

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

DANIEL DE FREITAS

***PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS VÍTREOS E
VITROCERÂMICOS OXIFLUORETOS À BASE DE TeO_2***

Poços de Caldas/MG
2014

DANIEL DE FREITAS

***PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS VÍTREOS E
VITROCERÂMICOS OXIFLUORETOS À BASE DE TeO₂***

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em ciência e engenharia de materiais da Universidade Federal de Alfenas para a obtenção do Grau de Mestre em ciência e engenharia de materiais.

Orientador: Profa. Dra. Fabia Castro Cassanjes

Co-Orientador: Prof. Dr. Gael Yves Poirier

Poços de Caldas/MG.

2014

DANIEL DE FREITAS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS VÍTREOS E
VITROCERÂMICOS OXIFLUORETOS À BASE DE TEO_2**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em ciência e engenharia de materiais, e aprovada em sua forma final no Programa de Pós Graduação em ciência e engenharia de materiais.

Poços de Caldas, 28 de Janeiro de 2014.

Prof. Dr. Neide Mariano
Coordenador do curso

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Fabia Castro Cassanjes
Orientadora
Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Mirta Mir Caraballo
Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Person Pereira Neves
Universidade Federal de Alfenas

Dedico este trabalho a Deus, minha família e a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para sua concretização e conclusão.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente devo agradecer a Deus por todas as coisas maravilhosas que Ele me tem proporcionado. Agradeço em seguida a meus pais, tanto pela criação que me deram, como por todo o apoio que recebi durante todos os anos de minha vida, e pela paciência que tiveram comigo. Agradeço também minha avó por todo o apoio e ajuda que me deu. Agradeço muito a minha esposa e ao meu filho pela ajuda, paciência e compreensão e dedico este trabalho a essas pessoas.

Agradeço muito a Profa. Dra. Fabia Castro Cassanjes, que, mesmo eu não tendo muitas vezes seguido suas orientações, me deu o máximo de apoio, e sem ela este trabalho não seria possível.

Agradeço também a meu co-orientador Prof. Dr. Gael Yves Poirier pela ajuda no tratamento dos dados e pelos esclarecimentos das minhas dúvidas.

À Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano e à Mayara da Mota Matos pelo enorme apoio e “jogo de cintura” para que este trabalho pudesse ser concluído meus mais sinceros agradecimentos.

Não posso deixar de agradecer a todas as pessoas que colaboraram com a realização deste trabalho, como Ms. Camila Pereira e Dr. Elivelton Alves Ferreira com as dicas passadas e a ajuda no Labiq. Deiverson Trindade pelas análises de difração de raios X. A Ricardo José Giagio com a ajuda na identificação dos picos de difração. Ao Dr. Renato Mendonça pela ajuda e dicas nos laboratório da Unifal. Ao Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos e ao Prof. Dr. Gian Paulo Giovanni Freschi pelas valiosas dicas e ajuda na minha qualificação.

Obrigado também aos técnicos do laboratório da Unifal Poços de Caldas, Gustavo, Aline, Talita, Bruno, Cristiano e Alessandra, pela ajuda e cooperação neste trabalho.

Obrigado ainda a todos que colaboraram de forma direta ou indireta para a

realização deste trabalho, como meus professores, colegas de sala e colegas de laboratório.

À Prof^a. Dr^a. Mirta Mir Caraballo e ao Prof. Dr. Person Pericles Neves muito obrigado por tudo.

Por fim gostaria de agradecer ao apoio financeiro obtido através da Capes.

“Acredite em si próprio e chegará um dia em que os outros não terão escolha senão acreditar com você.”

Cynthia Kersey

RESUMO

Neste trabalho foram preparadas amostras vítreas de composição $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-PbF}_2$, variando os parâmetros de obtenção das amostras, com o objetivo de minimizar a evaporação/sublimação dos componentes envolvidos, e de estudar suas propriedades estruturais e óticas. Nas amostras obtidas foram realizadas análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Difração de Raios-X. Foi encontrado o domínio vítreo para o sistema estudado. Nos vidros obtidos foram realizados tratamentos térmicos a fim de obtermos vitrocerâmicas. Foram realizados tratamentos térmicos próximos da temperatura de cristalização (T_x), e tratamentos térmicos próximos da temperatura do último pico de cristalização, obtidas através do DSC. As amostras vitrocerâmicas foram analisadas pelas mesmas técnicas usadas para analisar as amostras vítreas.

Palavras-chave: Vidros. Vitrocerâmicas. Óxido de telúrio. Fluoreto de chumbo. Óxido de nióbio.

ABSTRACT

In this study we prepared vitreous samples of composition $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-PbF}_2$, varying the parameters of obtaining samples, in order to minimize evaporation / sublimation of the components involved and to study their structural and optical properties. The samples obtained were analyzed for Differential Scanning Calorimetry (DSC) and X-Ray Diffraction. The glass domain was obtained. In glasses obtained were performed heat treatments in order to obtain glass ceramic. Heat treatments were performed close to the crystallization temperature (T_x) and heat treatments near the temperature of last crystallization peak, obtained by DSC. The glass ceramics samples were analyzed by same techniques used to analyze the vitreous samples.

Key words: Glass. Glass ceramic. Tellurium oxide. Lead fluoride. Niobium oxide

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – a) sólido cristalino apresentando estruturas periódica a longo alcance; b) vidro silicato sem estruturas periódicas a longo alcance.....	19
Figura 2 – Mudanças de volume no resfriamento de um líquido e definição da Tg...	20
Figura 3 – Variação da Tg com a taxa de resfriamento e a definição do intervalo de transição vítrea	21
Figura 4 – Variação das Taxas de nucleação (I) e crescimento (u) em relação à temperatura	22
Figura 5 – Estruturas básicas do telurito e do paratellurito	28
Figura 6 – Estrutura do TeO ₂ : (a) α-TeO ₂ e (b) β-TeO ₂ . As setas são referentes aos pares de elétrons Te	28
Figura 7 – Estruturas do óxido de telúrio em vidros. (a) TeO ₄ , bipirâmide trigonal, (b) TeO ₃₊₁ , (c) TeO ₃ , pirâmide trigonal	29
Figura 8 – TeO ₂ e suas ligações Te-O	30
Figura 9 – Formação da unidade estrutural TeO ₃₊₁ , a partir da unidade estrutural TeO ₄ , mediante a adição de óxidos alcalinos do tipo MO _{1/2}	32
Figura 10 – Formação da unidade estrutural TeO ₃ , a partir da unidade estrutural TeO ₃₊₁	33
Figura 11 – Esquema dos compartimentos, dos sensores e fontes de aquecimento em uma análise DSC, onde A é a amostra e R é a referencia.	36

Figura 12 – Representação da difração de Raios-X por planos paralelos separados por uma distancia d (Lei do Espalhamento de Bragg).....	37
Figura 13 – Curva de DSC da amostra TNP-1, fundida a 700°C com cadinho convencional destampado durante 6 minutos.....	45
Figura 14 – Difratograma da amostra TNP-1, fundida a 700°C com cadinho convencional destampado durante 6 minutos.....	46
Figura 15 – Curva de DSC da amostra TNP-2, fundida a 700°C com cadinho convencional destampado durante 15 minutos.....	47
Figura 16 – Difratograma da amostra TNP-2, fundida a 700°C com cadinho convencional destampado durante 15 minutos.....	47
Figura 17 – Curva de DSC da amostra TNP-3, fundida a 700°C com cadinho convencional tampado durante 6 minutos.....	48
Figura 18 – Difratograma da amostra TNP-3, fundida a 700°C com cadinho convencional tampado durante 6 minutos.....	48
Figura 19 – Curva de DSC da amostra TNP-4, fundida a 850°C com cadinho convencional destampado durante 6 minutos.....	49
Figura 20 – Difratograma da amostra TNP-4, fundida a 850°C com cadinho convencional destampado durante 6 minutos.....	49
Figura 21 – Curva de DSC da amostra TNP-5, fundida a 700°C com cadinho tubular tampado durante 6 minutos.....	50
Figura 22 – Difratograma da amostra TNP-5, fundida a 700°C com cadinho tubular tampado durante 6 minutos.....	50
Figura 23 – Resultados das curvas de DSC de todas amostras da série TNP.....	51

Figura 24 – Difratoograma da amostra TNP-2 tratada termicamente a 370°C por 12h.....	53
Figura 25 – Difratoograma da amostra TNP-2 tratada termicamente a 380°C por 12h.....	53
Figura 26 – Difratoogramas das frações da amostra TNP-2 tratadas termicamente a 320°C por 12h, 340°C por 6h e 340°C por 12h.....	54
Figura 27 – Curva de DSC da fração da amostra TNP-1, tratadas termicamente a 340°C por 6h.....	55
Figura 28 – Difratoograma da amostra TNP-2 tratada a 370°C por 12h.....	56
Figura 29 – Difratoogramas das frações da amostra TNP-2 tratadas termicamente a 320°C por 12h, 340°C por 6h e 340°C por 12h.....	57
Figura 30 – Curva de DSC da fração da amostra TNP-1, tratadas termicamente a 340°C por 6h.....	58
Figura 31 – Difratoograma da amostra TNP-3 tratada termicamente a 360°C por 12h.....	58
Figura 32 – Difratoograma da amostra TNP-3 tratada termicamente a 440°C por 12h.....	59
Figura 33 – Difratoograma da amostra TNP-4, tratada termicamente a 380°C por 12h.....	59
Figura 34 – Difratoogramas das frações da amostra TNP-5 tratadas termicamente a 294°C por 12h, a 373° por 6h, a 418°C por 12h e a 490°C por 6h.....	60

Figura 35 – Difractogramas das amostras a) TNP 00,10; TNP 05,10; TNP 05,15; TNP 05,25; TNP 10,30; TNP 10,05; b) TNP10,10; TNP 10,20; TNP 15,05; TNP 15,15; TNP 15,25; TNP 05,35; preparadas para a determinação do domínio vítreo.....63

Figura 36 – Esquema de composições mostrando o domínio vítreo do sistema TeO_2 - Nb_2O_5 - PbF_264

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga.....	16
Tabela 2 – Principais pontos de destaque na fabricação e aplicação dos vidros nos últimos 300 anos.....	17
Tabela 3 – Algumas propriedades do óxido de telúrio cristalino.....	27
Tabela 4 – Diferenças nos parâmetros de preparação das amostras vítreas da série TNP.....	43
Tabela 5 – Resultados obtidos através da análise das curvas de DSC.....	48
Tabela 6 – Parâmetros de produção e características das amostras obtidas para a determinação do domínio vítreo.....	62

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
3 VIDROS	18
3.1 BREVE HISTÓRIA DOS VIDROS.....	18
3.2 DEFINIÇÃO DE VIDRO.....	21
3.3 OBTENÇÃO DE UM VIDRO.....	22
3.4 VITROCERÂMICAS.....	27
4 VIDROS OXIFLUORETOS	28
4.1 VIDROS TELURITOS.....	28
4.2 TELÚRIO.....	29
4.3 O DIÓXIDO DE TELÚRIO.....	30
4.4 ESTRUTURA DOS VIDROS TELURITOS.....	32
4.5 MUDANÇAS ESTRUTURAIS EM VIDROS TELURITOS.....	34
4.6 VIDROS HALETOS.....	37
4.7 VIDROS FLUORETOS.....	37
5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	39
5.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	39
5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	40
6 ESTADO DA ARTE	42
7 PARTE EXPERIMENTAL	45
7.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	45
7.2 ANÁLISES DAS AMOSTRAS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	48
7.3 ANÁLISE DAS AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE.....	55
7.4 DOMÍNIO VÍTREO.....	64
8 CONCLUSÕES	68
9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69
REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

Diariamente interagimos com o vidro muitas vezes sem saber que ele está presente na vida do ser humano há mais de 10.000 anos. É um dos materiais que vem sendo utilizado pelo homem desde a antiguidade.

Os vidros tradicionais são geralmente produto de misturas de sais inorgânicos como, por exemplo, a mistura de óxidos de silício, carbonato de sódio e fosfato de cálcio (1).

A modificação da composição dos vidros através da incorporação de outros elementos químicos provocam alterações no vidro, conferindo a estes novas propriedades. São estas propriedades, adquiridas pelos vidros modificados, que fazem com que os vidros, hoje em dia, sejam aplicados nos mais diversos campos.

Um dos campos onde o vidro tem sido muito usado e estudado é o campo da fotônica. Após a fibra ótica revolucionar a área da telecomunicação substituindo os fios de cobre e expandindo de maneira radical o fluxo e a transmissão de dados, materiais vítreos dopados com íons lantanídeos começaram a ser estudados devido às suas potenciais aplicações em dispositivos ópticos, como fibras ópticas, lasers e amplificadores ópticos (2).

Vidros teluritos são vidros a base de óxido de telúrio, e, são considerados materiais promissores para dispositivos de comutação totalmente óptica e matrizes para laser, devido às suas propriedades ópticas não lineares elevadas e sua boa transmissão nos comprimentos de onda do visível e infravermelho (3).

Vidros fluoretos são vidros a base de fluoretos, e como características principais, estes vidros costumam apresentar um baixo índice de refração, o que lhes confere uma alta transparência desde o infravermelho até o ultravioleta, além da alta solubilidade de íons terras raras na matriz vítrea. Aliado a estes aspectos, estudos a respeito das propriedades ópticas destes compostos têm confirmado sua potencial aplicação como meio ativo para a confecção de lasers, devido principalmente à baixa energia de fônons ($300 - 500 \text{ cm}^{-1}$) e transparência quando comparados a outros vidros óxidos, por exemplo (4-8).

Com o intuito de se obter a transparência e a baixa energia de fônons dos vidros fluoretos e a alta estabilidade térmica, mecânica e química dos vidros óxidos,

estes dois tipos de vidros foram combinados em apenas um vidro chamado de vidros oxifluoretos.

Uma nova classe de vidros oxifluoretos a base de TeO_2 foi estudada por Bertholdo et Al. (9) e se mostrou bastante promissora, principalmente para utilização em dispositivos fotônicos.

Nesse trabalho foi apresentado o estudo para determinação do melhor método de síntese para o sistema vítreo de composição $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-PbF}_2$ através de variações nos parâmetros de preparo das amostras. É apresentado também o domínio vítreo do sistema e comprovado a possibilidade da obtenção de vitrocerâmicas do sistema estudado.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como principais objetivos:

- 1) O preparo e o estudo de amostras vítreas e vitrocerâmicas do sistema TeO_2 - Nb_2O_5 - PbF_2 .
- 2) Otimizar o processo experimental de síntese desse vidro óxido/fluoreto para minimizar os desvios de composição devido às perdas por evaporação ou sublimação .
- 3) Caracterizar as propriedades térmicas, e estruturais desses vidros em função da composição por análise térmica e difração de Raios-X.
- 4) Determinar o domínio vítreo do sistema estudado.
- 5) Estudar os mecanismos de cristalização utilizando análise térmica para obtenção de vitrocerâmicas. Será investigada a possibilidade de obtenção de fases cristalinas com propriedades específicas nos vidros, como PbF_2 (baixa energia de fônons).

3 VIDROS

3.1 BREVE HISTÓRIA DOS VIDROS

Nos primórdios da história do vidro seu uso era bem diferente do uso de hoje em dia. Os vidros eram encontrados na natureza pelo homem primitivo. Esses vidros eram formados a partir de erupções vulcânicas, chamado de obsidiana, e o homem o usava como arma e objeto cortante. Outra forma de vidro encontrada pelos primitivos era proveniente de meteoritos que caíam no deserto, chamados tectitas.

Os primeiros vidros fabricados pelo homem, a princípio eram usados apenas como material decorativo, mas conforme o homem, e conseqüentemente a ciência foram se desenvolvendo, o vidro tornou-se uma importante peça para aplicações tecnológicas. Hoje em dia já é possível produzir vidros com propriedades distintas e especiais de outros materiais, tais como vitrocerâmicas, vidros metálicos, vidros óticos, dentre tantos outros (10).

A descoberta dos vidros é algo ainda muito controverso, pois não existem dados precisos sobre sua origem. Entretanto, através de achados arqueológicos, pode-se concluir que povos como egípcios, sírios, fenícios, assírios, babilônios, gregos e romanos, já realizavam trabalhos com o vidro na antiguidade.

De acordo com o naturalista romano Plínio, a descoberta da produção do vidro se deu por volta de 7000 anos a.C. quando os fenícios improvisaram fogões feitos de blocos de salitre sobre a areia. Após um tempo de fogo intenso eles perceberam que escorria uma substância brilhante que se solidificava rapidamente. É admitido que os fenícios repetiram esse processo várias vezes até conseguirem obter materiais utilizáveis (11).

Após a descoberta dos fenícios, a arte de fazer vidro foi difundida através do Egito e da Mesopotâmia, sendo desenvolvida e consolidada em todos os continentes.

Entre os raros registros históricos existentes sobre a fabricação de vidros, há uma receita pertencente à antiga biblioteca do rei assírio Assurbanipal, datada de aproximadamente 650 anos a.C., escrita em caracteres cuneiformes que dizia: "Tome 60 partes de areia, 180 partes de cinzas de algas marinhas e 5 partes de cal

e você obterá um vidro”, mostrando que estes tipos de materiais vítreos eram obtidos a partir de álcalis naturais, ricos em sódio, cálcio e silício (12).

Por volta de 100 d.C. devido a importantes melhoramentos nos fornos, como controle da atmosfera interna e obtenção de altas temperaturas no forno, é que, através da adição de óxido de manganês nas composições dos vidros, puderam produzir os primeiros vidros incolores.

Somente por volta de 200 d.C. é que foi desenvolvida a técnica da sopragem por artesãos sírios. Esta técnica consiste na introdução de um tubo de ferro no forno contendo a massa de vidro fundida, retirar certa quantidade e soprando a outra extremidade do tubo o artesão podia fazer uma peça oca. A utilização de moldes de madeira para produção de peças de vidro padronizadas também são datadas desta época.

Na Renascença, mais especificamente no século XVII, houve um declínio da arte de fazer vidros, atribuído, em parte, ao aparecimento das técnicas de corte.

Os séculos XVIII, XIX e XX marcaram importantes desenvolvimentos tanto na fabricação quanto na aplicação dos vidros. A Tabela 1 exhibe os períodos e as regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga. Já a Tabela 2 exhibe os principais pontos de destaque nos últimos 300 anos (11).

Tabela 1 – Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga (11).

Período	Região	Desenvolvimento
8000 a. C.	Síria (?)	Primeira Fabricação de vidros pelos fenícios
7000 a. C.	Egito	Fabricação dos vidros antigos
3000 a. C.	Egito	Fabricação de peças de joalherias e vasos
1000 a. C.	Mediterrâneo	Fabricação de grandes vasos e bolas
669-626 a. C.	Assíria	Formulação de vidro encontradas nas tábuas da biblioteca do Rei Assurbanipal
100	Alexandria	Fabricação de vidro incolor
200	Babilônia e Sidon	Técnica de sopragem do vidro
1000-1100	Alemanha, França	Técnica de obtenção de vitrais
1200	Alemanha	Fabricação de peças de vidro plano com um dos lados cobertos por uma camada de chumbo - antimônio: espelhos
1688	França	Fabricação de espelhos com grandes superfícies

Tabela 2 – Principais pontos de destaque na fabricação e aplicação dos vidros nos últimos 300 anos (11).

Data	Estudos e desenvolvimentos
1765	Início da produção do vidro cristal
1787	Utilização de aparelhos de vidro para o estudo das propriedades físicas dos gases: Lei de Boyle e Charles
1800	Revolução industrial abre nova era na fabricação de vidros. Matérias-primas sintéticas são usadas pela primeira vez. Vidros com propriedades controladas são disponíveis
1840	Siemens desenvolve o forno do tipo tanque, para a produção de vidro em grande escala; produção de recipientes e vidro plano
1863	Processo “Solvay” reduz dramaticamente o preço da principal matéria-prima para fabricação de vidros: óxido de sódio
1875	Vidros especiais são desenvolvidos na Alemanha por Abbe, Schott e Carl Zeiss. A Universidade de Jena, na Alemanha, torna-se o maior centro de ciência e engenharia do vidro. A química do vidro está em sua infância
1876	Bauch&Lomb Optical Company é fundada em Rochester, Nova York. Tem início a fabricação de lentes e outros componentes ópticos
1881	Primeiros estudos sobre propriedade-composição de vidros para a construção de instrumentos ópticos, tais como o microscópio
1886	Desenvolvida por Ashley a primeira máquina para soprar vidro
1915	A Universidade de Sheffield, na Inglaterra, funda o Departamento de Tecnologia do Vidro, hoje chamado Centro para a Pesquisa do Vidro
1920	Griggith propõe a teoria que permite compreender a resistência dos bulbos de vidro, o que levou ao entendimento e aperfeiçoamento da resistência dos vidros
1926	Wood e Gray desenvolveram uma máquina que permitiu a fabricação de bulbos e invólucros de vidro em grande escala (1000 peças/minuto)
1932	Zachariasen publica seu famoso trabalho sobre a hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros no Journal of American Chemical Society
1950-1960	A companhia americana Ford Motor Co. funda o principal centro de pesquisa em vidro. A Ciência do Vidro torna-se sua maior área de pesquisa
1960	Turnbull e Cohen propõem modelo para a formação de vidros, baseado no controle da cristalização através da taxa de resfriamento
1970	A Corning Glass americana produz a primeira fibra óptica de sílica, usando técnicas de deposição de vapor químico para reduzir a atenuação e aumentar o sinal da transmissão
1984	Marcel e Michel Poulain e Jacques Lucas descobrem os primeiros vidros fluoretos em Rennes, na França

3.2 DEFINIÇÃO DE VIDRO

Inicialmente, quando os vidros eram produzidos unicamente através do processo de fusão/resfriamento, as definições de vidro foram baseadas no conceito da viscosidade de sólidos, onde um sólido é uma substância que não escoava quando submetido a forças moderadas. Com base nesse conceito, definiu-se vidro como “um material formado pelo resfriamento do estado líquido normal (ou fundido), o qual exhibe mudanças contínuas em qualquer temperatura, tornando-se mais ou menos rígido através de um progressivo aumento da viscosidade, acompanhado da redução da temperatura do fundido” (11).

Na tentativa de explicar a estrutura dos vidros, Lebedev propôs, em 1921, a Hipótese do Cristalito, a qual considerava os vidros como “um fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos” (12). Durante muitos anos a Hipótese do Cristalito para a estrutura dos vidros foi aceita e discutida, mas hoje em dia ninguém mais a considera.

A base estrutural para a formação de vidros por fusão/resfriamento foi firmada por Zachariasen, que propôs que “o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade” e que “as forças interatômicas eram comparáveis àquelas do cristal correspondente”. Ainda segundo o pesquisador, a presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional seria o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro (13).

Atualmente a definição mais usada é a sugerida por Shelby que nos diz que vidro pode ser definido como “um sólido amorfo completamente ausente de estruturas atômicas periódicas em um longo alcance, e exibindo uma região de comportamento de transição vítrea.” Qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico formado a partir de qualquer técnica que exiba comportamento de transformação vítrea, é definido como um vidro (14).

A diferença estrutural entre um sólido cristalino, com arranjo periódico a curto e longo alcance, e um vidro, sem arranjo periódico a longo alcance, pode ser observada na figura 1 a seguir.

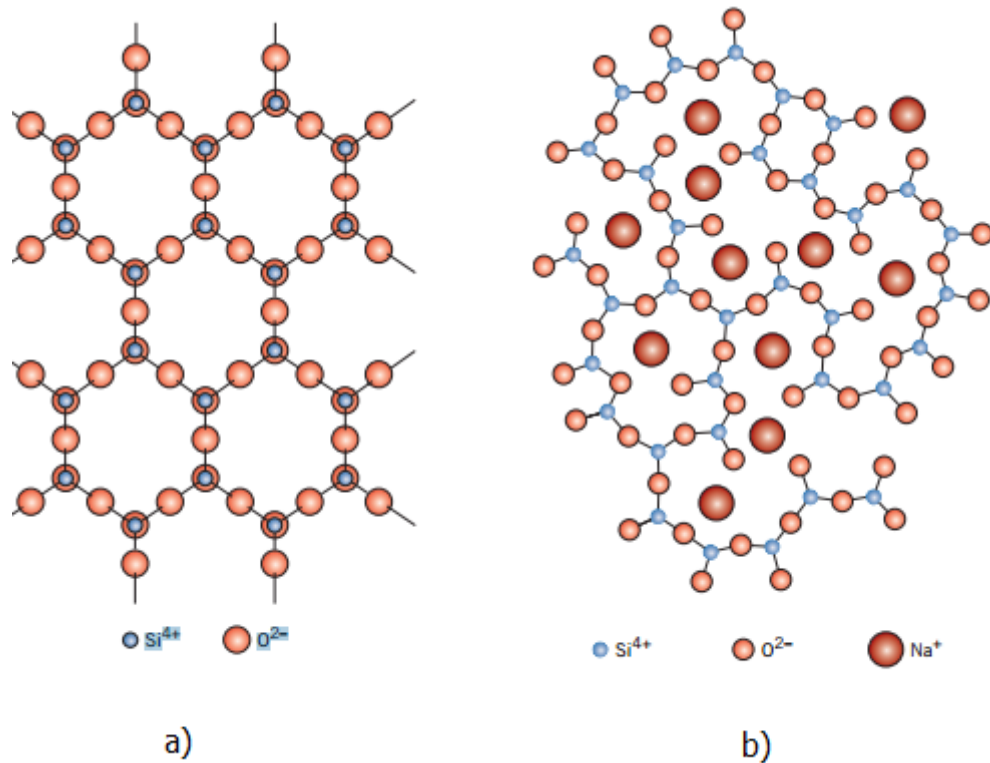


Figura 1 – a) sólido cristalino apresentando estruturas periódicas a longo alcance; b) vidro silicato sem estruturas periódicas a longo alcance (15).

3.3 OBTENÇÃO DE UM VIDRO

Vidros são tradicionalmente formados pelo resfriamento de um material fundido, mas podem também ser formados por deposição de vapor, processamento de soluções sol-gel e irradiação de nêutrons de materiais cristalinos (11).

O método de fusão/resfriamento envolve a fusão de uma mistura de materiais, em geral a altas temperaturas, seguida do resfriamento rápido do fundido. Conforme se dá o resfriamento, o arranjo estrutural interno do material fundido pode ocorrer de diferentes maneiras, de acordo com a taxa de resfriamento utilizada (11).

Na temperatura de fusão T_f , dois fenômenos podem ocorrer: o líquido cristaliza devido a uma descontinuidade no volume específico (geralmente ocorre uma contração), ou a cristalização é evitada e o líquido passa para o estado de líquido super-resfriado, neste caso, não ocorre descontinuidade do volume específico do material na T_f , ou seja, o líquido super-resfriado permanece com a

mesma taxa de contração no volume do líquido inicial.

No momento em que o fundido se encontra no estado de líquido super-resfriado ele se apresenta em uma região de equilíbrio metaestável, ou seja, que pode ceder a pequenas perturbações, podendo cristalizar-se. Para que ocorra a cristalização, é necessário certo tempo até que as pequenas unidades se orientem e atinjam posições adequadas para a formação de um cristal (16).

Um resfriamento rápido faz com que essas unidades de cristalização percam a mobilidade antes de se ordenarem, permanecendo o líquido em um estado metaestável. Continuando com o decréscimo da temperatura, chega-se a um momento em que a mobilidade a nível atômico torna-se bastante reduzida, e então, em uma determinada temperatura, os átomos fixam-se em suas posições. Essa temperatura é definida como temperatura de transição vítrea T_g (11). A figura 2 mostra que: se esfriamos o fundido lentamente o líquido em equilíbrio chega a temperatura T_L e então as moléculas do fundido tem tempo de se organizarem e formarem um cristal; porém, se o resfriamento é rápido o suficiente o líquido passa a se comportar como um líquido super-resfriado (metaestável) onde qualquer perturbação pode dar início a cristalização do fundido (T_g), mas como o líquido está super-resfriado as moléculas do fundido tem menos tempo para se organizarem e ao invés de formarem um cristal é formado um vidro.

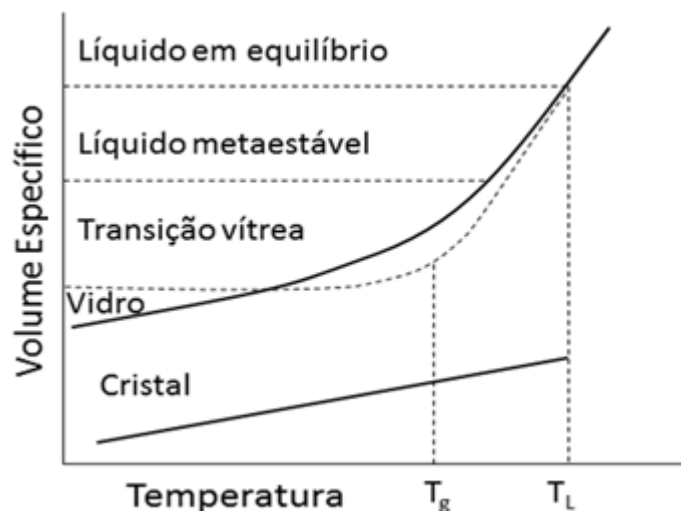


Figura 2 – Mudanças de volume no resfriamento de um líquido e definição da T_g (17).

Em pressão constante, a posição do ponto de transição vítrea (T_g) não é bem definida como a temperatura de fusão, mas varia ligeiramente com a taxa de resfriamento (β) em que o líquido é resfriado.

Um rápido resfriamento desloca a T_g para altas temperaturas, enquanto um resfriamento mais lento desloca T_g para baixas temperaturas, por esta razão é preferível substituir o conceito da temperatura de transição vítrea T_g , por intervalo de transição ou por intervalo de transformação T_g (17). Portanto o estado estrutural do vidro depende da história térmica. A figura 3 mostra que se a taxa de resfriamento β_1 for rápida o valor T_{g1} será uma temperatura mais alta, conforme a taxa de resfriamento diminui β_2 e β_3 a T_g adquire valores mais baixos também T_{g2} e T_{g3} respectivamente, portanto a variação da taxa de resfriamento influi na temperatura de transição vítrea.

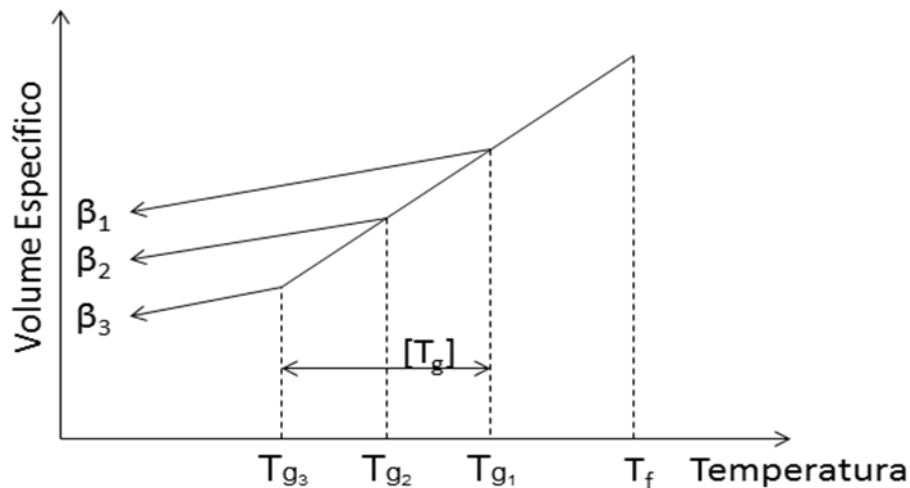


Figura 3 – Variação da T_g com a taxa de resfriamento (β) e a definição do intervalo de transição vítrea T_g (18).

A capacidade de certo material em formar vidro está relacionada à sua capacidade em evitar a cristalização.

Sob o ponto de vista cinético, a possibilidade de formação de um vidro pode ser encarada como a capacidade do material em evitar a cristalização durante o resfriamento. A velocidade de resfriamento deve ser rápida o suficiente para que não se forme uma quantidade significativa de cristais. A posição da T_g varia com a taxa de resfriamento. Assim, é definido um intervalo de transição vítrea delimitado por valores de T_g a alta e baixa taxa de resfriamento (17).

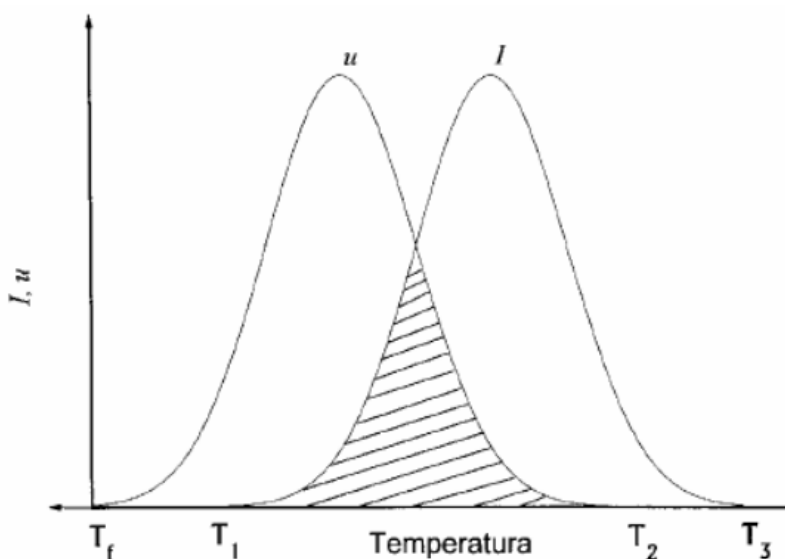


Figura 4 – Variação das Taxas de nucleação (I) e crescimento (u) em relação à temperatura (18).

O motivo pelo qual certas substâncias possuem mais facilidade em formar vidros que outras, começou a ser estudado e, como resultado desses estudos, foram desenvolvidas as teorias de formação dos vidros.

Como nos primeiros vidros conhecidos o principal componente era a sílica, os primeiros estudos foram realizados abordando os silicatos fundidos, sendo mais tarde realizados estudos sobre os outros tipos de vidros.

Dois abordagens diferentes governaram o estabelecimento das diversas teorias. A primeira estudou a capacidade de formação vítrea a partir de características químicas e estruturais dos formadores clássicos (teorias estruturais). A outra, mais moderna, voltou-se para a formação vítrea como sendo a capacidade de todo e qualquer material, desde que haja condições adequadas, de evitar a cristalização (teorias cinéticas) (19).

As teorias estruturais partem do princípio da descrição da estrutura vítrea e de suas unidades formadoras. Ao dizer que um vidro é um sólido não-cristalino, significa que o material não apresenta um arranjo estrutural periódico a longo alcance, apresentando apenas ordenamento a curtas distâncias.

A capacidade que uma substância possui de incorporar pequenas variações de ângulos e comprimentos de ligações, em uma situação de viscosidade alta o suficiente para que as unidades não se ordenem em um arranjo cristalino, está diretamente ligada à facilidade de formar vidro.

Uma análise mais detalhada dos sólidos não-cristalinos com diversas

composições, e das estruturas formadas, foi realizada por Zachariasen (1932), que estabeleceu as seguintes regras para a formação dos sólidos não-cristalinos (13):

- 1) Em caso de átomos de metais, aqueles com menor número de oxidação são favorecidos.
- 2) Oxigênios presentes não podem ser compartilhados com mais de dois cátions.
- 3) Poliedros devem se ligar por seus vértices, não por arestas ou faces.
- 4) No mínimo três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros.

Os óxidos que são capazes de formarem sólidos não-cristalinos sozinhos, como é o caso do B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 e P_2O_5 , devem ser destacados como verdadeiros formadores de reticulado. Os óxidos As_2O_3 e Sb_2O_3 são também formadores de reticulado, mas só produzirão sólidos não-cristalinos quando submetidos à relativas altas taxas de resfriamento. Os óxidos TeO_2 , SeO_2 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 e V_2O_5 podem funcionar como formadores de reticulado (número de coordenação igual a 4) ou como modificadores (número de coordenação variando de 6-8) (20).

Do ponto de vista cinético, a possibilidade para a formação de vidro, pode ser vista como uma medida da relutância do sistema em cristalizar durante o resfriamento do fundido. Logo, a formação de vidro pode ser considerada em termos de uma competição entre as velocidades de cristalização e de resfriamento.

Formalmente, o termo cristalização se refere à combinação de dois processos: nucleação e crescimento. A etapa de nucleação ocorre quando o sistema começa a se ordenar em alguns pontos, formando os chamados núcleos. A etapa de crescimento é o crescimento dos núcleos formados na etapa de nucleação. Apesar das duas etapas poderem ocorrer simultaneamente, elas são regidas por leis de velocidades diferentes. A etapa de nucleação é de extrema importância, pois se não houver núcleos presentes à cristalização jamais ocorrerá. Por outro lado, se estes núcleos não crescerem poderemos ter a existência de núcleos com tamanhos muito pequenos, a ponto de serem imperceptíveis. Assim, as velocidades de nucleação e crescimento, juntamente com a taxa de resfriamento, determinam se um vidro é ou não formado (11).

A resistência à cristalização durante o reaquecimento de um vidro é definida como estabilidade do vidro.

Os materiais constituintes de um vidro podem ser divididos em três categorias, tomando-se por base o papel que desempenham no processo: formador, agente modificador e agente intermediário (14).

Os formadores de vidro são os responsáveis pela formação da rede tridimensional estendida aleatória, os formadores são escolhidos obedecendo as regras impostas por Zachariasen.

Os agentes modificadores, como o próprio nome diz, modificam a rede vítrea, quebrando a rede e substituindo as posições atômicas dos formadores de rede, podendo modificar tanto as propriedades de formação dos vidros, tais como temperatura de fusão e sublimação/evaporação de reagentes; como modificar as propriedades finais do vidro, como cor, transparência, etc...

Os agentes intermediários são incorporados pela rede vítrea, sem que haja a quebra da rede, geralmente conferindo melhorias nas propriedades do vidro já formado, como por exemplo, melhora do índice de refração, diminuição da energia de fônons, dentre outras melhorias.

3.4 VITROCERÂMICAS

As vitrocerâmicas foram sintetizadas pela primeira vez há 59 anos. Elas possuem combinações de propriedades diferenciadas, como resistência elevada e tenacidade, transparência, coeficiente de dilatação térmica muito baixa, durabilidade química, e pouca ou nenhuma porosidade. Por essas razões, o material tem sido empregado em diversas aplicações, desde utensílios para cozinha, principalmente em placas de aquecimento de fogões elétricos mais avançados, e até em áreas de alta tecnologia, como grandes espelhos para telescópios, substratos de discos rígidos de computadores e dentes artificiais (21).

As vitrocerâmicas são resultado do controle da cristalização, um fenômeno que ocorre quando um vidro, misturado a um agente de nucleação, é submetido a um tratamento térmico adequado. Este processo é conhecido como devitrificação, e a vitrocerâmica obtida é um material parcialmente policristalino com grãos finos. A porcentagem da fase cristalina nas vitrocerâmicas varia de 50 a 90% (21).

4 VIDROS OXIFLUORETOS

Vidros oxifluoretos são vidros mistos contendo óxidos e fluoretos e são estudados devido as propriedades que estes materiais podem apresentar. Sabe-se que os vidros óxidos possuem alta estabilidade térmica, química e vítrea, mas, devido às altas temperaturas de fusão da maioria dos óxidos, a preparação destes vidros fica limitada. Já os vidros fluoretos possuem baixa estabilidade vítrea, implicando em materiais de difícil obtenção. No entanto, quando dopados com íons lantanídeos a eficiência de emissão, por exemplo, pode ser bem mais elevada em comparação com os vidros óxidos, devido principalmente a baixa energia de fônons.

Assim, a introdução de íons fluoretos em vidros óxidos produz materiais cujas propriedades podem compreender àquelas encontradas em vidros fluoretos e óxidos separadamente. Portanto, vidros denominados oxifluoretos apresentam metodologia de preparação semelhante aos vidros óxidos, e podem apresentar características de emissão dos íons lantanídeos semelhantes a dos vidros fluoretos, além de apresentarem a possibilidade de controle da cristalização, e com isso, uma tendência em preparar materiais vitrocerâmicos.

Logo, vidros oxifluoretos podem ser interessantes do ponto de vista tecnológico, em aplicações envolvendo fibras ópticas operando na região do infravermelho, ou ainda lasers e amplificadores ópticos (22).

4.1 VIDROS TELURITOS

Vidros teluritos são aqueles que apresentam o óxido de telúrio, TeO_2 , como principal formador de rede. Entre os vidros óxidos, os vidros teluritos têm sido estudados devido a possuir pequenas vibrações na rede cristalina (baixa energia de fônon) aproximadamente $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ comparado aos vidros silicatos ($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$), alto índice de refração, alta constante dielétrica, boa resistência à corrosão, maior transparência no infravermelho médio, se comparados com outros vidros óxidos (0,35 a $6\text{ }\mu\text{m}$), estabilidade vítrea alta, solubilidade de íons lantanídeos, estabilidade térmica e química, e capacidade de incorporar alta concentração de íons terras raras

na matriz vítrea (23-25).

Vidros teluritos têm sido utilizados na produção de fibras óticas e guias de onda planar. Devido às suas propriedades, eles são considerados materiais potenciais para aplicações em óptica de alto desempenho, tecnologia laser e redes de comunicação óticas (23).

4.2 TELÚRIO

O telúrio foi descoberto em 1782, associado a um minério de ouro azulado (calaverita), na forma de telureto de ouro, por Franz Müller von Reichenstein. Müller realizou uma análise química deste minério, observando resíduos de um metal muito parecido com o antimônio. Contudo, Müller não identificou logo este metal. Demorou cerca de um ano até Müller considerar a hipótese de ser um novo elemento. O metal foi isolado por Klaproth, em 1798, que se interessou pelo trabalho de Müller, resolvendo comprovar a existência de um novo elemento. Foi este investigador que sugeriu também o seu nome atual, que deriva do latim tellus, e significa terra (26).

O Telúrio (Te) pode se apresentar em seu estado elementar Te^0 , e tem como estados de oxidação: +2, +4, +5, +6, e -2 (27). Então, podemos ter os óxidos TeO , TeO_2 , TeO_3 e Te_2O_5 . Com estado de oxidação -2 temos os teluretos, que não são óxidos, como por exemplo, o telureto de ouro (AuTe_2).

O telúrio é um elemento pouco abundante, que se encontra associado aos minérios de ouro, cobre e de enxofre. O elemento ocorre em pequenas quantidades em minerais como a altaíta (PbTe), a calaverita (AuTe_2), a coloradoita (HgTe), a ricardita (Cu_4Te_3), a petzita (Ag_3AuTe_2), a silvanita ($(\text{Ag,Au})\text{Te}_2$) e a tetradimita ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$). O telúrio também se encontra no estado nativo e na forma de dióxido (TeO_2). Os principais depósitos de telúrio situam-se no Canadá, nos EUA (Montana, Utah e Arizona) e no Peru (26).

O telúrio tem sido utilizado em metalurgia para melhorar as propriedades mecânicas dos aços e outras ligas ferrosas, por exemplo: é adicionado ao chumbo para aumentar a sua resistência mecânica, durabilidade e diminuir a ação corrosiva do ácido sulfúrico. Quando adicionado ao aço inoxidável e cobre

torna estes materiais mais usináveis. Também é utilizado para formar ligas com o cobre e o chumbo que são usadas em trabalhos de soldagem e em equipamentos químicos (28).

Na indústria da borracha, utiliza-se telúrio para melhorar sua resistência ao envelhecimento e ao calor. É utilizado como um dos componentes antidetonantes da gasolina. Junto ao bismuto, é utilizado em dispositivos termoelétricos. Este elemento pode ainda ser usado como catalisador. O telúrio coloidal tem ação fungicida, inseticida e germicida.

4.3 O DIÓXIDO DE TELÚRIO

Em sua forma cristalina, o TeO_2 trata-se de um sólido branco que, quando aquecido adquire coloração amarela. Fundido, trata-se de um líquido vermelho escuro. A altas temperaturas o TeO é facilmente oxidado à TeO_2 , enquanto TeO_3 é decomposto em TeO_2 e oxigênio (27).

A seguir, na Tabela 3, são apresentadas algumas das propriedades do óxido de telúrio TeO_2 cristalino.

Tabela 3 – Algumas propriedades do óxido de telúrio cristalino (27).

Fórmula Química	TeO_2
Peso molecular	159.61
Classe Cristalográfica	Tetragonal
Densidade, g/cm ³ a 293 K	5.90
Temperatura de Fusão, K	1006
Dureza (Mohs)	4
Solubilidade em água	Nenhuma
Cor	Clara
Faixa de transmitância, μm	0.33-5.0
Expansão Térmica a 293K, 1/K	
normal a <001>	19.5×10^{-6}
paralela a <001>	6.10×10^{-6}
Condutividade Térmica, mW/cm K	30
Velocidade acústica, km/s	
para cortes de onda ao longo de <110>	0.617
para ondas longitudinais ao longo de <001>	4.26

Dentre as formas do TeO_2 cristalino temos duas que são as mais estáveis: α - TeO_2 (paratelerito) e β - TeO_2 (telurito). A estrutura básica destas duas formas é constituída por bipirâmides trigonais TeO_4 onde, no paratelerito, elas estão ligadas no vértice, e no telurito elas estão ligadas pelas arestas. Os dois arranjos são ilustrados nas figuras 5 e 6.

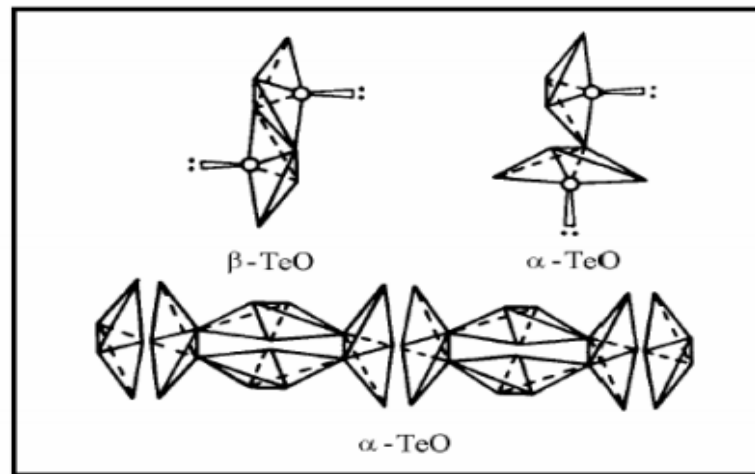


Figura 5 – Estruturas básicas do telurito e do paratelerito (29).

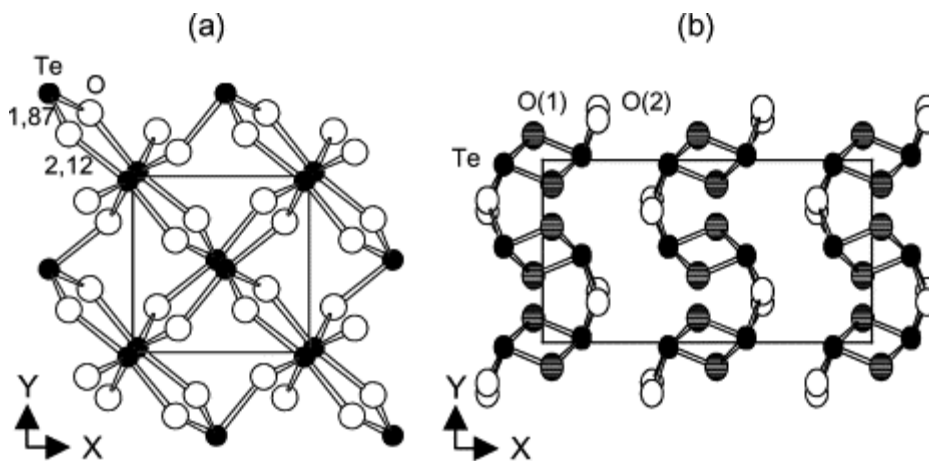


Figura 6 – Estrutura do TeO_2 : (a) α - TeO_2 e (b) β - TeO_2 (30).

4.4 ESTRUTURA DOS VIDROS TELURITOS

É considerado como vidro telurito, aqueles vidros no qual o TeO_2 apresenta-se em maior porcentagem de concentração em relação aos outros componentes deste vidro. Devido aos vidros serem formados através do método de fusão resfriamento, e o fato de que o óxido de telúrio oxida ou é reduzido para TeO_2 , conclui-se que, em sistemas vítreos o telúrio apresenta-se na forma TeO_2 .

A discussão na literatura a respeito da estrutura de vidros óxidos teluritos é bastante controversa. Entretanto, alguns trabalhos (25) sugerem que tais vidros são formados por uma rede tridimensional composta de bipirâmides trigonais TeO_4 ligadas pelos vértices, formando infinitas cadeias. A estrutura é bem descrita como sendo uma distorção da estrutura cristalina do paratelerito. Além disso, na formação vítrea, algumas ligações Te-O são quebradas criando pirâmides trigonais TeO_3 . Em vidros binários contendo óxidos alcalinos como modificadores de rede, a estrutura vítrea transforma-se de bipirâmides trigonais TeO_4 para poliedros TeO_{3+1} e então para pirâmides trigonais TeO_3 , de acordo com o incremento da concentração do óxido alcalino (27).

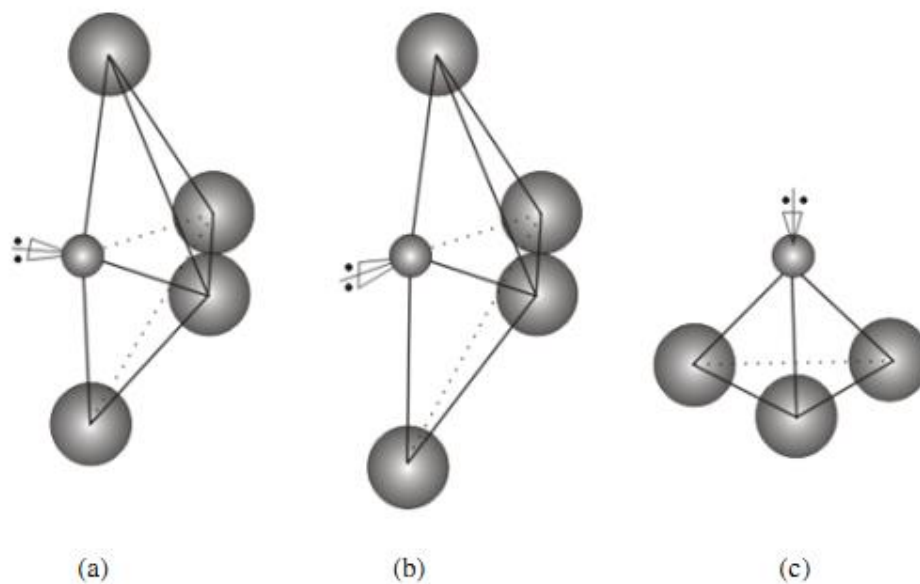


Figura 7 – Estruturas do óxido de telúrio em vidros. (a) TeO_4 , bipirâmide trigonal, (b) TeO_{3+1} , (c) TeO_3 , pirâmide trigonal (30).

Telúrio com coordenação 4

Este número de coordenação foi observado primeiramente no paratelerito α - TeO_2 . O Telúrio está no centro de uma bipirâmide trigonal TeO_4 conforme a Figura 7 (a), apresentando 2 átomos de oxigênio axiais e 2 átomos de oxigênio equatoriais onde a distância da ligação Te-O é maior na ligação axial ($\text{Te-O}_{\text{ax}} = 2,12\text{Å}$) e menor na ligação equatorial ($\text{Te-O}_{\text{eq}} = 1,87\text{Å}$).

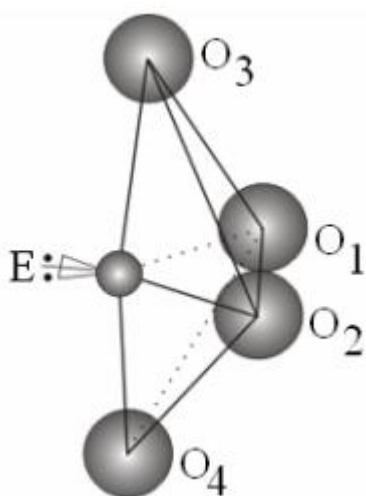


Figura 8 – TeO_4 e suas ligações Te-O (30).

Um par eletrônico livre, representado por pontos na posição E na Figura 8 ocupa a terceira posição equatorial.

Telúrio com coordenação 3_{+1}

Nessa coordenação, o telúrio apresenta um valor intermediário entre 3 e 4. O cristal consiste de um poliedro TeO_{3+1} assimétrico onde uma distância de ligação axial Te-O é menor e a outra maior. O átomo de telúrio é ligado a 3 átomos de oxigênio e a um quarto a uma distância superior a $2,2\text{Å}$ (25), conforme a estrutura ilustrada na Figura 6(b).

Telúrio com coordenação 3

Ocorre quando a quarta distância Te-O torna-se superior a $2,58\text{Å}$. Considera-se então que o quarto oxigênio não está ligado (Te-O_{ax} é suficientemente grande fazendo com que sua interação com o telúrio seja desprezível). Descreve-se este

agrupamento como sendo uma pirâmide trigonal TeO_3 , onde o átomo de telúrio encontra-se no topo e a base contém os átomos de oxigênio. As ligações Te-O são mais curtas, apresentando uma distância em torno de 1.88Å (25).

Pode-se dizer que essa coordenação resulta de uma evolução progressiva:



4.5 MUDANÇAS ESTRUTURAIS EM VIDROS TELURITOS

Estudos mais detalhados da coexistência das unidades estruturais TeO_4 , TeO_{3+1} e TeO_3 em vidros binários do tipo $\text{MO}_{1/2}\text{-TeO}_2$ (M= Li, Na, K, Rb, Cs e Ti), usando espectroscopia Raman, foram realizados por T. Sekiya (32). Segundo o autor, vidros de TeO_2 possuem uma cadeia de estruturas de bipirâmides trigonais TeO_4 que são compostas de átomos conectados pelos vértices mediante ligações $\text{Te}_{\text{eq}}\text{-O}_{\text{ax}}\text{-Te}$, onde : eq = equatorial, ax = axial. Vidros com uma baixa concentração de óxidos alcalinos são compostos de estruturas poliédricas TeO_4 e TeO_{3+1} que são conectados pelos vértices. Em vidros com concentrações de óxidos alcalinos entre 20 e 30% molar, são formadas as unidades TeO_3 . Em vidros com altas concentrações de óxidos alcalinos, a rede vítrea é formada de unidades estruturais isoladas dos íons de $\text{Te}_2\text{O}_5^{2-}$ e TeO_3^{2-} . T. Sekiya propôs um novo mecanismo para as mudanças estruturais nos vidros teluritos, com base nas seguintes hipóteses :

(a) Ligações de Te-O-Te formados em vidros teluritos são classificados em dois grupos:

-Ligações de $\text{Te}_{4\text{-eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}_4$, $\text{Te}_3\text{-O---Te}_{3+1}$, $\text{Te}_{4\text{-eq}}\text{O---Te}_{3+1}$ e $\text{Te}_{4\text{-ax}}\text{O-Te}_3$ formadas através da ligação longa Te-O (> 2Å) e curta Te-O (< 2 Å)

-Ligações de $\text{Te}_{\text{III}}\text{-O-Te}_{\text{III}}$ formadas através de duas meias ligações Te-O (~ 2 Å)

(b) Átomo de oxigênio não ligado (NBO) é formado na ligação mais curta do Te-O.

(c) A mudança do estado de coordenação do átomo de telúrio de 4, através de 3+1, a 3, resulta da grande possibilidade de transferência de elétron do átomo de oxigênio não ligado.

A adição de uma pequena quantidade de óxido metálico ($MO_{1/2}$) no vidro quebra as ligações $Te_{-eq}O_{ax}-Te$ formando dois tipos de ligações NBO, $Te_{-eq}O-$ e $Te_{-ax}O-$ em cada uma das duas unidades estruturais. O processo de mudança estrutural da unidade bipirâmide trigonal TeO_4 para a unidade poliédrica TeO_{3+1} é ilustrada na figura 9 (33)

Devido a uma das unidades estruturais TeO_4 com ligação $Te_{-ax}O-$ ser instável, logo esta unidade TeO_4 é distorcida para formar a unidade estrutural poliédrica TeO_{3+1} , onde uma ligação $Te_{-ax}O-$ encurta para formar um ligação curta ($<2\text{Å}$) e o outra ligação $Te_{-ax}O-$ alonga para formar um ligação longa $Te---O$ ($>2,2\text{Å}$).

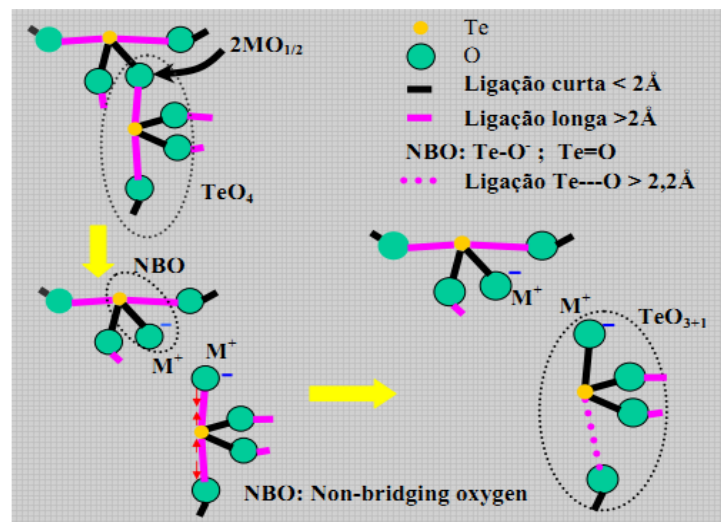


Figura 9 – Formação da unidade estrutural TeO_{3+1} , a partir da unidade estrutural TeO_4 , mediante a adição de óxidos alcalinos do tipo $MO_{1/2}$ (33).

A outra unidade estrutural com a ligação $Te_{-eq}O-$ é menos estável que a unidade estrutural TeO_{3+1} , mas permanece como uma unidade estrutural de configuração menos distorcida para baixas concentrações dos óxidos alcalinos no vidro, e com uma configuração altamente distorcida para altas concentrações dos óxidos alcalinos no vidro.

A unidade estrutural TeO_3 é formada quando a ligação $Te---O$ da unidade estrutural TeO_{3+1} é alongada e clivada devido à transferência do elétron e do íon modificador, provenientes do óxido metálico, tal como é ilustrado na figura 10. A

unidade estrutural TeO_3 tem uma ligação dupla, que foi formada devido à transferência do elétron e do íon modificador, logo estas unidades formam-se nos vidros pela presença de modificadores com um maior raio iônico .

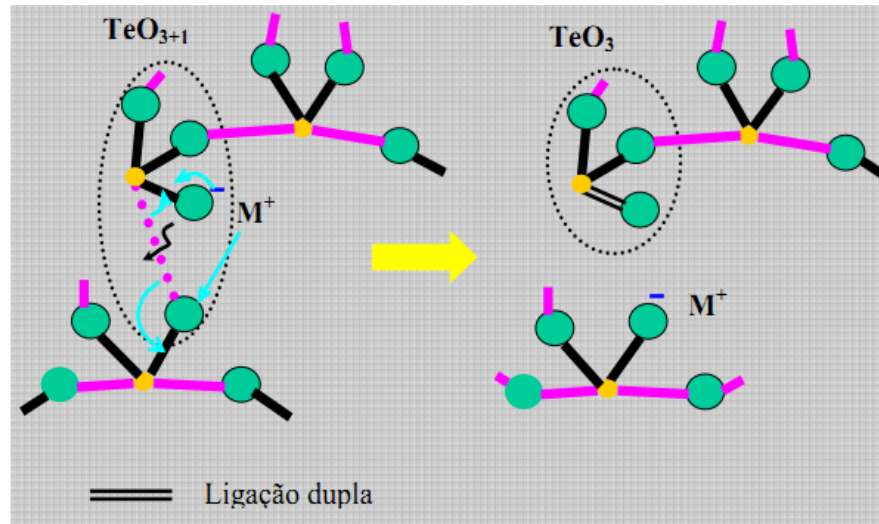


Figura 10 – Formação da unidade estrutural TeO_3 , a partir da unidade estrutural TeO_{3+1} (33).

É bem conhecido que o óxido de telúrio puro apresenta sérias restrições para se tornar vidro (34). Esta dificuldade é atribuída a um par de elétrons na região equatorial da bipirâmide trigonal (bpt) do TeO_4 , presente na rede estrutural do óxido de telúrio, que limita o arranjo estrutural necessário para a formação do vidro. Portanto é extremamente difícil obter vidros de óxido de telúrio puro usando o método tradicional de fusão/resfriamento.

Vidros teluritos podem ser facilmente obtidos pela incorporação de um óxido alcalino como modificador de rede. Entretanto, tais incorporações afetam as propriedades óticas, principalmente os índices de refração linear e não-linear.

Quando a proporção de óxido modificador aumenta, as bpt de TeO_4 , dominantes no sistema, convertem progressivamente para pirâmides trigonais (pt) TeO_3 (35). A substituição dos óxidos alcalinos por metais de transição em um sistema ternário tende a restaurar estas propriedades óticas (36).

4.6 VIDROS HALETOS

Vidros haletos são vidros no qual o formador vítreo principal contenha um halogênio (flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), iodo (I) e astato (At)).

Embora os vidros haletos estejam sendo estudados devido à sua baixa energia de fônon ($<500 \text{ cm}^{-1}$), estes vidros apresentam estabilidades mecânicas, químicas e térmicas baixas (37). Portanto, para fins de operação do dispositivo, deve haver um compromisso entre baixa energia de fônon e boa estabilidade no meio de operação. A implementação destes vidros telurito oxihaleto modificados dopados com terras raras têm ocorrido porque combinam a baixa energia de fônons devido aos dopantes em matrizes de flúor com a boa estabilidade mecânica, química e térmica, e facilidade de fabricação de vidros óxidos (38-41).

O interesse no estudo dos vidros fluoretos, e mais genericamente, aos vidros haletos, é devido ao seu uso potencial para fabricação de componentes óticos infravermelhos e fibras óticas de ultrabaixa perda (42).

O valor de T_g , geralmente situa-se entre 200 e 500 °C para os vidros fluoretos e abaixo de 200 °C para os vidros cloretos e mistos de haletos. A faixa de transmissão ótica normalmente abrange o infravermelho, o ultravioleta e visível. A posição da banda de absorção multifônica depende estritamente da composição do vidro (42).

4.7 VIDROS FLUORETOS

A descoberta, em 1974, dos primeiros vidros fluoretos baseados em ZrF_4 , foram o ponto de partida de numerosos estudos de vidros fluorozirconados (42).

Como características principais, estes vidros costumam apresentar um baixo índice de refração, o que lhes confere uma alta transparência desde o infravermelho até o ultravioleta, além da alta solubilidade de íons terras raras na matriz vítrea.

Existem alguns fatores intrínsecos nos quais os vidros fluoretos são inferiores aos vidros óxidos e que limitam seu uso, como por exemplo, o fato destes vidros

serem corroídos pela água; e o fato destes vidros terem uma forte tendência a cristalização devido à alta eletronegatividade do flúor. Estes fatores afetam as propriedades óticas dos vidros fluoretos (43).

Apesar dos fatores citados acima, os vidros fluoretos são promissores para uso em sistemas de comunicação a longa distância, baseados em fibras de vidro de ultra baixas perdas na região espectral do infravermelho próximo, e amplificadores óticos dopados com lantanídeos (43).

5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

5.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura é uma técnica derivada da análise térmica diferencial. A técnica explora a quantidade de energia fornecida para o sistema ou absorvida pelo sistema, que é composto por uma cápsula contendo amostra e outra capsula sendo a referência. O sistema é submetido à um ciclo térmico programado, onde a amostra e a referência são mantidas à mesma temperatura. Para que isso ocorra, precisamos da compensação térmica, que é a correção da temperatura da amostra durante um evento térmico. A compensação térmica é feita através de um aumento no fornecimento de energia elétrica às micro resistências conectadas à amostra e à referência. A variação de energia é então registrada em função do ciclo térmico utilizado (44).

Na figura 11 pode ser observado o diagrama dos compartimentos da amostra e referência, com fontes de aquecimento individuais, em que a temperatura e a energia são geradas e monitoradas por filamentos de platina idênticos, que atuam como termômetros resistivos e aquecedores (45).

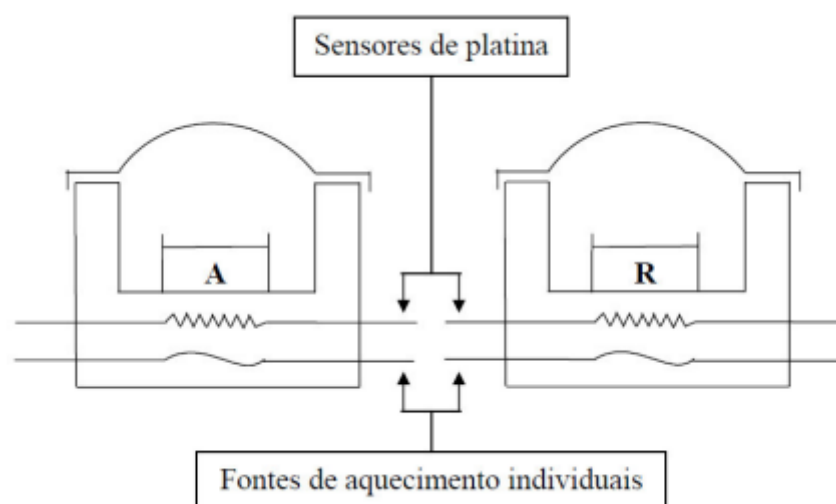


Figura 11 – Esquema dos compartimentos, dos sensores e fontes de aquecimento em uma análise DSC, onde A é a amostra e R é a referência (45).

A calorimetria diferencial de varredura pode nos fornecer informações

quantitativas e qualitativas sobre mudanças químicas e físicas, onde ocorrem processos endotérmicos e/ou exotérmicos, ou mudanças na capacidade calorífica da amostra, tais como: transição vítrea, temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, grau de velocidade de cura, cinética de reação e outros (46).

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração é o fenômeno pelo qual uma onda é distorcida por um obstáculo. Por volta de 1913, William Henry Bragg explicou por que um cristal difrata feixes de Raios-X. Ele supôs que as ondas incidentes e as ondas refletidas possuem o mesmo ângulo por planos paralelos de átomos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete apenas uma parte da radiação. Quando ocorre interferência construtiva proveniente das reflexões geradas pelos planos paralelos, então os feixes são difratados (47). A distância interplanar d , separa os planos paralelos da rede, como mostrado na figura 12.

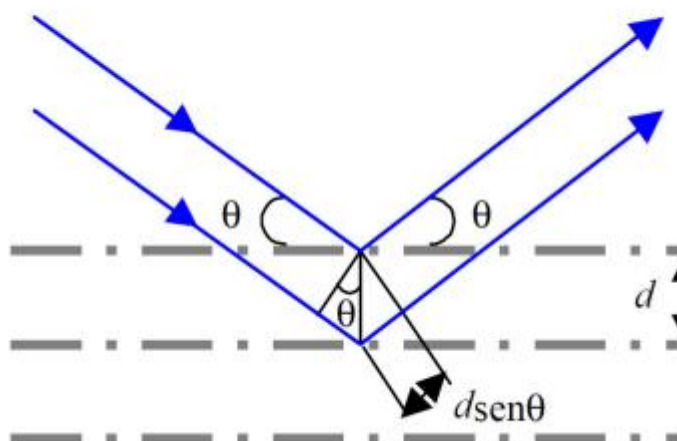


Figura 12: Representação da difração de Raios-X por planos paralelos separados por uma distância d (Lei do Espalhamento de Bragg (48))

$2d \sin \theta$ é a diferença de caminho entre os feixes incidente e difratado, sendo θ o ângulo medido a partir do plano do átomo. Quando a esta diferença é igual a um

número inteiro de comprimentos de onda λ , tem-se a interferência construtiva da radiação, que pode ser escrita como $2d\sin\theta = n\lambda$, que é a equação de Bragg, em que n é a ordem de reflexão.

Conforme visto anteriormente vidros possuem estrutura amorfa. Pode se fazer a comprovação desse fato utilizando-se da técnica de difração de Raios-X.

6 ESTADO DA ARTE

Não existem muitas pesquisas sobre vidros teluritos oxihaletos, e existem ainda menos trabalhos que utilizam a composição vítrea estudada no presente trabalho.

Em 2002 Forte et. Al. concluíram que usando Cl nos vidros preparados com composição $\text{TeO}_2\text{-ZnO-ZnX}_2$ e $\text{TeO}_2\text{-PbO-PbX}_2$ ($X=\text{Cl, Br, I}$) era o mais estável e com melhor qualidade óptica e, $\text{TeO}_2\text{-ZnO-ZnCl}_2$ com 20% molar dopado com 10% molar de ErCl_3 pode ser usado como amplificador óptico (38).

Em 2009 Gao et. Al. estudando o sistema $70\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO}\text{-}10\text{ZnF}_2\text{-}2.5\text{Na}_2\text{O}\text{-}2.5\text{K}_2\text{O}\text{-}(5xy)\text{La}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-}y\text{Ho}_2\text{O}_3$ concluíram que o sistema apresentava melhor estabilidade térmica contra devitrificação comparado com o vidro fluoreto (ΔT variando de 142,3 a 163°C); A introdução de íons flúor F^- nos vidros teluritos contribui para a remoção de íons OH^- , melhorando as propriedades fluorescentes dos vidros teluritos oxifluoretos (49).

Ainda em 2009 Liao et. Al. produziram também vidros teluritos oxifluoretos com composição $\text{TeO}_2\text{-ZnF}_2\text{-PbO-Nb}_2\text{O}_5$ e chegaram à conclusão que a adição de ZnF_2 nos vidros teluritos muda significativamente as propriedades dos vidros, tais como T_g , densidade, índice de refração que são reduzidas, aumentando a estabilidade térmica, e também as propriedades ópticas, reduzindo a perda na absorção UV-Vis, devido à redução dos íons OH^- (50).

Em 2010 Stepien et. al. sintetizaram vidros teluritos com quatro e cinco sistemas de componentes óxidos ($\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-PbO-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$) com quantidades variáveis de WO_3 (5-38%mol) e PbO (0-18%mol) e chegaram à conclusão de que três grupos de vítreos com as seguintes composições em %mol: $65\text{TeO}_2\text{-}28\text{WO}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O}\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$; $60\text{TeO}_2\text{-}25\text{WO}_3\text{-}8\text{PbO}\text{-}5\text{Na}_2\text{O}\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$; $60\text{TeO}_2\text{-}30\text{WO}_3\text{-}3\text{PbO}\text{-}5\text{Na}_2\text{O}\text{-}2\text{Nb}_2\text{O}_5$ são livres de cristalização, não apresentando picos na curva de DSC. A ausência de cristalização foi confirmada através da análise por difração de Raios-X. Porém a transmitância foi reduzida cerca de 40% na região de comprimento de onda de 3,1-3,3 μm . Por causa da baixa transmitância, as fibras de vidros teluritos não são adequadas à aplicação de guias de luz para longas distâncias, porém pequenos pedaços de fibras (até 12 cm) são mais do que suficientes para geração de supercontínuo com fontes de frequência da ordem de

femtosegundo (51).

Vidros teluritos têm sido utilizados na produção de fibras óticas e guias de onda planar. Devido às suas propriedades eles são considerados materiais potenciais para aplicações em óptica de alta performance, tecnologia laser e redes de comunicação óticas (52).

Embora os vidros haletos estejam sendo muito estudados devido à sua baixa energia de fônon ($<500 \text{ cm}^{-1}$), estes vidros apresentam estabilidades mecânicas, químicas e térmicas baixas (34). Portanto, para fins de operação do dispositivo, deve haver um compromisso entre baixa energia de fônon e boa estabilidade no meio de operação. A implementação destes vidros telurito oxihaleto modificados, dopados com terras raras, têm sido utilizados extensivamente porque combinam a baixa energia de fônons devido aos dopantes em matrizes de flúor com a boa estabilidade mecânica, química e térmica, e facilidade de fabricação dos vidros óxidos (39-41).

Desde que as vitrocerâmicas oxihaleto dopadas com terras raras foram relatadas pela primeira vez por Wang e Ohwaki (53), ela chamou a atenção dos pesquisadores devido às suas promissoras aplicações como fibras de conversão ascendente, amplificadores óticos, lasers do estado sólido, visores 3D, etc. (54,55).

Entre os Lantanídeos trivalentes, o íon Er^{3+} oferece boas emissões nas regiões do Ultra Violeta (UV), Visível (Vis) e próximo do infra Vermelho (NIR) quando é usado para dopar as matrizes hospedeiras apropriadas. Íons de Er^{3+} podem ser excitados por laser infravermelho de comprimento de onda de 976 nm (56). Além disso, quando a matriz é co-dopada com íons de Yb^{3+} , as emissões visíveis devido à conversão ascendente aumentam muito por causa da alta seção de absorção do Yb^{3+} para o comprimento de onda de 976 nm e eficiente transferência de energia do íon Yb^{3+} para o Er^{3+} (57-59)

Vitrocerâmicas e cerâmicas contendo nano cristais de diferentes fases co-dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foram preparadas com sucesso por tratamento térmico de amostras precursoras de vidros oxihaleto, os quais foram preparados pelo método da fusão/resfriamento, e após análises foram comprovadas suas aplicabilidades nos campos da comunicação ótica, da optoeletrônica, diagnósticos médicos, armazenagem de dados, etc. (60).

Capanema et. al. estudaram a estrutura e os índices de refração de vidros com composição $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{TiO}_2$ e chegaram à conclusão que substituir o Li por Ti na composição do vidro aumenta o índice de refração e melhora a

estabilidade térmica. O aumento do índice de refração é devido à mudança de coordenação da pirâmide trigonal TeO_3 para a bipirâmide trigonal TeO_4 (61).

Zhang, Y et. Al. estudaram os efeitos do GeO_2 na estabilidade térmica e nas propriedades óticas de vidros teluritos oxihaletos. Os autores chegaram à conclusão que o GeO_2 melhora a estabilidade térmica e a energia máxima de fônons, porém reduz a densidade de fônons. Outro resultado obtido é que a influência do GeO_2 é maior na emissão vermelha (657nm) do que na verde (525 e 545nm) (62).

7 PARTE EXPERIMENTAL

Com o intuito de obtermos um método de preparação de amostras onde pudéssemos minimizar a perda de fluoreto da amostra por evaporação foi realizado um estudo, utilizando 5 amostras preparadas de mesma maneira, e produzidas com variações nos parâmetros de fusão, tais como tempo de fusão, temperatura de fusão, se o cadinho onde a amostra foi fundida estava ou não tampada e a morfologia do cadinho.

Foram realizados tratamentos térmicos nas amostras obtidas a fim de determinar qual amostra poderia produzir uma vitrocerâmica com a maior concentração de PbF_2 .

Após escolhido o melhor método de fusão das amostras, foram feitas várias outras amostras a fim de determinar o domínio vítreo do sistema $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-PbF}_2$.

7.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os reagentes utilizados para a preparação dos vidros foram:

- Óxido de telúrio (TeO_2) da Aldrich com pureza $\geq 99\%$
- Óxido de nióbio (Nb_2O_5) da Aldrich com pureza $\geq 99\%$
- Fluoreto de Chumbo (PbF_2) da Aldrich com pureza $\geq 99\%$

O sistema escolhido $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-PbF}_2$ foi estudado por Bertholdo et al. (9). Visando maximizar a concentração de PbF_2 na amostra foi escolhida para os vidros da classe TNP a composição molar escolhida $70\%\text{TeO}_2\text{-}10\%\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}20\%\text{PbF}_2$. Esta composição foi escolhida por ter uma alta concentração de PbF_2 , e, conforme introduzido anteriormente, diferentes métodos de preparo foram realizados a fim de minimizar a perda deste composto durante a obtenção do vidro.

Para a obtenção do domínio vítreo do sistema $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-PbF}_2$ foram estudadas amostras variando a concentração molar do sistema, mantendo sempre o TeO_2 como a matriz vítrea, com a concentração molar de TeO_2 variando de 60-95%.

A concentração de Nb_2O_5 foi variada de 0-35% molar. E a concentração do PbF_2 , também teve variação de 0-35% molar.

Em todas as amostras, todos os reagentes foram triturados e homogeneizados em almofariz de ágata durante aproximadamente 30 minutos.

O preparo dos vidros foi feito pela técnica de fusão resfriamento. Todas as amostras foram preparadas em cadinho de ouro, que foi escolhido devido a estudos anteriores de outros autores, que nos indica que está é a melhor escolha, uma vez que o TeO_2 não reage com o Au (63).

Todas as amostras preparadas para a escolha do melhor método de fusão possuíam a mesma composição 70% TeO_2 -10% Nb_2O_5 -20% PbF_2 , portanto, estas amostras, foram nomeadas de acordo com a ordem de produção.

As diferenças nos parâmetros de preparação de cada amostra são exibidas na tabela 4:

Tabela 4: Diferenças nos parâmetros de preparação das amostras vítreas da série TNP.

Amostras	Temperatura de Fusão °C	Tempo de Fusão (min)	Condições do Cadinho
TNP-1	700	6'	Convencional destampado
TNP-2	700	15'	Convencional destampado
TNP-3	700	6'	Convencional tampado
TNP-4	850	6'	Convencional destampado
TNP-5	700	6'	Tubular tampado

A amostra TNP-1 foi levada a fusão à temperatura de 700°C em cadinho convencional destampado. A amostra TNP-1 foi mantida no forno por 6 minutos. Observou-se formação de vapores no interior do forno. A amostra fundida foi vertida em molde frio, e após consulta na literatura de amostras semelhantes, levada para recozimento a 250°C por 40 minutos. O fundo interno do cadinho apresentou aparente boa formação vítrea, onde não foi observado, a olho nu, reagentes sem fundir ou cristalização. Após o recozimento a amostra foi retirada do molde e viu-se que a amostra estava estilhaçada.

A amostra TNP-2 foi mantida no forno durante 15 minutos, também a 700°C em cadinho convencional destampado. Após o tempo de fusão foi observado uma quantidade inferior de vapores no interior do forno, do que a observada na obtenção do vidro TNP-1, o que nos leva a supor que houve evaporação de reagentes. A amostra fundida foi vertida em molde frio e levada para recozimento a 250°C por 30

minutos. O fundo interno do cadinho apresentou aparente boa formação vítrea, apresentando apenas algumas trincas. Neste caso também não é notado, a olho nu, reagentes sem fundir ou cristalização. Após recozimento amostra foi retirada do molde e diferente da amostra TNP-1 estava inteira.

No preparo da amostra TNP-3, foi mantida a temperatura de 700°C, foi reduzido o tempo de fusão novamente para 6 minutos, porém o cadinho convencional neste caso estava tampado, a fim de evitar a perda dos reagentes por evaporação. Após o tempo de fusão foi observada formação de vapores apenas após a retirada da tampa. A amostra fundida foi vertida em molde frio e levada para recozimento a 250°C por 30 minutos. Novamente, não pode ser observada cristalização ou má fusão de reagentes. Após recozimento amostra foi retirada do molde e assim como a amostra TNP-2 estava intacta.

Para o preparo da amostra TNP-4, foi mantido o tempo de fusão de 6 minutos em cadinho convencional destampado, e desta vez houve um acréscimo na temperatura de fusão para 850°C. Após o tempo de fusão foi observada intensa quantidade de vapores. A amostra fundida foi vertida em molde frio e levada para recozimento a 250°C por 30 minutos. O fundo interno do cadinho apresentou aparente boa formação vítrea, não foi observado, a olho nu, reagentes sem fundir ou cristalização. Após recozimento amostra foi retirada do molde e estava inteira.

O vidro TNP-5 foi preparado em cadinho tubular tampado, diferente das outras 4 amostras que foram preparadas em cadinho convencional. O intuito do uso do cadinho tubular, é que, através da morfologia do cadinho com menor diâmetro e maior comprimento, pudesse haver menor perda de fluoreto através de evaporação.

A amostra TNP-5 foi fundida a 700°C durante 6 minutos, e assim como as outras amostras não foi observada nem má fusão, nem cristalização. Só ocorreu desprendimento de vapores após a retirada da tampa. Assim como as outras amostras, esta também foi recozida a 250°C por 30 minutos e após ser retirada do molde estava intacta.

7.2 ANÁLISES DAS AMOSTRAS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As análises de DSC foram realizadas no aparelho DSC Q20 TA Instruments no laboratório interdisciplinar de química (*Labiq*) da Universidade Federal de Alfenas. A taxa de aquecimento do aparelho foi a mesma para todas as amostras 10°C/min até uma temperatura final de 600°C.

As análises de difração de Raios-X foram realizadas no aparelho Ultima 4 X-ray Diffractometer RIGAKU no laboratório de cristalografia na sede da Universidade Federal de Alfenas, através de escaneamento contínuo, com varredura angular 2θ , iniciando em 5° e terminando em 80° com um passo de 0,02° a uma velocidade de 1grau por minuto.

Estas análises foram realizadas com o intuito de obter informações sobre as temperaturas características dos vidros e assim calcular a estabilidade térmica dessas amostras, através da fórmula $T_x - T_g$.

Na figura 13 é apresentada a curva de DSC da amostra TNP-1.

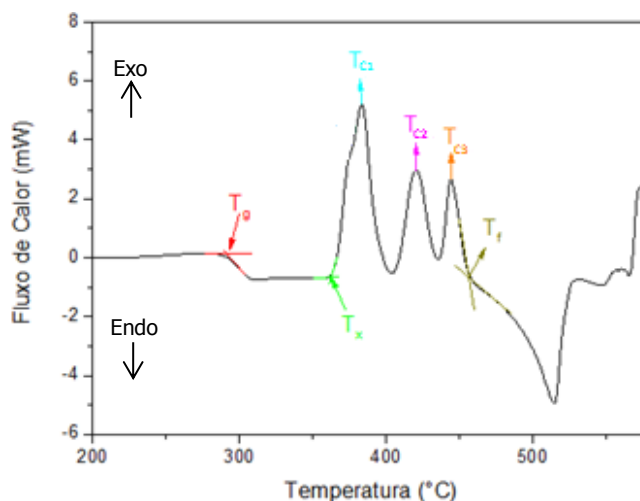


Figura 13 – Curva de DSC da amostra TNP-1, fundida a 700°C com cadinho convencional destampado durante 6 minutos (fonte do autor).

Analisando o resultado da análise de DSC podemos identificar a T_g , através da intercessão de duas retas que são traçadas partindo da linha base e do degrau formado pelo primeiro processo endotérmico registrado.

Na curva de DSC podemos encontrar que a temperatura de transição vítrea (T_g) do vidro TNP-1 se encontra por volta de 290 °C. Sua temperatura de

cristalização (T_x), identificada da mesma maneira que a T_g , porém antes do primeiro processo exotérmico registrado (cristalização), está em torno de 360 °C. As temperaturas dos picos máximos de cristalização T_{c1} , T_{c2} e T_{c3} são respectivamente 383, 420 e 444 °C, identificadas lendo diretamente a posição do ponto máximo de cada pico. Foi utilizada também a intercessão de duas retas no último processo endotérmico, para determinação da temperatura de início de fusão (T_f), e o valor estimado foi 462°C.

Uma fração da amostra vítrea foi triturada para análise em difratômetro de Raios-X. O objetivo era constatar se a amostra obtida era vítrea ou se apresentava alguma cristalização. O difratograma obtido é apresentado na figura 14.

Analisando o difratograma pode-se ver claramente a natureza amorfa da amostra, não havendo nenhuma indicação de cristalinidade, já que o difratograma não apresenta nenhum pico bem definido.

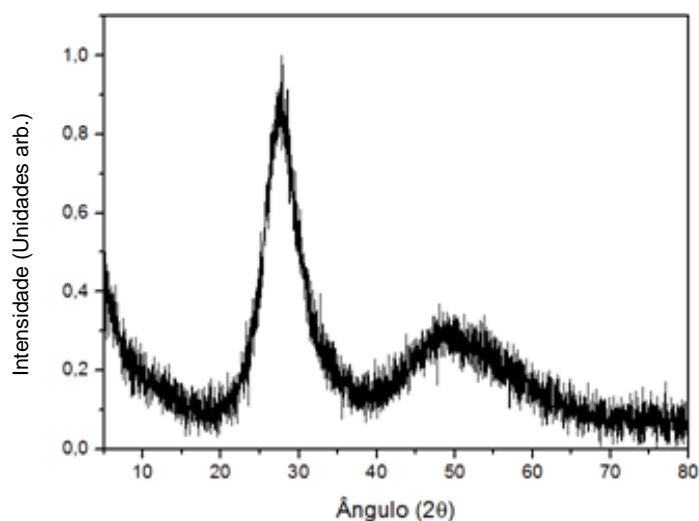


Figura 14 – Difratograma da amostra TNP-1, fundida a 700°C com cadinho convencional destampado durante 6 minutos (fonte do autor).

A figura 15 apresenta a curva obtida através da análise de DSC da amostra TNP-2.

Analisando a curva de DSC obtida através da análise da amostra TNP-2, podemos ver que a T_g do vidro se encontra por volta de 305 °C. Sua T_x está em torno de 377 °C as temperaturas dos picos de cristalização T_{c1} e T_{c2} são respectivamente 397 e 471 °C. Assim como na amostra TNP-1 foi suposto que o primeiro pico exibido na curva pode ser dividido em dois picos sobrepostos, porém nesta amostra foi suposto que o segundo pico também apresentava picos

sobrepostos. Um comportamento curioso é apresentado nesta curva de DSC, já que podemos supor que pode haver uma fusão antes do último pico de cristalização. A temperatura de início de fusão foi determinada em 495 °C.

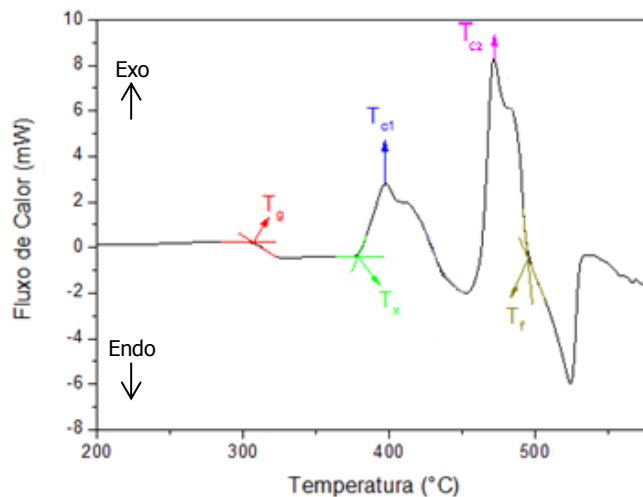


Figura 15 – Curva de DSC da amostra TNP-2, fundida a 700°C com cadinho convencional destampado durante 15 minutos (fonte do autor).

Uma fração da amostra vítrea TNP-2 foi triturada para análise em aparelhos de Raios-X, também com o intuito de verificar se havia alguma cristalinidade na amostra e quantidade de fases. O difratograma é apresentado na figura 14.

Novamente não há nenhum indicio de cristalinidade na amostra, apenas a fase amorfa, e um padrão muito semelhante à amostra TNP-1.

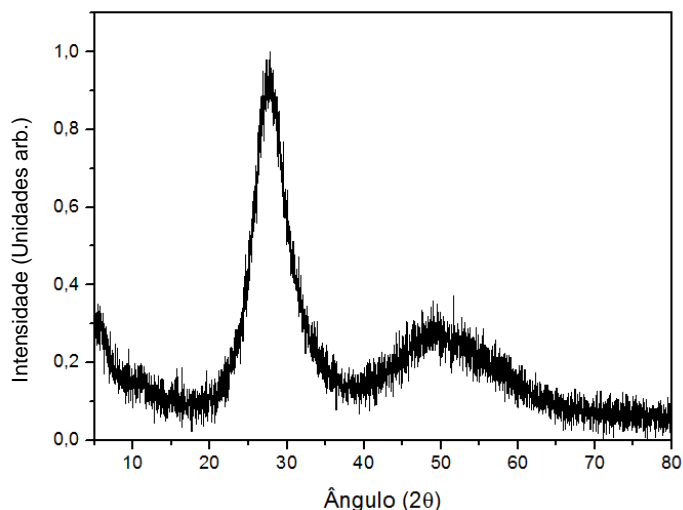


Figura 16 – Difratograma da amostra TNP-2, fundida a 700°C com cadinho convencional destampado durante 15 minutos (fonte do autor).

A amostra TNP-3 também foi analisada termicamente e sua curva de DSC é apresentada na figura 17.

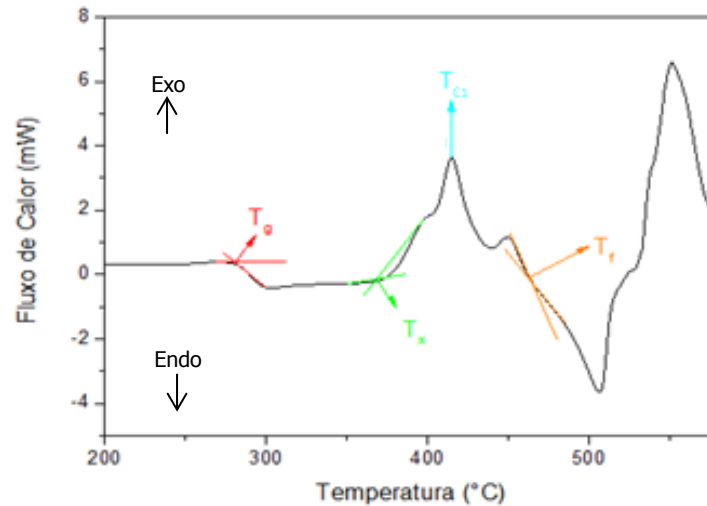


Figura 17 – Curva de DSC da amostra TNP-3, fundida a 700°C com cadinho convencional tampado durante 6 minutos (fonte do autor).

Analisando a curva de DSC obtida da amostra TNP-3 podemos encontrar a T_g do vidro por volta de 280 °C. Sua T_x está em torno de 368 °C e as temperaturas dos picos de cristalização T_{c1} e T_{c2} são respectivamente 414 e 449 °C. A temperatura de início de fusão foi estimada em 461°C.

Uma fração da amostra vítrea foi triturada para análise em difratômetro de Raios-X, o difratograma da amostra TNP-3 é apresentado na figura 18.

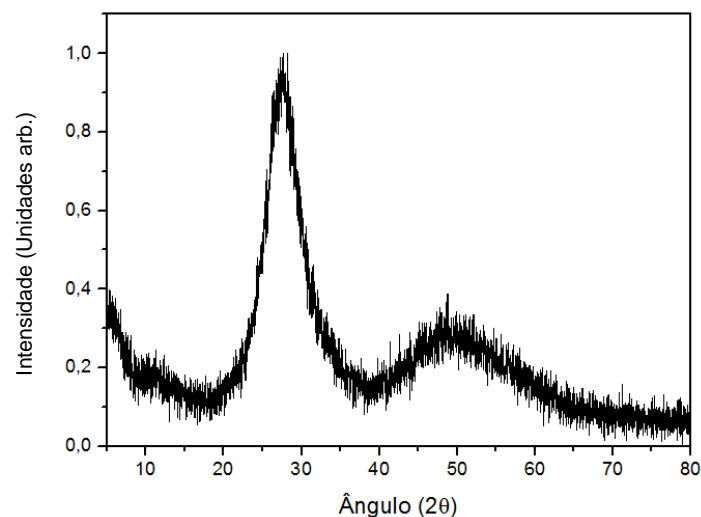


Figura 18 – Difratograma da amostra TNP-3, fundida a 700°C com cadinho convencional tampado durante 6 minutos (fonte do autor).

O mesmo padrão, encontrado nos difratogramas das amostras TNP-1 e TNP-2, é repetido no difratograma da amostra TNP-3 e novamente não há nenhum pico bem definido, confirmando a natureza amorfa da amostra.

Na figura 19 é apresentada a curva de DSC referente a análise da amostra TNP-4.

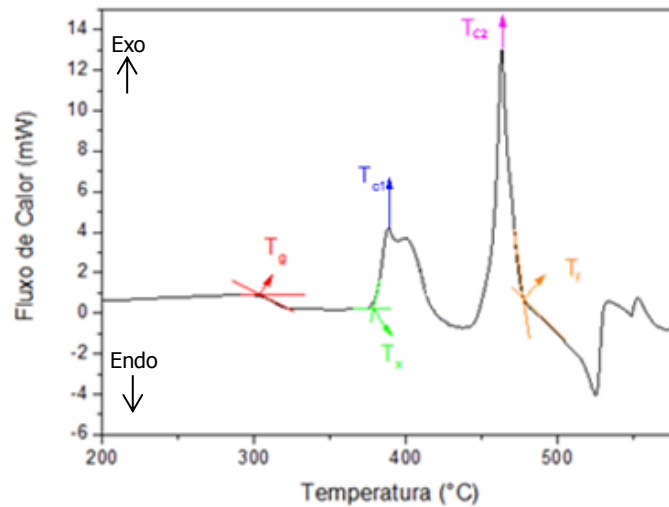


Figura 19 – Curva de DSC da amostra TNP-4, fundida a 850°C com cadinho convencional destampado durante 6 minutos (fonte do autor).

Analisando o a curva de DSC obtida da amostra TNP-4, a Tg do vidro é encontra por volta de 303 °C. Sua Tx está em torno de 377 °C as temperaturas dos picos de cristalização T_{c1} e T_{c2} são respectivamente 388, e 463 °C. Não é observado o quarto pico de cristalização T_{c4} . Nesta amostra temos a temperatura de início de fusão T_f em 478 °C.

Uma fração da amostra vítrea TNP-4 foi triturada para análise em difratômetro de Raios-X. O difratograma obtido é o apresentado na figura 20.

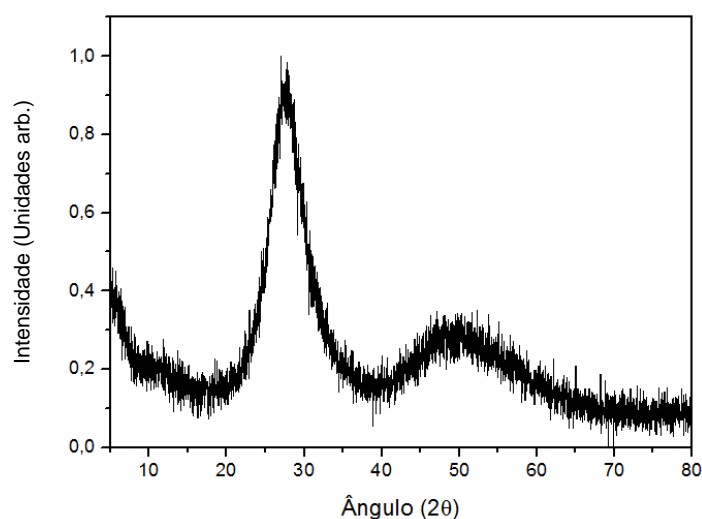


Figura 20 – Difratograma da amostra TNP-4, fundida a 850°C com cadinho convencional destampado durante 6 minutos (fonte do autor).

Novamente é identificada a natureza amorfa da amostra. Há a repetição do

padrão obtido nas amostras anteriores sem que haja picos bem definidos.

A curva de DSC obtida através da análise da amostra TNP-5 é exibida na figura 21.

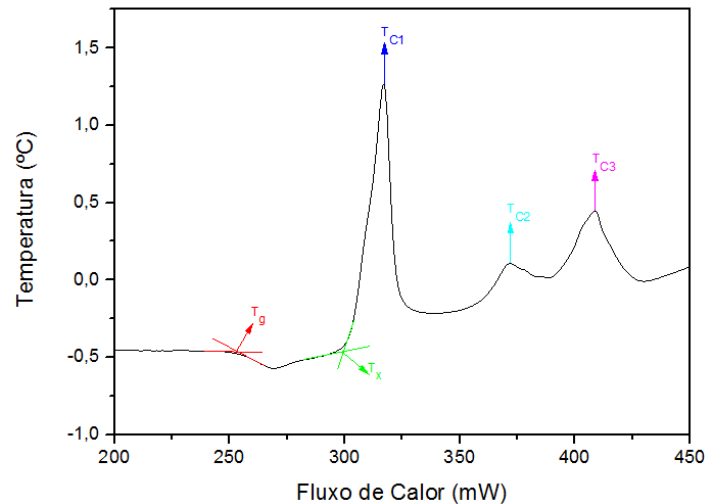


Figura 21 – Curva de DSC da amostra TNP-5, fundida a 700°C com cadinho tubular tampado durante 6 minutos (fonte do autor).

Analisando a curva de DSC obtida da amostra TNP-5, pode ser observado que a T_g do vidro se encontra por volta de 253°C. A T_x da amostra está por volta de 299°C e as temperaturas dos picos máximos de cristalização T_{C1} , T_{C2} e T_{C3} são respectivamente 317, 371 e 410°C.

O difratograma da amostra TNP-5 é apresentado na figura 22.

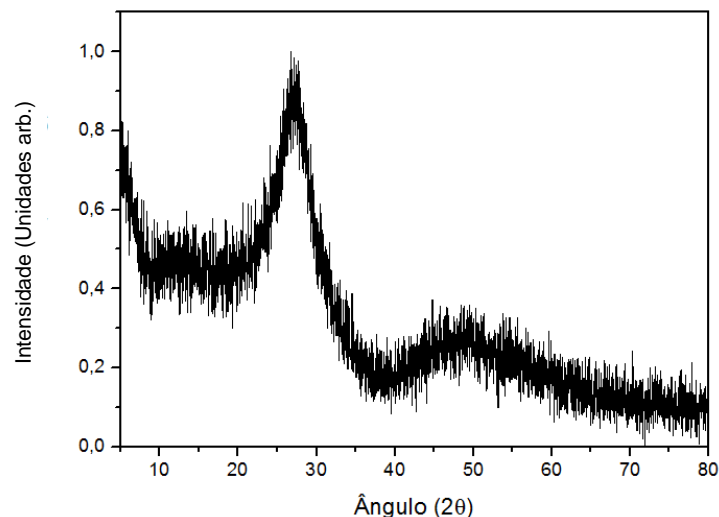


Figura 22 – Difratograma da amostra TNP-5, fundida a 700°C com cadinho tubular tampado durante 6 minutos (fonte do autor).

No difratograma da amostra TNP-5 podemos identificar mais uma vez que a amostra é claramente amorfa, porém neste caso temos uma variação no padrão de

difração em relação às outras quatro amostras anteriores.

Os resultados das temperaturas características, para cada amostra vítrea, obtidos em todos DSC, são apresentados na Tabela 5 a seguir.

Tabela 5 – Resultados obtidos através da análise das curvas de DSC (fonte do autor).

	T _g (°C)	T _x (°C)	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	T _{c3} (°C)	T _f (°C)	T _x -T _g (°C)
TNP-1	290	362	383	420	444	456	72
TNP-2	305	377	397	471	-	495	72
TNP-3	280	368	414	449	-	461	88
TNP-4	303	377	388	463	-	478	74
TNP-5	253	299	317	371	410	-	46

Trabalhos que estudaram a composição contendo apenas TeO₂ – Nb₂O₅, com concentrações de TeO₂ variando de 80 a 95% e as concentrações de Nb₂O₅ variando de 5 a 20% apresentam T_g variando de 374°C a 421°C e T_x variando de 466 °C a 543°C, valores muito superiores aos obtidos nas amostras da série TNP, o que sugere que o fluoreto é o responsável por essa queda nos valores da T_g e T_x, porem a estabilidade térmica dos vidros contendo apenas óxidos pode chegar a 122, valor bem mais elevado do que os obtidos nas amostras preparadas, indicando que o fluoreto é também o responsável pela queda da estabilidade térmica do vidro (63).

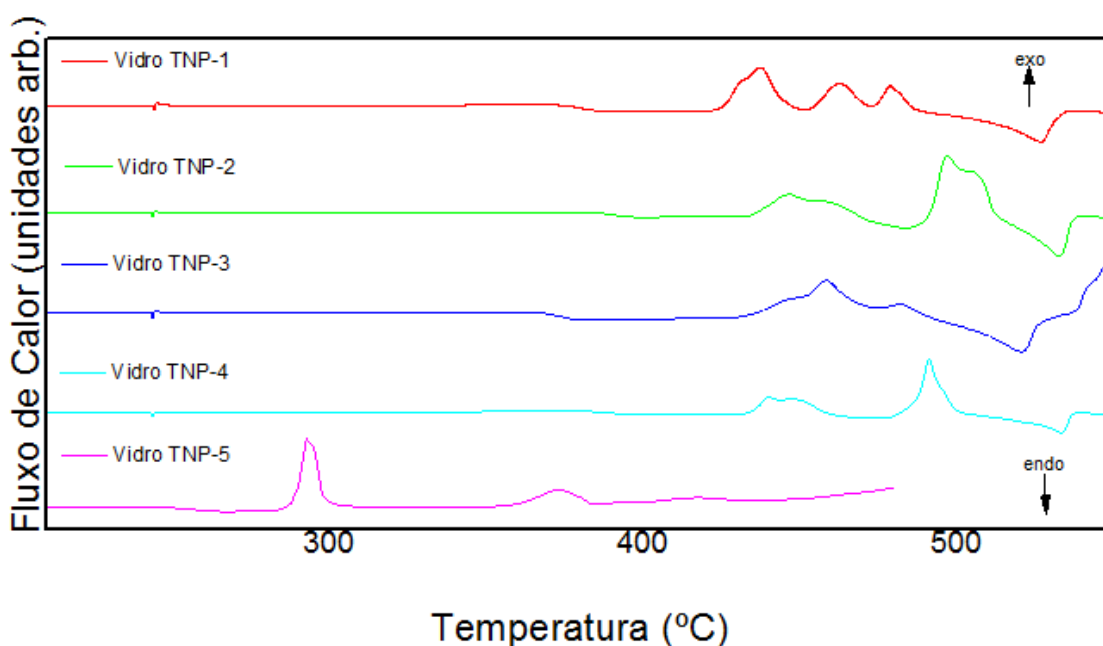


Figura 23 – Resultados das curvas de DSC de todas amostras da série TNP (fonte do autor).

A figura 23 compara as curvas de DSC obtidas de todas as amostras da série

TNP. A amostra TNP-5 foi realizada em uma faixa de temperatura diferente das outras amostras por ter sido realizado por outro operador.

7.3 ANÁLISE DAS AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE

Com o intuito de obtermos materiais vitrocerâmicos transparentes foram realizados tratamentos térmicos nas amostras. Para sabermos se após os tratamentos térmicos realizados as amostras eram realmente vitrocerâmicas foram realizadas análises em difratômetro de Raios-X. O aparelho utilizado foi o mesmo aparelho utilizado para as amostras vítreas.

As temperaturas escolhidas para tratamento térmico das amostras foram: temperatura próxima à T_x e as temperaturas de máximo de cristalização. Em alguns casos o pico de cristalização apresentava outros picos com valores mais baixo do que o máximo, como por exemplo, na amostra TNP-2. Nestes casos, foi suposto a existência de picos sobrepostos e também foram realizados tratamentos térmicos nas temperaturas de máximo destes supostos picos.

Todos os difratogramas foram analisados no programa Match! 2 da Crystal Impact, e foram consultadas as bases de dados PDF2 e a base ICDD-COD REV89244 2013.10.11. Após a identificação os dados foram tratados no Origin.

Uma fração do vidro TNP-1 foi tratada termicamente a 340°C, próximo à T_x , por 12 h. Após tratamento a amostra foi triturada e levada para análise em difratômetro de Raios-X. O difratograma obtido é apresentado na figura 24.

Através do difratograma apresentado na figura 24 pudemos identificar apenas a fase telurato de chumbo ($PbTe_3O_7$). O pequeno pico marcado com “*” não pode ser identificado com precisão, mas supõe-se que seja alguma fase contendo nióbio.

Outra fração da amostra TNP-1 foi levada a tratamento térmico na temperatura do T_{c3} (444°C) durante 12h, a fim de estudarmos a cristalização. A amostra foi triturada e enviada para análise em difratômetro de Raios-X.

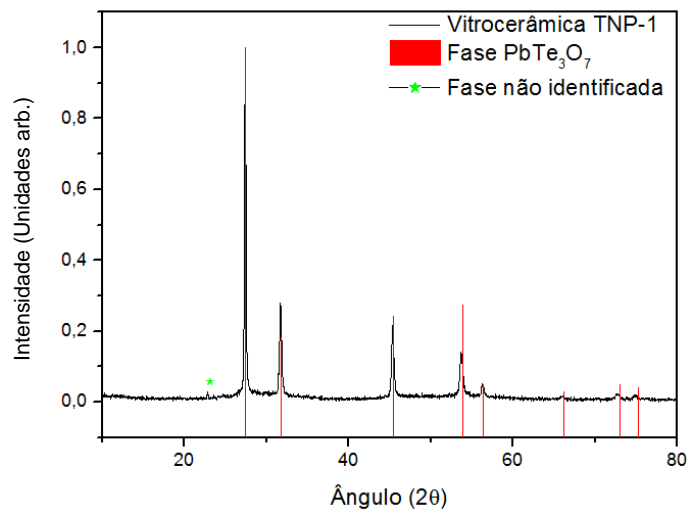


Figura 24 – Difratoograma da amostra TNP-1 tratada termicamente a 340°C por 12h (fonte do autor).

No difratograma da amostra TNP-1 na figura 25, podemos identificar novamente a fase telurato de chumbo (PbTe_3O_7), foi identificada também a fase óxido de nióbio ($\text{Nb}_{16,8}\text{O}_{42}$), não foi possível identificar com precisão, mas pode ser que haja ainda a fase fluoreto de chumbo (PbF_2). Resultado esse condizente com o gráfico de DSC que nos mostra que aumentado a temperatura de tratamento térmico aumentamos também a quantidade de fases cristalizadas.

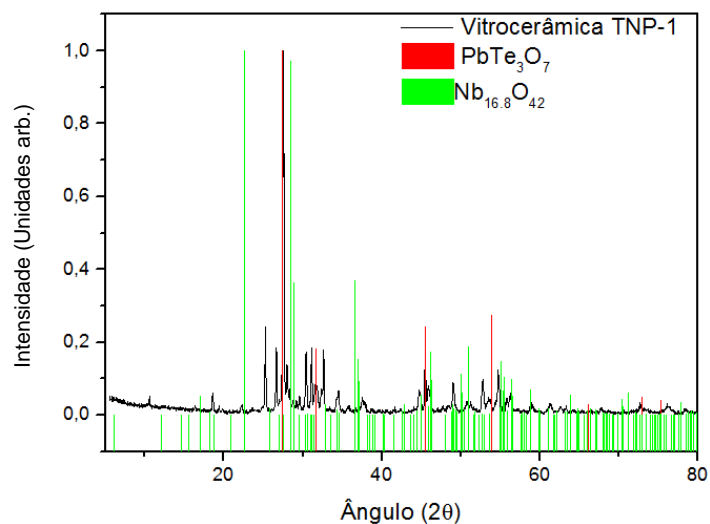


Figura 25 – Difratoograma da amostra TNP-1 tratada termicamente a 444°C por 12h (fonte do autor).

Para um melhor estudo da cristalização através dos tratamentos térmicos, foi feito o tratamento de uma fração do vidro a 300°C por 12h. Esta temperatura foi escolhida por estar acima da T_g por ser à T_x .

Esta fração foi dividida em três partes. Uma parte foi triturada e encaminhada para análise de difração de Raios-X. As outras duas partes restantes foram submetidas a novos tratamentos térmicos, desta vez a 340°C. Uma parte foi tratada durante 1h e a outra parte tratada durante 6h.

Após os tratamentos térmicos as amostras foram trituradas e encaminhadas para análise difratométrica. Os resultados obtidos são apresentados na figura 26.

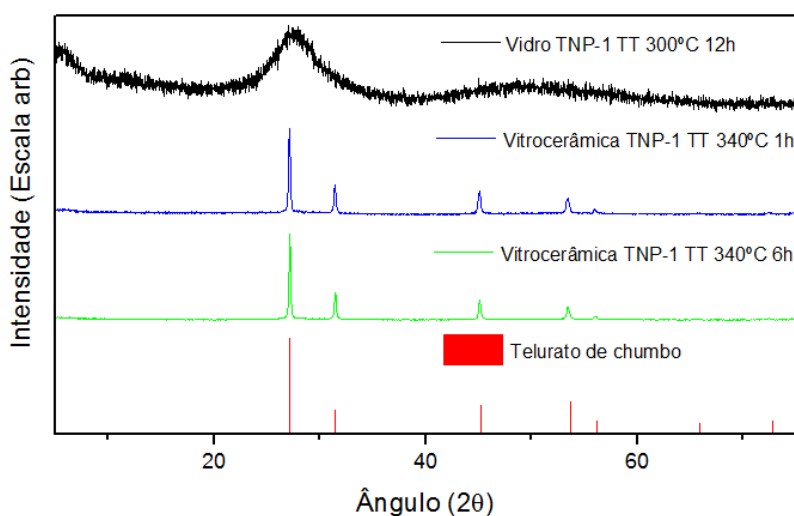


Figura 26 – Difratogramas das frações da amostra TNP-1, tratadas termicamente a 300°C por 12h, 340°C por 1h e 340°C por 6h (fonte do autor).

A amostra TNP-1 tratada termicamente a 300°C por 12h não apresentou picos característicos de cristalização, mantendo o padrão amorfo de uma amostra vítrea..

Após a temperatura de tratamento térmico da amostra TNP-1 aumentar para 340°C e a amostra ser tratada por mais 1 hora, podemos observar a presença de picos cristalinos.

Em outra fração da amostra, foi feito um tratamento térmico por 6 horas a 340°C, e vemos claramente que os picos cristalinos não mudam em relação a amostra tratada por 1 hora.

Após tratamento computacional, os picos nas frações tratadas a 340°C foram identificados como sendo o telurato de chumbo (PbTe_3O_7), também apresentado na figura 24.

Foi feito o DSC da fração da amostra TNP-1 tratada a 340°C por 6h para confirmar a obtenção de vitrocerâmica a partir deste vidro. A curva de DSC desta fração é apresentada na figura 27.

Analisando a curva de DSC da fração da amostra TNP-1 tratada termicamente a 340°C por 6 horas pode ser identificado que, por volta de 180°C, ocorre um processo endotérmico que pode ser determinado como a faixa de transição vítrea, confirmando que a amostra tem caráter amorfo e cristalino, podendo, portanto, ser considerada uma vitrocerâmica.

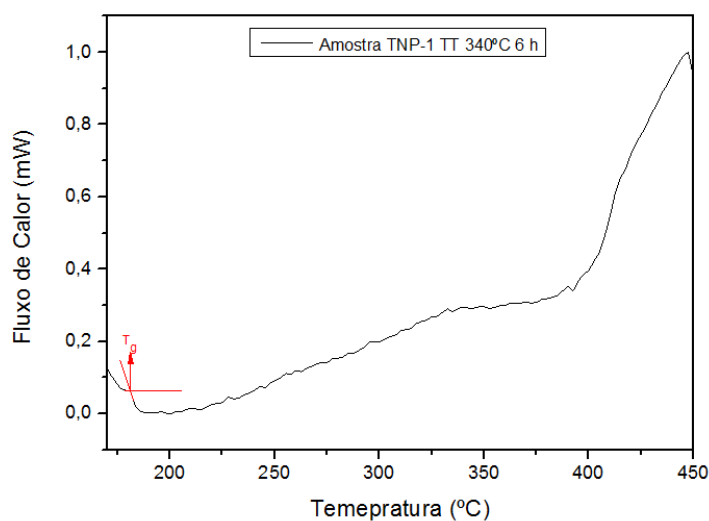


Figura 27 – Curva de DSC da fração da amostra TNP-1, tratada termicamente a 340°C por 6h (fonte do autor).

Uma fração do vidro TNP-2 foi tratada termicamente a 370°C próximo à T_x por 12 h. Após tratamento a amostra foi triturada e levada para análise em difratômetro de Raios-X. O difratograma é exibido na figura 28.

O difratograma apresentado na figura 23 nos mostra que a única fase cristalina que pode ser identificada é a telurato de chumbo ($Pb_2Te_3O_7$). Assim como na amostra TNP-1, o pico marcado com "*" não pode ser identificado com precisão, pois alguns picos se posicionam bem, e outros não, mas supõe-se que ele pode fazer parte da fase fluoreto de chumbo, ou da fase óxido de nióbio.

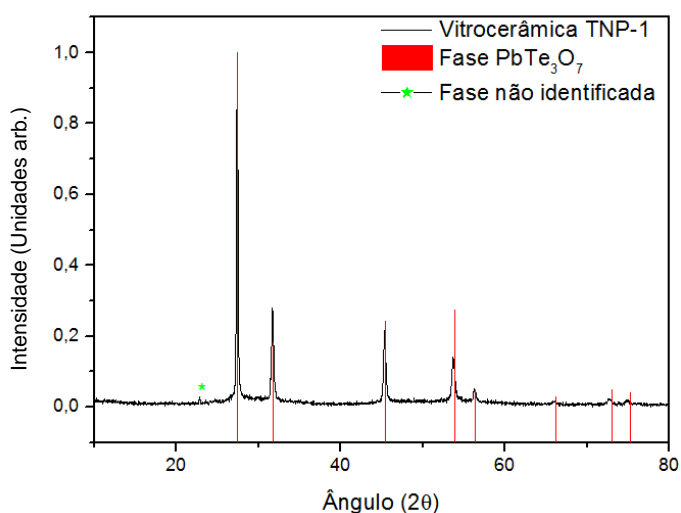


Figura 28 – Difratograma da amostra TNP-2 tratada a 370°C por 12h (fonte do autor).

Outra fração da amostra foi levada a tratamento térmico na temperatura do último pico de cristalização observado no DSC (470°C) durante 12h e a amostra estava fundida no cadinho e impossível de ser recuperada.

Após uma melhor análise do gráfico do DSC da amostra TNP-2 observou-se que há possibilidades da ocorrência de duas fusões, pois a um evento endotérmico que passa para baixo da linha base, após o T_{c1} , logo em sequencia ocorre um evento exotérmico, que da origem ao T_{c2} . Logo a primeira fusão por volta de 430°C e a segunda fusão ocorre por volta de 495°C.

Uma nova amostra vítrea foi feita seguindo os mesmos procedimentos que a amostra TNP-2. Foi verificada a reprodutibilidade dessa amostra e para um melhor estudo da cristalização através dos tratamentos térmicos, foi feito o tratamento de uma fração do vidro a 320°C por 12h. Esta temperatura foi escolhida por estar acima da T_g por ser inferior à T_x .

A fração do vidro tratada nesta temperatura foi dividida em três partes. Uma parte foi triturada e encaminhada para análise de difração de Raios-X. As outras duas partes restantes foram submetidas a novos tratamentos térmicos, desta vez a 340°C. Uma parte foi tratada durante 6h e a outra parte tratada durante 12h. Após o tratamento térmico as amostras foram trituradas e encaminhadas para análise difratométrica. Os resultados obtidos são apresentados na figura 29.

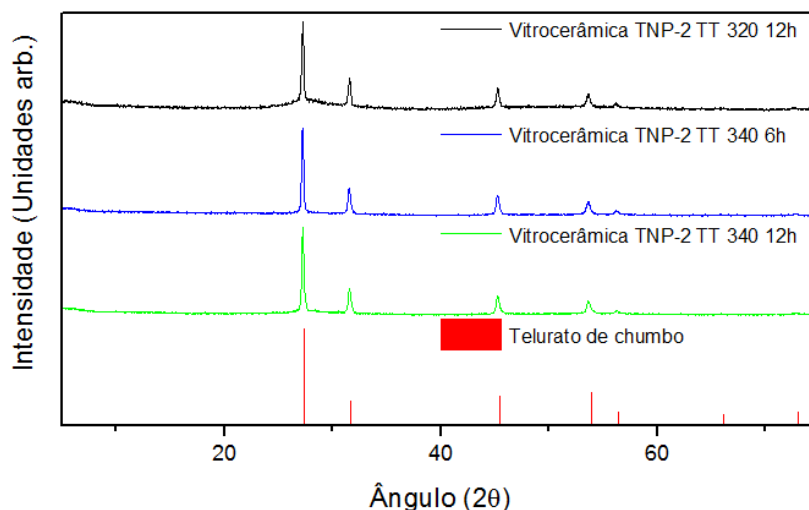


Figura 29 – Difratomogramas das frações da amostra TNP-2 tratadas termicamente a 320°C por 12h, 340°C por 6h e 340°C por 12h (fonte do autor).

A fração da amostra TNP-2 quando tratada a 320°C por 12h, novamente só apresenta bem definida, a fase telurato de chumbo ($\text{Pb}_2\text{Te}_3\text{O}_7$).

Tratando outra fração da amostra inicialmente por 12 a 320°C e em seguida fazendo outro tratamento térmico a 340°C por 6h percebe-se que ainda não há cristalização de outras fases distintas da anterior.

Após a fração da amostra ser tratada por 12h a 340°C podemos perceber que O tempo de tratamento térmico não provoca mudanças significativas na cristalização de fases. A amostra apresenta os mesmos picos da amostra tratada durante 6h na mesma temperatura.

A fim de confirmar a formação de vitrocerâmicas, também foi feita uma análise DSC na fração de amostra TNP-2 tratada termicamente a 340°C por 12h. O resultado é apresentado na figura 30.

Analisando a curva de DSC da fração da amostra TNP-2 tratada termicamente a 340°C por 12 horas pode ser identificado que, por volta de 355°C, ocorre um processo endotérmico que pode ser determinado como a faixa de transição vítrea, confirmando que a amostra tem caráter amorfo e cristalino, podendo, portanto, ser considerada uma vitrocerâmica.

Diferente da amostra TNP-1, a faixa de transição vítrea na amostra TNP-2 tratada a 340°C por 12 h, é muito mais nítida, e a grande diferença nos valores de T_g , nos faz supor que a amostra TNP-1 tem maior concentração de fluoreto, uma vez que o fluoreto diminui o valor da T_g no vidro.

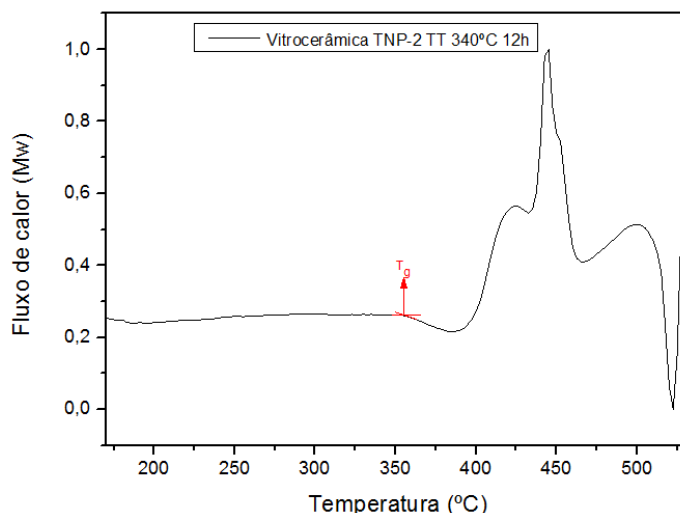


Figura 30 – Curva de DSC da fração da amostra TNP-1, tratada termicamente a 340°C por 6h (fonte do autor).

Na amostra TNP-3 foi feito um tratamento térmico em uma fração a 360°C, próximo à T_x por 12 h. Após tratamento a amostra foi triturada e levada para análise em difratômetro de Raios-X. O difratograma obtido é apresentado na figura 31.

Assim como nas amostras TNP-1 e TNP-2, na amostra TNP-3, também podemos identificar os picos referentes ao telurato de chumbo. Os picos marcados com “*” não puderam ser identificados, com precisão, pelos bancos de dados utilizados, entretanto, alguns picos mais intensos podem ser relativos ao fluoreto de chumbo e/ou ao óxido de nióbio. Um melhor estudo precisa ser realizado.

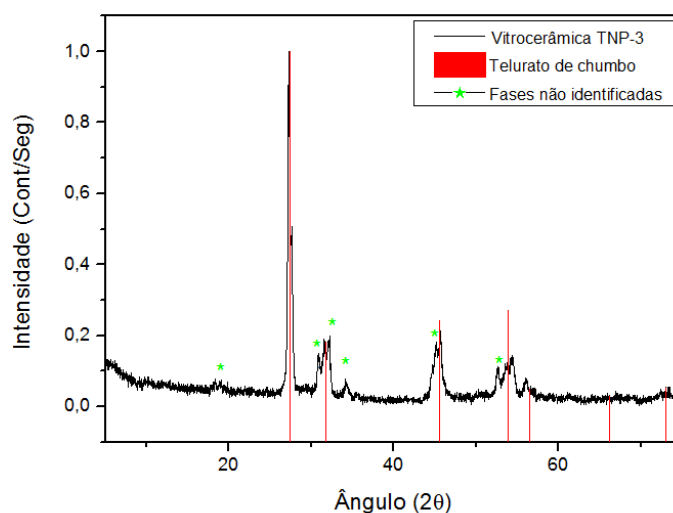


Figura 31 – Difratograma da amostra TNP-3, tratada termicamente a 360°C por 12h (fonte do autor).

Para comparação, a fração do vidro TNP-3 foi tratado a 440°C, temperatura antes da ocorrência do início de fusão indicada pela curva de DSC. Após o tratamento a amostra foi triturada e encaminhada para análise em difratômetro. O

difratograma é exibido na figura 32.

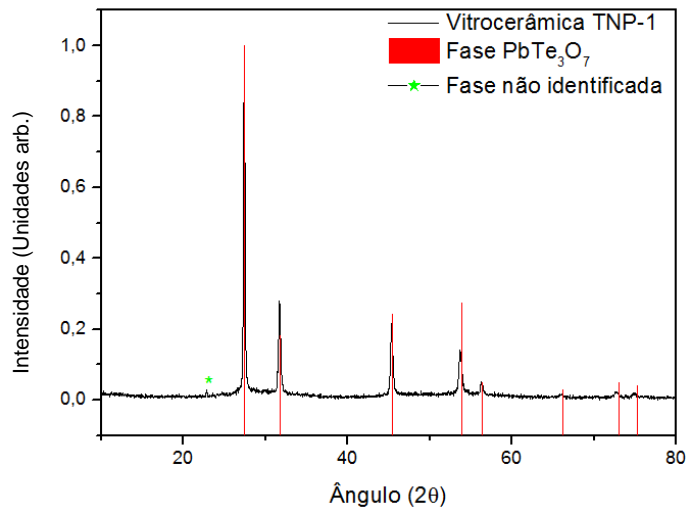


Figura 32 – Difratograma da amostra TNP-3, tratada termicamente a 440°C por 12h (fonte do autor).

Nesta temperatura de tratamento térmico a amostra apresentou os mesmos picos obtidos pela amostra TNP-1, o que nos leva a crer que a temperatura de tratamento térmico também pode fazer com que o fluoreto deixe a amostra através de evaporação.

Uma fração do vidro TNP-4 foi tratada termicamente próximo à T_x (380°C) por 12 h. Após tratamento a amostra foi triturada e levada para análise em difratômetro de Raios-X. O difratograma é apresentado na figura 33.

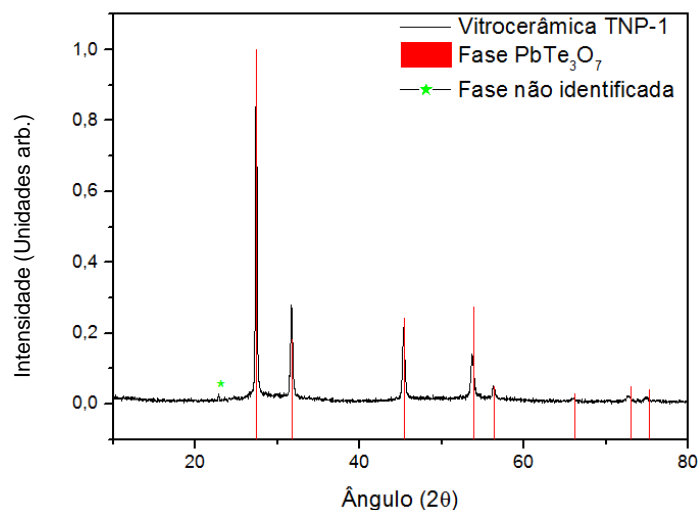


Figura 33 – Difratograma da amostra TNP-4, tratada termicamente a 380°C por 12h (fonte do autor).

A fração da amostra TNP-4 quando tratada por 12h a 380°C apresenta os mesmos picos que a amostra apresentados pelas amostras anteriores, sendo a

única fase bem identificada a fase telureto de chumbo.

Várias frações do vidro TNP-5 foram levadas a tratamento térmico inicialmente a 294°C por 12h, após uma fração desta amostra ser retirada, foi realizado novo tratamento térmico nas amostras restantes a 373°C por 6h. Novamente uma fração desta amostra foi retirada e nas frações restantes foi realizado novo tratamento térmico a 418°C por mais 12h. Finalmente foi retirado uma fração desta amostra e o restante das frações iniciais foi tratado termicamente a 490°C por mais 6h. Todas as frações foram trituradas e foram realizadas análises difratométrica de todas as frações. Os resultados são apresentados na figura 34.

Através da análise computacional dos difratogramas das frações da amostra TNP-5, pode ser identificado, nesta amostra, que a fase em que os picos obtidos melhor se encaixam, deixa de ser a fase telurato de chumbo (PbTe_3O_7), e passa a ser a fase fluoreto de chumbo (PbF_2).

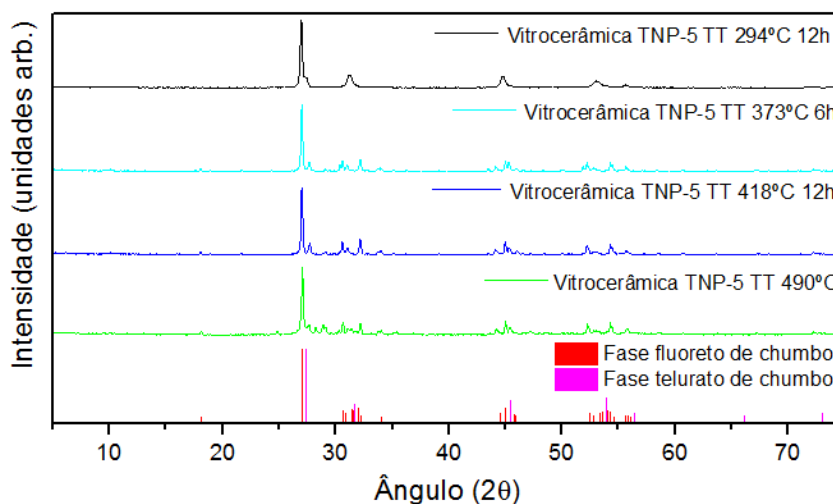


Figura 34 – Difratogramas das frações da amostra TNP-5 tratadas termicamente a 294°C por 12h, a 373°C por 6h, a 418°C por 12h e a 490°C por 6h (fonte do autor).

A partir dos resultados obtidos conclui-se que o melhor método de preparação das amostras do sistema vítreo estudado, onde ocorre menor perda de fluoreto, é o método utilizado para a preparação da Amostra TNP-5, que é a uma temperatura de fusão de 700°C, com cadinho tubular tampado durante 6 minutos. Porém a estabilidade térmica deste vidro é baixa se comparada às outras amostras produzidas. Isto se deve ao fato da amostra apresentar uma maior quantidade de fluoreto.

7.4 DOMÍNIO VÍTREO

Conforme previsto anteriormente, após a escolha do melhor método de preparo, foram preparadas novas amostras com o intuito de encontrar o domínio vítreo das amostras.

O método para obtenção dos vidros foi utilizar os mesmos parâmetros de fusão que os usados para a obtenção da amostra TNP-3, uma vez que este foi o método que apresentou maior estabilidade térmica, porém os vidros não foram vertidos em molde frio, foi usada a técnica de bater em chapa fria, que consiste em verter o fundido em uma chapa de metal fria, e com outra chapa bater sobre o fundido para que ocorra o choque térmico e o fundido resfrie.

Os critérios observados durante o preparo das amostras foram a temperatura de fusão, o tempo de fusão, a formação de vapores e o aspecto das amostras.

A Tabela 6 exibe alguns dos parâmetros de produção, e algumas características observadas durante a obtenção das amostras usadas para a determinação do domínio vítreo.

Nos casos onde a temperatura de fusão foi superior a 700°C, foi devido aos reagente não fundirem a temperaturas inferiores às anotadas, nestes casos o tempo de fusão também foi maior.

Por motivos de segurança, não foi realizado nenhuma fusão acima de 820°C, pois o cadinho de ouro fica muito mole para se trabalhar nesta temperatura.

A maioria das amostras translúcidas obtidas permaneceram intactas após serem batidas, com exceção das amostras TNP-05,10 e TNP-15,15. Diferente das outras amostras a amostra TNP-05,25 se fragmentou alguns minutos após ser retirada do molde.

A amostra TNP-10,30 foi a amostra mais transparente obtida. Sua coloração é amarelo muito clara, supõe-se que seja devido a uma maior porcentagem de fluoreto na matriz vítrea.

A amostra TNP-15,25 apresentou a particularidade de não ser totalmente translúcida, apresentando em seu interior material não fundido ou cristalizado.

Tabela 6 – Parâmetros de síntese e características das amostras obtidas para a determinação do domínio vítreo (fonte do autor).

COMPOSIÇÃO	NOME	TEMPERATURA DE FUSÃO (°C)	TEMPO TOTAL DE FUSÃO (MIN)	COLORAÇÃO	TRANSPARENCIA	MATERIAL OBTIDO
90TeO₂-5Nb₂O₅-5PbF₂	TNP 05,05	700	6	amarelo claro	transparente	vidro
90TeO ₂ -10PbF ₂	TNP 0,10	750	12	amarelo muito claro	transparente	vidro
85TeO₂-5Nb₂O₅-10PbF₂	TNP 05,10	700	6	amarelo claro	transparente	vidro
85TeO ₂ -10Nb ₂ O ₅ -5PbF ₂	TNP 10,05	700	6	amarelo claro	transparente	vidro
80TeO₂-5Nb₂O₅-15PbF₂	TNP 05,15	700	6	amarelo bem claro	transparente	vidro
80TeO ₂ -10Nb ₂ O ₅ -10PbF ₂	TNP 10,10	730	12	amarelo claro	transparente	vidro
80TeO₂-15Nb₂O₅-5PbF₂	TNP 15,05	700	6	amarelo claro	transparente	vidro
70TeO ₂ -5Nb ₂ O ₅ -25PbF ₂	TNP 05,25	700	6	amarelo claro	transparente	vidro
70TeO₂-10Nb₂O₅-20PbF₂	TNP 10,20	700	6	amarelo claro	transparente	vidro
70TeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -15PbF ₂	TNP 15,15	700	6	amarelo claro	transparente	vidro
70TeO₂-20Nb₂O₅-10PbF₂	TNP 20,10	700	12	amarela	opaca	vitrocerâmica
70TeO ₂ -25Nb ₂ O ₅ -5PbF ₂	TNP 25,05	T > 820	22	-	-	-
60TeO₂-5Nb₂O₅-35PbF₂	TNP 05,35	700	6	branca	opaca	vitrocerâmica
60TeO ₂ -10Nb ₂ O ₅ -30PbF ₂	TNP 10,30	700	6	amarelo muito claro	transparente	vidro
60TeO₂-15Nb₂O₅-25PbF₂	TNP 15,25	700	6	amarelo	Transparência não uniforme	vitrocerâmica
60TeO ₂ -20Nb ₂ O ₅ -20PbF ₂	TNP 20,20	T > 820	20	-	-	-
60TeO₂-25Nb₂O₅-15PbF₂	TNP 25,15	T > 820	20	-	-	-
60TeO ₂ -30Nb ₂ O ₅ -10PbF ₂	TNP 30,10	T > 820	20	-	-	-
60TeO₂-35Nb₂O₅-5PbF₂	TNP 35,05	T > 820	20	-	-	-

As amostras com mais de 20% molar de Nb₂O₅ não puderam ser fundidas em cadinho de ouro, pois o cadinho não suportaria a temperatura necessária para fusão da amostra, conforme explicado anteriormente.

No preparo de todas as amostras ocorreu a produção de vapores durante a fusão dos reagentes. A amostra que mais gerou vapores foi a amostra TNP-15,05.

Na figura 35 são apresentados os difratogramas das amostras preparadas

para a determinação do domínio vítreo.

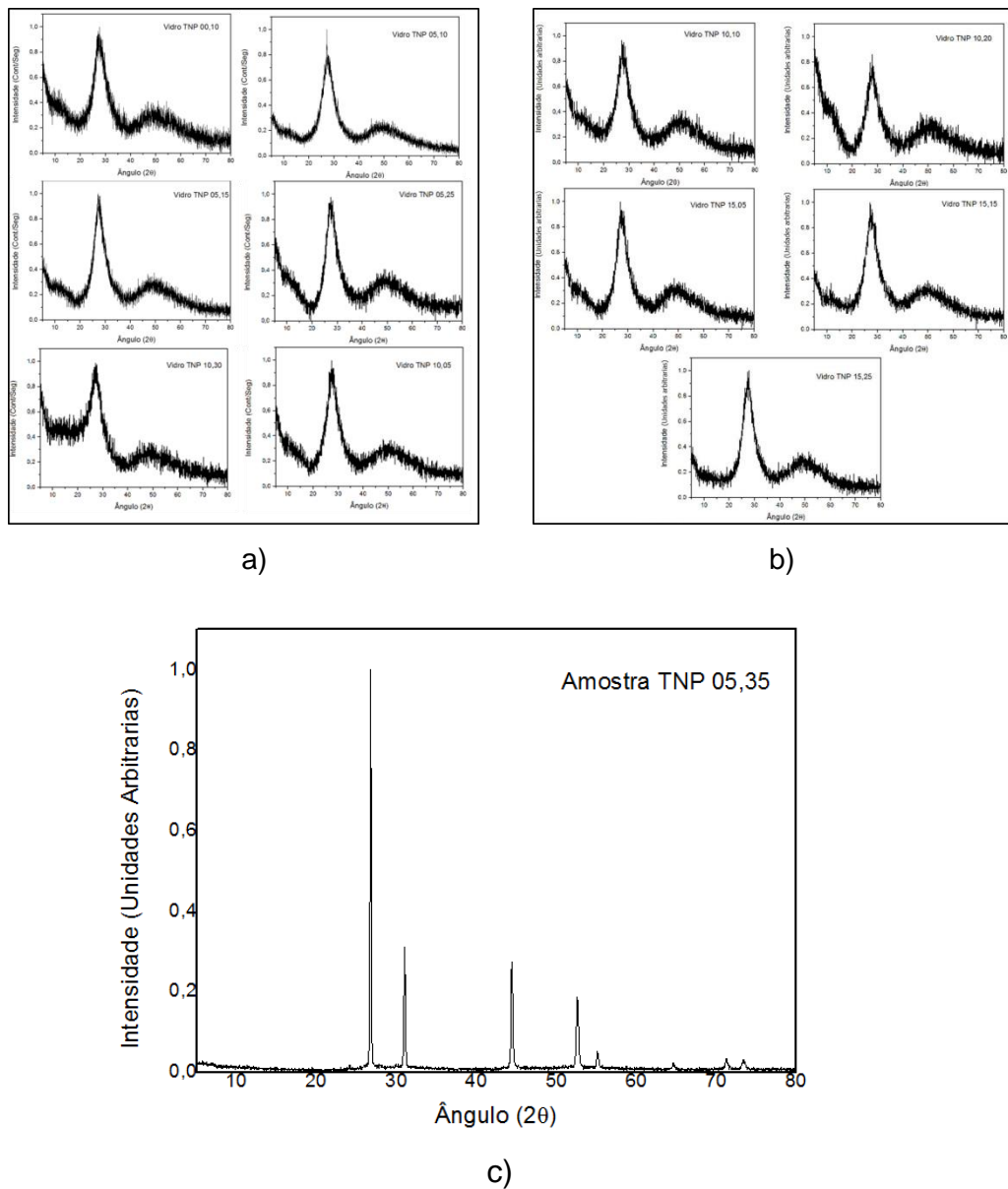


Figura 35 – Difrátogramas das amostras a) TNP 00,10; TNP 05,10; TNP 05,15; TNP 05,25; TNP 10,30; TNP 10,05; b) TNP 10,10; TNP 10,20; TNP 15,05; TNP 15,15; TNP 15,25; c) TNP 05,35; preparadas para a determinação do domínio vítreo (fonte do autor).

Pelos difratogramas obtidos podemos confirmar que, das amostras analisadas, apenas a amostra TNP 05,35 apresentou picos de cristalinidade, picos esses que são muito semelhantes aos picos obtidos nos difratogramas das vitrocerâmicas. Para afirmarmos que a amostra TNP 05,35 é uma vitrocerâmica, é necessário realizar um DSC dessa amostra.

O esquema do domínio vítreo é apresentado na figura 36.

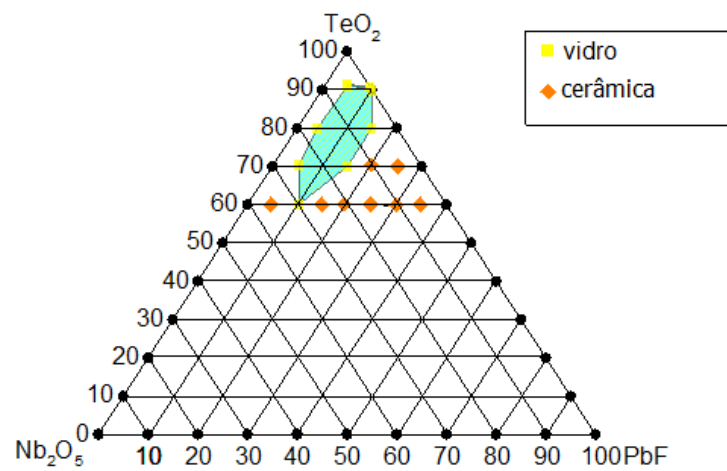


Figura 36 – Esquema de composições mostrando o domínio vítreo do sistema $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-PbF}_2$ (fonte do autor).

Os pontos em amarelo são as amostras produzidas que formaram vidros. A área em azul é a região de formação dos vidros, e os pontos em laranja são as amostras produzidas que não formaram vidro, ou cuja temperatura é muito elevada para serem produzidas em cadinho de ouro.

8 CONCLUSÕES

Foi possível o preparo de amostras vítreas com composição molar 70%TeO₂-10%Nb₂O₅-20%PbF₂. Foi possível também a obtenção de vitrocerâmicas através de tratamentos térmicos das amostras vítreas obtidas.

As amostras com menor T_g e T_f foram as amostras em que se espera uma maior concentração de fluoreto, devido ao fluoreto reduzir as temperaturas de fusão e de transição vítrea.

Pelos difratogramas analisados podemos observar que é possível a obtenção de vitrocerâmicas deste sistema.

A vitrocerâmica com maior concentração de PbF₂ foi a vitrocerâmica produzida a partir da amostra vítrea TNP-5, que foi fundida em cadinho tubular tampado, a 700°C durante 6 minutos, mas também foi a amostra vítrea com menor estabilidade térmica, resultante da concentração de PbF₂.

Foi determinado o domínio vítreo do sistema estudado neste trabalho, onde foi observado que amostras com 20% molar ou mais de Nb₂O₅ não podem ser obtidas através dos métodos utilizados neste trabalho.

Foi possível a produção de uma amostra vítrea com 30% molar de PbF₂.

Verificou-se que o preparo das amostras em cadinho tubular tampado apresentam maior concentração de PbF₂ do que amostras preparadas em cadinho convencional tampado.

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Devido à possibilidade de aplicação na área da óptica, sugere-se que os vidros obtidos sejam dopados com íons lantanídeos e que sejam estudadas suas propriedades espectroscópicas.

REFERÊNCIAS

- 1 DOREMUS, R. H. **Glass Science**. New York: John Wiley & Sons, 1973
- 2 BLOEMBERGEN, N. Solid state infrared quantum counters. **Phys. Rev. Lett.**, v.2, n.3, p. 84-85, 1959.
- 3 YAKHKIND, A.K. Tellurite Glass, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 49: p. 670, 1966.
- 4 AUZEL, F; LIPINSKA-KALITA, K. E.; SANTA-CRUZ, P. A new Er³⁺-doped vitreous fluoride amplification medium with crystal-like cross-sections and reduced inhomogeneous line width. **Opt. Mater.**, v. 5, p.75, 1996.
- 5 QUIMBY, R. S. et al. Quantum efficiency of Pr³⁺ doped transparent glass ceramics. **J. Appl. Phys.**, v. 83, p. 1649, 1998.
- 6 WANG, Y.; OHWAKI, J. New transparent vitroceramics codoped with Er³⁺ and Yb³⁺ for efficient frequency up-conversion. **Appl. Phys. Lett.**, v. 63, p. 3268, 1993.
- 7 SEEBER, W. et al. Pr³⁺-doped fluoride glasses. **J. Non-Cryst. Sol.**, v. 189, p. 218, 1995.
- 8 ZOU, X.; IZUMITANI, T. Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer up-conversion for Er³⁺-doped glasses. **J. Non-Cryst. Sol.**, v. 162, p.68, 1993.
- 9 BERTHOLDO, R. et al. Preparação de materiais Vítreos no sistema TeO₂-Nb₂O₅-PbF₂. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 34, 2011. **Anais...** Florianópolis:sec.s bq.org.br/cdrom/34ra/resumos/T2104-1.pdf. 1CD-ROM.
- 10 AKERMAN, M. **Natureza, Estrutura e Propriedade do Vidro**, Apostila CETEV, São Paulo, nov. 2000.
- 11 ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. **Vidros. Química Nova Escola**, São Paulo, v.esp., p. 9-19, 2001.
- 12 LEBEDEV, A. A. The Polymorphism and annealing of glass. **Tr. Gos. Opt. Inst.** v. 2, n.10, p.1-20, 1921.

13 ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **J. Am. Chem. Soc.**, v.54, p.3841-3851, 1932.

14 SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2nd. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005.

15 CALLISTER, W. D. **Material Science and Engineering: an introduction**. 7th ed New York: Wiley & Sons, 2007.

16 ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. New York: Port Chester Melbourne Sydney: Cambridge University Press, 1991.

17 DEBENEDETTI, P. G.; STILLINGER, F. H. Super cooled Liquids and the Glass Transition, **Nature**, v. 410, p. 259-267, 2001.

18 ARAÚJO, E.B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Rev. Bras. Ens. Fis.**, São Paulo, v.19, p.325-330, 1997.

19 JUNIOR, W. A. C. **Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear**. 2007. 156 f. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) - UNESP, Ilha Solteira, 2007.

20 PAUL, A. **Chemistry of Glasses**. 2nd. ed. New York: Chapman and Hall, 1990.

21 CADIOLI, L. P; BAITILO, L. G. Materiais Cerâmicos: Um Estudo Sobre Vitrocerâmico. **Rev. Cie. Ex. e Tec.**, v. 5, n. 4, 2009.

22 POULAIN M. Halide Glasses. **J. Non-Cryst. Sol.** v.56, p.1-14, 1983.

23 OSÓRIO, S. P. A. **Fabricação e caracterização de fibras microestruturadas de vidros teluritos dopados com érbio**. 2007. 122 f. Tese (Doutorado em Física) - Unicamp, Campinas, 2007.

24 VILEGAS, M.A.; NAVARRO, J.M.F. Physical and structural properties of glasses in the $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ system. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 27, p.2715-2723, 2007.

25 MUNEMURA, H. et al. Network structure of M_2O - TeO_2 glasses. **J. Non-Cryst. Sol.**, v. 295, p. 700-704, 2001.

26 **TELÚRIO** Disponível em: <<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e05200.html>>. Acesso em: 15 out. 2011.

27 W. A. Dutton and W. Charles Cooper; The Oxides and oxyacides of Tellurium. **Chemical Reviews**, V. 66, N. 6, p. 657-675, 1966.

28 **Elemento Químico Telúrio (Te) - InfoEscola** Disponível em: <<http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/telurio/>>. Acesso em: 15 out. 2011.

29 NEOV, S. et. al. A model for structural recombination in tellurite glasses. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, v.12, p. 2475, 1979.

30 IDALGO, Elio. **Propriedades térmicas e estruturais de vidros teluretos**. 2009. 128 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Ilha Solteira, 2009.

31 LINDQVIST, O. Refinement of structure of α - TeO_2 . **Acta Chem. Scand, Copenhagen.**, v.22, n.3, p. 977-982, 1968.

32 SEKIYA, T. et al. Raman Spectra of $MO_{1/2}$ - TeO_2 (M = Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses. **J. Non-Cryst. Sol.**, v.144, p.128, 1992.

33 CHILLCCE, E.F. **Fibras ópticas de vidros teluritos de tungstênio para amplificação de grande largura de banda**. 2005.187 f. Tese (Doutorado em Física) – UniCamp, Campinas,2005

34 NASU, H. et. al. Third harmonic generation from Li_2O - TiO_2 - TeO_2 glasses, **J. Non-Cryst. Sol.**, v.124, p.275–277, 1990.

35 FARGIN, E. et al. Optical non-linearity in oxide glasses., **J. Non-Cryst. Sol.**, v. 203 p.96–101, 1996.

36 CUEVAS, R.F. et. al. Preparation and characterization of tellurium oxide based glass: Li_2O - TiO_2 - TeO_2 system., **J. Non-Cryst. Sol.**, v.191, p. 107–114, 1995.

37 XU S, et al. Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺-codoped oxyhalide tellurite glasses as materials for three-dimensional display. **Mater. Lett.**, v. 59, p.3066, 2005.

38 FORTES, L. M. et al. Preparation and characterization of Er³⁺ doped TeO₂-based oxyhalide glasses. **J. Non-Cryst. Sol.**, v. 324 p.150, 2003.

39 TIKHOMIROV, V. K. et al. Fabrication and characterization of nanoscale, Er³⁺-doped, ultra-transparent oxy-fluoride glass ceramics. **Appl. Phys. Lett.**, v.81, p. 1937, 2002

40 XU, S.Q. et al. Up-conversion fluorescence spectroscopy of Er³⁺-doped lead oxyfluoride germanate glass. **Mater.Lett.** v.58, p. 1026, 2004.

41 DANTELLE, G. et al. Er³⁺-doped PbF₂ comparison between nanocrystals in glass-ceramics and bulk single crystals. **J. Solid State Chem.** v.179 n.1995–2003, 2006.

42 POULAIN M. Halide Glasses. **J. Non-Cryst. Sol.** v.56, p.1-14, 1983.

43 PECORARO, E. **Estudo Espectroscópico de Vidros à Base de Aluminato de Cálcio Dopados com Nd³⁺ e de Vidros à Base de Fluoreto de Chumbo Dopados com Pr³⁺ e Pr³⁺/Yb³⁺**. 1999. 225f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – USP, São Paulo, 1999

44 BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis techniques and applications**. 2nd. ed. Grahamstown: Kluwer Academic Publisher, 2004.

45 LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. São Paulo: Ed. e-papers,. p.247-253, (Série Instituto de Macromoléculas), 2001.

46 Piccoli, R et. al. **Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais**. http://pt.scribd.com/luiiz_fiaes/d/55708160-17cbecimat-102-028 acessado em 26/01/2011.

47 CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction. 2nd Ed.** Notre Dame: Addison-Wesley, 1978.

48 WHINSTON, C. **Analitical chemistry by open learning, x-ray methods**. New York: John Wiley & Sons, 1987.

49 GAO, G. et al. Investigation of 2.0mm emission in Tm³⁺ and Ho³⁺ co-doped oxyfluoridetellurite glass. **J. Lum.** v.129, p.1042–1047, 2009.

50 LIAO, G. et al. Preparation and characterization of new fluorotellurite glasses for photonics application. **J. Non-Cryst. Sol.**, v. 355, p. 447–452, 2009.

51 STEPIEN, R. et al. Development of thermally stable tellurite glasses designed for fabrication of microstructured optical fibers. **J. Non-Cryst. Sol.**, v.357, p.873–883, 2011.

52 XU, S. et al. Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺-codoped oxyhalidetellurite glasses as materials for three-dimensional display. **Mater.Lett.**, v. 59, p.3066–3068, 2005

53 WANG, Y.; OHWAKI, J. New transparent vitroceraamics codoped with Er³⁺ and Yb³⁺ for efficient frequency up-conversion. **Appl. Phys. Lett.**, v. 63, p. 3268–3270, 1993.

54 TICK, P. A. et al. Transparent glass ceramics for 1300 nm amplifier applications. **J. Appl. Phys.**, v. 78, p. 6367–6374, 1995

55 QIAO, X. et al. Up-conversion luminescence and near infrared luminescence of Er³⁺ in transparent oxyfluoride glass-ceramics. **Opt. Mater.**, v. 27, p. 597–603, 2004.

56 MENDEZ-RAMOS, J. et al. Optical properties of Er³⁺ ions in transparent glassceramics. **J. Alloys Compd.**, v. 323, p. 753–758, 2001.

57 WENG, F. et al. Energy transfer and up-conversion luminescence in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped transparent glass ceramic containing YF₃ nano-crystals. **Ceram. Int.**, 35: 2619–2623; 2009.

58 LIU, K.; PUN, E. Y. B. Comparative studies of spectroscopic properties in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped phosphate glasses. **J. Alloys Compd.**, v. 470, p. 340–346, 2009.

59 ZHANG, J. et al. Investigation on up-conversion luminescence in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite glasses and fibers. **Phys. Lett. A.**, v. 345, p. 409–414, 2005.

60 JOSHI, C.; RAI, R. N.; RAI, S. B. Structural, thermal, and optical properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped oxyhalidetellurite glasses, glass-ceramics and ceramics. **J. of Quant. Spec. & Rad. Trans.**, v. 113, p.397-404, 2012.

61 CAPANEMA, W. A. et al. The structure and optical dispersion of the refractive index of tellurite glass. **Opt. Mater.**, v. 33, p. 1569–1572, 2011.

62 ZHANG, Y. et al. Effects of GeO_2 on the thermal stability and optical properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped oxyfluoridetellurite glasses. **Mat. Chem. Phys.**, v. 126, p. 786-790, 2011.

63 CASSANJES, F.C. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. 2003. 221 f. Tese (Doutorado em Química) – UNESP, Araraquara, 2003.

64 Dai, S. et al. The spectroscopic properties of Er^{3+} - doped $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glasses with high mechanical strength performance. **Spec. Chem. Acta A**, v. 62, p. 431-437, 2005.