



# ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,  
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS BORATOS NA MATRIZ CaLiBO ALTAMENTE TRANSPARENTES NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL.

Ingrid kuhn<sup>1</sup>, Seila Rojas de Souza<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bolsista de Iniciação Científica UFGD; <sup>2</sup>Professora Orientadora

UFGD / FACET – (67)3410-2094, CEP 79804-970 - Rodovia Dourados / Itahum, Km 12 – Unidade II – Dourados, MS.

### RESUMO

As propriedades térmicas, estruturais e ópticas de vidros CaBO e CaLiBO puros e dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  foram avaliadas por FT-IR, absorção no UV-Vis, difração de raios X e análise térmica. A adição de  $\text{Li}^+$  no sistema binário  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$  muda as temperaturas características dos vidros, diminuindo a temperatura de transição vítrea e fusão em cerca de 40 °C e 50 °C, respectivamente. Além disso, uma separação de fase líquido-líquido observada para o sistema binário foi evitada após a adição de  $\text{Li}^+$ , o que permitiu a fusão de vidros em temperaturas mais baixas (de 1450 °C para 1100 °C). Apesar das variações nas propriedades térmicas, não houve mudanças significativas na estrutura de vidro, com relação às atribuições feitas por FT-IR, ao compararem-se os espectros obtidos para todas as amostras. As matrizes CaBO e CaLiBO têm também uma alta transparência na região do UV ( $\lambda_{\text{cut-off}} < 190 \text{ nm}$ ), e a possibilidade de dopar estes vidros com íons terras-raras trivalentes em combinação com suas características térmicas, ópticas e estruturais indica uma alta potencialidade para aplicações em dispositivos ópticos.

**Palavras-chave:** Vidros; Vidros Boratos; FT-IR; Propriedades Térmicas; Vidros CaLiBO.

### INTRODUÇÃO

O vidro é um dos materiais mais antigos conhecidos pela humanidade, estes que nem sempre foram fabricados pelo homem, naturalmente são formados quando alguns tipos de rochas fundidas a elevadas temperaturas são solidificadas rapidamente. Essas situações podem ocorrer em erupções vulcânicas ou em quedas de meteoritos. Esses vidros naturais também são denominados Tectitas, Fulguritas ou Obsidiana e permitiram aos humanos na Idade da Pedra confeccionar ferramentas de corte para o uso doméstico e para sua defesa [1].

De acordo com Shelby (1997) “Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro” [1,2,8].

Os vidros convencionais são preparados através do método de fusão e moldagem seguido de um rápido resfriamento. Porém, os vidros também podem ser obtidos através de outros vários processos alternativos, como a deposição a vapor (condensação de vapor em um substrato frio), sol-gel (preparação de um gel a partir de uma solução química e posterior densificação para o estado vítreo), irradiação e bombardeamento iônico (desordenamento de um material inicialmente cristalino, formando um vidro) [3].

A evolução dos métodos de fabricação dos vidros fez com que esses materiais ganhassem novas composições. Neste contexto, vidros dopados com elementos Terras-Raras (TR) apresentam interessantes propriedades as quais permitem sua utilização em diferentes aplicações, tais como, novos materiais fósforos, dispositivos fluorescentes, sensores para detecção de radiação, fibras ópticas, bem como lasers do estado sólido [4].

Vidros boratos de cálcio, particularmente na composição tetraborato  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ , são muito atrativos para a avaliação do efeito do ambiente químico sobre as propriedades ópticas de íons TR por apresentarem baixa temperatura de fusão, alta estabilidade térmica e por não serem higroscópicos [4,5]. Além disso, existe uma dependência do elemento trivalente TR dopante, que pode formar defeitos complexos na estrutura do vidro borato, pelo mesmo possuir uma interessante característica estrutural já bem conhecida e chamada “fenômeno de anomalia do boro” [4,5].

O fenômeno de anomalia do boro, caracterizasse por uma mudança não linear nas propriedades físicas dos vidros boratos, como a densidade, a temperatura de transição vítrea, entre outras, em função da concentração de composto modificador da rede do vidro. Isto acontece pelo fato da adição de óxido modificador ao composto  $\text{B}_2\text{O}_3$  forçar inicialmente a mudança de coordenação do elemento boro de 3 para 4, ou seja, passam a compor a estrutura do vidro, não somente os triângulos  $\text{BO}_3$  (boro circundado por três oxigênios) como também os tetraedros  $\text{BO}_4$  (boro circundado por quatro oxigênios). Porém, a medida que a concentração do modificador aumenta, o efeito inverso começa a aparecer, ou seja, o elemento boro volta da coordenação 4 para 3, aumentando a concentração de triângulos planares no vidro. Esse fenômeno ocasiona máximos ou mínimos em diferentes propriedades dos vidros para concentrações em torno de 20 a 30 % em mol de óxido modificador [5,8,9].

Íons  $\text{Eu}^{3+}$  têm sido um dos dopantes preferidos para sistemas boratos por apresentar uma alta eficiência de fluorescência na transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (região laranja-vermelho) e um espectro muito

sensível a pequenas mudanças em sua vizinhança química, tornando possível sua aplicação como sensores ópticos [4].

Alguns estudos têm mostrado que a intensidade de fluorescência na região vermelho/laranja atinge um máximo como função da adição de elemento alcalino terroso na composição do vidro. No caso dos vidros borato de cálcio contendo óxido de bário, foi observado que a intensidade de fluorescência do  $\text{Eu}^{3+}$  é máxima para uma concentração de 10 % em mol de  $\text{BaO}$ , e diminui para maiores concentrações [4].

Neste trabalho os efeitos da adição de  $\text{Li}^+$  e a dopagem com  $\text{Eu}^{3+}$  sobre as propriedades térmicas, estruturais e ópticas do vidro  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  foram investigados por análise térmica diferencial (DSC), difração de raios-X (DRX) e técnicas de espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR) e absorção óptica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).

## MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras vítreas foram preparadas no Instituto de Física de São Carlos – USP, em uma colaboração com o Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos. Foram obtidas duas matrizes vítreas na % molar de 67  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 33  $\text{CaO}$  ( $\text{CaB}_4\text{O}_7$  – tetraborato de cálcio) e 60  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 30  $\text{CaO}$  – 10  $\text{Li}_2\text{O}$ , sendo referidas ao longo do texto como CaBO para o  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  e CaLiBO para a matriz que contém  $\text{Li}^+$ . Estas duas matrizes, foram também dopadas com 1 % em mol de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . As composições nominais das amostras são apresentadas na Tabela 1. O fluxograma da Figura 1 apresenta todas as etapas necessárias à preparação dos vidros.

Todas as amostras foram analisadas na forma de pó por difração de raios X, para a confirmação da natureza vítrea e análise térmica, para a determinação das temperaturas características de um vidro. As amostras foram também submetidas à análise por espectroscopia de absorção no IR. Para a caracterização das amostras pelo método de absorção óptica na região do UV-Vis, utilizou-se lâminas dos vidros com espessuras de 1 mm, que foram obtidas com o uso de uma máquina de corte equipada com serra diamantada e posteriormente polidas.

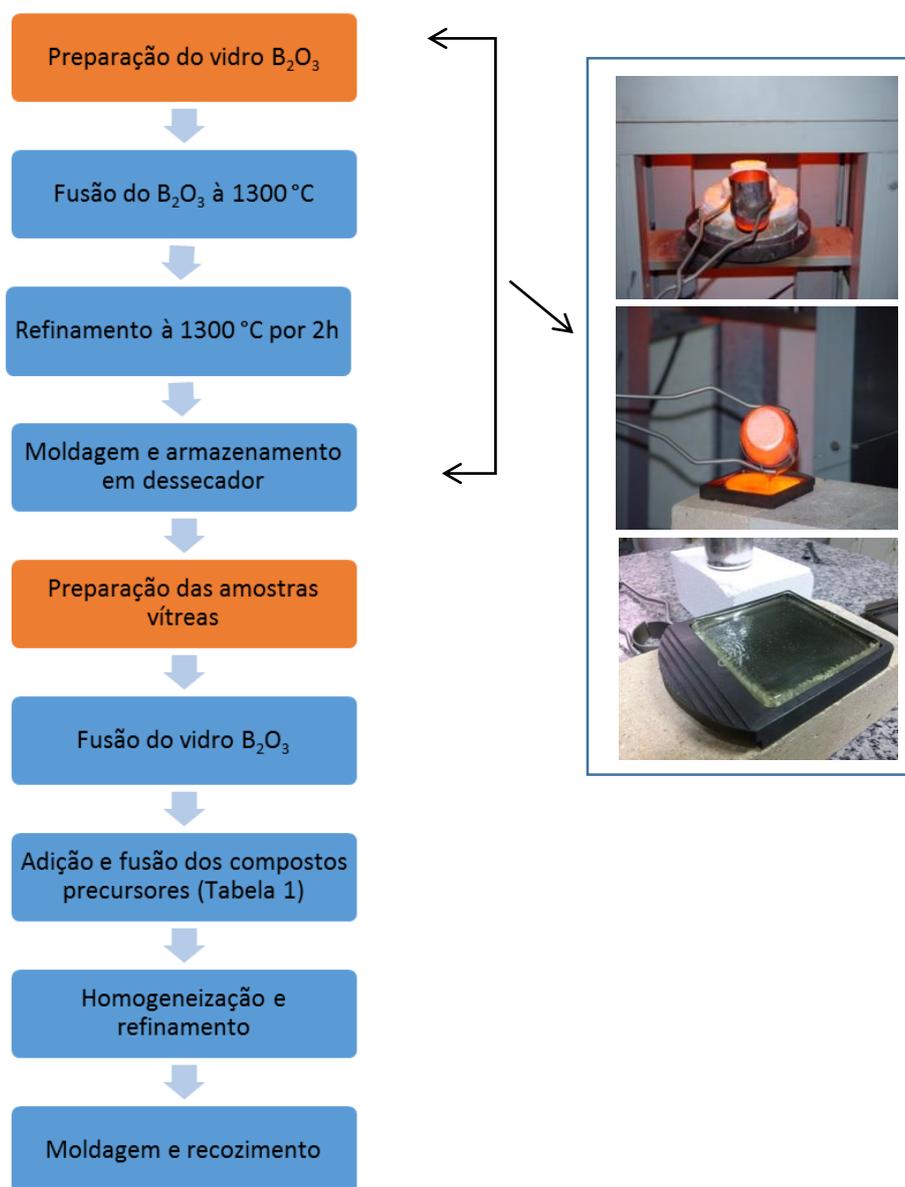
Para todos os métodos de caracterização utilizados neste trabalho, os dados obtidos foram tratados com o auxílio do *software OriginPro 8*.

Uma descrição mais detalhada sobre os princípios físicos das técnicas de caracterização utilizadas no presente trabalho é apresentada a seguir.

**Tabela 1-** Amostras preparadas e suas composições nominais

<i>Amostra</i>	<i>Composição (mol%)</i>
CaBO	CaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> *
CaBO:Eu	99CaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :1Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CaLiBO	90CaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> -10Li <sub>2</sub> O
CaLiBO:Eu	89CaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> -10Li <sub>2</sub> O:1Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

\*CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> corresponde a 67B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-33CaO em mol %



**FIGURA 1-** Etapas necessárias à obtenção das amostras vítreas.

- **Difratometria de Raios X**

O fenômeno da difração de raios X envolve a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria, no ano de 1912, W.L. Bragg aprofundou os estudos sobre este fenômeno. A mesma é uma técnica muito utilizada na caracterização de vidros para identificar a formação de fases cristalinas [5]. Em síntese, tem-se uma diferença no caminho percorrido por raios difratados por diferentes planos adjacentes de uma estrutura cristalina. Para que a difração ocorra é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material em estudo [5]. A interferência pode ser construtiva ou destrutiva. Segundo a lei de Bragg, a interferência será construtiva quando:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

Onde  $n$  a ordem da difração,  $\lambda$  é descrito como comprimento de onda dos raios X,  $d_{hkl}$  é o espaçamento interplanar do cristal,  $hkl$  são os índices de Miller do plano e  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg [5].

Amostras em forma de pó foram analisadas no modo de varredura em passos de 2°/min, no intervalo de 20 a 80°, num difratômetro com ânodo rotatório Rigaku Rotaflex – RU 200B instalado no Grupo de Cristalografia – IFSC/USP.

- **Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC**

Quando um material passa por uma reação físico-química ou transformação estrutural no decorrer de um processo térmico, poderá ele ter duas reações, liberar energia (reação exotérmica) ou absorve energia (reação endotérmica) [5].

Na técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*), compara-se a variação do calor absorvido entre a amostra e uma amostra padrão, a qual não apresenta nenhuma mudança estrutural nem variação abrupta do calor específico na faixa de temperatura da medida. Se a amostra sofre uma dessas variações, na curva registrada pelo equipamento aparece uma descontinuidade (variação do calor específico) ou um pico (mudança estrutural). No estudo e caracterização de materiais vítreos, os parâmetros típicos a serem determinados são: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_x$ ), temperatura de pico de cristalização ( $T_c$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ) da amostra. Um parâmetro regularmente utilizado para mensurar a estabilidade térmica do vidro é a diferença entre  $T_g$  e  $T_x$ : quanto maior este valor mais estável termicamente é o material. Em geral, adotam-se valores

superiores a 70 °C como indicadores de boa estabilidade térmica frente à devitrificação. Outros parâmetros de estabilidade térmica também podem ser obtidos, a partir das temperaturas características de um vidro. A análise térmica foi realizada em atmosfera de ar sintético (20% O<sub>2</sub> e 80% N<sub>2</sub>), a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, no intervalo de temperatura de 25 °C a 1000 °C. Foi utilizado um calorímetro do modelo Netzsch STA 409C, instalado no grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos – CCMC [5].

- **Espectroscopia de absorção no infravermelho**

A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho - FT-IR, é um método de caracterização físico para análises qualitativas e determinações quantitativas de traços de elementos. É um dos métodos espectroscópicos mais utilizados na investigação de ordem local caracterizando materiais, entre eles vidros e vitrocerâmicas [6,7].

A condição para que ocorra a absorção da radiação infravermelha é que haja uma variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). Somente nessas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem um componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais [6,7].

A vibração dos átomos no interior de uma molécula apresenta energia coerente com a região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho, que no caso do infravermelho médio será correspondente a uma região de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> [7].

Esta técnica tem se tornado cada vez mais importante e útil na análise qualitativa e quantitativa de materiais, e sua utilização está se estendendo para outras áreas tais como medidas de espessuras, refletividade e índice refrativo. Esta é uma técnica que encontra uma extensa variedade de utilização em laboratórios analíticos industriais e laboratórios de pesquisa de todos os tipos, no fornecimento de informações úteis entre outras já vistas, no cálculo de várias constantes físicas, na determinação da estrutura de compostos, e em muitas outras áreas [8].

No dia da caracterização das amostras, as mesmas foram maceradas em almofariz de ágata até a obtenção de um pó fino. Em seguida estes pós foram colocados na estufa para a evitar a absorção de água. O composto KBr - brometo de potássio, foi tratado a uma temperatura de 200

°C por 2 h, para a eliminação de umidade acumulada. Uma pequena quantidade de pó (20% em massa) de cada composição vítrea foi pulverizada em KBr para a preparação de pastilhas que foram conformadas em uma prensa manual uniaxial. Este processo de tratamento térmico das amostras vítreas e também do KBr é de extrema importância, uma vez que a água apresenta absorção na região do infravermelho, o que pode interferir na análise e interpretação dos espectros. No intuito de se obter medidas com maior confiabilidade, foi feita a purga do equipamento com o gás N<sub>2</sub>. Medidas de espectroscopia de absorção no IR foram realizadas em um espectrofômetro de absorção por Transformada de Fourier FT-IR 4100 (Jasco), com possibilidade de varredura de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>, e resolução de 1 cm<sup>-1</sup>.

### • Absorção Óptica

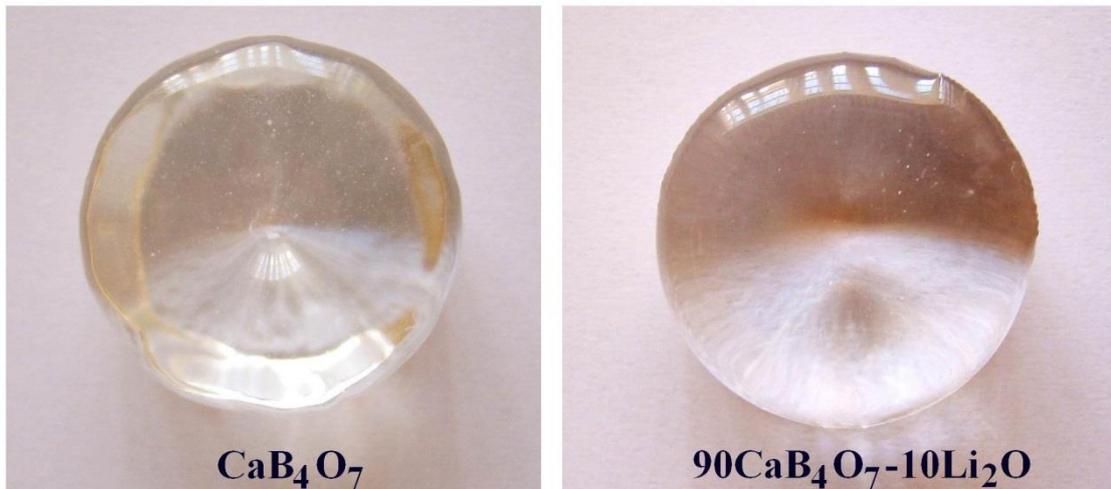
A absorção de radiação eletromagnética por átomos, moléculas e materiais em geral é uma propriedade que ajuda a caracterizá-los. A Espectroscopia por absorção óptica dá-se quando ocorrem transições entre níveis eletrônicos de uma molécula por mudança da energia quando esta é atingida por fótons. Para ocorrerem tais transições a energia do fóton deve corresponder à diferença de energia entre dois estados eletrônicos da molécula [9].

Os espectros de absorbância na região do ultravioleta-visível foram medidos com o objetivo de se determinar a influência da composição das amostras vítreas, nas suas propriedades ópticas [6]. A caracterização foi realizada no equipamento espectrômetro *Cary 50 (Varian)*, disponível no laboratório de Química da FACET, com varredura de 190 a 800 nm.

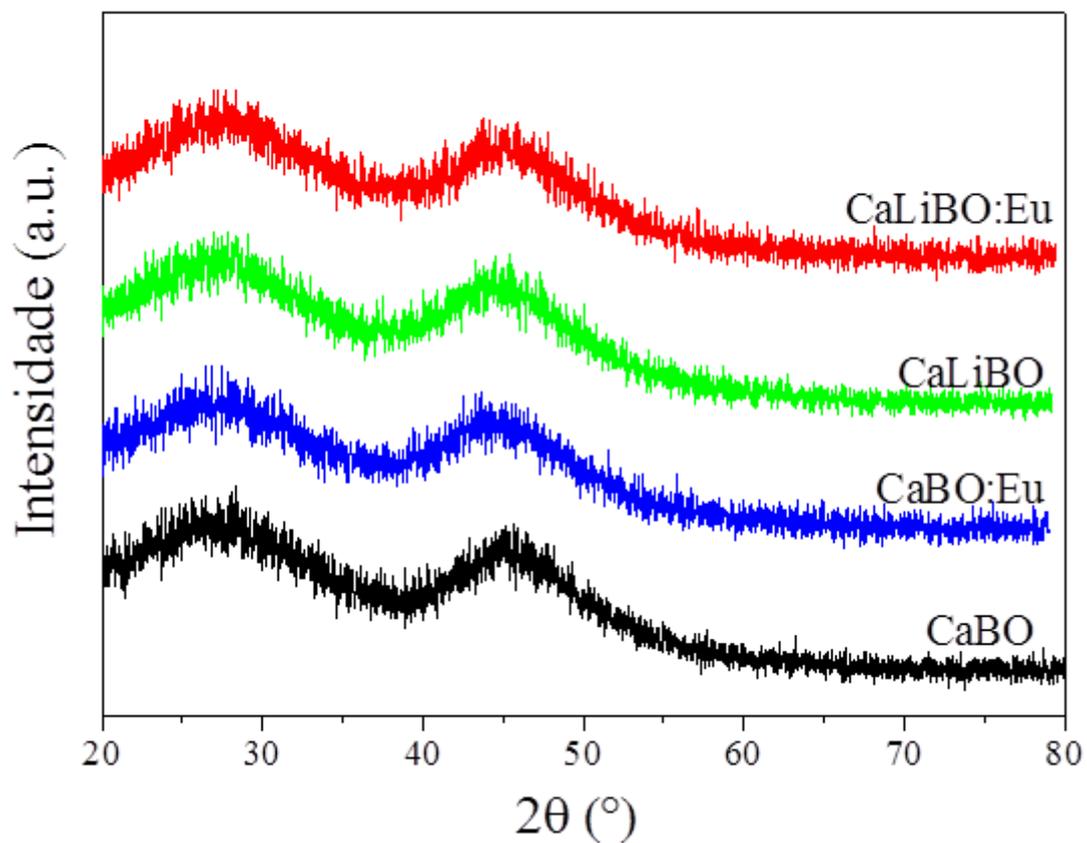
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das etapas adotadas no processo de preparação, apresentadas anteriormente no fluxograma da Figura 1, foram obtidas amostras vítreas nas matrizes CaBO, CaLiBO, puras e dopadas com Eu<sup>3+</sup>, totalmente transparentes e visivelmente isentas de bolhas ou cristalização como pode ser confirmado na fotografia das matrizes CaBO e CaLiBO - Figura 2. A adição de 1 % em mol de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> às matrizes vítreas torna-as levemente rosadas (imagem não apresentada).

As medidas de difratometria de raios X foram realizadas com o objetivo de se confirmar a natureza vítrea das amostras, ou seja, identificar quais amostras poderiam ter sofrido, ou não, a cristalização. Na Figura 3 podem ser observados os difratogramas de raios X obtidos para todas as amostras preparadas.



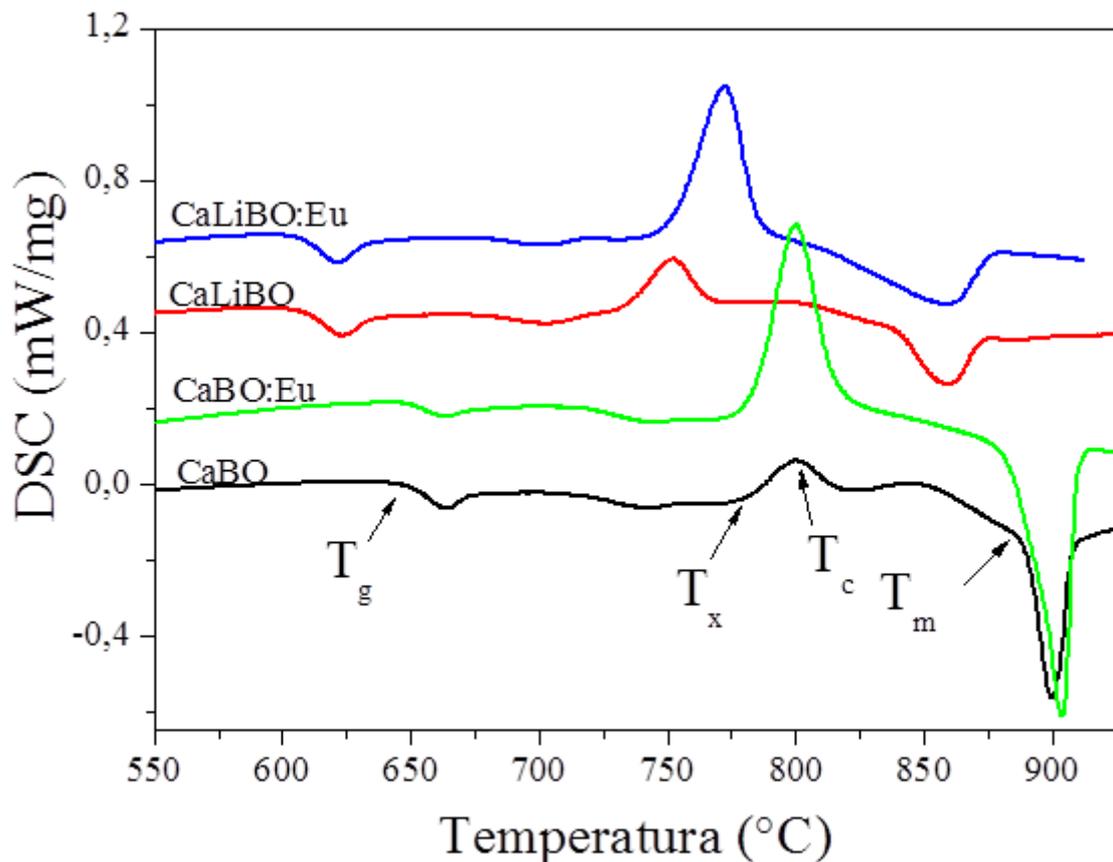
**FIGURA 2-** Fotografias das matrizes vítreas CaBO e CaLiBO, como preparadas.



**FIGURA 3-** Difratomogramas para todas as amostras preparadas mostrando a ausência de cristalização.

Os difratogramas de todas as amostras apresentam halos característicos de um sistema não cristalino. Estas bandas (halos) representam o aspecto típico de materiais amorfos o que faz com que as amostras sejam caracterizadas como vítreas e isentas de cristalização.

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial foi utilizada para a análise térmica dos vidros e os resultados coletados durante o ciclo de aquecimento são apresentados na Figura 4, na qual são observadas curvas típicas de materiais vítreos para todas as composições preparadas.



**FIGURA 4-** Curvas DSC obtidas das amostras vítreas. As temperaturas características  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_c$  e  $T_m$  estão indicadas pelas setas.

As temperaturas características como transição vítrea, início da cristalização, pico da cristalização e início da fusão,  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_c$  e  $T_m$  respectivamente, bem como a diferença  $\Delta T = T_x - T_g$  estão listadas na Tabela 2. O parâmetro  $\Delta T$  é associado à estabilidade do vidro frente à devitrificação. O fenômeno da devitrificação é uma cristalização indesejada, que ocorre sem controle durante o resfriamento do fundido.

**TABELA 2** – Parâmetros térmicos das amostras vítreas.

<i>Amostra</i>	$T_g$ ( $\pm 2$ °C)	$T_x$ ( $\pm 2$ °C)	$T_c$ ( $\pm 2$ °C)	$T_m$ ( $\pm 2$ °C)	$\Delta T$ ( $\pm 4$ °C)
CaBO	648	777	800	890	129
CaBO:Eu	647	782	800	884	135
CaLiBO	606	733	752	840	127
CaLiBO:Eu	606	751	773	820	145

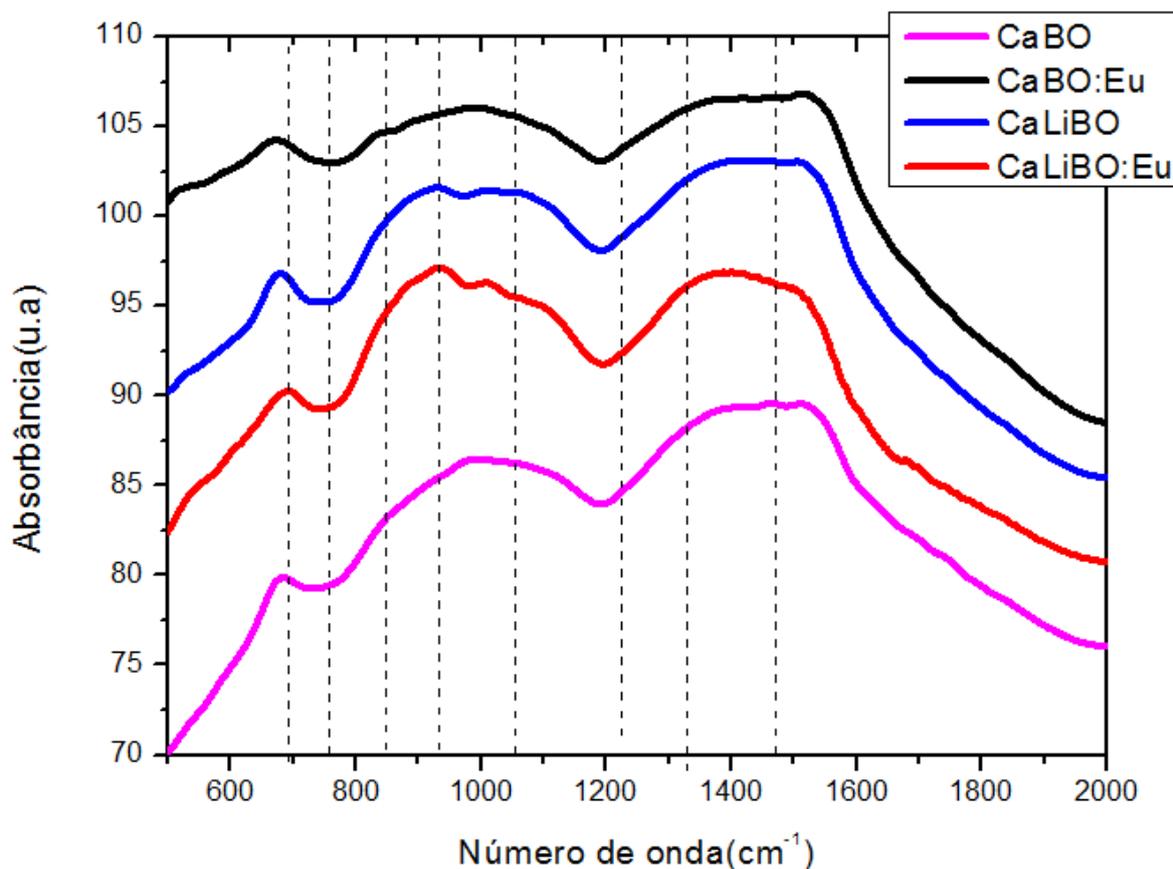
Como pode ser visto a partir dos resultados, a adição de 10 mol% de Li<sub>2</sub>O à composição CaBO provoca mudanças significativas nas temperaturas características do vidro.

Era esperado que o óxido de lítio funcionasse como um modificador de rede, uma vez que se incorporado à estrutura do vidro, este composto faz com que haja uma redução da temperatura de transição vítrea. De fato, a adição de óxido de lítio à amostra vítrea CaBO causou uma redução expressiva nos valores de  $T_g$  e  $T_m$ , em torno de 40 °C e 50 °C, respectivamente.

Para a caracterização de absorção no infravermelho médio, os resultados obtidos são apresentados na Figura 5, em uma região espectral de 500 a 2000 cm<sup>-1</sup>.

A absorção de vidros boratos pode ser observada em três regiões distintas no infravermelho médio. A primeira delas é caracterizada por uma banda centrada em ~ 700 cm<sup>-1</sup> e está relacionada à vibração angular de ligações B-Ø-B na rede do vidro. A segunda região é observada entre 800 e 1150 cm<sup>-1</sup> devido a vibrações de grupos formados por BØ<sub>4</sub> e BØ<sub>3</sub> sem a formação de oxigênios não ligantes, O<sup>-</sup> (NBO do inglês *Non-bridging Oxygen's*). Os oxigênios ligados, ou seja, que formam ponte são identificados pelo símbolo Ø (BO do inglês *bridging oxygen's*). A terceira região se apresenta entre 1150 e 1550 cm<sup>-1</sup>, onde são identificadas vibrações de estiramento B-Ø e B-O<sup>-</sup> em unidades BØ<sub>3</sub> e BØ<sub>2</sub>O<sup>-</sup> [4].

Como esperado, os espectros obtidos para todas as amostras por FTIR, foram caracterizados por três bandas largas e intensas, localizadas em ~ 691 cm<sup>-1</sup>, ~ 900 cm<sup>-1</sup> e ~ 1130 cm<sup>-1</sup>. Oito vibrações características de ligações B-O foram observadas e identificadas pelas linhas tracejadas na Figura 5. A Tabela 3 apresenta as atribuições feitas para as absorções referentes às diferentes vibrações de ligações B- O, que foram feitas com base nos trabalhos prévios de nosso grupo de pesquisa [4,5,6].

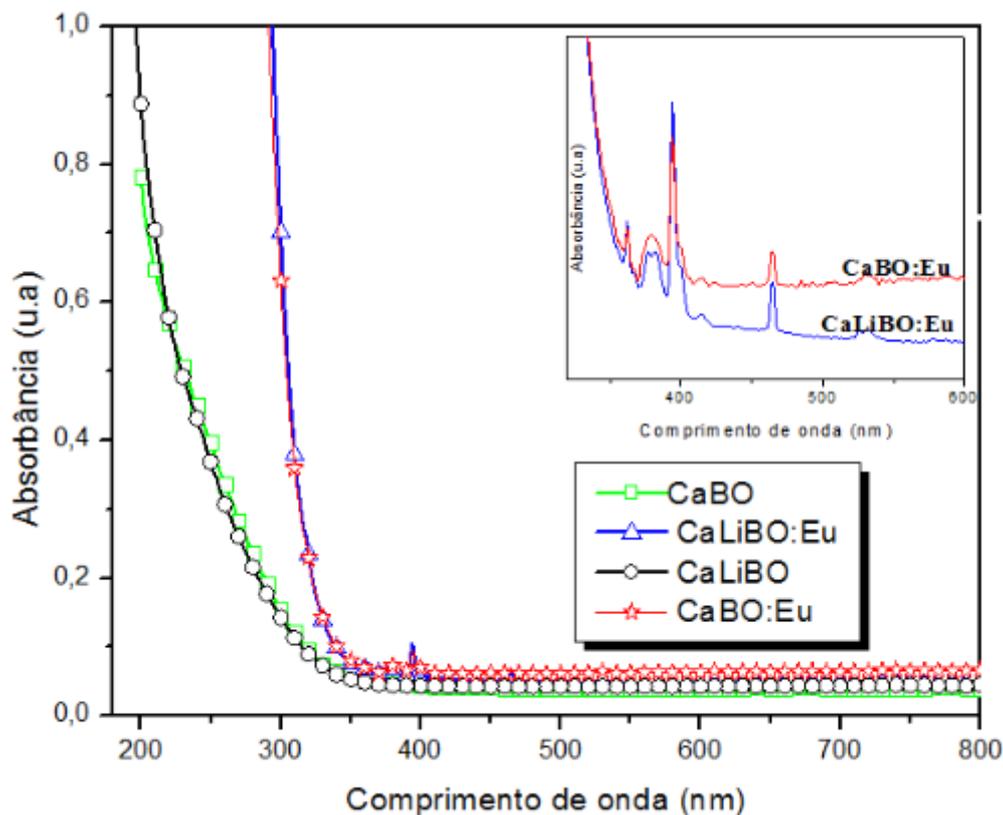


**FIGURA 5-** Espectros de absorção IR. As linhas tracejadas indicam os máximos das bandas e ombros identificados.

**Tabela 3 –** Atribuições feitas para os espectros referentes à Figura 5.

Atribuição no Infravermelho	
Posição do pico (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
~691	Vibração angular B-Ø-B em anéis boratos
~756	Estiramento B-Ø de unidades BO <sub>4</sub> <sup>-</sup> em cadeias e anéis metaboratos
~848	Estiramento B-Ø de BO <sub>4</sub> <sup>-</sup> em grupos tri, tetra e pentaboratos
~933	Estiramento B-Ø de BO <sub>4</sub> <sup>-</sup> em grupos diboratos
~1055	Estiramento B-Ø de BO <sub>4</sub> <sup>-</sup> em grupos pentaboratos
~1224	Estiramento de unidades BO <sub>3</sub> em grupos piroboratos
~1330	Estiramento B-O <sup>-</sup> de unidades BO <sub>3</sub> em grupos meta, piro e ortoboratos
~1470	Estiramento antissimétrico de B-O <sup>-</sup> em unidades BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>

Os espectros de absorvância na região do ultravioleta-visível, para as matrizes vítreas com composições CaBO e CaLiBO, puros e também dopados com 1 % em mol de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  são apresentados na Figura 6.



**FIGURA 6** - Espectros de absorvância e transmitância no ultravioleta-visível (*UV-Vis*) para os vidros CaBO, CaBOEu, CaLiBO e CaLiBOEu.

As matrizes CaBO e CaLiBO apresentam espectros idênticos com uma alta transparência na região do UV, caracterizadas por um comprimento de onda de corte  $\lambda_{cut-off}$  inferior a 190 nm. O gráfico inserido na Figura 6 representa as absorções específicas do íon  $\text{Eu}^{3+}$  nas duas amostras, CaBO:Eu e CaLiBO:Eu.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram analisadas as propriedades físicas de vidros tetraborato de cálcio, preparados pelo método de fusão e moldagem e estruturalmente caracterizados pelas técnicas de

difratometria de raios X, calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) e absorção óptica no UV-Vis.

Por aplicação destas técnicas foi observado que a adição de 10 % em mol de  $\text{Li}_2\text{O}$  e 1 % em mol de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  à composição tetraborato de cálcio ( $\text{CaB}_4\text{O}_7$ ), faz com que ocorram expressivas alterações nas temperaturas características dos vidros, diminuindo as temperaturas  $T_g$  e  $T_m$  e impedindo uma separação das fases líquido-líquido, frequentemente, observada em sistemas de vidros boratos contendo óxidos de elementos alcalinos terrosos.

A alta transparência das matrizes  $\text{CaBO}$  e  $\text{CaLiBO}$  na região do UV ( $\lambda_{cut-off} < 190 \text{ nm}$ ), torna essas matrizes interessantes para dopagem com outros elementos terras-raras e com possibilidade de aplicações em dispositivos ópticos.

## REFERÊNCIAS

- [1] Idalgo E. *Propriedades térmicas e estruturais de vidros teluretos*. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais) Universidade Estadual de São Paulo, Ilha Solteira, 2009.
- [2] Alves O.L., Gimenez I.F., Mazali I.O. *Vidros*. Cadernos Temáticos, Química Nova na Escola. Edição Especial, Fevereiro de 2001.
- [3] Barros C. *Apostila de Vidros*. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia. Sul Rio-Grandense, 2010. Disponível on-line: <<http://edificacaoes.files.wordpress.com/2011/04/apo-vidros-completa-publicac3a7c3a3o.pdf>>
- [4] Rojas S.S., De Souza J.E., Yukimitu K., Hernandez A.C. *Structural, thermal and optical properties of CaBO and CaLiBO glasses doped with  $\text{Eu}^{3+}$*  J. Non-Cryst. Solids 398, 57-61, 2014.
- [5] Rojas S.S. *Propriedades térmicas e estruturais do sistema  $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{-CaB}_2\text{O}_4$  visando o desenvolvimento de dosímetro termoluminescente*. Dissertação (Mestrado- Programa de Pós-Graduação em Física – Área de concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo - 2005.
- [6] De Souza J. E. - *Cristalização induzida eletroquimicamente em vidros  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$  abaixo da temperatura de transição vítrea*. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Física – Área de concentração: Física Aplicada). Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo Edição revisada - 2010.
- [7] Sala O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no infravermelho*. Editora UNESP, 1996.
- [8] Shelby J.E., *Introduction to glass Science and technology*. The Royal Society and Chemistry, USA, 1997.
- [9] Varshneya A.K., *Fundamentals of Inorganic glasses*. Segunda Edição. The Society of Glass Technology, 2006.