



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



EDENILSON DA SILVA

**Incorporação de óxido de Cério em vidros teluritos para o
desenvolvimento de dispositivos ópticos**

Dissertação de Mestrado

PATO BRANCO
2019

EDENILSON DA SILVA

Incorporação de óxido de Cério em vidros teluritos para o desenvolvimento de dispositivos ópticos

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos” - Área de concentração: Química de Materiais.

Orientador: Marcos Paulo Belançon.

PATO BRANCO
2019

S586i

Silva, Edenilson da.

Incorporação de óxido de Cério em vidros teluritos para o desenvolvimento de dispositivos ópticos / Edenilson da Silva. – 2019. 46 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Paulo Belançon
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2019.
Bibliografia: f. 43 - 46.

1. Vidro - Propriedades ópticas. 2. Análise térmica. 3. Dispositivos ópticos. I. Belançon, Marcos Paulo, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

CDD (22. ed.) 660.281

Ficha Catalográfica elaborada por
Suélem Belmudes Cardoso CRB9/1630
Biblioteca da UTFPR Campus Pato Branco



TERMO DE APROVAÇÃO Nº 95

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO

"Incorporação de óxido de Cério em vidros teluritos para o desenvolvimento de dispositivos ópticos"

Edenilson da Silva

Esta dissertação foi apresentada às 13:50 horas do dia 05 de julho de 2019, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em Materiais – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Marcos Paulo Belançon
UTFPR/PB
Orientador

Prof. Dr. Robson Muniz
UEM
Examinador

Prof. Dr. Clebson Abati Graeff
UTFPR/PB
Examinador

Visto da Coordenação

Prof. Dr. Edimir Andrade Pereira
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - PPGTP

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP

À meu filho Derek Miguel.

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento,
mais evidente fica nossa ignorância”.

John F. Kennedy

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, bem como ao meu orientador Dr. Marcos Paulo Belançon pela paciência em me orientar, contribuindo para minha formação e realização do trabalho.

Agradeço a minha colega Maiara M. Taniguchi, que sempre esteve disposta a esclarecer minhas dúvidas de forma a contribuir para a construção do meu conhecimento e elaboração do meu trabalho.

Agradeço a minha família, aos meus pais Loreni e Marisete da Silva, a minha irmã Luana Cristina, pelo apoio neste período de formação.

Agradeço a minha esposa Juliana Paula da Silva, que me incentivou a nunca desistir.

RESUMO

SILVA, Edenilson. Incorporação de óxido de Cério em vidros teluritos para o desenvolvimento de dispositivos ópticos. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2019.

Os efeitos da incorporação de cério em um vidro de zinco-telurito contendo sódio e lantânio (TZNL) foram investigados. As amostras foram produzidas sob ar atmosférico e dados térmicos, estruturais e espectroscópicos foram adquiridos. As amostras dopadas exibiram uma luminescência avermelhada sob excitação de 405 nm, embora sua origem seja atribuída aos íons Te^{4+} . Sob bombeamento de 450 nm, observamos uma banda larga de 600-750nm em todas as amostras, incluindo a matriz. Difrátogramas de raios-X (XRD) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) confirmaram que o cério está induzindo mudanças estruturais no vidro e mesmo que o Ce^{3+} não tenha sido detectado diretamente, sua presença não é descartada, pois a excitação da banda Te^{4+} observada no vidro do TZNL é diferente da relatada na literatura, de tal forma que o Ce^{3+} possa desempenhar algum papel. Um estudo adicional de excitação / emissão é necessário para esclarecer a questão.

Palavras-chave: Telurito, Cério, Vidro

ABSTRACT

SILVA, Edenilson. Incorporation of Cerium oxide in tellurite glasses for the development of optical devices. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2019.

The effects of Cerium incorporation in a Zinc-Tellurite glass containing Sodium and Lanthanum (TZNL) has been investigated. Samples were produced under air atmosphere and thermal, structural and spectroscopic data was acquired. The doped samples exhibited a reddish luminescence under 405 nm excitation, though its origin is attributed to Te^{4+} ions. Under 450 nm pumping we observed a broadband from 600-750nm in all samples, including the matrix. X-ray diffractograms (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) analysis confirmed that Cerium is inducing structural changes in the glass and even though Ce^{3+} were not detected directly, its presence is not discarded because the excitation of the Te^{4+} band observed in the TZNL glass is different from the reported in the literature in such way that Ce^{3+} may playing some role. An additional excitation/emission study is needed in order to clarify the question.

Keywords: Tellurite, Cerium, Glass

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 VIDROS	16
3.1.1 Transição Vítreo e Técnicas de Produção de Vidro	17
3.2 VIDROS TELURITOS	19
3.3 TERRAS RARAS	20
3.4 CÉRIO	22
3.5 LUZ BRANCA	24
4 METODOLOGIA	25
4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS	25
4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	26
4.2.1 Difratomia de Raios X	26
4.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR)	27
4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial	28
4.2.4 Espectroscopia de Fotoluminescência	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1 DIFRATOMIA DE RAIO X	31
5.2 MEDIDAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	33
5.3 MEDIDAS DE LUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VISÍVEL	36
5.4 ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISSÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	41
5.5 MEDIDAS DE ABSORÇÃO	42
6 CONCLUSÃO	44
7 REFERÊNCIAS	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Comparação de propriedades de vidros teluritos, calcogenetos, fluoretos e silicatos	20
Tabela 02 - Pureza dos óxidos utilizados para a produção dos vidros TZNL	25
Tabela 03 – Amostras TZNL produzidas neste trabalho.	31
Tabela 04 - Eventos térmicos de DSC da Amostra Base, 0,1%Ce e 0,5%Ce.	35
Tabela 05 - Eventos térmicos de DSC dos tratamentos térmicos da Amostra 07 (0,1%Ce).	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Representação da rede cristalina e amorfa.	16
Figura 02 - Representação de imagem real da rede amorfa.	17
Figura 03 - Representação gráfica da transição vítrea.	18
Figura 04 - Representação dos tipos de estruturas de vidros teluritos, no qual depende da quantidade de oxigênio presente em sua estrutura.	19
Figura 05 - Representação dos Terras-Raras na Tabela Periódica.	21
Figura 06 - Fluxograma com aplicações do elemento Cério.	23
Figura 07 - Etapas do preparo das amostras.	25
Figura 08 – Amostras TZNL preliminares dopadas com 0,1 e 0,5 (% mol) de Cério com temperatura de fusão de 800 °C e 900 °C.	30
Figura 09 - Difratoograma de três amostras TZNL e ajuste de curvas gaussianas.	32
Figura 10 - Difratoograma das amostras TZNL 07 contendo 0,1% CeO ₂ submetidas a tratamento térmico.	33
Figura 11 - Curva de DSC da Amostra 01 evidenciando a T _g , T _c e T _m .	34
Figura 12- Curva de DSC da Amostra Base, 0,1%Ce e 0,5%Ce evidenciando a T _g , T _c e T _m	34
Figura 13 - Curva de DSC da Amostra 07 (0,1%Ce) com diferentes tratamentos térmicos.	36
Figura 14 - Espectro de luminescência na região do visível para as Amostras TZNL 1, 2, 3 e 4.	37
Figura 15 - Espectro de luminescência da Amostra 04 (preto) e bandas geradas a partir de ajuste de Gaussianas (verde) características do Praseodímio.	38
Figura 16 - Espectro de luminescência da Base TZN, sem adição de Lantânio.	39
Figura 17 - Espectro de luminescência das amostras 07, 08 e 09 produzidas com Lantânio de maior pureza. Incluindo imagem de uma das amostras.	40
Figura 18 - Espectro de Transmissão FTIR.	41
Figura 19 - Espectros de absorvância para amostra TZNL: Sem dopantes e contendo 0,1% de Cério.	43

1 INTRODUÇÃO

As transformações tecnológicas e industriais no final do século XVIII foram responsáveis pelo desenvolvimento de uma gama de dispositivos que potencializaram a produção de materiais e pouparam tempo de mão de obra. Exemplo disso foi a substituição das ferramentas pelas máquinas, especialmente a máquina a vapor, e o surgimento de novas fontes de energia, como a energia elétrica (DEANE, 1979; BRADY, RUSSEL, HOLUM, 2002).

Desde então, por meio da ciência e engenharia, pesquisadores têm focado na inovação de dispositivos cada dia mais eficientes para melhorar os setores de comunicação, transporte e produção, o que incentiva o desenvolvimento de pesquisas em materiais.

Atualmente, há um grande consumo de dispositivos eletrônicos, como por exemplo, os celulares cada vez mais inovadores. Dados da Anatel de 2018 indicam que o Brasil terminou o ano de 2017 com 236,5 milhões de celulares numa densidade de 113,52 cel/100 hab. Ou seja, o alto consumo de materiais para a produção desses dispositivos, justifica a necessidade de estudos que melhorem a eficiência e consumo de matéria prima.

Diante disso, um dos importantes estudos na área de materiais está relacionado com a produção e caracterização de vidros, sendo este utilizado desde os utensílios domésticos à matéria prima de ferramentas ópticas ou objetos mais sofisticados, como celulares, televisores, micro-ondas, lâmpadas e diodos emissores de luz (LEDs do inglês *Light Emitting Diode*) (ARAÚJO, 1997; ALVES et al., 2001). Portanto, devido à grande demanda de consumo desses produtos, temos a necessidade de produção de materiais na área fotônica, no qual envolve a manipulação de vidros, como LEDs, células fotovoltaicas, amplificadores, lasers e fibras ópticas, que resultam em estudos sobre o vidro cada vez mais inovadores (MAURO; ZANOTTO, 2014).

O uso do vidro na produção de dispositivos ópticos é vantajoso por ser um material luminescente, de alta estabilidade química, fácil manipulação, e por apresentar baixo custo (WACHTLER; SPEGHINI; GATTERER, 1998). No entanto, para o melhoramento desse material é necessário estudos que explorem suas propriedades a fim de torná-lo cada vez mais eficiente e interessante para a indústria.

Além das famílias de vidros, como os silicatos (com aplicação predominante), boratos e fosfatos, existem os vidros que possuem em sua composição os elementos calcogênios: S (enxofre), Se (Selênio) e Te (Telúrio). Esses materiais apresentam propriedades interessantes para área de fotônica, como grande faixa de transmissão (ALVES et al., 2001).

Em particular, os vidros calcogênios que possuem telúrio, apresentam propriedades espectroscópicas únicas, quando comparadas a vidros de óxidos. Esse tipo de vidro apresenta como propriedades em destaque uma alta transparência na região do infravermelho, maiores índices de refração lineares e não lineares, ampla janela de transmissão (350nm–5 μ m), estabilidade térmica, resistência à corrosão e baixa energia de fônon (NEINDRE et al., 1999; RICHARDSON et al., 2010; EBENDORFF-HEIDPRIEM et al., 2012). Com a finalidade de explorar essas propriedades espectroscópicas, os vidros teluritos têm sido dopados com íons terras-raras, como o cério, que também apresentam propriedades únicas no vidro.

O Cério é um dos elementos terras-raras mais utilizados na indústria na produção de vidros, pois apresenta uma larga banda de absorção próxima ao ultravioleta, atuando como agente bloqueador de UV em módulos fotovoltaicos, e podendo originar luminescência quando dopado em materiais vítreos (OLIVEIRA; CARDOSO; VIANA; LINS, 2018). A incorporação do Cério em vidros teluritos normalmente tem o objetivo de introduzir íons Ce^{3+} para inibir a transição em Er^{3+} (YANG et al., 2004; SASIKALA et al., 2012; ZHENG et al., 2013), o que aumenta o ganho em amplificadores ópticos operando a 1,53 μ m. Materiais com tais propriedades podem ser empregados na busca por uma larga banda de luminescência visível para emissão da luz branca em dispositivos como LEDs (MARTINS, ISOLANI, 2005).

Atualmente ocorre a produção de dispositivos, como LEDs, com a finalidade de reproduzir a luz branca o mais semelhante possível à do sol, que é composta pela mistura da luz de diversas cores, que possuem comprimentos de onda específicos. Nossa visão é capaz de detectar luz na faixa de 400-700 nm, que compreende a região do espectro da radiação eletromagnética entre o infravermelho e o ultravioleta, a qual chamamos, então, de luz visível (VANDERGRIFF, 2008).

Nessa perspectiva, o presente trabalho investigou propriedades estruturais e espectroscópicas na faixa do UV-Vis de vidros teluritos dopados com CeO_2 na matriz 73,3 TeO_2 - 19,6 ZnO - 2,2 La_2O_3 - 2,86 Na_2CO_3 (% em mol) avaliando a aplicabilidade

das amostras em dispositivos como LEDs para emissão de luz branca. Estudos espectroscópicos anteriores mostram que a matriz TZNL é promissora para dopagem de íons terras-raras e realização deste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Produzir e caracterizar vidros TZNL dopados com Ce^{+4} , a fim de avaliar o potencial das amostras na emissão de luz branca.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir vidros TZNL.
- Produzir vidros TZNL dopados com CeO_2 .
- Caracterizar a forma estrutural, térmica e espectroscópica das amostras.
- Analisar a influência da concentração de CeO_2 na matriz TZNL a partir de técnicas de análises estruturais, térmicas e espectroscópicas.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 VIDROS

Um sólido não-cristalino é uma das definições mais comuns para materiais que possuem como característica principal em sua estrutura uma rede tridimensional estendida e aleatória, isto é, possui ausência de simetria e periodicidade translacional. Como exemplo desses materiais, temos o vidro e o gel. (AZUEL, 1973; ARAUJO, 1997).

O vidro por sua vez, possui características semelhantes aos cristais, pois formam redes tridimensionais estendidas, e possuem forças interatômicas comparáveis aos cristais (ZACHARIASEN, 1932).

Para diferenciar o vidro dos outros tipos de sólidos não-cristalinos, considerando sua produção a partir de um material fundido, existe uma propriedade chamada de transição vítrea (T_g). Ela pode ser definida como uma temperatura de interseção, onde ocorre a transição do material líquido para o vidro (GUPTA, 1996).

A Figura 01 proposta por Zachariasen (1932), representa a rede cristalina e amorfa, destacando a periodicidade e simetria de um material cristalino, e a falta dessas características em um material não-cristalino. A falta dessa simetria em um material amorfo impede a cristalização do vidro.

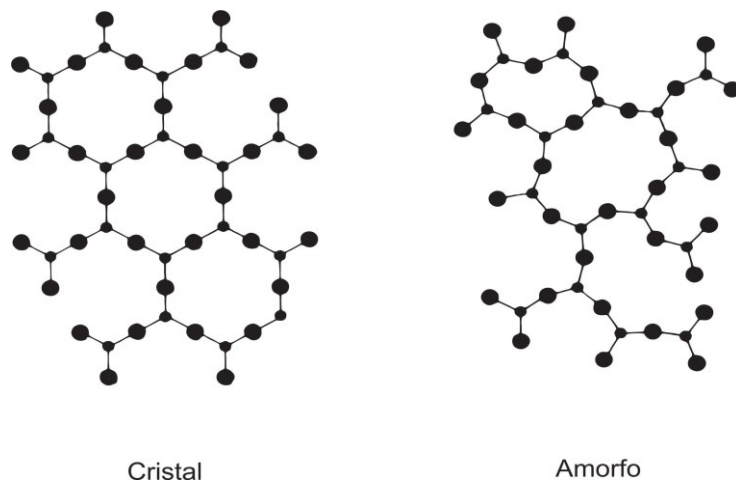


Figura 01 - Representação da rede cristalina e amorfa. Fonte: Adaptado de Zachariasen (1932).

Um trabalho recente de Huang et al (2013) produziu uma imagem real dessa rede amorfa, que está representada na Figura 02.

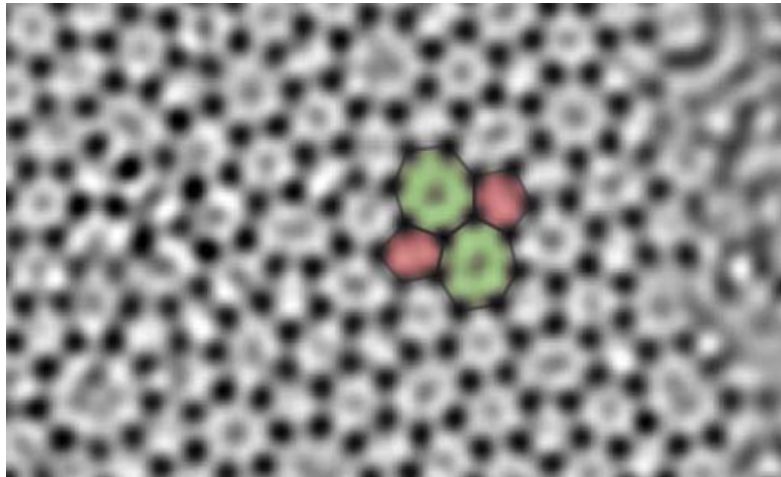


Figura 02 - Representação de imagem real da rede amorfa. Fonte: Adaptado de Huang et al (2013).

3.1.1 Transição Vítreas e Técnicas de Produção de Vidro

Como já dito, a transição vítrea (T_g) pode ser definida como uma temperatura para a formação do vidro, na qual separa o comportamento sólido do comportamento líquido, delimitando duas fases, podendo ser também denominada de temperatura de relaxação molecular.

No processo de preparação do vidro, após ser fundido em altas temperaturas, ocorre um resfriamento brusco para realizar a vitrificação do material. Dessa forma, a temperatura de T_g depende de como o material é resfriado. Em um resfriamento rápido, a T_g se desloca para altas temperaturas, em um resfriamento lento, a T_g se desloca para baixas temperaturas (ARAUJO, 1997).

Um material vítreo, em altas temperaturas, atingirá o estado líquido quando passar pela temperatura de fusão (T_m). Dependendo da velocidade do resfriamento desse material fundido, pode ocorrer dois fenômenos: uma cristalização ou a formação de um vidro. Para formação de um cristal, o potencial termodinâmico para nucleação deve ser superado, no qual ocorre a diminuição descontínua do volume em

um resfriamento lento, para que os componentes tenham tempo de se rearranjar. No caso de formação do vidro o resfriamento deve ocorrer rapidamente, onde o material atingirá a temperatura de T_g mantendo a taxa de contração no volume e aumentando sua viscosidade sofrendo uma mudança de fase para o estado vítreo, como mostra a Figura 03 (ZACHARIASEN, 1932; ARAUJO, 1997).

A técnica mais conhecida e empregada na produção de vidros é a fusão/resfriamento, que foi usada neste trabalho, no qual os materiais de partida, que compõem a matriz vítrea, são fundidos em altas temperaturas, sofrendo uma queda de temperatura seguida de um tratamento térmico. Vidros teluritos, por exemplo, são fundidos próximos de $800\text{ }^\circ\text{C}$, seguidos de um tratamento térmico em torno de 300°C próximo da T_g . (SHELBY, 1997, SILVA, 2015).

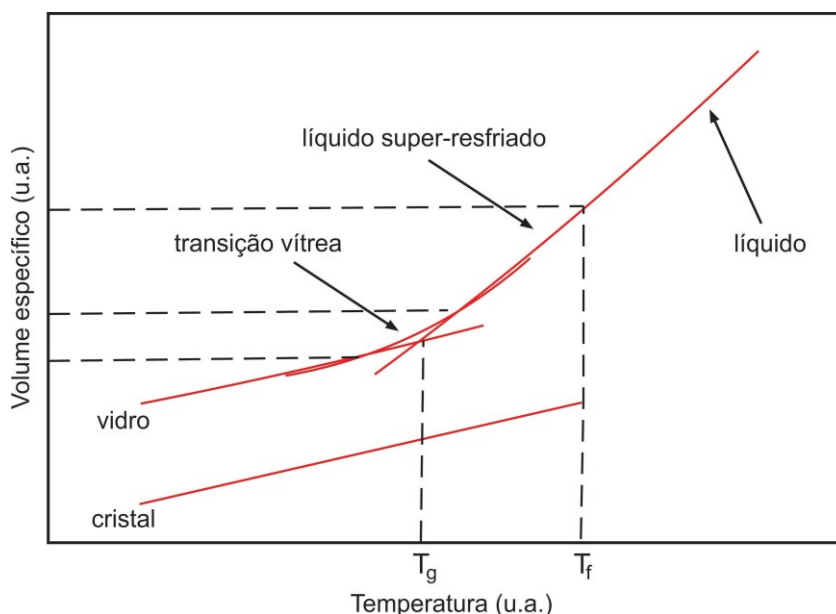


Figura 03 - Representação gráfica da transição vítrea. Fonte: Autoria própria.

Uma vez fundido, o material usualmente está a uma temperatura muito superior à ambiente e, o tratamento térmico consiste em manter a amostra aquecida após ser fundida, a uma temperatura maior que a ambiente, não suficiente para ocorrer a cristalização. Uma das finalidades desse tratamento é evitar as tensões internas que tornam o material quebradiço. Uma vez que as tensões internas ocorram, elas podem ser corrigidas elevando a temperatura do material no tratamento térmico, próxima a T_g , permitindo mobilidade atômica.

Existem várias outras técnicas de produção de vidros, como por exemplo: a técnica sol-gel; a técnica por deposição química a vapor (CVD); a troca iônica; e implantação de íons. Algumas destas podem ter um alto custo, dependendo da complexidade e da qualidade do material desejado (SILVA, 2015).

3.2 VIDROS TELURITOS

Os vidros teluritos são formados por estruturas de baixa simetria, uma rede tridimensional formada por bipirâmides trigonais TeO_4 e pirâmides trigonais TeO_3 , dependendo do processo de vitrificação. No TeO_4 o telúrio é circundado por quatro átomos de oxigênio, tendo livre um par de elétrons. Com o aumento de óxidos alcalinos, essa bipirâmide passa para o poliedro TeO_{3+1} e então para TeO_3 , representados na Figura 04.

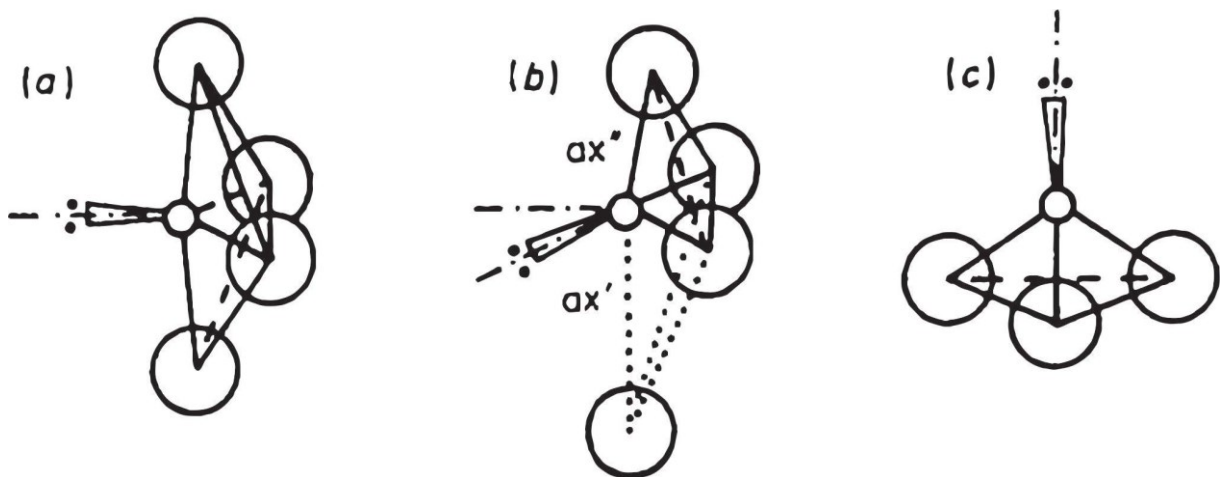


Figura 04 - Representação dos tipos de estruturas de vidros teluritos, no qual depende da quantidade de oxigênio presente em sua estrutura. No caso, (a) representa bipirâmide trigonal TeO_4 ; (b) representa poliedro TeO_{3+1} ; (c) representa pirâmide trigonal TeO_3 . Fonte: Adaptado de Neov (1979).

O óxido de telúrio está presente em altas porcentagens nos vidros teluritos. Ele é encontrado em duas formas: como óxido sintético, a $\alpha\text{-TeO}_2$ (paratelurito) com sistema cristalino tetragonal; e como telurito mineral, o $\beta\text{-TeO}_2$ (telurito) com sistema

cristalino ortorrômbico. (DUTTON, COOPER, 1996) O óxido de telúrio, na produção de vidro, exige temperaturas específicas que evitam a formação do TeO₂ cristalino.

Para formação do vidro telurito, normalmente se adiciona à matriz um agente modificador de rede. Este modificador de rede pode ser um óxido ou um haleto, responsável pela configuração estrutural de curto alcance de rede, que estende a distância inter-atômica Te-O, aumentando a mobilidade estrutural, contribuindo para vitrificação (NEOV et al., 1979).

Vale ressaltar algumas das propriedades dos vidros teluritos, como: altos índices de refração, pequena energia de fônon, ampla região de transmissão, boa estabilidade, solubilidade e resistência à corrosão dos íons terras-raras (REISFELD, ECKSTEIN, 1973, WANG et al., 1994). Essas propriedades podem se diferenciar nos vidros teluritos quando comparados a silicatos, fluoretos e outros calcogenetos, dependendo de sua aplicação, como mostra a Tabela 01.

Tabela 01 - Comparação de propriedades de vidros teluritos, calcogenetos, fluoretos e silicatos

Propriedades	Calcogeneto	Fluoreto	Sílica	Telurito
Índice de refração	2,83	1,5	1,46	1,8-2,3
Janela de transmissão (μm)	0,8-16	0,2-7,0	0,2-2,5	0,4-5,0
Densidade (g/cm^3)	4,51	5	2,2	5,5
Transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$)	300	300	1000	300
Solubilidade de terras-raras	Baixa	Alta	Baixa	Alta

Fonte: Adaptado de Wang et al. (1994).

3.3 TERRAS RARAS

Os elementos terras raras, assim como os vidros teluritos, apresentam propriedades espectroscópicas interessantes para aplicações ópticas em vidros. Muitas vezes, são realizados estudos com matrizes vítreas incorporando íons terras-raras que, dependendo da aplicabilidade do vidro, contribuem com resultados particulares.

Segundo a IUPAC (2005), os terras-raras são compostos pelos elementos da tabela periódica que vão do Lantânio ao Lutécio, conhecidos como Lantanídeos mais o elemento Escândio e Ítrio, como pode ser observado na Figura 05.

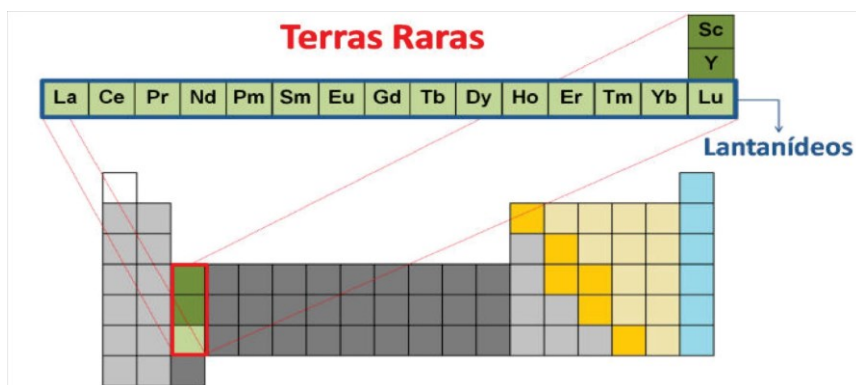


Figura 05 - Representação dos Terras-Raras na Tabela Periódica. Fonte: Serra et al. (2015).

Ao contrário do que a nomenclatura indica, os terras-raras são abundantes na crosta terrestre. O Cério, o lantânio e o neodímio, são mais abundantes que elementos como o cobalto, níquel e chumbo. Os mais raros, túlio e lutécio, são mais abundantes que a prata (SAEZ-PUCHE, CARO, 1998; SOUSA FILHO, SERRA, 2014).

Normalmente, os terras raras apresentam estado de oxidação 3+ e possuem raios atômicos semelhantes, resultando em alta similaridade química. Por isso são encontrados misturas de terras raras em um mesmo mineral, o que dificulta na separação desses elementos. Essas similaridades resultam da configuração eletrônica $[Xe] 6s^2, 4f^n, 5d^x$ com $0 \leq n \leq 14$ e $x=1$ para La, Ce, Gd e Lu ($x=0$ para o restante).

A formação de íons 3+ nos terras raras é originada pela perda dos elétrons $6s^2$ e $5d^1$, no La, Ce, Gd e Lu, ou da perda dos elétrons $6s^2$ e um elétron $4f^n$, no caso dos outros terras raras, origina cátions com distribuição eletrônica $[Xe] 4f^{n-1}$. Os íons Ce^{4+} ($4f^0$, o único estável em solução aquosa), Eu^{2+} ($4f^7$), Tb^{4+} , Yb^{2+} ($4f^{14}$), sendo que os Pr^{4+} ($4f^1$), Sm^{2+} ($4f^6$) e Tm^{2+} ($4f^{11}$) se formam no estado sólido, são exemplos que podem dar origem a configurações semi-preenchidas ($4f^7$) ou fechadas ($4f^0$ ou $4f^{14}$) fugindo da trivalência (COTTON, 2006; SERRA et al., 2015).

Já a semelhança nos raios atômicos é explicada pelo fenômeno chamado de contração lantanídica, que consiste no aumento de elétrons nos orbitais $4f^n$, podendo comportar até 14 elétrons, provocando uma diminuição progressiva do tamanho atômico e iônico desses elementos. Em consequência ao tamanho, o número de coordenação dos terras raras são 8-9, com casos que chegam a 12, permitindo alto número de ligantes (COTTON, 2006).

Vale salientar que os lantanídeos, por possuírem o orbital $4f$ mais interno que os $5s$, $5p$, e $6s$, possuem uma espécie de blindagem do efeito do ambiente químico, fazendo com que o orbital $4f$ seja pouco afetado pelo campo ligante, originando espectros eletrônicos com transições $f-f$ muito finas, preservando suas propriedades espectroscópicas e magnéticas (SERRA et al., 2015).

3.4 CÉRIO

O cério é o elemento terra-rara mais abundante, na ordem de 60 ppm na crosta terrestre, tendo a sua quantidade comparada ao cobre e níquel. No entanto, o cério é encontrado em níveis traços em minerais. (MARTINS et al., 2007). Esse elemento é branco quando puro, porém, com baixas impurezas, tende ao amarelo. É básico e se dissolve com alguma dificuldade em ácido, produzindo Ce^{4+} (aq). (COTTON, 2006)

O cério possui número atômico 58, com configuração eletrônica $[Xe] 4f^1 5d^1 s^2$, podendo apresentar os estados de oxidação Ce^{3+} e Ce^{4+} . Apresenta-se estável com configuração $4+$, sendo o único que forma um óxido estequiométrico neste estado, CeO_2 .

As propriedades mais exploradas do cério são: faixa de potencial redox, alta mobilidade do oxigênio na rede cristalina, alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre, e luminescente no visível. (VIANA et al., 2005; MARTINS et al., 2007). A Figura 06 apresenta aplicações do cério.

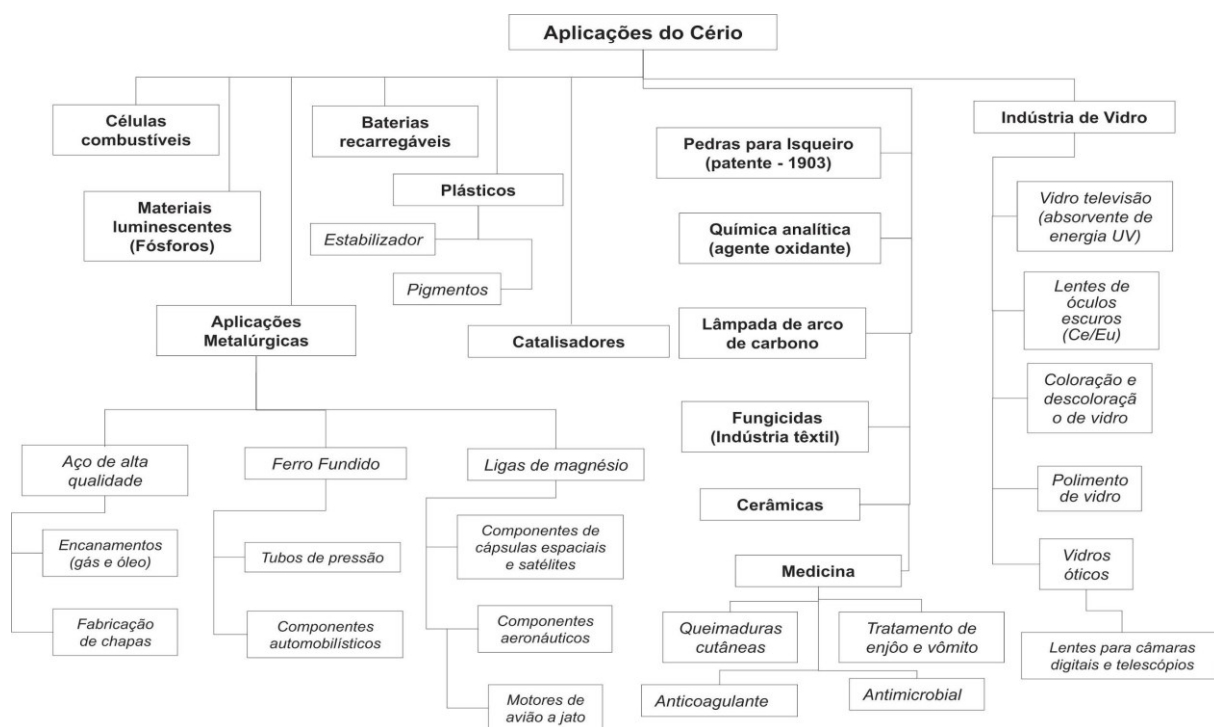


Figura 06 - Fluxograma com aplicações do elemento Cério. Fonte: Martins et al. (2002).

Esse elemento, no estado de oxidação Ce^{3+} , pode ser empregado na emissão de luz em dispositivos de luz branca, como lanternas de celulares, onde um LED azul excita o vidro com cério emitindo Luz Branca. Assim, ele pode ser usado como dopante em matriz vítrea com finalidade de originar intensidade de emissões luminescentes, sendo que o cério $3+$ apresenta duas emissões de luminescência provenientes do decaimento de elétrons do estado mais excitado para os dois estados relaxados próximos: ${}^2F_{7/2}$ e ${}^2F_{5/2}$ (HÜTTL et al., 1995; VIANA, et al., 2005).

A variação na concentração do cério como dopante pode intensificar ou diminuir a intensidade da sua luminescência. Quando há diminuição da intensidade de luminescência, ocorre o fenômeno conhecido como *quenching*. No caso de aumento de concentração de dopante, a distância entre os íons diminui, levando a uma transferência de energia por relaxação cruzada. Quando o estado de oxidação Ce^{3+} e Ce^{4+} coexistem, origina-se um mecanismo chamado de *transferência de energia de Förster e Dexter*, onde o Ce^{3+} age como emissor de luminescência enquanto o Ce^{4+} age como um absorvedor de luminescência na mesma faixa de comprimento de onda do Ce^{3+} , resultando na diminuição da intensidade de emissão (VIANA, PAES JR, 2005, HAO et al., 2003).

3.5 LUZ BRANCA

A luz branca é indispensável para vários dispositivos e para a iluminação, o que justifica o interesse em produzir materiais com potencial para a sua emissão. Sabendo que a luz branca proveniente do sol é composta por luzes de diversas cores, pode-se gerar luz branca de fontes artificiais, como LEDs, através da mistura das cores. Duas formas de produzir luz branca é através da combinação de LEDs nas cores vermelho, azul e verde; ou combinando LED azul, ou ultravioleta, com materiais luminescentes nas cores vermelho, azul e verde, ou amarelo e azul (TU, et al., 2011; SILVA, 2015).

As terras-raras vêm sendo empregadas como dopantes em matrizes vítreas, pois apresentam emissões oriundas das transições $4f - 4f$ ou $5d - 4f$. O íon európio Eu^{3+} , por exemplo, possui emissões no vermelho dentro da região visível, enquanto que o íon térbio Tb^{3+} , apresenta emissão verde dentro da região visível do espectro eletromagnético (SILVA, 2015)

Um material luminescente muito utilizado para se obter luz branca é a cerâmica dopada com terras-raras, a $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$, (YAG:Yttrium Aluminium Garnet), onde o vidro é formado por $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{O}_3$, tendo o Ce^{3+} como dopante (SCHUBERT, KIM, 2005; SILVA, 2015).

Diante de tudo que foi exposto fica claro a importância de se pesquisar vidros teluritos dopados com terras-raras, a fim de explorar as propriedades desse vidro para obtenção de um material luminescente e de qualidade.

4 METODOLOGIA

Neste trabalho foram produzidos vidros teluritos a partir da matriz vítrea $73,3\text{TeO}_2 - 19,6\text{ZnO} - 2,2\text{La}_2\text{O}_3 - 2,86\text{Na}_2\text{CO}_3$ (% em mol) denominada de TZNL.

A Tabela 02 identifica os reagentes que foram utilizados, sendo eles: TeO_2 , ZnO , La_2O_3 , Na_2CO_3 , e CeO_2 . Como dopante, o cério foi usado na forma $x\text{CeO}_2$, onde x é sua concentração. No intuito de investigar a influência de óxido de cério na matriz TZNL, diferentes quantidades de CeO_2 foram avaliadas, sendo elas: 0,05, 0,1 e 0,5% em mol.

Tabela 02 - Pureza dos óxidos utilizados para a produção dos vidros TZNL

Elemento de partida	Pureza	Fornecedor
TeO_2	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
ZnO	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
La_2O_3	$\geq 99,999\%$	Sigma-Aldrich
Na_2CO_3	$\geq 99,9\%$	Sigma-Aldrich
Dopante	Pureza	Fornecedor
CeO_2	$\geq 99,9\%$	Sigma-Aldrich

4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

A obtenção dos vidros TZNL se deu pela técnica de fusão seguida de tratamento térmico. As etapas do processo são descritas no fluxograma da Figura 07.

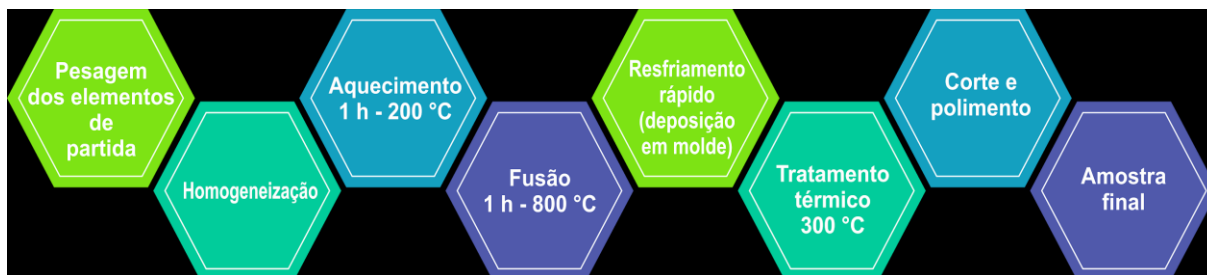


Figura 07 - Etapas do preparo das amostras. Fonte: Autoria própria.

Etapas do processo:

- **Pesagem e homogeneização:** Primeiramente, foram pesados os elementos de partida em uma balança analítica com precisão de $\pm 0,001$ g, utilizando espátulas descartáveis na pesagem de cada reagente. A homogeneização é feita dentro de um cadinho de platina.
- **Fusão:** Em seguida, as misturas foram aquecidas em forno com atmosfera oxidante a 200 °C e mantidas por uma hora, para liberação de umidade, e mais uma hora a 800 °C, para fusão.
- **Resfriamento e Tratamento térmico:** as amostras foram vertidas em molde de aço inoxidável sobre chapa aquecida a 300 °C, e mantidas durante 20 minutos para realizar tratamento térmico, aliviando as tensões internas do material durante o resfriamento.
- **Polimento:** Por fim, as amostras foram polidas para caracterização.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Difractometria de Raios X

A técnica de Difractometria de Raios X (DRX) é fundamental na análise estrutural de materiais sólidos, onde o difratograma é um gráfico da intensidade da radiação espalhada em função do ângulo de espalhamento (SKOOG, 2009).

A difração é originada da radiação espalhada por um conjunto de centros de difusão, onde o espaçamento é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente. Nesse processo, estruturas sólidas funcionam como redes de difração, onde os espaçamentos entre os elementos são da ordem de angstroms. Assim, a difração de raios X atua como uma grade tridimensional, caracterizando a estrutura. Com os valores dos ângulo de espalhamento e o comprimento da onda da radiação incidente, determina-se, utilizando a lei de difração

de Bragg, as correspondentes distâncias interplanares d , que identificam a estrutura cristalográfica (PEDRO et al., 2006).

Em materiais cristalinos, obtém-se espalhamentos para ângulos definidos, refletidos em um gráfico de intensidade difratada, observando-se picos definidos. Já em materiais amorfos, não apresenta picos característicos e sim ampla difusão em baixos ângulos, o que demonstra a ausência de planos cristalinos definidos e distúrbio estrutural confirmando a natureza amorfa (STAMBOULI et al., 2012; MAHRAZ et al., 2013).

Portanto a técnica de DRX foi utilizada com a finalidade de confirmar a natureza amorfa das amostras e identificar possíveis picos de cristalização, que foram caracterizadas no equipamento da marca Rigaku, modelo Miniflex 600, da UTFPR, Campus Pato Branco. A velocidade de varredura operada será de 5° min^{-1} com passo de 0,02 e faixa de varredura de 5 a 80° .

4.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectrofotometria no infravermelho é uma importante ferramenta de identificação de compostos inorgânicos e orgânicos puros, pois, na grande maioria, todas as espécies moleculares absorvem a radiação infravermelha. A energia da radiação infravermelha pode excitar transições vibracionais e rotacionais capazes de identificar as moléculas. O número de modos que uma molécula pode vibrar está relacionado com o número de átomos e, assim, com o número de ligações que ela contém (SKOOG, 2006).

Existem três tipos de instrumentos de infravermelho: espectrômetros dispersivos (ou espectrofotômetros), espectrômetros com transformada de Fourier (FTIR) (do inglês *Fourier Transform Infrared*) e fotômetros de filtro.

Os espectrômetros com transformada de Fourier (FTIR) oferecem as vantagens não usuais de alta sensibilidade, resolução e velocidade de aquisição de dados. O FTIR é usado na obtenção de espectros de absorção, emissão, fotocondutividade ou de difração de Raman de infravermelhos de um sólido, líquido ou gás. Detectando todos os comprimentos de onda ao mesmo tempo, recolhendo dados de uma vasta gama espectral, apresentando maior aproveitamento da potência

luminosa e melhor precisão do que os instrumentos dispersivos, que mede a intensidade num intervalo estreito de comprimentos de onda. (SKOOG, 2006).

Essa técnica utiliza às transformadas de Fourier (um processo matemático) para converter os dados recolhidos no espectro de radiação, justificando seu nome.

No presente trabalho foi utilizado o espectrômetro com transformada de Fourier, com a finalidade de identificar moléculas de água e impurezas nas amostras de vidro.

4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica muito utilizada para caracterização térmica de vidros, pois define as temperaturas características das amostras em estudo. Por ser baseada na interação de calor com a matéria, pode-se detectar fenômenos de variação de entalpia e capacidade calorífica, como temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão (PAN, MORGAN, 1997; YUKIMITU *et al.*, 2005).

A DSC consiste em um aquecimento programado de uma amostra e a referência, calculando a diferença de potencial do fluxo de calor em função da temperatura.

Nesse projeto, as análises de DSC foram realizadas na UTFPR, Campus Pato Branco, utilizando o equipamento da marca TA *Instruments*, modelo DSCQ20. As amostras foram aquecidas em cadinho de platina até 650°C, com taxa de aquecimento de 10 min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio e fluxo de gás de 50 mL min⁻¹.

4.2.4 Espectroscopia de Fotoluminescência

O fenômeno de Fotoluminescência consiste na emissão de radiação eletromagnética (fótons) de um material, que foi excitado por uma fonte luminosa (SKOOG, 2009). Nesse processo, quando o material é excitado, ele apresenta elétrons em um nível de energia mais elevado que no seu estado de equilíbrio, resultando em um acúmulo de energia. Nesta condição, os elétrons tendem a fazer uma transição para seu nível de origem a fim de liberar a energia acumulada, que

pode ser expelida, incluindo a emissão de luz (processo radioativo) ou não (processo não radioativo). A quantidade de luz que pode ser emitida está relacionada a contribuição relativa ao processo radiativo, ou seja, é característica do material que constitui a amostra (PEDRO et al., 2006; RODRIGUES, GALZERANI, 2012).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir de análises estruturais, térmicas e espectroscópicas das amostras produzidas, seguindo a metodologia de preparo e técnicas de caracterização. A Figura 08 exibe modelos das amostras TZNL que foram produzidas durante o trabalho.



Figura 08 – Imagem Amostras TZNL preliminares dopadas com 0,1 e 0,5 (% mol) de Cério com temperatura de fusão de 800 °C e 900 °C.

A Tabela 03 apresenta todas as amostras feitas com a matriz TZNL dopadas em diferentes concentrações de Cério e fundidas em diferentes temperaturas.

Tabela 03 – Amostras TZNL produzidas neste trabalho.

Identificação	Amostra	CeO₂ (% mol)	Temp. de Fusão	Lantânio
1	TZNL	base	800°C	contaminado
2	TZNL	0,1%Ce	800°C	contaminado
3	TZNL	0,5%Ce	800°C	contaminado
4	TZNL	0,1%Ce	900°C	contaminado
5	TZN	base	800°C	-----
6	TZNL	base	800°C	99,999
7	TZNL	0,1%Ce	800°C	99,999
8	TZNL	0,5%Ce	800°C	99,999
9	TZNL	0,05%Ce	800°C	99,999

5.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

As amostras obtidas após o resfriamento foram caracterizadas pela ordem de longas distâncias por medidas de difratometria de raios X, com a finalidade de avaliar o caráter não-cristalino das amostras e investigar possíveis picos de cristalização.

A Figura 09 representa difratogramas para a amostra 06 (base), 07 (0,1%Ce) e 08 (0,5%Ce), as medidas apresentaram estruturas sem periodicidade, confirmando a natureza não-cristalina das amostras. Foram realizados ajustes analíticos, que permitiram verificar pequenas variações que podem ser resultado da incorporação de cério. A banda mais intensa está centrada em 28,7°, que é conhecida por ser sensível a concentração de zinco em vidros zinco-telurito (TAGIARA et al., 2017).

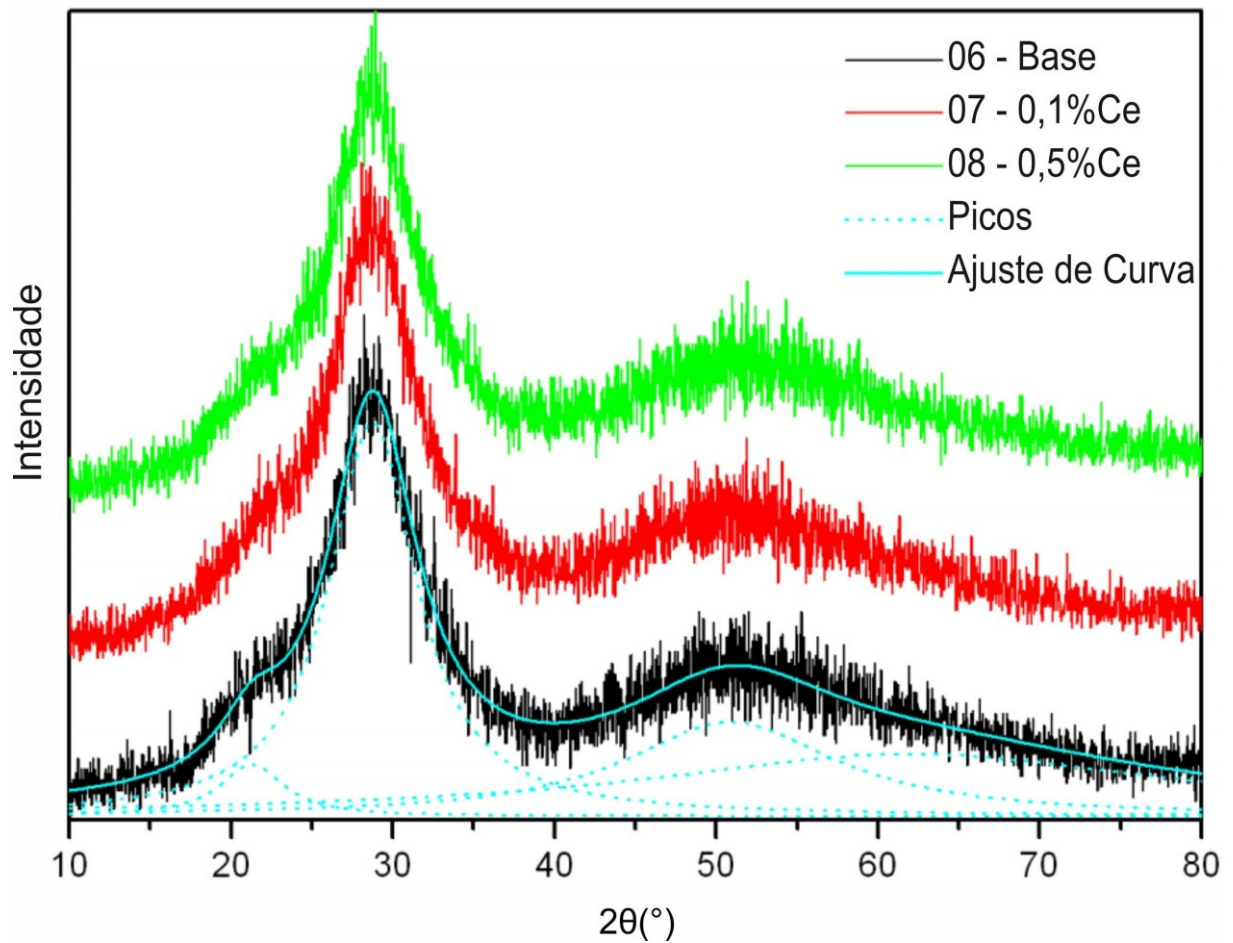


Figura 09 - Difratoograma de três amostras TZNL e ajuste de curvas gaussianas.

A Figura 10 mostra os perfis de DRX para as amostras TZNL dopadas com 0,1% mol de CeO_2 submetidas a tratamento térmico de 5 horas e 10 horas. Os resultados mostram que a amostra sem tratamento térmico possui estrutura sem periodicidade por não apresentar picos relacionados a reflexões dos planos cristalinos. Porém as amostras com tratamento térmico apresentam uma pequena formação de pico característico de vidros telúritos de TeO_2 e TeO_3 em 30° de 2θ (YUKIMITU et al., 2005; SOBCZYK et al., 2018).

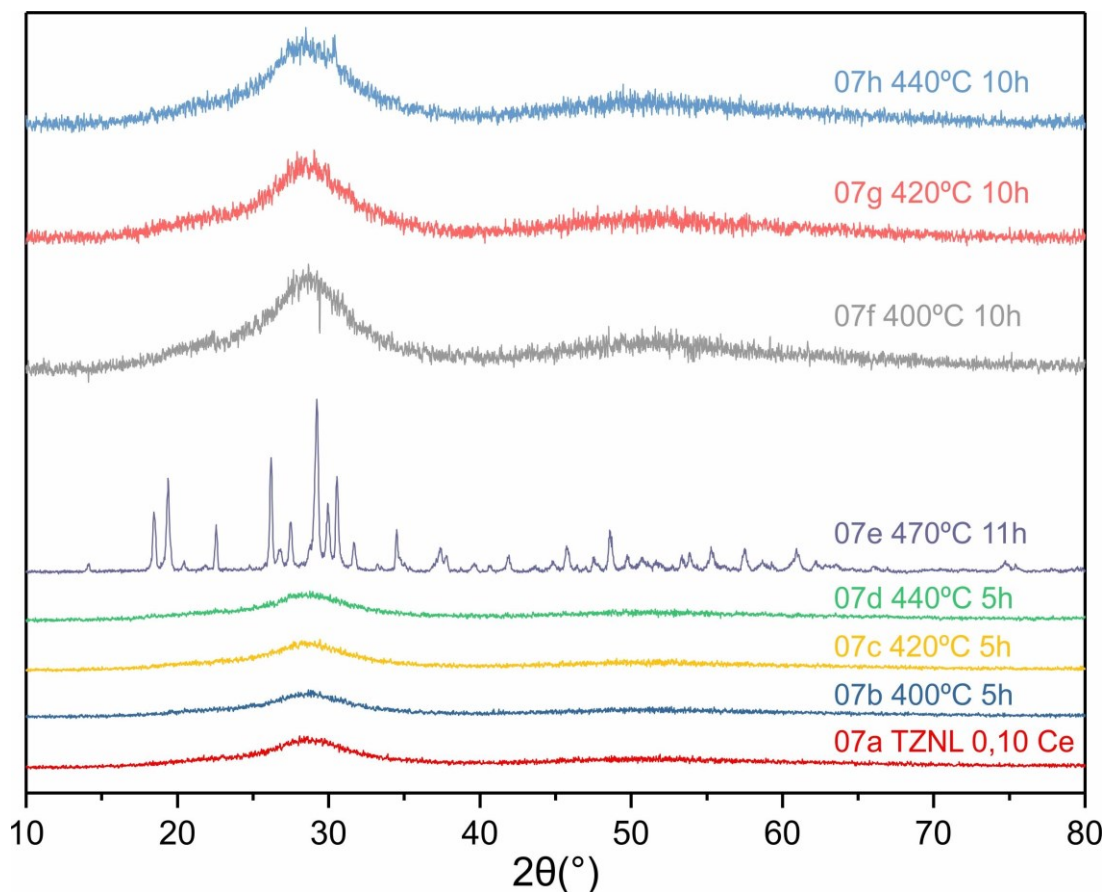


Figura 10 - Difratoograma das amostras TZNL 07 contendo 0,1% CeO₂ submetidas a tratamento térmico.

5.2 MEDIDAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Foram realizadas medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a fim de detectar fenômenos de variação de entalpia e capacidade calorífica, como temperaturas de transição vítrea, cristalização inicial e pico de cristalização. A utilização desta técnica teve como objetivo avaliar os eventos térmicos presentes. Além disso, esperou-se verificar possíveis mudanças de temperaturas e eventos térmicos com a adição de dopantes, variação de concentração e mudanças de parâmetros durante o processo de produção das amostras.

A Figura 11 apresenta uma primeira amostra teste de TZNL, onde a temperatura de transição vítrea (T_g) foi definida pela mudança da linha base em 307,73 °C, sendo indicada no ponto de interseção de duas retas tangentes. A

temperatura de pico de cristalização (T_c) foi determinada por um pico exotérmico em 558,37 °C, e a temperatura de fusão (T_m) foi definida por um pico endotérmico em 608,85 °C.

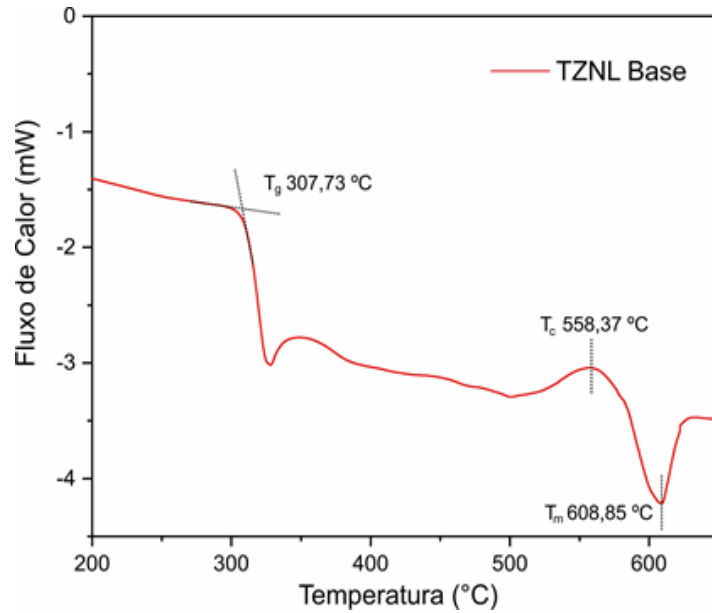


Figura 11 - Curva de DSC da Amostra 01 evidenciando a T_g , T_c e T_m .

Na Figura 12 são apresentadas as curvas de DSC na faixa de 100-520 °C para a amostra base, amostra de 0,1%Ce e amostra de 0,5%Ce.

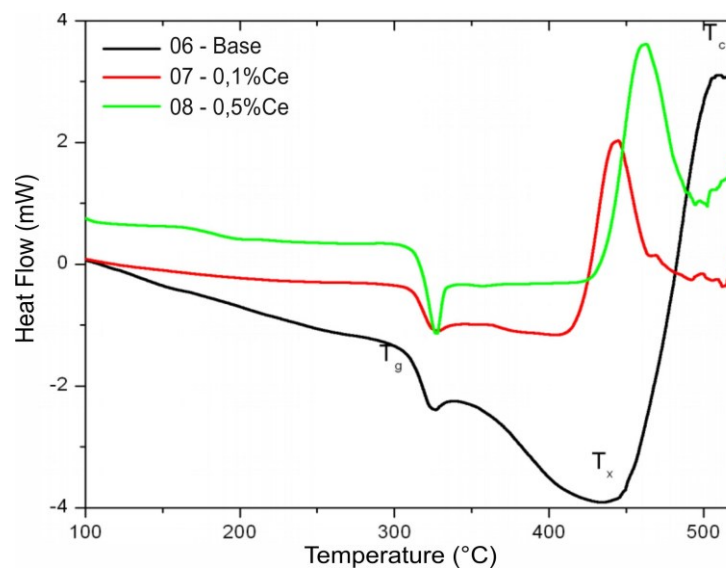


Figura 12- Curva de DSC da Amostra Base, 0,1%Ce e 0,5%Ce evidenciando a T_g , T_c e T_m

Os dados estão apresentados na Tabela 04, onde observamos que a adição de cério na amostra provocou um aumento na T_g . Porém as temperaturas de T_x e T_c diminuíram em relação a base, onde essas amostras podem não estar relacionadas à mesma fase cristalina. O aumento na T_g já foi observado em sistema de vidro telurito dopada com cério similar a esse trabalho (ELKHOSHKHANY, KHATAB, KABARY, 2018). Percebeu-se, porém, que mesmo que a adição de cério aumente a T_g ela permanece em torno de 300°C, o que pode ser considerada uma temperatura baixa quando comparada a vidros compostos de sílica, que possuem uma T_g em torno de 1200°C (OJOVAN, 2004).

Tabela 04 - Eventos térmicos de DSC da Amostra Base, 0,1%Ce e 0,5%Ce.

Amostra	T_g(°C)	T_x(°C)	T_c(°C)
06 - Base	309.1	451.9	506.2
07 - 0,1%Ce	313.8	417.0	444.2
08 - 0,5%Ce	315.8	433.8	461.7

A Figura 13 apresenta os eventos térmicos de DSC da amostra TZNL 0,1%Ce (07) com tratamentos térmicos com diferentes temperaturas e tempos, essas medidas estão especificadas na Tabela 05. Pode-se perceber pequenas variações na T_g comparando os tratamentos. Em relação a base, houve uma diminuição na T_g . Já as T_x e T_c diminuíram com o aumento de temperatura e tempo de tratamento térmico.

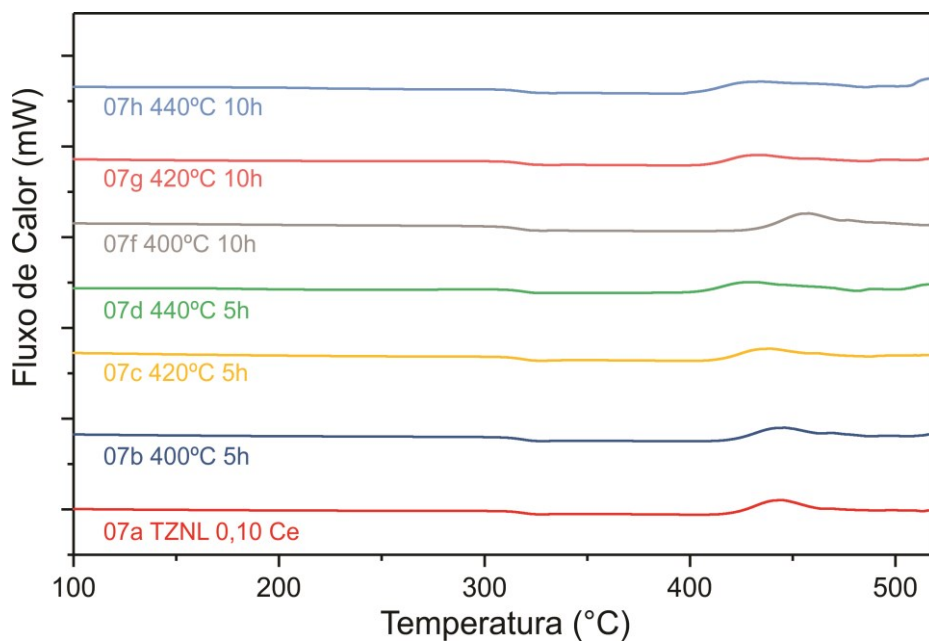


Figura 13 - Curva de DSC da Amostra 07 (0,1%Ce) com diferentes tratamentos térmicos.

Tabela 05 - Eventos térmicos de DSC dos tratamentos térmicos da Amostra 07 (0,1%Ce).

Amostra	Tratamento	T _g (°C)	T _x (°C)	T _c (°C)
07a	Base	313,8	417,0	444,2
07b	400°C 5h	310,5	416,0	445,2
07c	420°C 5h	309,0	407,6	438,9
07d	440°C 5h	309,7	398,8	430,4
07f	400°C 10h	308,5	424,5	457,66
07g	420°C 10h	309,7	404,5	433,44
07h	440°C 10h	310,0	398,5	432,5

5.3 MEDIDAS DE LUMINESCÊNCIA NA REGIÃO DO VISÍVEL

Para as medidas de luminescência das primeiras amostras produzidas neste trabalho foi utilizado laser de 450 nm e filtro passa alta de 500 nm. Os resultados mostraram uma larga banda que compreende a região de 500 nm a 800 nm do espectro eletromagnético, como é representado na Figura 14. Nota-se que todas as

amostras apresentam a mesma banda de luminescência, algo inesperado, visto que a Amostra 1 não continha dopantes e, portanto, não deveria apresentar a mesma banda.

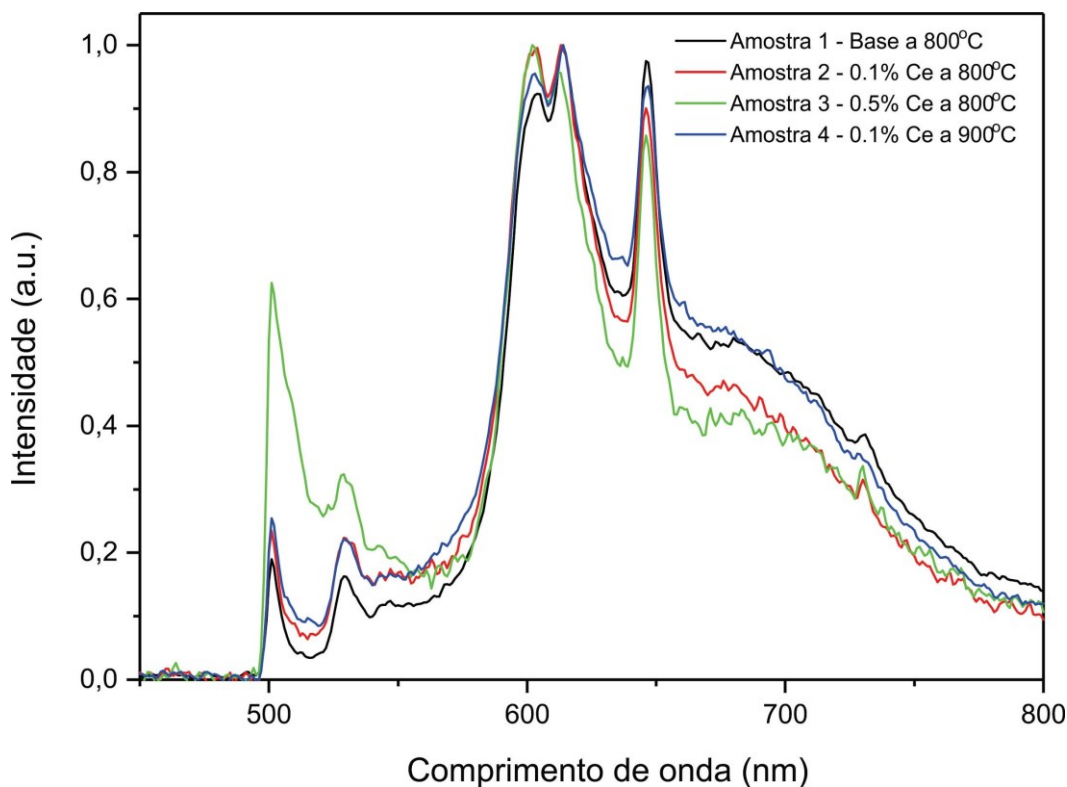


Figura 14 - Espectro de luminescência na região do visível para as Amostras TZNL 1, 2, 3 e 4.

Além disso, as medidas de luminescência mostraram uma possível contaminação de Praseodímio, como mostra a Figura 15. A presença do Praseodímio foi verificada por meio de um ajuste estatístico com curvas gaussianas. As bandas localizadas em 602 e 645 nm são características do íon Praseodímio e o ajuste estatístico corrobora esta informação quando comparado com outros trabalhos da literatura (ANNAPURNA et al., 2007; BELANÇON et al. 2014). Lembrando da similaridade química dos elementos terras-raras, o Praseodímio poderia estar presente nos reagentes utilizados na produção das amostras.

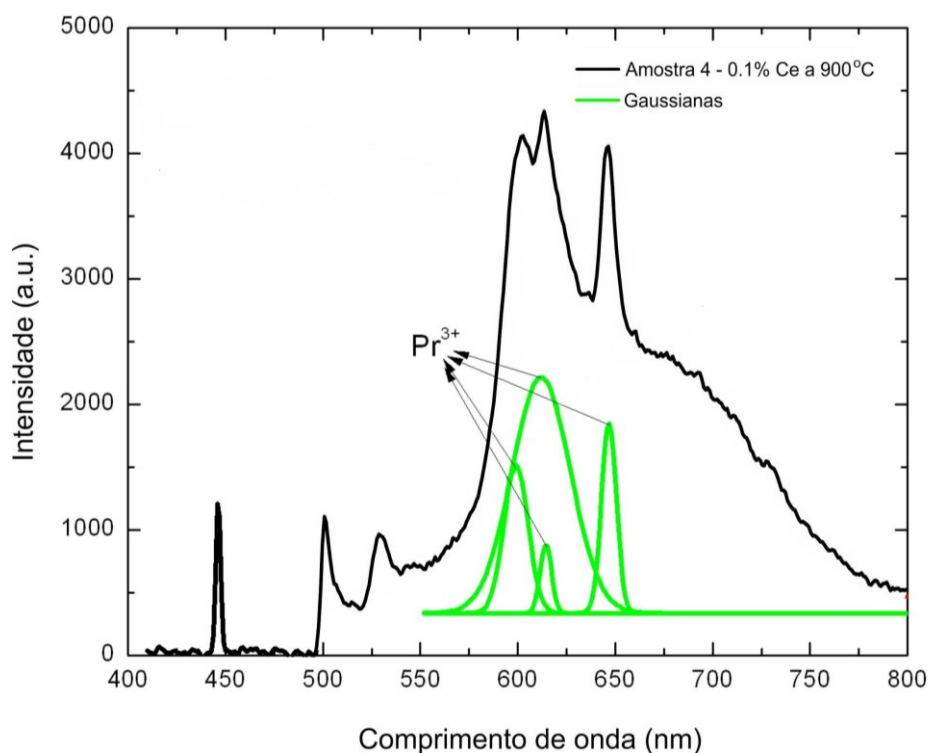


Figura 15 - Espectro de luminescência da Amostra 04 (preto) e bandas geradas a partir de ajuste de Gaussianas (verde) características do Praseodímio.

No intuito de investigar a banda de luminescência da amostra base sem dopantes (01), foi produzida uma amostra complementar sem óxido de Lantânio, nomeada de TZN (05), como evidencia a Figura 16. É possível notar que a base TZN não apresentou a contaminação com Praseodímio, visto que a curva não apresenta as bandas características do íon. Além disso, uma larga banda de luminescência foi observada que, por se encontrar em torno de 650 nm, também pode ser atribuída ao Te^{4+} (SANTOS et al., 2018).

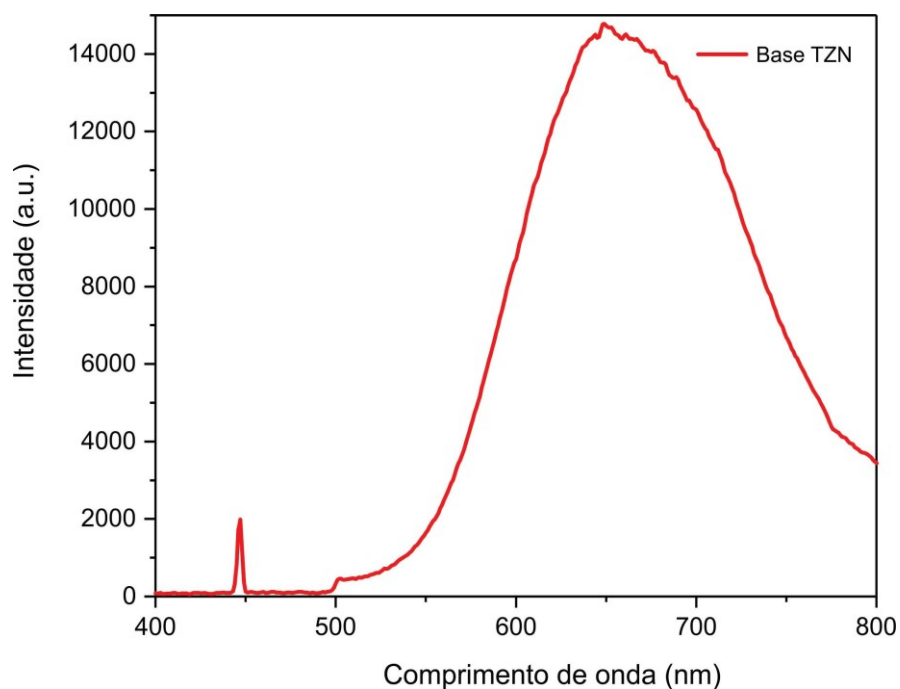


Figura 16 - Espectro de luminescência da Base TZN, sem adição de Lantânio.

Novas medidas foram realizadas com amostras produzidas com óxido de Lantânio de maior pureza. A Figura 17 mostra os espectros de luminescência para as amostras 07, 08 e 09, que foram submetidas a excitação com laser de 410 nm.

A amostra 07 de 0,1%Ce apresentou uma emissão verde/amarela que é atribuída aos íons Te^{4+} (SANTOS et al., 2018). Nesse experimento, não foi possível detectar nenhuma luminescência da amostra base 06. É importante mencionar que, para a amostra 09 de 0,05%Ce, a menor intensidade pode estar relacionada à reabsorção durante a nossa medição, uma vez que o comprimento de onda de corte para esta amostra é de 571 nm.

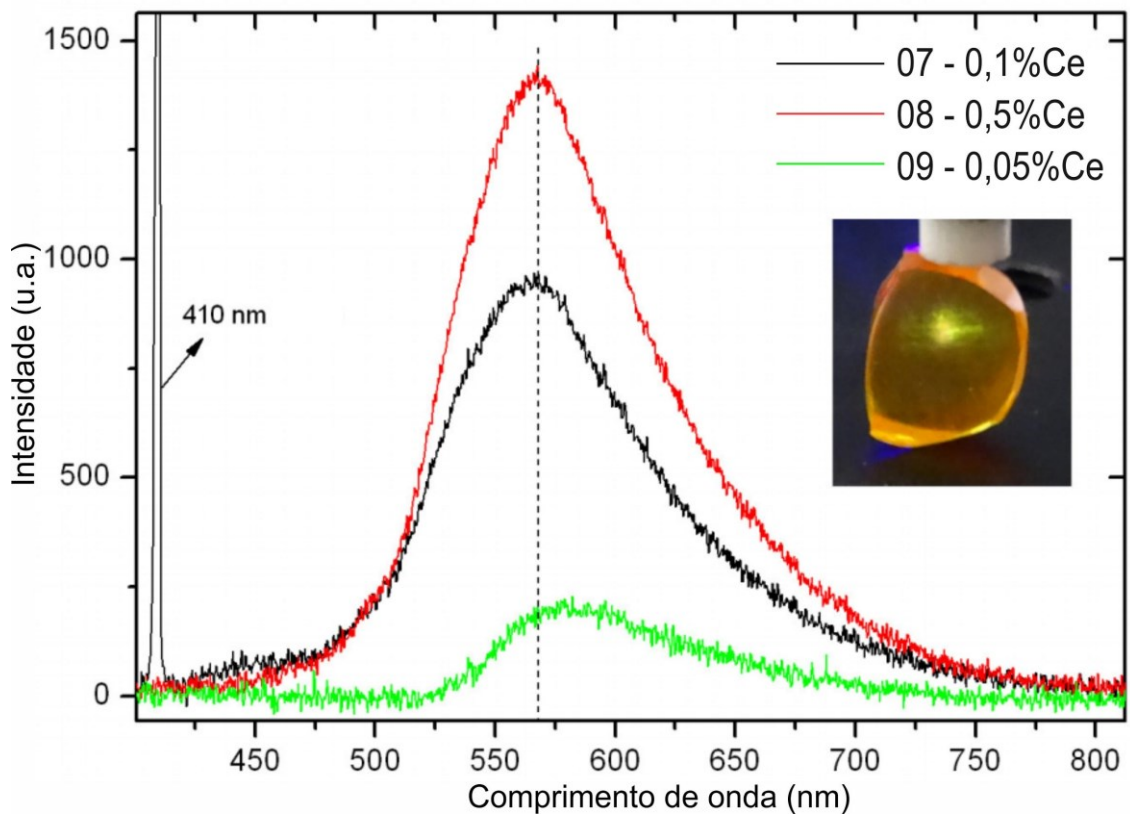


Figura 17 - Espectro de luminescência das amostras 07, 08 e 09 produzidas com Lantânio de maior pureza. Incluindo imagem de uma das amostras.

Comparando as Figuras 16 e 17 com o gráfico de contorno de emissão-excitação demonstrado no trabalho de Santos et al (2018, p. 26), pode-se concluir que as amostras de TZNL exibem emissões de Te^{4+} similares sob excitação de 445 nm, com a banda centrada em 650 nm. Mas sob excitação de 405 nm, o sistema binário de vidro Lítio-Telurito mantém o mesmo espectro de emissão e nas amostras de TZNL o centro move-se para energias mais altas, em torno de 570 nm.

Infelizmente, não conseguimos detectar a luminescência sob excitação de 405 nm da matriz para descobrir o que seriam esses dois centros. Para abordar essa questão, experimentos adicionais para coletar espectros de excitação das amostras devem ser realizados, com o objetivo de identificar se o Ce^{3+} está desempenhando um papel no diagrama de energia das emissões de Te^{4+} que apresentamos neste trabalho.

5.4 ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISSÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As medidas de FTIR teve como finalidade investigar as vibrações moleculares das amostras vítreas, e assim mostrar estruturas e identificar grupos vibracionais. Essas identificações permitiram investigar as propriedades que o vidro irá possuir. Nesse caso, o FTIR permite identificar bandas relacionadas às ligações do telúrio e demais componentes das amostras produzidas. O Espectro de Transmissão de FTIR está apresentado na Figura 18.

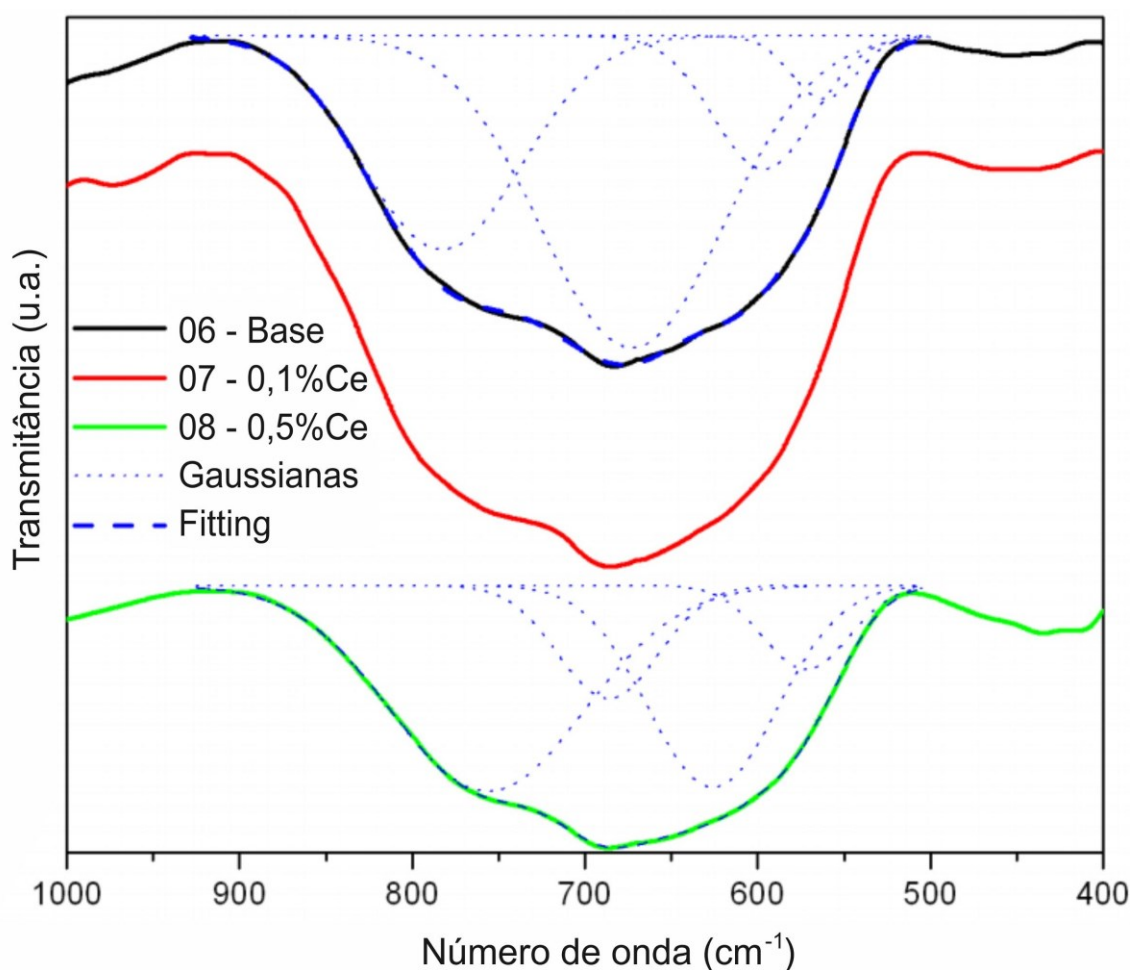


Figura 18 - Espectro de Transmissão FTIR.

As medidas realizadas mostram uma banda de absorção na faixa de 500-900cm⁻¹, que foi ajustada por quatro curvas gaussianas. A banda na faixa de 500-900cm⁻¹, é característica de vidros de Zinco-Telurito (ROSMAWATI et al., 2007). Pode-se observar também uma pequena faixa em torno de 450-470cm⁻¹ pertencente ao alongamento simétrico Te-O-Te (ELKHOSHKHANY; KHATAB; KABARY, 2018).

As estruturas TeO_4 bipiramidal, TeO_3 e TeO_{3+1} trigonais são responsáveis pelas bandas de $610\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ e 750 cm^{-1} , respectivamente. O modificador Zn^{2+} cria poliedros TeO_{3+1} adicionais, responsáveis pela banda em $779\text{-}790\text{ cm}^{-1}$ (KOZHUKHAROV, 1986; RAJESWARI; BABU; JAYASANKAR, 2010). Lousteau *et al.* (2012) observaram a banda de absorção ${}^2F_{7/2}$ de Ce^{3+} em torno de 2200 cm^{-1} em uma fibra de telurito bastante semelhante ao nosso vidro. Essa banda não foi detectada em nossas amostras, indicando que podemos ter uma prevalência de estados de oxidação de Ce^{4+} sobre Ce^{3+} .

Os ajustes com curvas gaussianas mostraram resultados semelhantes para a matriz e a amostra de 0,10Ce. No entanto, para a amostra 0,50Ce, os picos são diferentes. Por exemplo, a banda próxima de 800 cm^{-1} na matriz é atribuída ao poliedro TeO^{3+1} (KOZHUKHAROV, 1986; RAJESWARI; BABU; JAYASANKAR, 2010), e a prevalência da banda em torno de 750 cm^{-1} na amostra 0.50Ce, que é atribuída ao $\text{TeO}_3/\text{TeO}_{3+1}$ trigonal, sugere que aumentando a concentração de óxido de cério, estamos convertendo os poliedros TeO_{3+1} em unidades trigonais TeO_{3+1} .

5.5 MEDIDAS DE ABSORÇÃO

A Figura 19 apresenta os espectros de absorção para as amostras: 07 (Vermelho) que contém 0,1% de dopante; e 06 (Preto) que não possui dopante, onde podemos ver alguma faixa em torno de 450 nm em nossa matriz semelhante à observada por Santos *et al.* (2018, p. 26) no vidro binário lítio-telurito, que é atribuído aos íons Te^{4+} .

Os comprimentos de onda de corte foram estimados, como indicado na Figura 19. E pela adição de Cério sua posição deslocou de 445 nm na matriz para 529 nm e 571 nm nas amostras de 0.10Ce e 0.50Ce, respectivamente. Este deslocamento de banda (*redshift*) é atribuído à conversão de unidades TeO_3 em unidades TeO_4 (SWAPNA; UPENDER; PRASAD, 2016; ELKHOSHKHANY; KHATAB; KABARY, 2018).

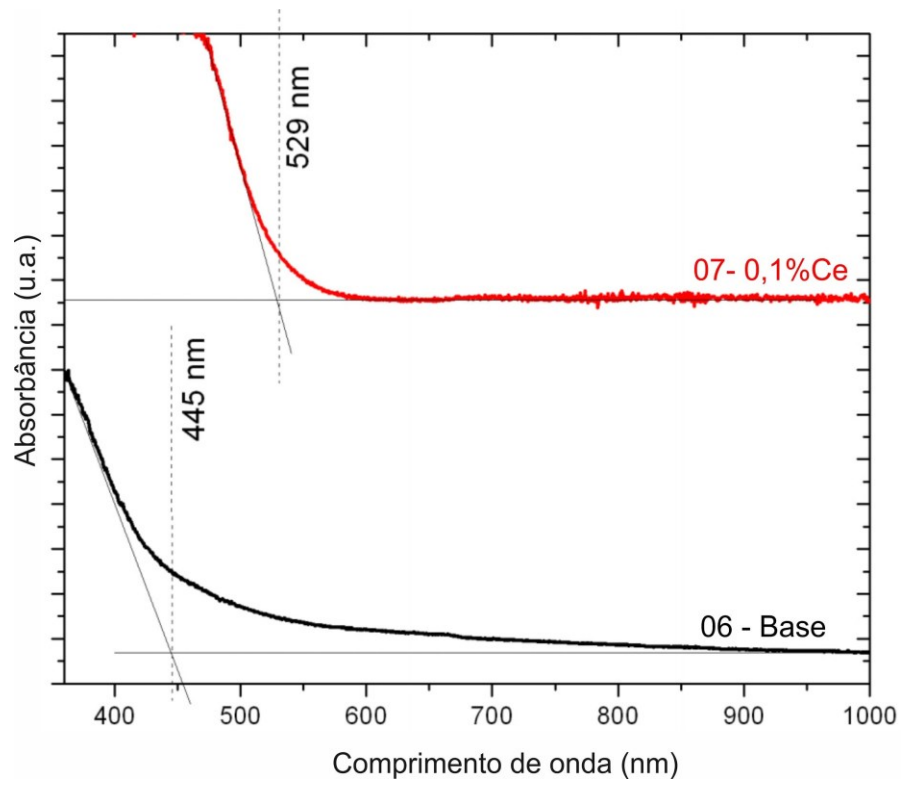


Figura 19 - Espectros de absorvância para amostra TZNL: Sem dopantes (curva inferior em preto) e contendo 0,1% de Cério (curva superior em vermelho).

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram produzidas amostras de vidros teluritos dopados com CeO_2 na matriz $73,3\text{TeO}_2 - 19,6\text{ZnO} - 2,2\text{La}_2\text{O}_3 - 2,86\text{Na}_2\text{CO}_3$ (% em mol) em ar atmosférico.

Os experimentos realizados confirmaram a predominância da fase amorfa em todas as amostras, porém indicaram alterações estruturais induzidas pelo dopante. Tais modificações favoreceram a cristalização das amostras em temperatura mais baixa e um leve aumento de T_g .

A difração de raios-X mostrou consistência com a posição em $28,7^\circ$ nos difratogramas para todas as amostras, o que está relacionado ao teor de zinco do vidro, mas a diminuição em sua área com o aumento da concentração de cério sugere alguma mudança induzida pelo dopante. Um interessante centro de luminescência foi observado e sua origem foi atribuída ao Te^{4+} .

Finalmente, embora o Ce^{3+} não possa ser detectado por nossas medições de FTIR, não descartamos a possibilidade de que esse íon esteja desempenhando algum papel nos mecanismos de excitação/emissões em amostras dopadas com TZNL. Para esclarecer esta questão, é necessário um estudo de emissão/excitação, e esperamos conseguir isso em um trabalho futuro.

7 REFERÊNCIAS

ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos Química Nova na Escola**, edição especial, pp 09-20, 2001.

ANATEL. Disponível em: <<http://www.teleco.com.br/ncel.asp>>. Acesso em: 10 fev. 2018.

ANNAPURNA, K.; CHAKRABARTI, R.; BUDDHUDU, S. Absorption and emission spectral analysis of Pr³⁺: tellurite glasses. **Journal of Materials Science**, vol. 42, n. 16, pp. 6755-6761, 2007.

ARAUJO, E. Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19, n. 3, pp. 325-329, 1997.

AUZEL, F. Materials and Devices with Using Double-Pumped Phosphon Energy Transfer. **Proceedings of the IEEE**, v. 61, n. 6, pp. 758 - 786, 1973.

BELANÇON, M. P. et al. Near-ir emission in Pr³⁺ single doped and tunable nearir emission in Pr³⁺/Yb³⁺ codoped tellurite tungstate glasses for broadband optical amplifiers. **Optical Materials**, v. 36, n. 6, p. 1020 – 1026, 2014.

BRADY, J. E. ; RUSSEL, J. W. HOLUM, J. R. **Química: A matéria e suas Transformações**, 3ª ed., v1 e 2, LTC editora, Rio de Janeiro, 2002.

COTTON, S.; **Lanthanide and Actinide Chemistry**; 2006 John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, 2006.

DEANE, P. **A Revolução Industrial**. Rio de Janeiro: Zahar, 1979

DUTTON, W. A.; COOPER, C. The oxides and oxyacids of tellurium. **Noranda Research Centre**, v. 1, p.657-675, 1966.

EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H., KUAN, K., OERMANN, M., KNIGHT, K., MONRO, T. "Extruded tellurite glass and fibers with low OH content for mid-infrared applications," **Opt. Mater. Express**, v. 2, n. 4, pp. 432-442, 2012.

ELKHOSHKHANY, N.; KHATAB, M. A; KABARY, M. A. Thermal, FTIR and UV spectral studies on tellurite glasses doped with cerium oxide, **Ceramics International**, v. 44, pp. 2789–2796, 2018.

GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, pp. 158-164, 1996.

HAO, J; LOU, Z; COCIVERA, M. In situ growth of blue-emitting thin films of cerium-doped barium chloride hydrate at low temperatures. **Applied Physics Letters**, v. 82 n. 9, p. 1404-1406, 2003.

HUANG, P. Y.; KURASCH, S.; ALDEN, J. S.; SHEKHAWAT, A.; ALEMI, A. A.; MCEUEN, P. L.; MULLER, D. A. Imaging atomic rearrangements in two-dimensional silica glass: Watching silica's dance. **Science**, v. 342, n. 6155, pp. 224-227, 10 2013.

HÜTTL, B.; TROPPEZ, U.; VELTHAUS, K.; RONDA, C. R.; MAUCH, R. H. Luminescence properties of SrS:Ce³⁺. **Journal of Applied Physics**, v. 78, pp. 7282 - 7288, 12 1995.

KOZHUKHAROV, V.; BURGER, H.; NEOV, S.; SIDZHIMOV, B. Atomic arrangement of a zinc-tellurite glass, **Polyhedron**, v. 5, pp 771–777, 1986.

LE NEINDRE, L., JIANG, S., HWANG, B., LUO, T., WATSON, J. AND PEYGHAMBARIAN, N. Effect of relative alkali content on absorption linewidth in erbium-doped tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 255, n.1, pp. 97-102, 1999.

MAHRAZ, Z. A. S.; SAHAR, M. R.; GHOSHAL, S. K.; DOUSTI, M. R. Concentration dependent luminescence quenching of Er³⁺-doped zinc boro-tellurite glass. **Journal of Luminescence**, v.144, pp 139-145, 2013.

MARTINS, T., ISOLANI, P. Terras Raras: Aplicações Industriais E Biológicas. **Quim. Nova**, v. 28, n.1, pp. 111-117, 2005.

MARTINS, T. S.; HEWER, T. L.; FREIRE, R. S. Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais, **Química Nova**, v. 30, n. 8, pp. 2001-2006, 10 2007.

MAURO, J. C.; ZANOTTO, E. D. Two Centuries of Glass Research: Historical Trends, Current Status, and Grand Challenges for the Future, **International Journal of Applied Glass Science**, v. 5, n. 3, pp. 313–327, 2014.

NEIL G CONNELLY, N. G. et al. **Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005**. Royal Society of Chemistry, 2005.

NEOV, S. et al. A model for structural recombination in tellurite glasses. **Journal Physics C: Solid State Physics**, v. 12, pp. 2445 - 2448, 01 1979.

OJOVAN, M. I. Glass formation in amorphous SiO₂ as a percolation phase transition in a system of network defects. **Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters**, v. 12, n. 79, pp. 632-634, 2004.

OLIVEIRA, M. C. C.; DINIZ CARDOSO, A. S. A.; VIANA, M. M.; LINS, V. F. C. The causes and effects of degradation of encapsulant ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) in crystalline silicon photovoltaic modules: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, pp. 2299– 2317, 2018.

PAN, Z.; MORGAN, S. H. Optical transitions of Er³⁺ in lead-tellurium-germanate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 75, pp. 301-308, 1997.

PEDRO, S. S.; NAKAMURA, O.; BARTHEM, R. B.; SOSMAN, L. P. Propriedades ópticas de amostras policristalinas LiGaSiO_4 contendo Fe^{3+} como impureza substitucional. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v.11, n.3, pp.252-259, 2006.

REISFELD, R; ECKSTEIN, Y. Intensities of electronic transitions and quantum efficiencies of the green luminescence of Er^{3+} in tellurite glasses. *Solid State Communications*, v. 13, pp. 741 – 744, 1973.

RICHARDSON, K., KROL, D., HIRAO, K. Glasses for Photonic Applications. *International Journal of Applied Glass Science*, v. 1, n. 1, pp. 74–86, 2010.

RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. Infrared, Raman and photoluminescence spectroscopies: potentialities and complementarities. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 34, n. 4, 4309 p., 2012.

ROSMAWATI, S.; SIDEK, H. A.; ZAINAL, A. T.; MOHD ZOBIR, H. IR and UV Spectral Studies of Zinc Tellurite Glasses. *Journal of Applied Sciences*, v. 7, pp. 3051-3056, 2007.

SAEZ-PUCHE, R.; CARO, P. (Eds.) *Rare Earths*, Editorial Complutense: Madrid, 1998.

SANTOS, F.; NUNES, L.; YUKIMITU, K.; MORAES, J.; ANDRADE, L.; LIMA, S.; SOUZA, A.; SILVA, J.; LANGARO, A.; FIGUEIREDO, M.; COSTA, F. Observation 200 of a Te^{4+} center with broad red emission band and high fluorescence 201 quantum efficiency in $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ glass, *Journal of Luminescence*, v. 198, n. 202, pp. 24–27, 2018.

SASIKALA, T.; MOORTHY, L. R; PAVANI, K.; CHENGAI AH, T. Spectroscopic properties of Er^{3+} and Ce^{3+} co-doped tellurite glasses. *Journal Of Alloys And Compounds*, v.542, pp. 271–275, 2012.

SCHUBERT, E. F.; KIM, J. K. Solid-state light sources getting smart. *Science*, v. 308, pp. 1274-1278, 2005.

SERRA, O.; LIMA, J. F.; SOUSA FILHO, P. C. A Luz e as Terras Raras. *Rev. Virtual Química*, v. 7, n. 1, pp. 242-264, 2014.

SHELBY, J. Introduction to Glass Science and Technology. New York: Royal Society of Chemistry, 1997. (RSC Paperbacks Series).

SILVA, A. O. Síntese e Luminescência de Vidros à Base de PbGeO_3 : PbF_2 : $x\text{F}_2$ ($x = \text{Mg}$ ou Ba) Dopados Com Terras-Raras. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2015.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª ed. Pioneira Thomson Learning, São Paulo, 2006.

SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, pp. 753-760, 2014.

SWAPNA, G.; PRASAD, M. Vibrational, Optical and EPR studies of TeO₂-Nb₂O₅-Al₂O₃-V₂O₅ glass system doped with vanadium, **Optik**, v. 127, pp. 10716–10726, 2016.

STAMBOULI, W.; ELHOUCHEH, H.; FERID, M. Study of thermal, structural and optical properties of tellurite glass with different TiO₂ composition. **Journal of Molecular Structure**, v. 1028, pp 39-43, 2012.

TAGIARA, N. S.; PALLES, D.; SIMANDIRAS, E. D.; PSYCHARIS, V.; KYRITSIS, A.; KAMITSOS, E. I. Synthesis thermal and structural properties of pure TeO₂ glass and zinc-tellurite glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 457, pp. 116–125, 2017.

TU D., LIANG Y., LIU R. e LI D.; Eu/Tb ions co-doped white light luminescence Y₂O₃ phosphors. **Journal of Luminescence**, v. 131, pp. 2569–2573, 2011.

VANDERGRIFF, L. J. Nature and Properties of Light. **Fundamentals of Photonics**, Publisher SPIE, module 1.0, pp. 01-38, 2008.

VIANA, C. C; PAES JR, H. R. Time degradation of photoluminescence intensity of cerium doped aluminum oxide thin films. **Cerâmica**, v. 51, pp 24-29, 2005.

WANG, J. S.; MACHEWIRTH, D. P; WU, F.; SNITZER, E. Neodymium-doped tellurite single-mode fiber laser. **Optics Letters**, v. 19, n. 18, pp. 1448 - 1449, 09 1994.

WACHTLER, M., SPEGHINI, A., GATTERER, K., Optical properties of rareearth ions in lead germanate glasses, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, 1998

YANG, J.; ZHANG, L.; WEN, L.; DAI, S.; HU, L.; JIANG, Z. Comparative investigation on energy transfer mechanisms between Er³⁺ and Ce³⁺ (Eu³⁺, Tb³⁺) in tellurite glasses. **Chemical Physics Letters**, v. 384, pp. 295–298, 2004.

YUKIMITU, K.; OLIVEIRA, R. C.; ARAÚJO, E. B.; MORAES, J. C. S; AVANCI, L. H. DSC studies on crystallization mechanisms of tellurite glasses. **Thermochimica Acta**, v. 426, n, 1, pp. 157-161, 2005.

ZACHARMSSEN, W. H. The Atomic Arrangement in Glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 54, n. 10, pp 3841–3851, 1932.

ZHENG, S.; ZHOU, Y.; YIN, D.; XU, X.; QI, Y.; PENG, S. Improvement of 1.53 μm band fluorescence and energy transfer in Er³⁺/Ce³⁺ codoped tellurite glasses, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 566, pp. 90–97, 2013.