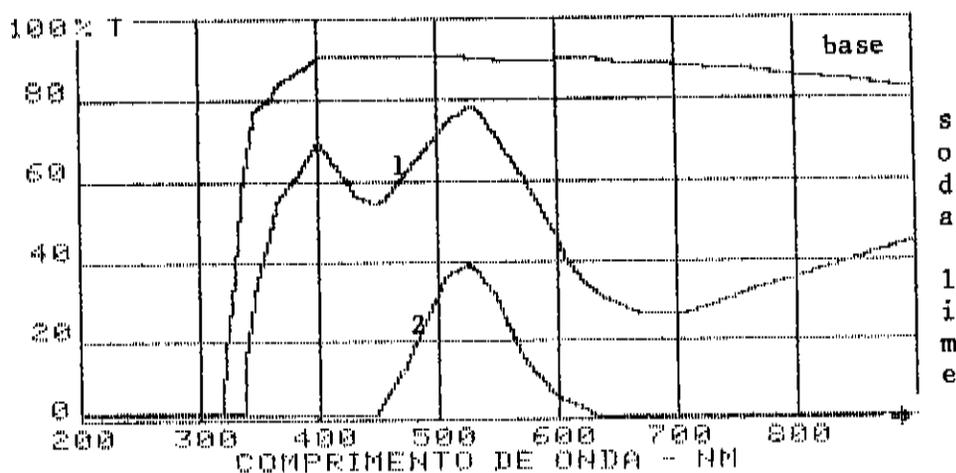
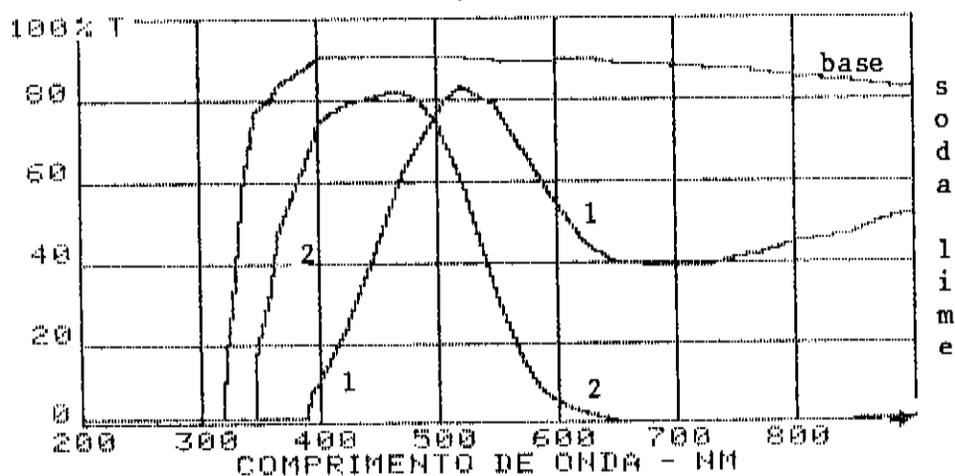


Figura 11a-superior;  $.4\% \text{CrO}_3$  (1) e  $.8\% \text{CuO}$  (2).

inferior;  $.15\% \text{CrO}_3 + .25\% \text{CuO}$  (1) e  $.4\% \text{CrO}_3 + .4\% \text{CuO}$  (2).

superior), que por comodidade de leitura, repetimos na figura 11a e 11b-superior, pareceu-nos possível a obtenção da transmissão desejada pela introdução de  $\text{CrO}_3$  e  $\text{CuO}$  em soda-lime, desde que as concentrações metálicas fossem suficientemente baixas.

Desta forma procuramos assegurar a não existência de novos níveis de energia provenientes da interação direta dos íons metálicos entre si. Com isto, esperamos que a mistura apresentasse transmissões devidas a cada metal tomado isoladamente.

A primeira tentativa nesse sentido, foi a mistura da figura 11a e 11b-inferior, ou seja,  $.15\% \text{CrO}_3 + .25\% \text{CuO}$  em soda-lime.

Note-se que a diminuição das porcentagens iniciais foi

## INFRAVERMELHO

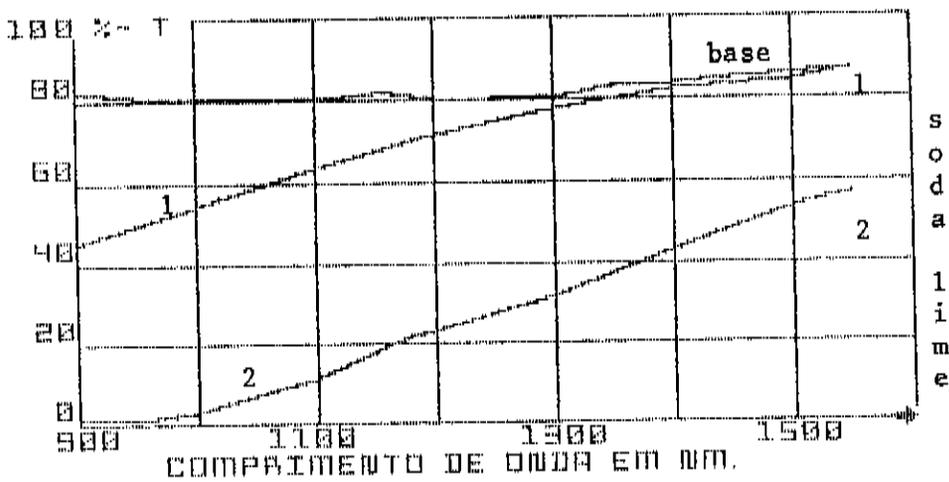
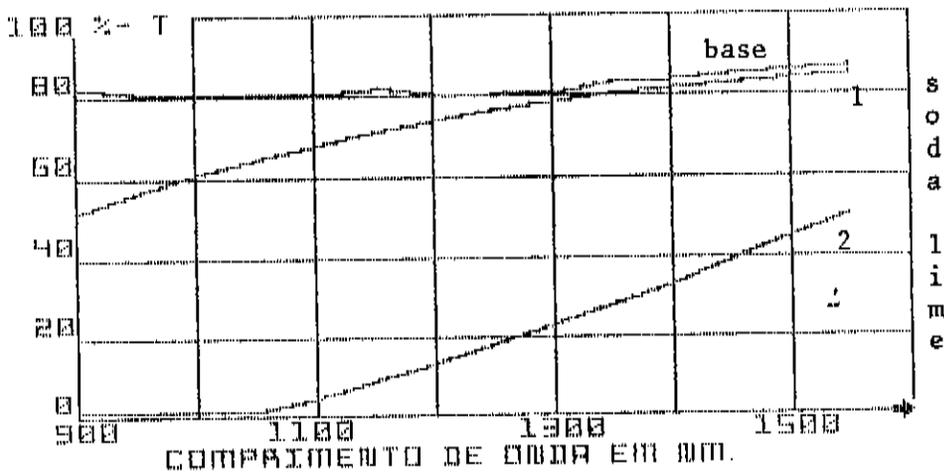


Figura 11b-superior; .4%  $\text{CrO}_3$  (1) e .8%  $\text{CuO}$  (2)  
inferior; .15%  $\text{CrO}_3$  + .25%  $\text{CuO}$  (1)  
.4%  $\text{CrO}_3$  + .4%  $\text{CuO}$  (2).

para manter baixas as concentrações, com o intuito de evitar absorções intensas na região de interesse, ou seja, na banda passante desejada. Além disso com a relação utilizada  $\text{CrO}_3/\text{CuO}$ , procuramos, caso ocorresse o comportamento linear, manter o pico de transmissão característico do Cromo por volta de 500nm.

Como resultado, obtivemos o espectro representado na curva 1 da figura 11a-inferior, o qual sugere a mudança de composição para .4%  $\text{CrO}_3$  e .4%  $\text{CuO}$ , de modo que o Cobre cortasse comprimentos de onda acima de 600nm e o Cromo cortasse comprimentos de onda, abaixo de 500nm, restando então apenas transmissões en-

tre 500 e 600nm.

Isto realmente ocorreu como mostra a curva 2 da mesma figura.

Acreditamos que variações da relação Cr/Cu permitam sempre que necessário, ajuste da curva 2, quanto a transmissão do pico e largura de linha.

No infravermelho, como se esperava, houve um predomínio do comportamento, devido ao Cobre, por ser o mais absorvente, como mostra a figura 11b-inferior.

A medida dessas amostras pela técnica de fotoacústica, possibilitou uma forte interação com o Professor Doutor Helion Vargas, que a nosso ver, valorizou em muito o nosso trabalho, não só pela possibilidade de utilização da espectroscopia fotoacústica, mas também por seu apoio e sugestões. Um dos frutos desta interação foi o trabalho submetido a Phys. Rev.B., (Vargas - 1987) que determina os tempos de relaxação não radioativos de cada uma das impurezas presentes na amostra.

Os tempos de relaxação referidos foram determinados graças à técnica fotoacústica, usando-se o método das duas fases (Pessoa, O.Jr., 1985). Este trabalho faz uma microscopia na amostra, através da separação dos picos de absorção de cada impureza, ou seja, de seus respectivos estados de oxidação. As amostras utilizadas foram as mesmas das figuras 11a e 11b-inferior e das figuras 12a e 12b-inferior.

Não serão dados maiores detalhes deste assunto, uma vez que este está fora do nosso objetivo direto\*.

\* A extensão deste assunto fica clara, se lembrarmos que este é o tema de tese de Mestrado do Sr. Gilson R.A.Lima, orientando do Prof.Dr. Helion Vargas. Nesta serão apresentados maiores detalhes dos aspectos teóricos e experimentais mais relevantes.

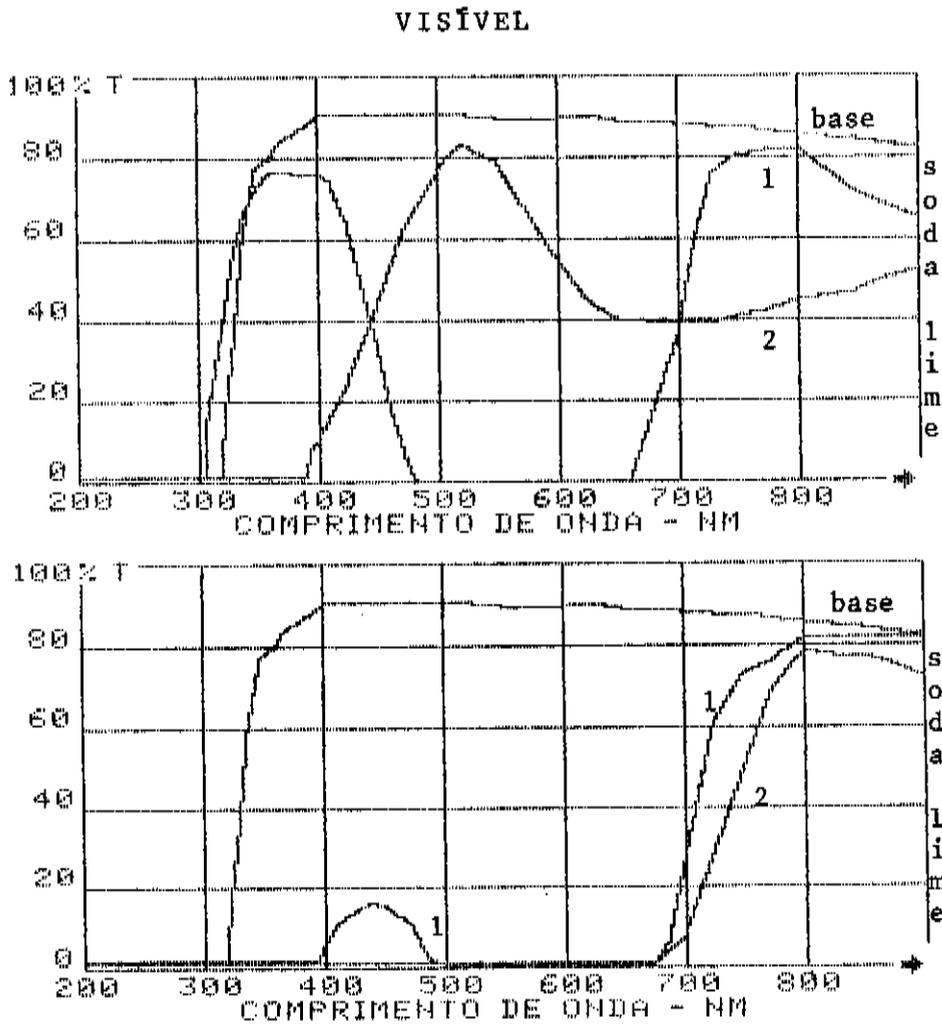


Figura 12a-superior; .4%  $\text{CrO}_3$  (1) e .4%  $\text{CoO}$  (2)  
 inferior; .16%  $\text{CrO}_3$  + .4%  $\text{CoO}$  (1) e .8%  $\text{CrO}_3$   
 + 1.0%  $\text{CoO}$  (2).

#### V.2-AMOSTRAS CONTENDO $\text{CrO}_3$ e $\text{CoO}$ .

OBJETIVO: Obtenção de filtros passa baixo, ou seja, filtros que apresentam um borde de corte bem de finido, de modo a transmitir somente frequências menores que 700nm.

#### COMPOSIÇÕES PROPOSTAS:

Por razões análogas ao caso anterior, nossa escolha neste caso, recaiu sobre os óxidos de Cromo e Cobalto.

Na primeira tentativa, queríamos eliminar o pico de transmissão do Cobalto na região de 400nm (figura 12a-superior) com a ab-

INFRAVERMELHO

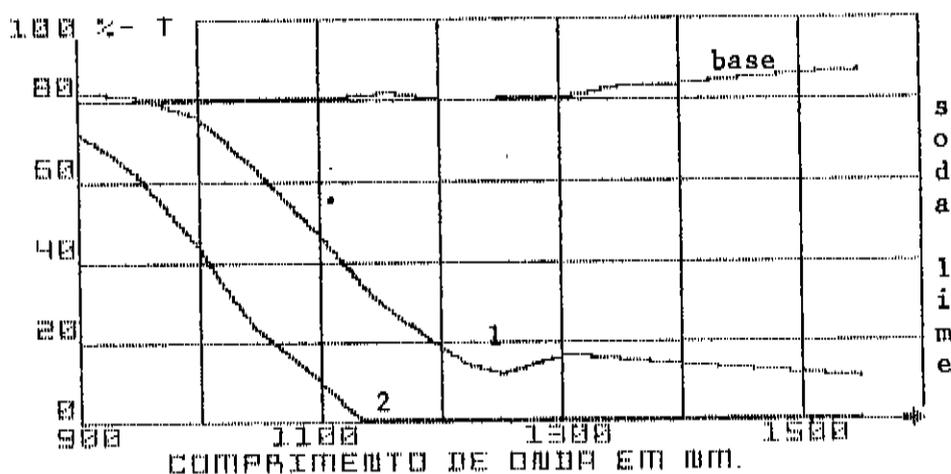
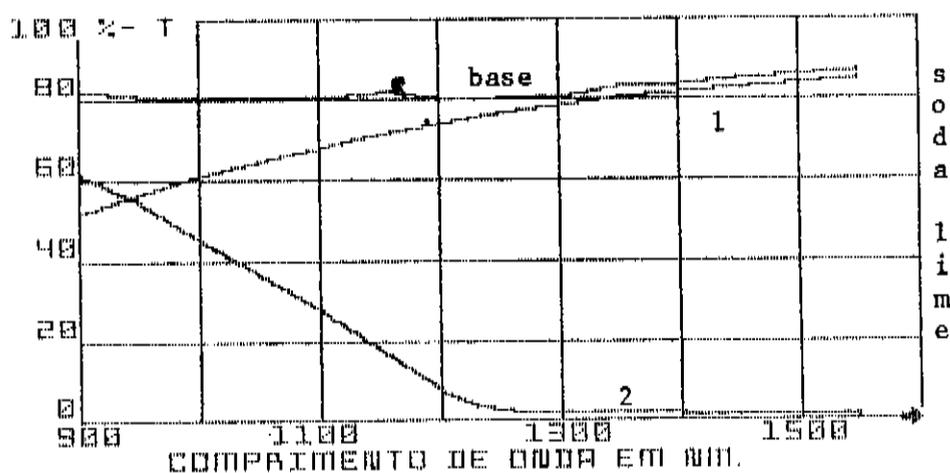


Figura 12b-superior; .4%  $\text{CrO}_3$  (1) e .4%  $\text{CoO}$  (2)  
inferior; .16%  $\text{CrO}_3$  + .4%  $\text{CoO}$  (1) e  
.8%  $\text{CrO}_3$  + 1.0%  $\text{CoO}$  (2).

sorção do Cromo nesta região. Para isto, tentamos a proporção .16%  $\text{CrO}_3$  + .4%  $\text{CoO}$  em soda-lime.

Esse primeiro resultado é mostrado pela curva (1) da figura 12a-inferior. Para eliminar completamente a pequena transmissão que resultou em aproximadamente 450nm, aumentamos a quantidade de ambos os componentes para 1%  $\text{CoO}$  e .8%  $\text{CrO}_3$ , obtendo assim, o resultado desejado mostrado na curva (2) da figura 12a-inferior.

Note-se aqui que variações dessa composição permitirão, se desejável, pequenos ajustes na localização da banda de corte.

Verificamos assim, um comportamento bastante linear da transmissão resultante, que se estende para o infravermelho, apresentado na figura 12b-inferior, onde nitidamente predominou a absorção do Cobalto.

### V.3-AMOSTRA CONTENDO $V_2O_5$ e NiO.

OBJETIVO: Obtenção de filtros com banda passante centrada em 700nm.

#### COMPOSIÇÃO PROPOSTA:

Nossa escolha aqui, também à espera de um comportamento linear na transmissão, foi o  $V_2O_5$  e o NiO. Isto porque, se observarmos na figura 13a-superior, veremos o Vanádio provocar absorção de 320 a 390nm e o Níquel de 400 a 630nm, quando estão isoladamente na matriz vítrea. Assim, se considerarmos que as regiões de absorção se mantêm quando se introduz ambos os elementos na mesma amostra, esperamos obter um filtro que absorva pelo menos de 320 a 620nm.

A tentativa foi com 6%  $V_2O_5$  + .8% NiO em soda-lime. O aumento na concentração de Vanádio com relação ao da figura citada, foi no intuito de eliminar completamente a transmissão na região de 400 nm, enquanto para o Níquel mantivemos a mesma percentagem.

O resultado foi bastante positivo, e é mostrado na figura 13a-inferior. Esta apresenta uma banda passante na região esperada, com o pico de transmissão da ordem de 40% que confirma nossa expectativa em termos do comportamento linear da transmissão final.

Neste caso também acreditamos que variações percentuais dessa composição permitirão, quando necessário, ajustes simultâneos na largura e na intensidade do pico de transmissão.

## VISÍVEL

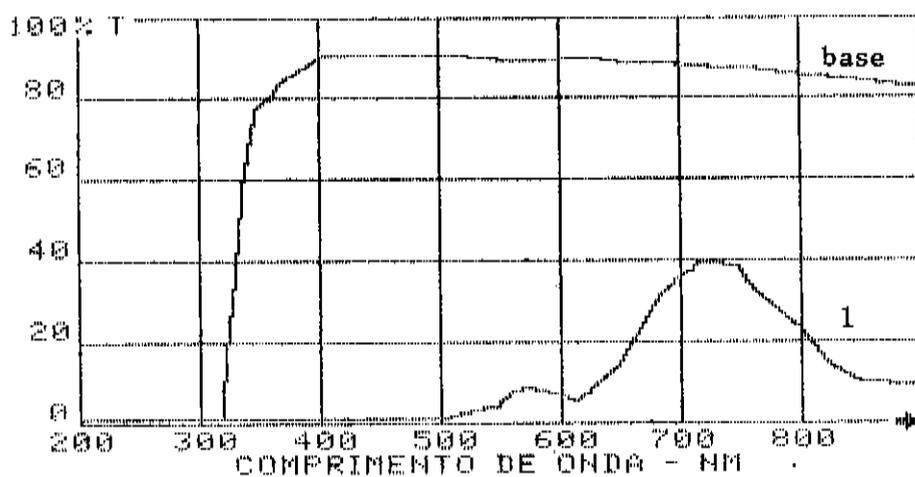
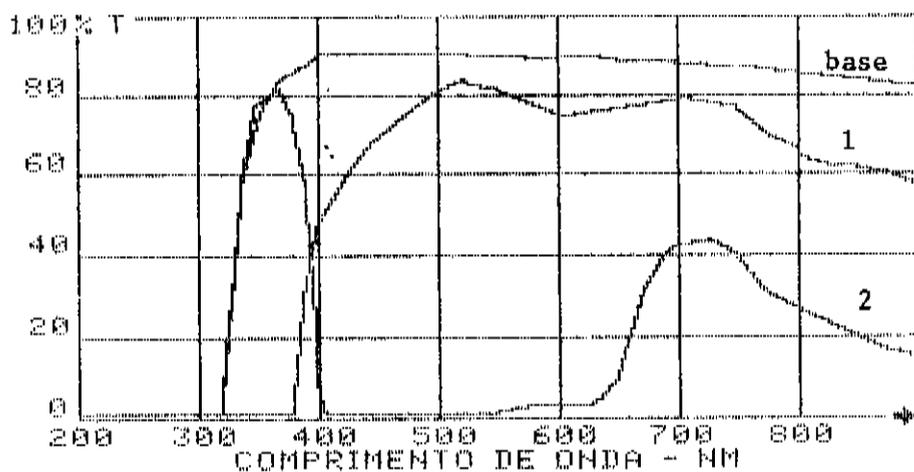


Figura 13a-superior; .8%  $V_2O_5$  (1) e .8% NiO (2).  
inferior; 6.0%  $V_2O_5$  + .8% NiO (1).

No infravermelho, pode-se ver na figura 13b-inferior, que a absorção do NiO predominou, por esta ser maior que a do  $CrO_3$  nesta região.

Note-se que em geral, filtros com banda passante nesta região, não são obtidos através dos vidros óxidos com metais de transição. Estes filtros são obtidos na sua maioria, com composições especiais e com o Selênio e Enxofre como corante. Com isto, temos aqui um resultado bastante interessante.

### INFRAVERMELHO

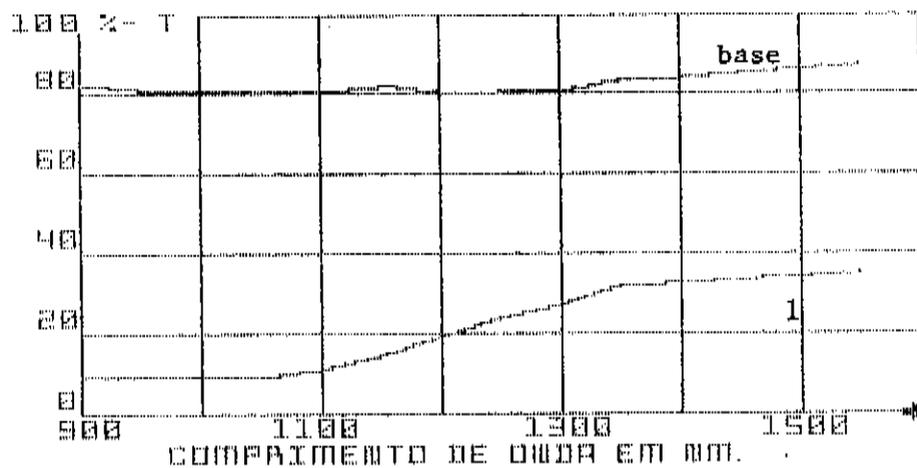
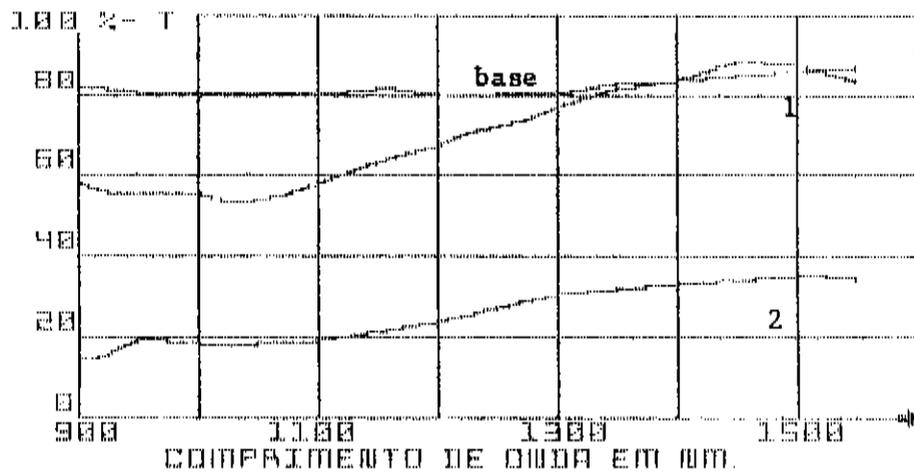


Figura 13b-superior; .8%  $V_2O_5$  (1) e .8% NiO (2)  
inferior; .6%  $V_2O_5$  + .8% NiO (1).

## VISÍVEL

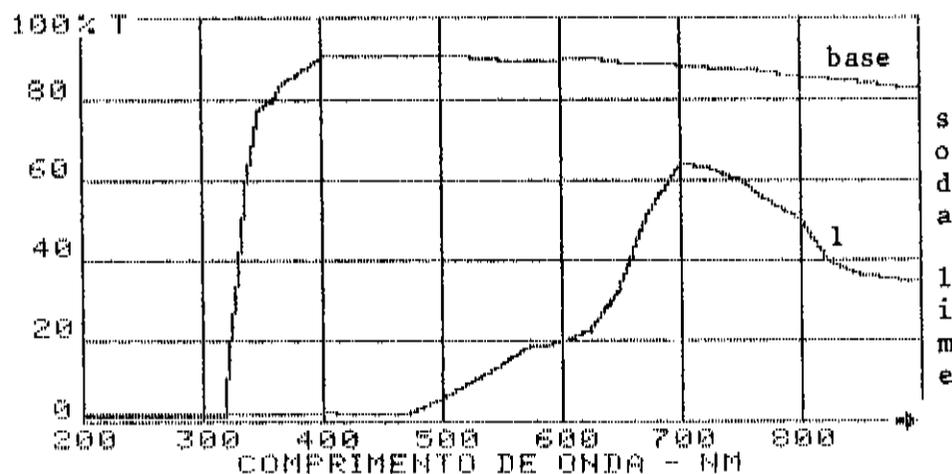
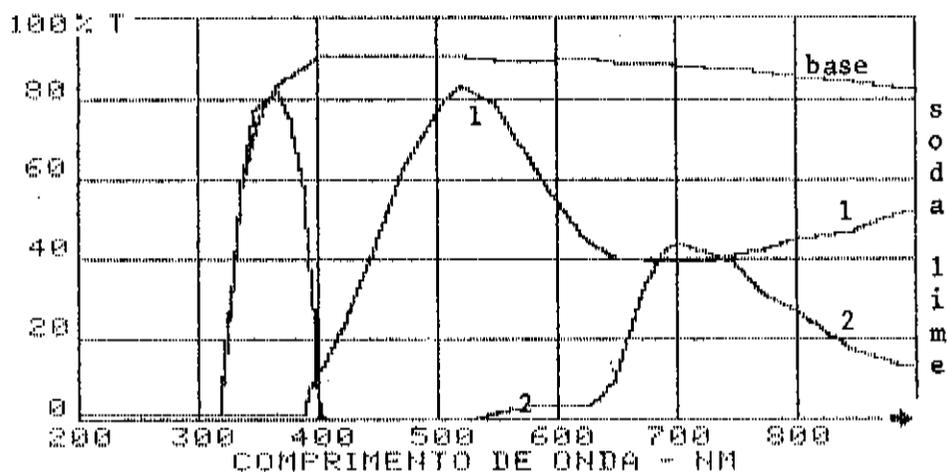


Figura 14a-superior; .4%  $\text{CrO}_3$  (1) e .8% NiO (2)  
inferior; .2%  $\text{CrO}_3$  + .4% NiO (1).

#### V.4-AMOSTRA CONTENDO $\text{CrO}_3$ e NiO.

OBJETIVO: Este caso corresponde a uma outra alternativa para a amostra anterior, isto é, filtro de banda passante centrada em aproximadamente 700nm.

#### COMPOSIÇÃO PROPOSTA:

A composição escolhida foi o  $\text{CrO}_3$  e o NiO, por estes também absorverem em posições espectrais complementares para comprimentos de onda fora da região de interesse, como mostra a figura 13a-superior.

A composição tentada em percentagem foi .2%  $\text{CrO}_3$  + .4% NiO.

## INFRAVERMELHO

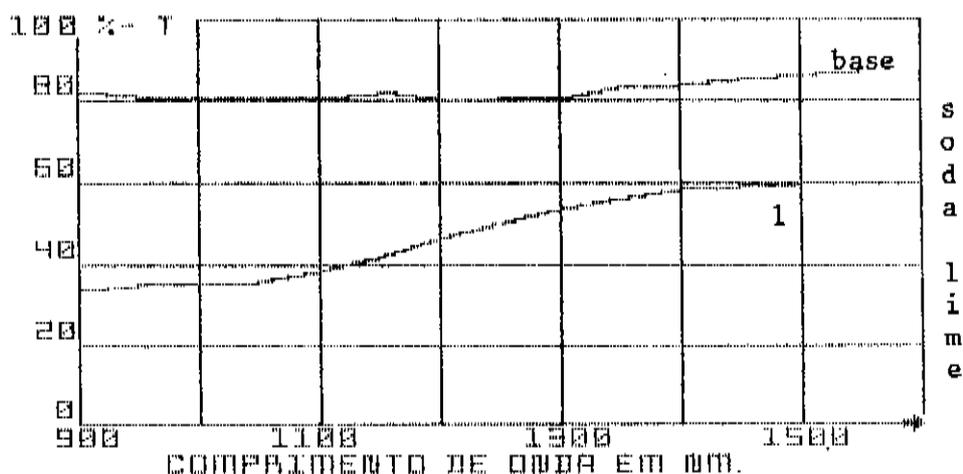
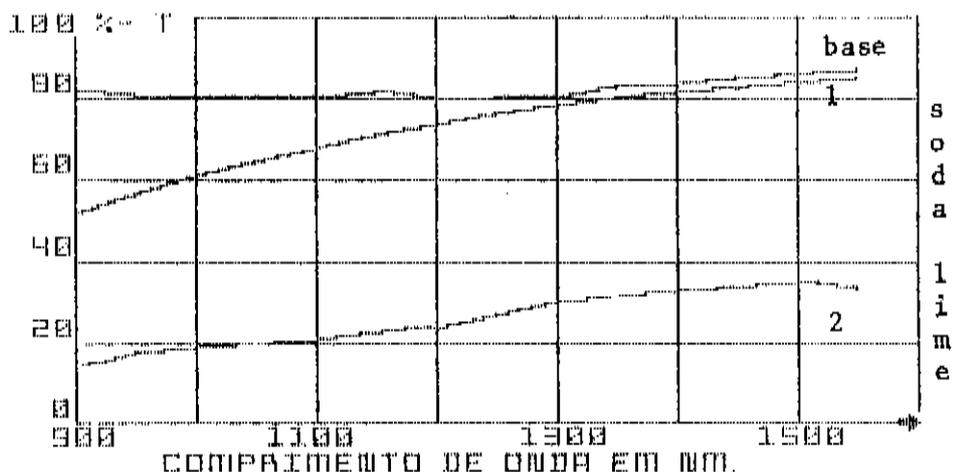


Figura 14b-superior; .4% CrO<sub>3</sub> (1) e .8% NiO (2).  
inferior; .2% CrO<sub>3</sub> + .4% NiO (1).

A diminuição percentual com relação aos íons individuais da figura 14a-superior, foi no sentido de tentar aumentar a transmissão final em 700nm.

O resultado obtido é mostrado na figura 14a-inferior, a qual apresenta um aumento da intensidade da transmissão em 700nm de 42% para 62%, com relação ao Níquel isolado no vidro. Note-se ainda, que o CrO<sub>3</sub> elimina a transmissão do Níquel em 400nm.

No entanto, a diminuição para .4% NiO provocou um aumento da transmissão entre 520 e 650nm. Talvez neste caso, uma melhor escolha fosse aproximadamente .6% de NiO.

## VISÍVEL

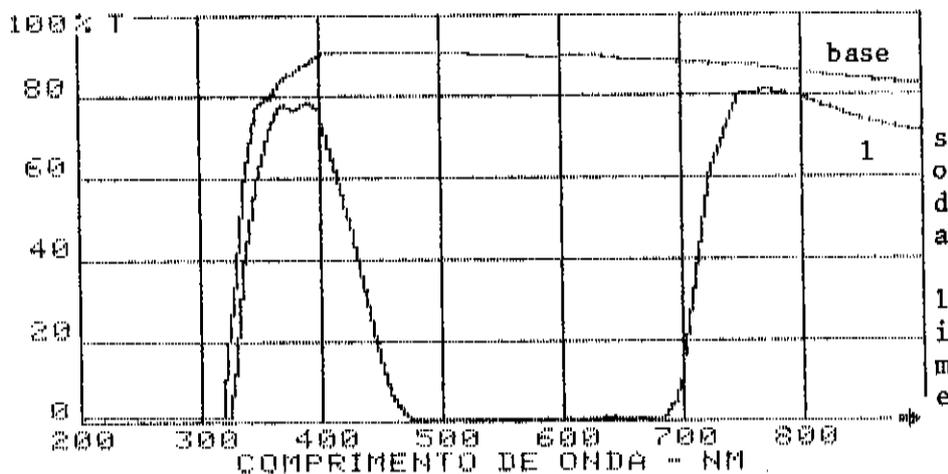
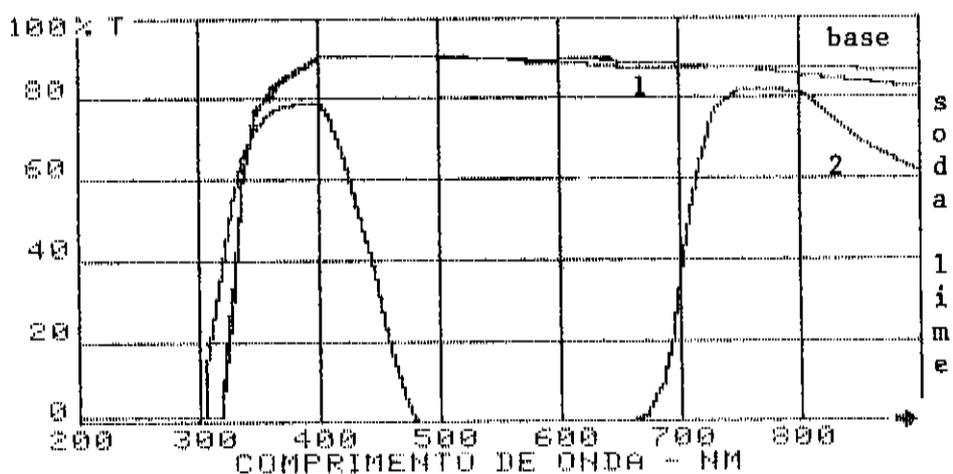


Figura 15a-superior; .8%  $TiO_2$  (1) e .4%  $CoO$  (2)  
inferior; .5%  $TiO_2$  + .5%  $CoO$  (1).

#### V.5-AMOSTRAS CONTENDO $CoO$ E $TiO_2$ .

OBJETIVO: Verificação do comportamento linear da transmissão da amostra resultante, observado anteriormente nos itens de 1 a 4.

#### COMPOSIÇÃO PROPOSTA:

Seguindo o procedimento adotado anteriormente, os metais aqui escolhidos foram o  $CoO$  e o  $TiO_2$ .

Esta composição foi escolhida porque o Titânio não apresenta absorção no visível, possibilitando com isto, verificarmos a linearidade na manutenção das bandas de absorção corresponden

INFRAVERMELHO

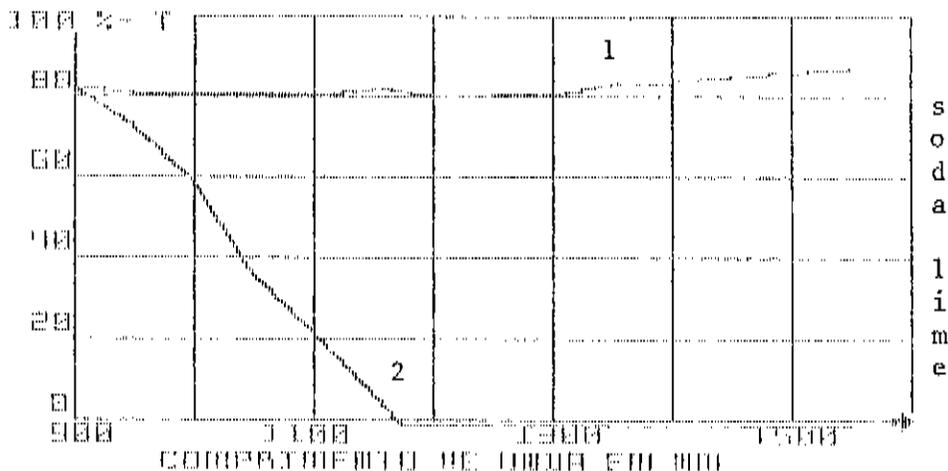
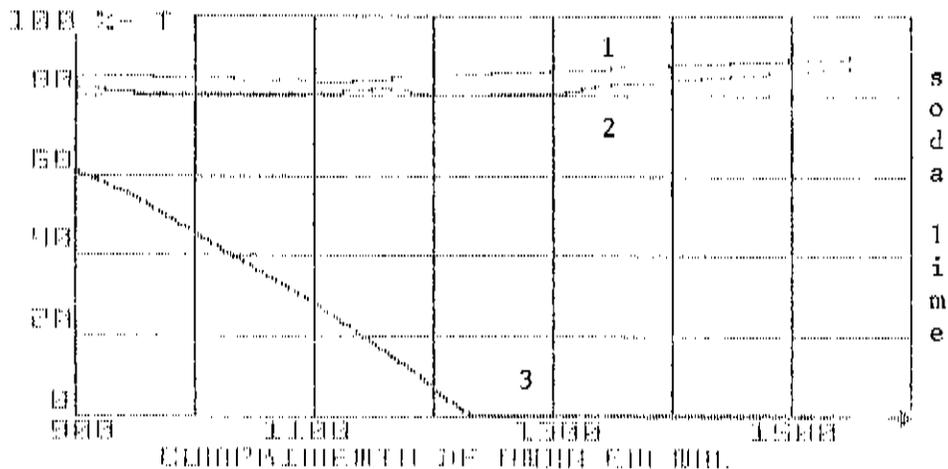


Figura 15b-superior base (1); .8%  $TiO_2$ (2) .4%  $CoO$  (3)  
inferior base (1); .5%  $TiO_2$  + .5%  $CoO$  (2)

tes.

A percentagem utilizada foi .5%  $TiO_2$  + .5%  $CoO$  em soda lime.

Na figura 15b-inferior, vê-se que a mistura apresentou essencialmente o comportamento do Cobalto, quando este está isolado no vidro, o que concorda com o esperado.

Este resultado mostrou que o Cobalto não faz parte da lista de metais de transição que segundo Wyel (1951), sofrem fortes variações nas suas absorções ópticas no visível quando associados ao Titânio. Por outro lado, isto reafirma que o Cobalto não é facilmente alterado de seu estado de oxidação, ou seja,  $Co^{2+}$ , conforme o observado por Rawson (1980).

V.6-AMOSTRA CONTENDO  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e LiF.

OBJETIVO: Estudar o comportamento do Cromo na presença de elementos oxidantes, tal como o Fluor.

COMPOSIÇÃO PROPOSTA.

Para este caso, escolhemos estequiomêtricamente 2.35% LiF + .4%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , a fim de investigar a influência que um agente redutor, tal como o Fluor, pode exercer sobre os estados de oxidação de Cobre, conseqüentemente em suas propriedades ópticas.

Como resultado, vê-se na figura 16a-inferior, que o LiF propocou fôrte absorção na região de 400nm, a qual não tinha o corrido para o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  isoladamente.

De acordo com o que foi concluído na seção IV-4 para o Cromo, temos aqui uma maior formação de  $\text{Cr}^{6+}$ , que é fortemente absorvente nesta região.

As figuras 16a-superior e 16a-inferior, mostram que na primeira, a banda de 650nm é mais intensa do que a correspondente na segunda. Isto deve-se a uma menor formação de  $\text{Cr}^{3+}$  para a segunda figura, que pode ter sido compensada com o aumento da formação de  $\text{Cr}^{6+}$ , conforme mencionado acima.

No infravermelho, através da figura 16b-inferior, vê-se que o LiF anulou o efeito do  $\text{Cr}^{3+}$ , ou seja, de aumentar a transmissão do vidro base nesta região. Assim, temos que a introdução do agente oxidante, modificou os estados de oxidação do Cromo, de acordo com a literatura.

Note-se ainda que o resultado para este caso, foi muito semelhante ao obtido para  $\text{CrO}_3$  na seção IV-4, em que também se demonstra maior formação de  $\text{Cr}^{6+}$ .

## VISÍVEL

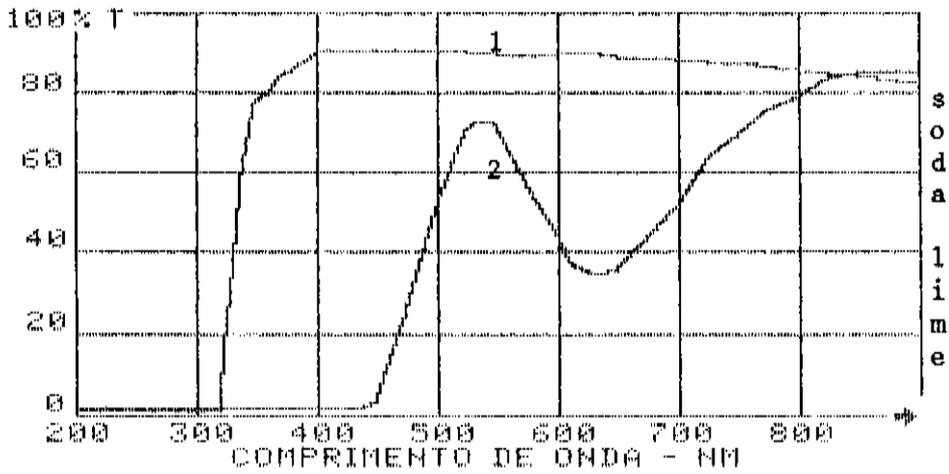
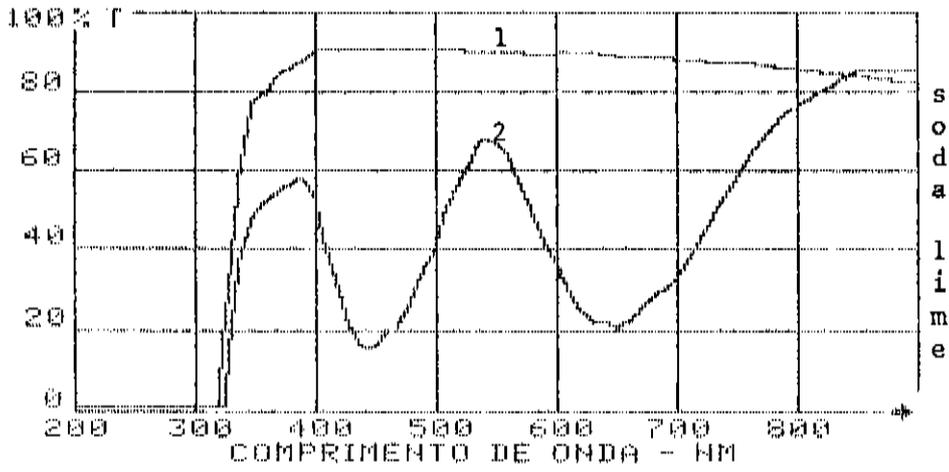


Figura 16a-superior base (1); .4%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (2).

inferior base (1); .4%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  + 2.35% LiF (2).

INFRAVERMELHO

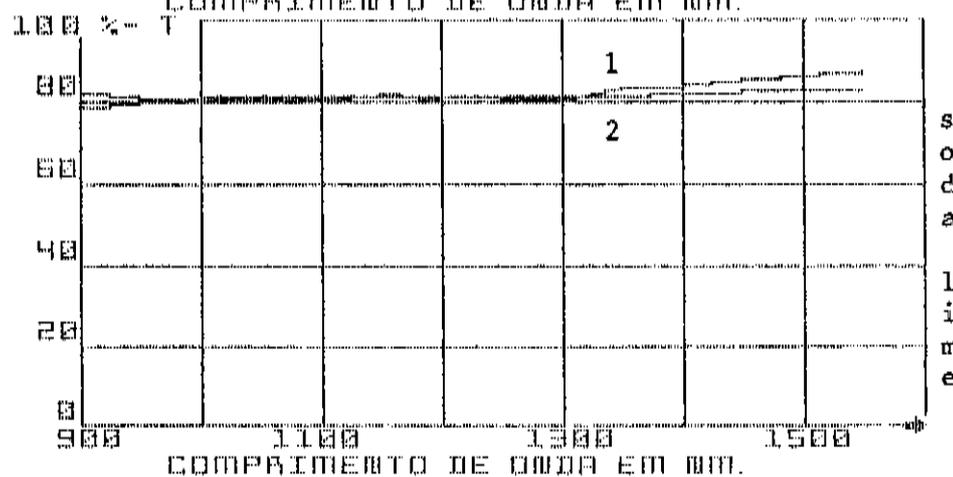
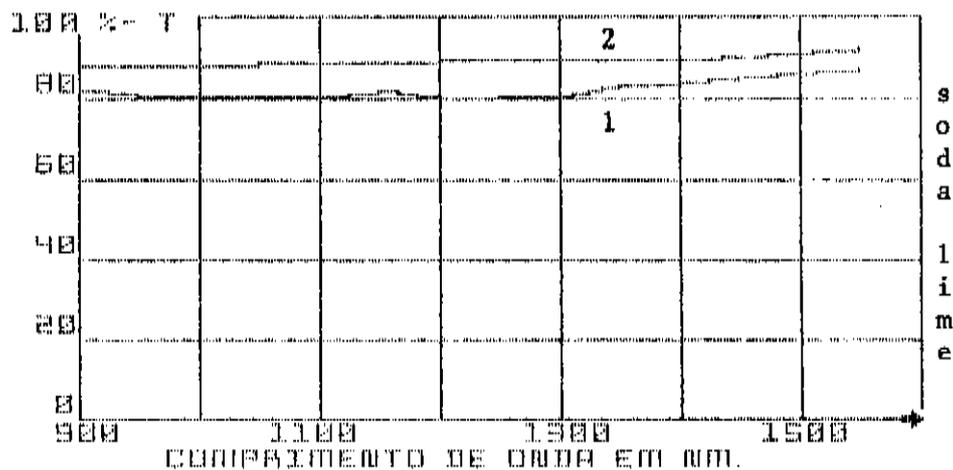


Figura 16 b-superior base (1); .4%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (2).  
 inferior base (1); .4%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  + 2.35% LiF (2).

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSÃO.

Encerrando nosso trabalho, não poderíamos deixar de fazer algumas considerações sobre seu conteúdo, colocando nossa visão do que realmente foi conseguido.

Em primeiro lugar, a nosso ver, mais importante que qualquer dos resultados particulares apresentados, está a abertura para futuras pesquisas, envolvendo cooperação de vários laboratórios, na área de Vidros Especiais, com aplicações Ópticas.

Nossos resultados, embora sejam ainda bastante modestos e despretenciosos se comparados com as amplas possibilidades nesse tema, já foram no entanto suficientes para sensibilizar outros Grupos no sentido de realizarem mais pesquisas e teses sobre nossas amostras.

Com o pouco que já aprendemos, temos sido úteis a outros Grupos do Instituto de Física, fornecendo filtros de cor, colaborando assim, com o bom andamento de seus programas.

Nossas amostras, que totalizam 24 composições distintas, se comparadas com os filtros de absorção fabricados por importantes Indústrias Multinacionais, mostram que temos capacidade de reproduzir pelo menos 30% dos filtros oferecidos.

Mesmo nesta etapa inicial, conseguimos (em grande parte, graças ao apoio e interesse do Prof. Dr. Helion Vargas, Luis Carlos Miranda e toda a sua equipe), resultados suficientemente relevantes como para serem submetidos a publicação em revistas do mais alto gabarito internacional.

Já estão em andamento, pesquisas ligadas ao Dr. Gilberto de M. Gualberto, envolvendo análises por luminescência, as quais

nos parecem igualmente promissoras.

Finalmente, quanto à sua contribuição à nossa formação como estudante, acreditamos que o trabalho apresentado fale por si mesmo.

Assim, como conteúdo de nossa tese de mestrado, o trabalho que já realizamos nos pareceu suficiente e daí nos animamos a apresentá-lo, estando no entanto, cientes de suas limitações.

Vários são os pontos que nós mesmos ansiamos por um entendimento mais profundo, sobre a atuação de metais de transição como causadores do aparecimento da cor em vidros.

Daí nosso interesse e empenho em prosseguirmos nossos trabalhos dentro desta área de pesquisa, esperando podermos realizar em nível de doutoramento, um estudo tanto mais profundo como mais amplo sobre as causas da cor em vidros especiais.

## CAPÍTULO VII

### BIBLIOGRAFIA

- Bamford, C.R. (1962b). Phys. Chem. Glasses 3, 189.
- Bates, T. (1962). "In Modern Aspects of the Vitreous State" (J. D. Mackenzie, ed), Vol. 2, pp. 195-254. Butterworths, London.
- Born, Max and Wolf, Emil - "Principles of Optics". Pergaman Press (1970).
- Doremus, R.H. (1973). "In Glass Science". Wiley, New York.
- Duran, A. and Navarro, J.M. (1985). Phys. Chem. Glasses 26, 126.
- Duran, A.Valle, F.J. (1985). Glass Technology 26, 179.
- Fenstermacher, J.E. (1980). J.Non-cryst. solids 38&39, 239.
- France, P.W. and Carter, S.F. (1986). Phys. Chem. Glasses 27,32.
- Friebele, F.J., Ginther, R.J. and Sigel, G.H. Jr. (1974). Appl. Phys. Lett. 24, 412.
- Holoway, D.G. "The Physical Properties of Glasses". Wykehom Publications (London) LTD.
- Magini, M., Moraes, M. and Sedda, A.F. (1986). Phys. Chem. Glasses 27, 95.
- Paul, A. (1975). Journal of Materials Science. 10, 692.
- Paul, A. (1974). Non-cryst. Solids 15, 517.
- Pessoa, O.Jr. (1985). "Tese mestrado apresentada no IFGW".
- Rawson, H. (1980). "Properties and Applications of Glass" Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam - Oxford - New York.
- Tanabe, Y. and Sugano, S. (1954). J. Phys. Soc. Jpn. 9,753.
- Tomozawa, M. and Doremus, R.H. (1977). "Glass I: Interaction with Eletromagnetic Radiation". Academic Press, Inc., New York.
- Warman, G.P. and Parke, S. (1980). Phys. Chem. Glasses 21, 91.
- Wong, J. and Angell, C.A. (1971). Appl. Spectrosc. Rev. 4,97-232.
- Weyl, W.A. (1951). "Collored Glasses". Soc. of Glass Technol., Sheffield.

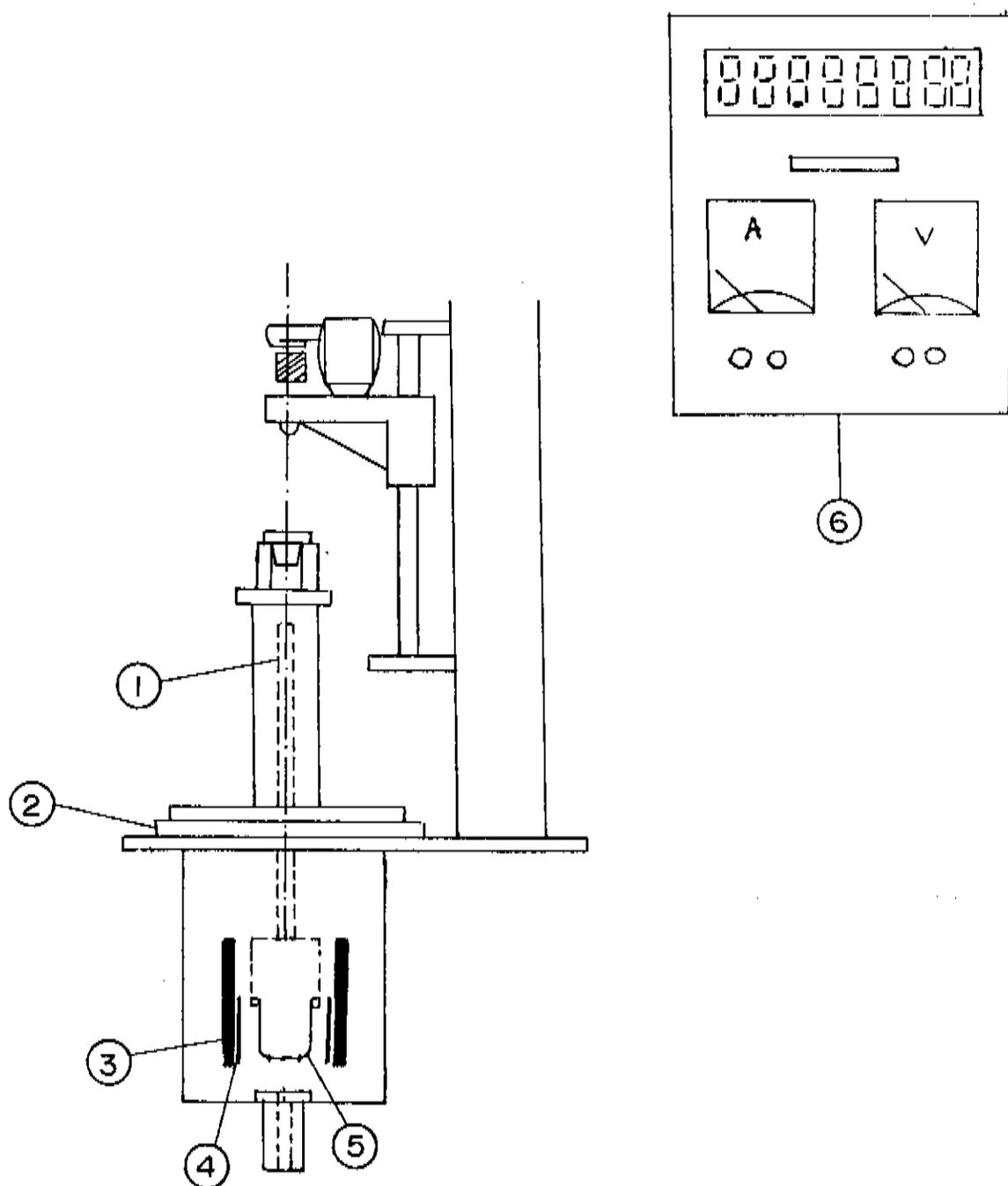
- White, W.B. and Nelson, C. (1980). *Geochimica et* 44, 887.
- White, W.B., Furukawa, T. and Fox, K.E. (1982). *Phys. Chem. Glasses* 23, 169.

#### REFERÊNCIAS INDIRETAS

- Bamford, C.R. (1960a). *Phys. Chem. Glasses* 1, 159.
- Bamford, C.R. (1960b). *Phys. Chem. Glasses* 1, 165.
- Bamford, C.R. (1961). *Phys. Chem. Glasses* 2, 163.
- Bamford, C.R. (1962a). *Phys. Chem. Glasses* 3, 54.
- Bamford, C.R. and Hudson, E.J. (1965). *Proc. Int. Congr. Glass*, 7th, Brussels Paper 6.
- Bates, T. and Douglas, R.W. (1959). *J. Soc. Glass Tech.* 43, 289.
- Bingham, K. and Parke, S. (1965). *Phys. Chem. Glasses* 6, 224.
- Bunting, E.N. (1922). *J. Amer. Ceram. Soc.* 5, 594.
- Carson, D.S. and Maurer, R.D. (1973). *J. Non-Cryst. Solids* 11, 368.
- Duffy, J. A. (1972). *Phys. Chem. Glasses* 13, 65.
- Evans, D.L. (1970). *J. Am. Ceram Soc.* 53, 418.
- Fuwa, K. (1923). *J. Japn. Ceram. Assoc.* 366, 80.
- Hecht, H.G. and Johnston, T.S. (1967). *J. Chem. Phys.* 216, 23.
- John, H.A. (1966). *Glastech. Ber.* 39, 118.
- Johnston, W.D. (1965). *J. Am. Ceram. Soc.* 48, 608.
- Juza, R., Seidel, H. and Tiedmann, J. (1966). *Angew. Chem. Int.* 5, 85.
- Kakabadse, G.J. and Vassilou, E. (1965). *Phys. Chem. Glasses* 6, 33.
- Kumar, S. (1959). *Bull. Cent. Glass Ceram. Res. Inst. Calcutta* 6, 99.
- Kunkjian, C.R. and Peterson, G.E. (1974). *Phys. Chem. Glasses* 9, 73.
- Lunter, S.G., Karapetyan, G.O., Bokin, N.M. and Yudin, D. M. (1968). *Sov. Phys. Solid State* 61, 61.

- Kurkjian, C.R. and Peterson, G.E. (1974). Phys. Chem. Glasses 9, 73.
- Lunter, S.G., Karapetyan, G.O., Bokin, N.M. and Yudin, D.M. (1968). Sov. Phys. - Solid State 61,61.
- Luckiesh, M.-J. Franklin Int. 186, 111.
- McClure, D.S. (1957). J. Phys. Chem. 3, 311.
- Marsh, H.T. (1965). Proc. Int. Congress Glass. 7Th, Brussels Vol.1, paper 46.
- Nath, P., and Douglas, R.W. (1965). Phys. Chem. Glasses 6,197.
- Nath, P., Paul, A. and Douglas, R.W. (1965). Phys. Chem. Glasses 6, 203.
- Neumann, B. and Kotyga, C. (1925). Z. Angew. Chem. 38, 857.
- Parke, S., Birgham, K. and Watson, A.I. (1970). Phys. Chem. Glasses 11, 223.
- Paul, A. and Assabghy, F. (1975). J. Mater. Sci. 10,613.
- Paul, A. and Douglas, R.W. (1968a). Phys. Chem. Glasses 9,21.
- Paul, A. and Tivari, A.N. (1974). Phys. Chem. Glasses 15,81.
- Shultz, P.C. (1974). J. Am. Ceram. Soc. 57,309.
- Shultz, P.C. and Smyth, H.T. (1972). In "Amorphous Materials" (R.W. Douglas and B.Ellis, eds.), pp. 453-461. Wiley (Interscience), New York.
- Smith, H.L. and Cohen, A.J. (1963). Phys. Chem. Glasses 4, 173.
- Stroud, J.S. (1971). J. Am. Ceram. Soc. 54,401.
- Sugie, S. (1926). J. Japan. Ceram. Assoc. 34,24.
- Toyuki, H. and Akagi, S. (1972). Phys. Chem. Glasses 13,15.
- Tunner, W.E.S. and Weyl, W. (1935). J. Soc. Glass Tech. 19,208.
- Vargas, H., Baesso, M.L., Argüello, Z.P. e outros "submetido à Phys. Review - B."

## APÊNDICE I



Esquema do Forno VARIAN; haste (1), tampa de acesso a câmara de fusão(2), child de grafite (3), resistência de grafite (4), cadinho de grafite (5), painel de controle (6).