

ELIMINAÇÃO DE RADICAIS OH PELO VÁCUO DURANTE
A FUSÃO DE VIDROS ÓPTICOS

Norberto Aranha
Luiz Carlos Barbosa

INSTITUTO DE FÍSICA,
UNICAMP - CAMPINAS,
13.100, S.P., BRASIL

Todos os vidros, durante sua fusão, apresentam quantidades consideráveis de radicais OH, provenientes principalmente das matérias-primas e da atmosfera do forno. Tais impurezas provocam atenuações no vidro, fator este de grande relevância para fibras ópticas. Para a eliminação desses radicais OH, utilizamos o vácuo, o qual mostrou-se eficiente para tal aplicação.

Fibras Ópticas, Eliminação de Radicais OH.

INTRODUÇÃO

O vapor de água, a temperatura elevada, é um ácido mais forte que o ácido silícico e penetra no vidro, formando um vidro de H^+ . Segundo Arrhenius o vapor de água a $300^{\circ}C$ é um ácido tão forte como o ácido silícico e a $1000^{\circ}C$ 80 vezes mais forte. Os grupos $(OH)^-$ e $(CO_3)^{2-}$ combinados no vidro originam absorção no infravermelho entre 1 a 5 μm .

A estrutura da molécula de SiO_2 é semelhante a de H_2O e isto se manifesta, entre outras coisas, por sua forma de dilatar-se, ambas apresentam pontos de inversão na densidade: a água a $40^{\circ}C$, o vidro de sílica a $-84^{\circ}C$ e $185^{\circ}C$. Ambas tem caráter dipolar e grande capacidade de associação. A água também aumenta a solubilidade com o aumento da quantidade de álcalis e com o

aumento de temperatura. Em termos gerais, a solução aquosa, ocorre principalmente através da formação de grupos OH^- dentro da estrutura do vidro. Estes grupos são identificados por meio de características de absorção óptica perto da região do infravermelho, e através das bandas de absorção pode-se medir a quantidade de água dissolvida no vidro. A principal absorção do hidroxil é perto de 2800 nm, mas os harmônicos da absorção são encontrados perto de 950nm, próximo da região do comprimento de onda usado no sistema de comunicação (800 a 1000nm). A absorção OH é particularmente importante para a segunda geração de sistemas, considerados entre 1,3 e 1,5 μm , usando dispositivos quaternários de GaInAsP. Portanto, radicais OH são impurezas indesejáveis em vidros destinados à fabricação de fibras ópticas, sendo a retirada dos mesmos uma etapa muito importante.^{1,2}

PARTE TEÓRICA

O método infravermelho para a determinação de grupos OH pode ser baseado nas seguintes relações:

$$C = \frac{R}{E}$$

$$C = \frac{1}{T} \int R(\bar{\nu}) d(\bar{\nu}) = \frac{\Delta}{I}$$

onde C é a concentração molar, R é o coeficiente de absorção normalmente medido no máximo (K_{max}) da banda de absorção, $\bar{\nu}$ é o recíproco do número de ondas, Δ é o coeficiente de absorção integral, e E e I são constantes respectivamente do coeficiente de absorção molar e coeficiente de absorção molar integral.

Vários autores propuseram fórmulas diferentes para calcular a concentração de OH, tais como:

Dodd e Frazer - $\% \text{ OH} = 0,01 k_{3500}$

Brunner - $C = \frac{2}{3} \frac{\Delta}{14000} \text{ mol H/litro}$

Entretanto, o trabalho mais interessante vem a ser o de Mervyn Patterson. Este autor, fazendo uso de uma curva (Fig.1) de $1/\gamma$ em função de γ (onde γ é o fator de anisotropia) para as vibrações OH na região dos 3 microns, tanto para vidros como para quartzo. Com base nessas curvas, traçou-se uma reta média cuja equação é da forma $I/\gamma=150(3780-\nu)$. Com este dado, encontrou a relação:³

$$C = \frac{1}{50} \int \frac{k(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{3780-\bar{\nu}} \quad \text{molH/litro}$$

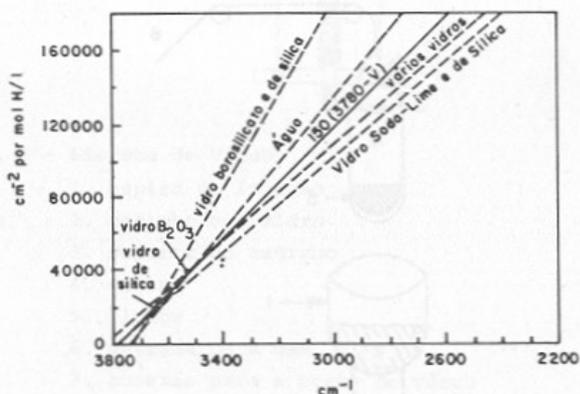


Fig. 1. Absorção de um hidroxil na região de 3 μ m, em outras substâncias, expressa como o equivalente ao coeficiente decádico de absorção molar integral para OH idealmente orientado, $I_{||} = I/\gamma$ onde γ é o fator de anisotropia.

PARTE EXPERIMENTAL

O vidro utilizado foi um borossilicato cuja composição é: 41,3% SiO_2 , 38,3% B_2O_3 , 19,4% Na_2O e 1,0 Al_2O_3 . A fusão foi feita em um forno de indução de 5 MHz e 30 Kw, sendo o início da fusão feita através de um susceptor de grafite (Fig 2), uma vez que este tipo de forno só acopla sua potência no vidro já líquido. A matéria-prima foi transferida para o ca-

dinho de quartzo em pequenas quantidades e a intervalos regulares. Uma vez transferida toda a matéria-prima para o cadinho, montou-se o sistema de vácuo (Fig. 3). Para cada experiência, utilizamos uma determinada pressão, mantendo a temperatura e tempo de fusão fixos. A temperatura foi monitorada por um pirômetro óptico marca Leeds & Northrup modelo 8627, e mantida a 1480°C . O tempo que mantivemos a pressão constante foi de 30 minutos.

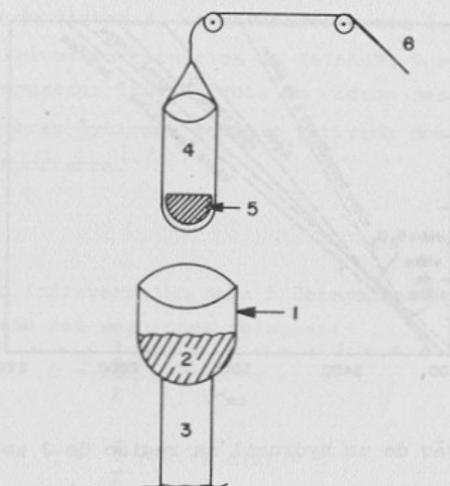


Fig. 2 - Sistema de Pré-aquecimento

1. cadinho de silício
2. vidro
3. suporte de cadinho
4. recipiente de quartzo
5. grafite
6. sistema de fixação

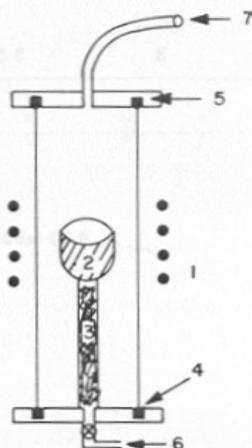


Fig. 3 - Sistema de Vácuo

1. espira de indução
2. cadinho com vidro
3. suporte do cadinho
4. o'ring
5. flange
6. entrada para gás
7. conexão para a bomba de vácuo

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As pressões utilizadas foram de 200, 300, 400 e 500 mbar onde o espectro para essas duas últimas pressões estão mostradas respectivamente nas figuras 4 e 5.

Podemos observar que nessa faixa de pressões foi possível a retirada de pequena quantidade de água.

A retirada de água durante a fusão depende de algumas variáveis tais como: temperatura, pressão de vácuo e composição do vidro.

Durante a fusão a vácuo, a medida em que a temperatura é elevada há a liberação de gases que na sua maioria são constituídos de vapor d'água, além de quantidades pequenas de CO_2 e outros gases. A figura 6 mostra a curva da quantidade de qa-

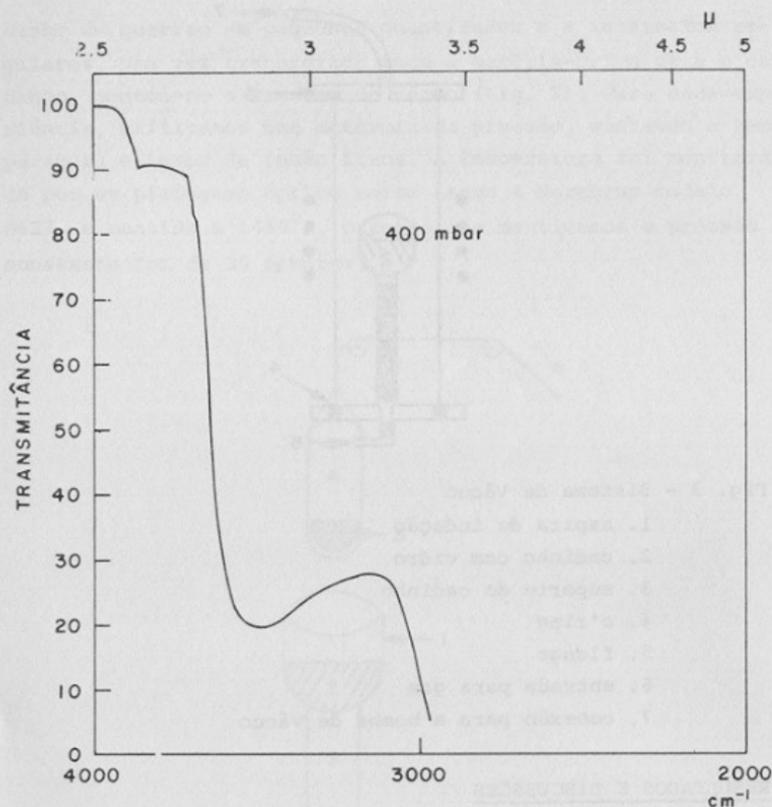


Fig. 4 - Espectro Infravermelho com pressão de 400 mbar a uma temperatura de 1480°C.

gases liberados em função da temperatura, durante a fusão à vácuo, onde acima de 400°C o gás contido nas regiões mais internas do vidro é liberado via processo de difusão¹.

Além da temperatura, a composição também influencia a quantidade de água que ficará no vidro. Um componente típico é o Na₂O. A figura 7 mostra o espectro de infravermelho para um vidro típico de Na₂O-SiO₂, onde cada curva equivale a uma concentração diferente de Na₂O. Pode ser visto que à medida

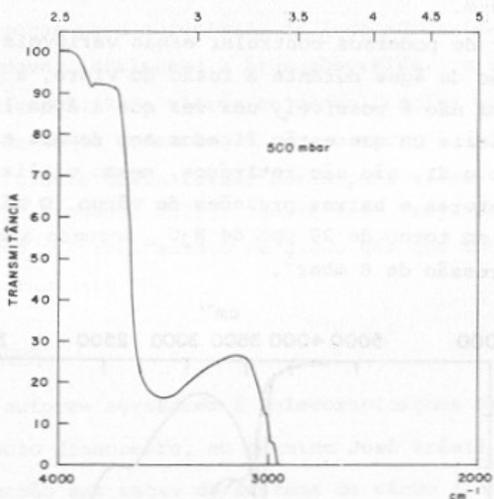


Fig. 5 - Espectro infravermelho com pressão de 500 mbar a uma temperatura de 1480°C.

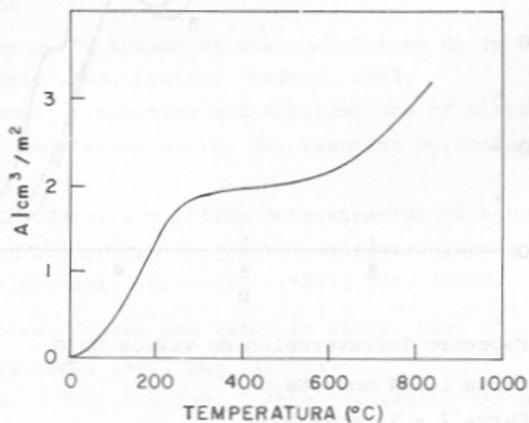


Fig. 6 - Liberação de gases (A) do vidro fundido à vácuo com uma taxa de incremento na temperatura de 5°C/min.

que aumentamos a concentração de Na_2O a quantidade de água no vidro diminui, para condições idênticas de fusão, na região de $2,8\mu\text{m}$.

Apesar de podermos controlar essas variáveis acima para a eliminação de água durante a fusão do vidro, a retirada total da mesma não é possível, uma vez que a água ligada, ou seja, os radicais OH que estão ligados aos demais elementos do vidro, como o Si, não são retirados, mesmo utilizando-se altas temperaturas e baixas pressões de vácuo. O máximo que conseguimos é em torno de 20 ppm de H_2O , segundo alguns autores, para uma pressão de 8 mbar⁵.

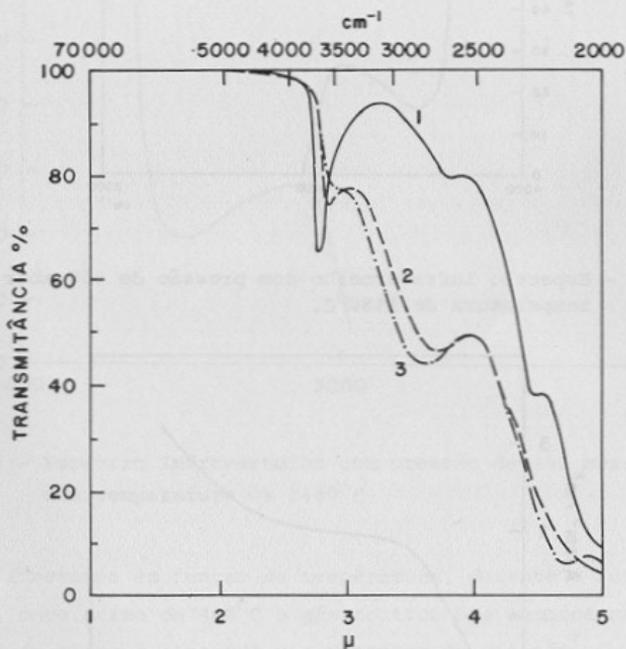


Fig. .7 - Espectro Infravermelho de vidros Na_2O

Curva 1 - 4 mol% Na_2O

Curva 2 - 15 mol% Na_2O

Curva 3 - 25 mol% Na_2O

CONCLUSÕES

A utilização do vácuo durante a fusão de vidros é eficiente apenas para a retirada da água adsorvida, não conseguindo remover totalmente a água absorvida, ou seja, os radicais OH ligados. Para vidros cujas aplicações aceitem concentrações de OH da ordem de 20 ppm, o vácuo é útil por ser rápido e eficiente nesta faixa, porém para vidros ópticos tal processo é inadequado. Talvez, neste caso, seja necessário, além do vácuo o borbulhamento de algum gás que consiga "ocupar" o lugar dos radicais OH.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Telecomunicações Brasileiras S/A pelo apoio financeiro, ao técnico José Brésil pela montagem e confecção das peças do sistema de vácuo e ao estagiário João Carlos Pinke Neto pelo polimento e preparação das amostras de vidro.

Referências

1. H. Salmang, "Fundamentos físico-químicos de la fabricacion del vidrio", Ed. Aguilar, Madrid, 1962.
2. H. Rawson, "Properties and Applications of Glass", Glass Science and Technology 3, Ed. Elsevier North-Holland Inc., 1980.
3. Mervyn S. Patterson, "The Determination of hydroxil by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials", Bull. Mineral. (1982), 105, 20-29.
4. H. Scholze, "Gases and Water in Glass, Part I", The Glass Industry, Oct. 1966, pp. 546-551.
5. B. Kumar & G.E. Rindone, "Phase separation characteristics of a soda-lime-silica glass as influenced by melting atmosphere", Physics and Chemistry of Glasses, vol. 20, nº 6, December 1979.