

UNIVERSIDADE DE UBERABA
MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANDREIA DUARTE MENEZES

DESENVOLVIMENTO LABORATORIAL GUIADO POR
INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL DE VIDROS ÓPTICOS COM NIÓBIO

UBERABA – MG
2021

ANDREIA DUARTE MENEZES

**DESENVOLVIMENTO LABORATORIAL GUIADO POR
INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL DE VIDROS ÓPTICOS COM NIÓBIO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, área de concentração Mestrado Profissional da Universidade de Uberaba-MG.

Orientador (a):

Prof.^a. Dr. Edilberto Pereira Teixeira

Coorientadores (a):

Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto

Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer

**UBERABA – MG
2021**

Catálogo elaborado pelo Setor de Referência da Biblioteca Central UNIUBE

- M524d Menezes, Andreia Duarte.
Desenvolvimento laboratorial guiado por inteligência artificial de vidros ópticos com nióbio / Andreia Duarte Menezes. – Uberaba, 2021. 99 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade de Uberaba. Programa de Mestrado em Engenharia Química, concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Agroindustriais.
Orientador: Prof. Dr. Edilberto Pereira Teixeira.
Coorientadores: Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto; José Roberto Delalibera Finzer.
- I. Vidros ópticos. 2. Nióbio. 3. Refração. 4. Inteligência artificial. I. Teixeira, Edilberto Pereira. II. Zanotto, Edgar Dutra. III. Finzer, José Roberto Delalibera. IV. Universidade de Uberaba. Programa de Mestrado em Engenharia Química. V. Título.

CDD 666.156

ANDREIA DUARTE MENEZES

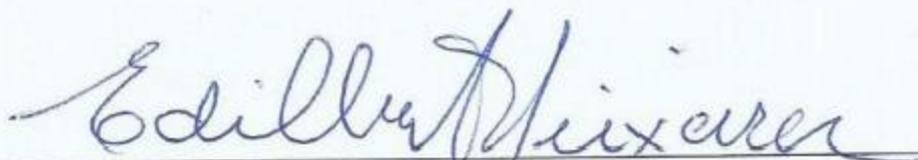
**DESENVOLVIMENTO LABORATORIAL GUIADO POR INTELIGÊNCIA
ARTIFICIAL DE VIDROS ÓPTICOS COM NIÓBIO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – Mestrado Profissional a Universidade de Uberaba-MG (PPGEQ-MP/UNIUBE).

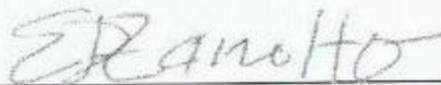
Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Agroindustriais

Aprovada em: 19/08/2021.

BANCA EXAMINADORA:



Prof(a). Dr(a). Edilberto Pereira Teixeira - Orientador
Universidade de Uberaba



Prof(a). Dr(a). Edgar Dutra Zanotto
Universidade Federal de São Carlos



Prof(a). Dr(a). José Roberto Delalibera Finzer
Universidade de Uberaba

DEDICATÓRIA

Dedico á...

Aquela inquietação que vem de dentro, que nos motiva e que nos faz buscar algo maior que não sabemos exatamente o que é. Aquela que mora em nossos corações, que nos fala de forma inesperada, que sempre nos mostra de alguma forma e quando menos esperamos, o caminho certo a seguir. Uns chamam de intuição, outros de inquietação, outros de força interior. Eu chamo de DEUS em mim!

A minha ALMA (Andreia, Luiza Melissa e Amanda), que me alimenta, que me nutre, que me dá a vida e por quem eu vivo e luto todos os dias.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Jose Wilson e Wilma, sem os quais não estaria aqui, e por terem me fornecido, condições para me tornar o profissional que sou;

Aos meus irmãos Claudia, Glaucia, Renata e Guilherme por nunca me deixarem desistir, mesmo quando tudo se tornou tão pesado;

Ao meu orientador Prof. Dr. Edilberto Teixeira e aos meus coorientadores Prof. Dr. Edgar Zanotto e Prof. Dr. José Roberto Finzer, pelo ensinamento, incentivo e dedicação de seus escassos tempos ao meu projeto de pesquisa.

À CBMM-Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, pela confiança depositada na minha proposta de projeto durante todo o processo, mesmo após tantas mudanças de rota.

À Universidade de Uberaba pela formação acadêmica e a Universidade Federal de São Carlos pela utilização da estrutura laboratorial.

E por fim, deixo um agradecimento especial aos meus queridos amigos, Leandro Lima, Juliana Cardoso, Marynara Borges e Dr. Rafael Bonacin, que mesmo com um turbilhão de trabalho, dedicaram seus tempos em me ajudar realizando zelosamente os testes dessa pesquisa.

RESUMO

Vidros especiais que exibem índices de refração são essenciais ao desenvolvimento de novos sistemas ópticos. Tais vidros podem ser utilizados em uma grande variedade de aplicações, tais como lentes para realidade aumentada e micro projetores. Uma grande porção desses vidros utiliza óxidos tóxicos, como PbO, BaO, As₂O₃, e TeO₂, que aumentam os índices de refração e facilitam a etapa de fusão, mas são prejudiciais aos seres vivos e ao meio-ambiente. Por outro lado, sabe-se que o nióbio também aumenta significativamente o índice de refração de vidros e não é tóxico. O objetivo deste trabalho é produzir formulações de vidros ópticos contendo nióbio que apresentem alto índice de refração ($n_d > 1,65$), número de Abbe mediano ($35 < V_d < 55$) e baixa temperatura de transição vítrea. Para tal, foi utilizado um algoritmo de Machine Learning, GLAS, recentemente desenvolvido no DEMa - UFSCar para produção de novas formulações. Treze composições foram sugeridas pelo algoritmo e duas foram selecionadas e testadas em relação à sua habilidade de formação de vidro (GFA) e outras propriedades. A formulação com melhor habilidade de formação de vidro foi avaliada com relação ao índice de refração, temperatura de transição vítrea e durabilidade química. A comparação das características físico-químicas dos vidros produzidos em laboratório com as previsões das redes neurais artificiais, indica que o algoritmo GLAS fornece formulações adequadas, que garantem propriedades desejadas e, portanto, pode ser utilizado para o *design* de novos vidros, diminuindo substancialmente a quantidade de testes de laboratório. Além disso, demonstra-se que vidros com nióbio oferecem vantagens em relação aos vidros com lantânio, dentre elas destacam-se a facilidade de uso do nióbio, não sendo necessário nenhum tipo de pré-tratamento térmico do óxido e a maior habilidade de formação de vidro. Destaca-se ainda que o nióbio apresenta um papel importante como inibidor da corrosão em vidros quando comparado, por exemplo com um vidro óptico comercial, o BK7 da Schott. Sendo assim, apresentam-se, neste trabalho, os resultados obtidos com sucesso na aplicação do novo algoritmo de *Machine Learning*, a respectiva obtenção dos vidros sugeridos, as caracterizações e análises correspondentes.

Palavras-chave: Vidros ópticos, nióbio, índice de refração, número de Abbe, inteligência artificial, *machine learning*

ABSTRACT

Special glasses that exhibit high refractive index are essential for new optical systems. These glasses can be used in a wide range of applications, such as augmented reality lenses and micro projectors. A portion of these glasses use toxic oxides, such as PbO, BaO, As₂O₃, and TeO₂, which lead to high refractive indexes and facilitate the fusion step but are harmful for human beings and the environment. On the other hand, it is known that niobium significantly increases the refractive index and is a non-toxic element. The objective of this work is to produce compositions of optical glasses containing Niobium oxide that have a high refractive index ($n_d > 1.65$), intermediate Abbe number ($35 < V_d < 55$) and low glass transition temperature, T_g . To this end, a Machine Learning algorithm called GLAS was recently developed at DEMa-UFSCar and was used to produce the new compositions. After running the algorithm 13 times, two of the best compositions were chosen and tested for their glass forming ability and properties. The composition with best glass forming ability was analyzed in respect to the refractive index, glass transition temperature and chemical durability. A comparison between the laboratory results and predictions of the artificial neural networks indicates that the GLAS algorithm provides adequate formulations and can be immediately used for accelerating the design of new glasses, reducing substantially the amount of laboratory testing. In addition, it was demonstrated that niobium glasses offer advantages, such as, niobium oxide can be used as is, with no need of pre-treatment and their apparently good glass forming ability. Niobium also plays an important role as a corrosion inhibitor in glasses when compared, for example with a commercial optical glass, Schott's BK7. The successful results obtained from the application of the machine learning algorithm and the corresponding lab glass implementations are presented, including the correspondent analysis.

Key words: Optical Glass, Niobium, Refractive Index, Abbe number, artificial intelligence, machine learning

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Vidros Ópticos Comerciais Schott e HOYA.....	20
Figura 2 – Aumento do Campo de Visão Através do Uso de Lentes Ultra Alto Índice de Refração, Sistema M100 da Asahi Glass Corporation	25
Figura 3 – Esquema de Entalpia Versus Temperatura de Formação do Vidro	26
Figura 4 – Esquema da Refração da Luz em um Meio – Índice de Refração n_d	27
Figura 5 – Linhas de Fraunhofer – Comprimentos de Onda vs n_d	28
Figura 6 – Correção de Cor em Sistemas Ópticos.....	29
Figura 7 – Diagrama de Abbe	29
Figura 8 - Estratégia de Design Químico para Desenvolver Vidros em Certas Posições Ópticas no Diagrama de Abbe esse quadro embaixo escrito alta polarizacao esta estranho.....	30
Figura 9 – Espectro da Luz Visível.....	31
Figura 10 – Imagem Conceitual dos Raios de Luz que Pasam Através do Vidro.....	32
Figura 11 – Transmissão Espectral de um Vidro BK 7 Dopado com 1 ppm dos Óxidos dos Diferentes Elementos de Transição Separadamente.....	32
Figura 12 – Óxido de Níbio.....	33
Figura 13 – Gráficos de n_d vs V_d (a) e de n_d vs Densidade (b) do Banco de Dados SciGlass	35
Figura 14 – Gráficos de n_d vs mol (%) Nb, Ta, La, Pb Dentre Outros em Vidros Fosfatos (a) e Vidros Silicatos (b).....	35
Figura 15 – Gráficos de V_d vs mol (%) Nb, Ta, La, Pb Dentre Outros em Vidros Fosfatos (a) e Vidros Silicatos (b).....	36
Figura 16 – Histograma 2D dos Valores Previstos Versus Relatados para (a) Índice de Refração e (b) Vidro Temperatura de Transição, Calculada para o Conjunto de Dados de Holdout.....	46
Figura 17 – ABBE-PULFRICH da empresa Zeiss	52
Figura 18 – Vidros Antes do Início dos Testes de Corrosão e Demonstração da Etapa de Medida das Dimensões por Cálculo da área Superficial das Peças Vidro 14 e BK7	53
Figura 19 – Demonstração da Etapa de Aferição Pesos Testes Foto dos Bequeres Utilizados para os Testes de Corrosão das Peças de Vidro 14 e BK7	54
Figura 20 – Forma do Vidro 14 para ser Testes de Durabilidade Química.....	55
Figura 21 – Área de Uma Elipsoide	55
Figura 22 – Representação da Área de Interna da Amostra	56
Figura 23 – Vidros Fundidos em Moldes Tetragonais	60
Figura 24 – Curva de DSC “Vidro 6” – Formador de Vidro $NH_4H_2PO_4$	60

Figura 25 – Curva de DSC do “Vidro 12” – Formador de Vidro SiO ₂	61
Figura 26 – Vidro 14 com maior Quantidade de Nitratos para Tentar Evitar a Redução do Nióbio	63
Figura 27 – Resultado da DSC do Vidro Silcato Vidro 14 que Possui Mesma Composição Molar do Vidro 12.....	64
Figura 28 – Análise de DRX Amostra Vidro 14	64
Figura 29 – Vidro 15 onde todo a %mol de Nióbio da Formulação do Vidro 14 foi Substituída por Lantânio.....	65
Figura 30 – DSC vidro 15 onde todo a %mol de Óxido de Nióbio da Formulação do Vidro 14 foi Substituída por Óxido de Lantânio	65
Figura 31 – Análise de DRX Demonstrando Cristais de Silicatos de Lantânio e Silicato de Estanho e Potássio	66
Figura 32 – Vidro 14, Fundido com maior Quantidade de Nitratos, sem SnO ₂ e com Sílica Ultra Pura.....	68
Figura 33 – Resultado da DSC do vidro silcato vidro 16 que Possui Mesma Composição Molar do Vidro 12, mas foi Elaborado com maior Quantidade de Nitrato, sem Estanho e com Silica de Alta Pureza.....	68
Figura 34 – Teste de Resistência a Corrosão entre os Vidros Silicatos com Nióbio 14 e o BK7 da Schott	70

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Etapas da Coleta de Dados	38
Quadro 2 - Ações da Ferramenta <i>Machine Learning</i>	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Espaço de Pesquisa dos Hiper-Parâmetros das Redes Neurais	42
Tabela 2 – Composição (mol%), Alvo, e Propriedades Previstas dos Dois Vidros Ópticos Produzidos Neste Trabalho. † Para Fazer Este Vidro, para Evitar Cor, o MnO foi Substituído pelo ZnO	45
Tabela 3 – Regentes Utilizados para a Produção das Formulações de Vidros Seleccionados...	50
Tabela 4 – Composições em Mol de Vidros com Índice de Refração ($n_d > 1,65$) e Número de Abbe Moderado ($35 < V_d < 55$), Além de Temperatura de Transição Vítreia $< 800^\circ\text{C}$	57
Tabela 5 – Composições em Percentagem em Peso (% peso) de Vidros Fornecidos na Tabela 4	58
Tabela 6 – Quantidade dos Compostos Utilizados para Produção de Vidros com Índice de Refração ($n_d > 1,65$) e Número de Abbe Moderado ($35 < V_d < 55$), Além de Temperatura de Transição Vítreia $< 800^\circ\text{C}$	59
Tabela 7 – Comparação de T_g Entre o Valor Alvo Previsto Pelo Programa GLAS e o Valor Medido Via DSC	61
Tabela 8 – Composições 15 e Teste Via Algoritmo GLAS para Previsão da Propriedades de Índice de Refração, ABBE e Temperatura de Transição Vítreia.....	62
Tabela 9 – Comparação de T_g e Índice de Refração entre Valor Alvo Previsto pelo Programa GLAS e o Valor Medido via DSC.....	66
Tabela 10 – Composição Vidro Silicato 16.....	67
Tabela 11 – Comparação de T_g e Índice de Refração entre o Valor Alvo Previsto pelo Programa GLAS e o Valor Medido via DSC.....	69
Tabela 12: Memória de cálculo de área superficial das amostras cilíndricas (vidro 14).....	98
Tabela 13: Memória de Cálculo de Área Superficial das Amostras de vidro BK7.....	98
Tabela 14: Perda de Massa Medido Durante o Teste de Corrosão ao Longo dos 27 dias	99
Tabela 15: Cálculos de Taxa de Dissolução Corridos 27 (38880 minutos) Dias de Corrosão...	99

LISTA DE ABREVIACOES, SIGLAS E SÍMBOLOS

AGC: Ashahi Glass Corporation

AR/MR: Realidade aumentada e realidade mista

CD-ROM: Compact Disc - Read Only Memory

CTE: Coeficiente de expansão térmica

DSC: Differential Scanning Calorimetry

DVD-ROM: Digital Versatile Disc - Read Only Memory

GA: Algoritmo genético

GFA: Habilidade de formar vidro

GLAS: Algoritmo de inteligncia artificial e machine learning

HDD: Drive de disco rígido

IA: Inteligncia Artificial

ISO: International Organization for Standardization

LaMaV: Laboratório de Materiais Vítreos

LCD: Display de cristal líquido

ML: Machine Learning

MLP: Multicamadas Perceptron

n_C' : ndice de refrao para o comprimento de onda da linha vermelha (C', 643,8 nm)

n_d : ndice de refrao para o comprimento de onda da linha amarela "d" emitida pelo sódio (589 nm)

NEG: Nippon Electric Glass

n_F' : ndice de refrao para o comprimento de onda da linha azul-verde (F', 643,8 nm)

nm: nanmetro

ONU: Organização das Nações Unidas

ReLU: Função de ativação, equação linear retificada

RN: Redes Neurais

ROHS: Diretiva europeia para restrição de certas substâncias perigosas

SciGlass: Banco de dados onde se encontram composições e propriedades de vidros catalogadas

SCL: Líquido Superesfriado

SIOM: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics

T_c: Temperatura de cristalização

T_g: Temperatura de transição vítrea

T_m: Temperatura de fusão

UFSCar: Universidade Federal de São Carlos

UV: Ultra-violeta

V_d: Número de Abbe obtido com base na linha “d”

λ : Comprimento de onda

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1 UM POUCO DE HISTÓRIA	20
3.2 CONTEXTO INDUSTRIAL.....	23
3.3 VIDRO	25
3.3.1 Vidros Silicatos	26
3.3.2 Vidros Fosfatos	26
3.4 O DIAGRAMA DE ABBE	27
3.5 O NIÓBIO E SEU PAPEL NOS VIDROS ÓPTICOS	33
3.6 PESQUISA DE META DATA VIA SCIGLASS	34
4. METODOLOGIA.....	37
4.1 TIPO DE PESQUISA.....	37
4.2 QUANTO AOS FINS.....	37
4.3 QUANTO AOS MEIOS.....	37
4.4 UNIDADE DE ANÁLISE.....	37
4.5 UNIDADE DE OBSERVAÇÃO.....	38
4.6 TÉCNICA DE COLETA DE DADOS.....	38
4.7 TÉCNICA DE ANÁLISE DE DADOS	38
5. ANÁLISE DOS DADOS PESQUISADOS.....	39
5.1 FERRAMENTA <i>MACHINE LEARNING</i> – ML DA UFSCAR – MÓDULO GLAS.....	39
5.2 COLETA DE DADOS	40
5.3 PREVISÃO DE PROPRIEDADES	40
5.3.1 Redes Neurais – RN.....	40

5.3.2 Design Inverso para Composição de Vidros – Algoritmos Genéticos	42
5.3.3 Modelos Preditivos	45
5.4 SIMULAÇÕES E TESTES LABORATORIAIS	47
5.5 ESCOLHA DOS MATERIAIS	49
5.5.1 Preparação da Matéria-Prima	50
5.5.2 Fusão	50
5.5.2.1 Calorimetria de Varredura Diferencial – DSC - <i>Differential Scanning Calorimetry</i> ...	51
5.5.2.2 Difração de Raios X	51
5.5.3 Cálculo do Índice de Refração	51
5.5.4 Ensaios de Durabilidade Química	52
5.6 CÁLCULO DAS DIMENSÕES	54
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
6.1 PRIMEIRO TESTE DE FUSÃO DOS VIDROS	58
6.2 SEGUNDO TESTE DE FUSÃO DOS VIDROS	61
6.3 TERCEIRO TESTE DE FUSÃO DOS VIDROS	67
6.4 TESTES DE DURABILIDADE QUÍMICA	69
7. CONCLUSÕES	71
REFERÊNCIAS	73
ANEXO A	76
ANEXO	98

1. INTRODUÇÃO

Vidros naturais, como obsidianas e âmbar, existem antes do surgimento da vida na terra, enquanto os vidros de óxidos sintéticos foram descobertos há cerca de 6.000 anos e agora estão presentes no mercado doméstico e aplicações de alta tecnologia, como os vidros ópticos (ZANOTTO; MAURO, 2017).

Vidros ópticos constituem importante base da indústria de tecnologia de imagem, e desempenham um papel crucial em todos os tipos de sistemas ópticos (HARTMANN *et. al.*, 2010). Um grande desafio desse segmento, por exemplo, é a carência de vidros com alto índice de refração (n_d) e alto número de Abbe (V_d) que, em combinações com outros tipos de vidros ópticos, forneçam lentes compostas para imagens de alta resolução, isto é, livres de aberração cromática (CASSAR; SANTOS; ZANOTTO, 2021). Afim de diminuir o problema de aberração cromática, os sistemas ópticos modernos são compostos por combinações de lentes tipo *Crown* – baixo índice de refração (n_d) e alto número de Abbe (V_d) – e *Flint* – alto índice de refração e baixo número de Abbe (JEDAMZIK, 2014).

De acordo com Hartmann *et. al.*, (2010) para uma boa combinação de sistemas ópticos, cinco grandes tendências são definidas: **a)** Altos índices de refração (>1.7); **b)** Alto número de Abbe (>60 = baixa dispersão); **c)** Alto índice de refração + alto número de Abbe; **d)** Ultra alto índice de refração (>1.80) + baixo número de Abbe (<20), e **e)** Baixa temperatura de transição vítrea (T_g).

A pesquisa e o desenvolvimento de lentes otimizadas feitas de vidros estão focados principalmente na compreensão da relação entre a composição química e as propriedades de transmitância, índice de refração e dispersão ópticas. Outras propriedades importantes são a habilidade de formação de vidro – GFA –, ou seja, a resistência contra a cristalização durante o processo de fabricação, e a durabilidade química. Propriedades secundárias, mas também importantes para pós-processamento e alguns usos são: dureza, coeficiente de expansão térmica – CTE – e densidade (PARSONS, 1972; HARTMANN *et. al.*, 2010; (CASSAR; SANTOS; ZANOTTO, 2021).

Vidros especiais que exibem altíssimos índices de refração são essenciais ao desenvolvimento de novos sistemas ópticos. Tais vidros podem ser utilizados em uma grande variedade de aplicações, tais como lentes para realidade aumentada e micro projetores (KOUDELKA *et. al.*, 2017; HARTMANN *et. al.*, 2010; XIANGPING *et. al.*, 2020). Uma grande porção desses vidros utiliza óxidos pesados, como PbO, BaO, As₂O₃, e TeO₂, que são

capazes de oferecer altos índices de refração e facilitam a etapa de fusão, mas são prejudiciais aos seres vivos e ao meio-ambiente (BACH, 1998; SAVA *et. al.*, 2009).

O óxido de nióbio é matéria-prima utilizada em vidros ópticos para aumentar o índice de refração (KOUDELKA *et. al.*, 2017; YASUMA *et. al.*, 2019; XIANGPING *et. al.*, 2020). Além disso, estudos realizados por Koudelka *et. al.*, (2017), Chenu *et. al.*, (2012), Teixeira e Mazali, (2007) e Samuneva, Kralchev e Dimitrov (1991) indicam que diversos vidros com alto teor de nióbio apresentam boa estabilidade química.

A ciência e a tecnologia de vidro, de acordo com Cassar, Santos, Zanotto., (2021), está atualmente experimentando um "renascimento da inteligência artificial". Embora muitas das ferramentas em utilização não sejam novas, os autores afirmam que a interface entre metadados e ciências de vidro nunca demonstrou tanto interesse.

O número de relatórios sobre *Machine Learning* – ML – baseados na previsão de propriedade de vidros aumentou muito nos últimos três anos devido à disponibilidade de ferramentas computacionais e hardware poderosos, e a abertura do banco de dados SciGlass¹ com aproximadamente 400.000 composição-propriedades de vidros catalogadas. Além disso, a alta correlação entre composição e propriedades para vidros não metálicos inorgânicos torna o uso de ferramentas baseadas em dados para esses materiais significativamente mais fácil do que aqueles para materiais policristalinos (CASSAR, SANTOS, ZANOTTO, 2021).

O vidro tem sido tão essencial para o desenvolvimento da civilização moderna atual, que o ano 2022 será considerado pela UNESCO como o Ano Internacional do Vidro (ONU, 2021)².

Diante disso, apresenta-se a problematização desta pesquisa sendo como: **a ferramenta *Machine Learning* pode auxiliar no desenvolvimento de vidros ópticos silicatos e fosfatos, que contenham nióbio e apresentem alto índice de refração, Abbe mediano, e baixa temperatura de transição vítrea?**

¹ SCIGLASS. Disponível em: <<https://github.com/epam/SciGlass>>. Acesso em: 20 de julho de 2021.

² ONU. Year of Glass. (2021). Disponível em <<http://www.iyog2022.org/>>. Acesso em: 19 de julho de 2021.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é desenvolver vidros ópticos silicatos e fosfatos contendo nióbio que apresentem alto índice de refração ($n_d > 1,65$), número de Abbe mediano (35-55) e baixa temperatura de transição vítrea, utilizando a ferramenta de *Machine Learning GLAS* da UFSCar.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Especificamente pretende-se:

- a) Evidenciar a utilização do vidro óptico e sua aplicabilidade no contexto industrial;
- b) Obter e caracterizar o índice de refração e a resistência a corrosão de novos vidros com Nb;
- c) Concretizar o conhecimento sobre o papel do Nióbio e vantagens de sua utilização para aumento do índice de refração, durabilidade química e *glass forming ability*;
- d) Testar a utilização de uma nova ferramenta de *Machine Learning* na busca de novas formulações de vidros ópticos, que são fundamentais para desenvolvimento tecnológico moderno.

Justifica-se esta pesquisa baseada na metodologia de Roesch (1999), a qual fundamenta-se em importância, oportunidade e viabilidade. A relevância deste projeto baseia-se no fato de que o desenvolvimento tecnológico depende fortemente da busca novos materiais com propriedades ainda não disponíveis no mercado. Busca esta que pode ser facilitada pelo desenvolvimento de novas ferramentas de *Machine Learning*, possíveis de serem desenvolvidas para aplicações em vidros após o lançamento do banco de dados SciGlass. E, acrescido isto, a existência de produtos como o óxido de nióbio, abundante na natureza, de ultra alta pureza, de fácil utilização e armazenamento.

Sendo assim, utiliza-se neste trabalho uma rede neural recentemente desenvolvida na UFSCar para a investigação das características dos vidros ópticos que utilizam nióbio em sua composição, detalhando os dados necessários para a fase de treinamento. Em seguida, as

composições sugeridas pela rede neural GLAS são utilizadas em experimentos reais de produção dos vidros em laboratório.

Pode-se justificar a viabilidade dessa pesquisa na facilidade de uso de ferramentas de *Machine Learning* para prever novas formulações de vidros ópticos eliminando testes desnecessários normalmente realizados por tentativa e erro. Além disso, há a possibilidade de estudar o nióbio em formulações aprimorando o conhecimento sobre o seu papel no desenvolvimento de lentes vítreas que serão utilizadas em equipamentos de alta tecnologia, tais como lentes de câmeras digitais e de telefones celulares, além de televisores LCD, scanners, armazenamento óptico, AR/MR.

Esta dissertação delimita-se em sete capítulos. O primeiro, esta introdução contendo o problema de pesquisa. O Capítulo segundo apresenta os objetivos e justificativa. O Capítulo 3 embasa a teoria pesquisada. Em seguida, no Capítulo 4, a metodologia empregada. O Capítulo 5 a análise dos dados pesquisados. No Capítulo 6 foram tratados os resultados e as discussões. No sétimo Capítulo as conclusões, seguidas das referências e anexos.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

Nesse capítulo efetuou-se revisão bibliográfica sobre história e a importância do vidro desde os primórdios até o seu papel na vida moderna, tendências do contexto industrial atual e constante procura por novos tipos de vidros ópticos, além da descrição das principais propriedades, tais como índice de refração, número de ABBE, transmitância e do detalhamento do papel do nióbio no vidro.

3.1 UM POUCO DE HISTÓRIA

O uso do vidro óptico, iniciado por Galileu no início do séc. XVII, mudou a forma de pensar da humanidade e levou a um tremendo progresso, por exemplo, em astronomia, química, física, geologia, biologia e medicina (HARTMANN *et. al.*, 2010). Os vidros foram denominados por alguns pesquisadores como os “olhos de ciência”!

O termo “vidro óptico” refere-se aos vidros de alta qualidade, quimicamente homogêneos, livres de bolhas, inclusões e estrias, a exemplo dos vidros apresentados na Figura 1.



Figura 1 – Vidros Ópticos Comerciais Schott³ e HOYA⁴
Fonte: Schott (2021) e Hoya (2021).

Recentemente, comemorou-se o 400º aniversário da primeira aplicação científica do telescópio desenvolvido por Galileo Galilei (1609), construído com lentes de diâmetros

³ SCHOTT GLASS OF IDEIAS. Disponível em: <<https://www.schott.com/en-gb/products/optical-glass/product-variants?tab=optical-glass-ht-and-htultra-glass>>. Acesso em: 27 de julho de 2021.

⁴ HOYA OPTICAL GLASS. Disponível em: <<https://hoyaoptics.com/optical-glass/>>. Acesso em: 27 de julho de 2021.

crescentes de 22 mm, 58 mm e maiores que 58 mm com uma precisão surpreendente (GRECO; MOLESINI; QUERCIOLO, 1993).

Na década de 1660, George Ravenscroft introduziu o óxido de chumbo à composição do vidro e encontrou um tipo de vidro com dispersão significativamente diferente, os vidros tipo "*flint*". Sua intenção, no entanto, não era aplicações ópticas, mas a produção de tigelas, cálices e vasos; os chamados vidros "cristal" (KURKJIAN; PRINDLE, 1998).

Anos depois, Chester Moor Hall e John Dollond, perceberam que o uso de dois tipos de vidros com diferentes propriedades de dispersão levaria a uma forte redução da aberração cromática (KURKJIAN; PRINDLE, 1998). Ainda os resultados acromáticos, provocados pela junção de vidros "*Crown*" e "*Flint*", causaram rápido progresso dos sistemas ópticos, mas a má qualidade do vidro restringiu o possível sucesso, uma vez que era heterogêneo e cheio de estrias.

Em 1805 Pierre Louis Guinand resolveu esse problema introduzindo agitação no vidro durante o processo de fusão, e esta experiência o levou a ser contratado pelo empresário bávaro Joseph Utzschneider, que operava um instituto óptico e queria obter uma fonte confiável de alta qualidade de vidro óptico, e em um período de um ano, Joseph Fraunhofer também se juntou ao instituto, iniciando em 1807, a produção de vidro óptico no mosteiro Benedictbeuern na Baviera (JAHN, 2008).

Fraunhofer foi o primeiro cientista a melhorar a fabricação de vidro óptico com base tecnológica, onde estudou a influência da composição em propriedades de vidro e obteve perdas por absorção muito menores, além de ser o primeiro a caracterizar as propriedades óticas de seus vidros com métodos de medição física (KURKJIAN; PRINDLE, 1998). Em sua busca por comprimento de onda referências de calibração, de acordo com os autores, Fraunhofer encontrou as linhas de absorção no espectro solar, as linhas de Fraunhofer, e posteriormente conseguiu produzir lentes com 28 cm de diâmetro de alta qualidade. Isto permitiu-lhe construir os principais telescópios de seu tempo.

Estimulado pelo sucesso de Fraunhofer, Michael Faraday entrou no campo do vidro óptico em 1825 demonstrando a vantagem de se fundir em cadinhos de platina (KURKJIAN; PRINDLE, 1998).

Em 1830 William Vernon Harcourt fez extensas investigações sobre vidros com composições químicas variadas e introduziu muitos elementos químicos recém-descobertos e usou outros formadores de rede além dos silicatos (KURKJIAN; PRINDLE, 1998). No entanto, apontam os autores, essas conquistas não levaram ao estabelecimento de produção de vidro óptico na Inglaterra com novos tipos de vidro que não os já conhecidos "*Crown*" e "*Flint*".

Por cerca de 60 anos a produção de vidros ópticos se concentrou em duas empresas, uma na França e outra na Inglaterra, onde parte da herança de Fraunhofer encontrou seu caminho através da família Guinand, que fundou uma empresa de fundição de vidro em Paris, França, chamada Feil e Guinand, posteriormente mudando para Parra-Mantois, Sovirel e, finalmente, Corning France (HARTMANN *et. al.*, 2010).

Em 1848, o chefe da oficina de produção de vidro, Georges Bontemps, foi de Feil e Guinand para a empresa Chance Brothers em Birmingham e ajudou a estabelecer a fabricação de vidro óptico que se tornou Pilkington Special Glass (KURKJIAN; PRINDLE, 1998).

Para Hartmann *et. al.*, (2010), no final do século 19, a indústria óptica alemã sofria com a disponibilidade limitada de vidros ópticos, pois havia apenas os dois fornecedores, Feil e Chance Brothers, ambos fora da Alemanha. O autor salienta que a qualidade do vidro variava muito e as empresas alemãs recebiam apenas os vidros de baixa qualidade, se é que recebiam. Este também era um problema estratégico porque o fornecimento de instrumentos ópticos estava em perigo.

Ainda no fim do século 19, de acordo com Kappler e Steiner (2009), Carl Zeiss, insatisfeito com a qualidade dos vidros ópticos perguntou ao especialista em óptica Ernst Abbe se ele poderia ajudá-lo com o design de microscópios de alta qualidade, uma vez que, a análise de Abbe levou à constatação de que o principal obstáculo era a falta de tipos vidros de alta qualidade com considerável diferenciação em suas propriedades de dispersão – número de Abbe.

Otto Schott profundo conhecedor da arte de fundir vidros e Abbe se juntaram para iniciar um laboratório de vidro em Jena, na Alemanha, e assim, a combinação das altas habilidades do químico vidreiro Otto Schott com a capacidade analítica desenvolvida por Ernst Abbe e o conhecimento de construção de instrumentos ópticos de Carl Zeiss tornou-se, em pouco tempo, um ambiente ideal para o desenvolvimento de um conjunto inteiro de tipos de vidros ópticos (KAPPLER; STEINER, 2009).

Então há mais de 125 anos, Otto Schott, Ernst Abbe e Carl Zeiss fundaram a empresa “Jenaer Glaswerke Schott und Genossen” em 1884 (HARTMANN *et. al.*, 2010). Os autores complementam que Schott introduziu novos vidros ópticos, bem como novos processos de desenvolvimento e produção, que permitiram que a óptica se tornasse uma tecnologia.

Os novos tipos de vidro foram publicados em conjunto com os convencionais, que agora foram especificados com mais precisão, no primeiro catálogo do "Glotechnisches Laboratorium Schott & Gen Jena"(SCHOTT, 1886).

De acordo com Hartmann *et. al.*, (2010), Schott foi a primeira empresa a produzir vidros quimicamente duráveis com alta reprodutibilidade nas propriedades que os sistemas ópticos “*high-end*” requerem: **a)** índice de refração; **b)** dispersão; **c)** transmissão; **d)** homogeneidade óptica e baixo teor de bolhas, e **e)** estrias. Para o autor, ela transformou vidro óptico em um material técnico, o que significa um material que é precisamente especificado e reproduzível em suas propriedades, além disso, estabeleceu métodos para calcular propriedades do vidro a partir de composições antes mesmo de serem produzidos. Isso abriu caminho para o desenvolvimento sistemático de novos tipos de vidro.

Na década de 1930, o catálogo de vidros ópticos foi ampliado novamente, George Morey descobriu as propriedades ópticas dos vidros contendo lantânio (PARSONS, 1972). De acordo com o autor, estes vidros combinam alto índice de refração com dispersão relativamente baixa e boa transmissão na faixa espectral azul-violeta.

Logo após a segunda guerra mundial, Walter Geffcken da Schott ampliou ainda mais a gama de tipos de vidro de lantânio, com alto índice de refração e baixa dispersão (PARSONS, 1972). Para o autor, os tipos de vidro contendo lantânio são usados hoje em dia em quase todos os projetos de sistemas ópticos de consumo e de alta tecnologia.

Novos tipos de vidro de chumbo-borato, denominados KZFS-Glasses, com diferentes dispersões foram introduzidos na década de 1950. Logo em seguida, apareceram os vidros fluorofosfatados (FK), e os tipos de vidro PK, utilizados como seus parceiros ideais para melhor correção de cores (FAULSTICH, 1984).

3.2 CONTEXTO INDUSTRIAL

Em qualquer distância focal, aumentar o índice de refração, significa aumentar seu raio de curvatura e, assim, tornar a lente mais fina (YASUMA *et. al.*, 2019). Um índice de refração mais elevado sempre foi um caminho para o desenvolvimento de vidro óptico, onde atualmente, vidros ópticos com índice de refração superior a 1,8 incluem os tipos Flint Denso e Flint de Lantânio Denso (HARTMANN *et. al.*, 2010).

A composição do vidro Flint tradicional denso é baseada no sistema $K_2O-Na_2O-PbO-SiO_2$ (BACH, 1998). As diretivas ROHS 2002/95/CE e WEEE 2002/96/CE, desenvolvidas em 2002 e implementadas em 2006 pela União Europeia, proíbem explicitamente o uso de chumbo no vidro óptico fornecido como material para dispositivos eletrônicos (EUROPEAN PARLIAMENT, 2003).

A composição do vidro Flint de lantânio denso é baseada no sistema de vidro borossilicato com alto teor de lantânio. A melhoria do índice de refração do vidro é geralmente produzida pelo aumento do teor de La_2O_3 (BACH, 1998).

Para Hartmann *et. al.*, (2010) os vidros ópticos, são utilizados em instrumentos de alta tecnologia, como lentes, espelhos e janelas em sistemas ópticos espaciais e telescópios. Esses vidros são fundamentais para a transmissão e conversão de sinais em sistemas de imagem, como lentes de câmeras digitais e de telefones celulares, além de televisores LCD, scanners, armazenamento óptico – CD-ROM, DVD-ROM, HDD – e visores optoeletrônicos – câmeras dos tubos de projeção de televisores, câmeras de ré, motores ópticos de projetores LCD –. Além disso, o vidro óptico também é usado em dispositivos a laser (HARTMANN *et. al.*, 2010).

A busca por vidros ópticos de ultra alto índice de refração, número de Abbe variável, alta transmitância, e boas capacidades térmicas e químicas estão sendo amplamente estudados por várias empresas e institutos de tecnologia (HARTMANN *et. al.*, 2010), destacando-se a SCHOTT, Nippon Electric Glass – NEG –, OHARA, HIKARI, HOYA, CORNING, Hubei New HuaGang Information Materials Co. Ltd – NHG –, CGDM, HUBEI GABRIELLE OPTECH Co Ltd., Asahi Glass Corporation – AGC – e Shangai Institute of Optics and Fine Mechanics – SIOM –. Estes sistemas serão aplicados, por exemplo, em dispositivos de imagem de realidade aumentada/realidade mista – AR/MR – e micro projetores (YASUMA *et. al.*, 2019).

Segundo Yasuma *et. al.*, (2019), espera-se que vidros para AR/MR se expandam como um dispositivo *wearable* de próxima geração seguindo os smartphones, logo o desenvolvimento de displays eletrônicos que praticamente “aumentam” o mundo, sobrepondo a imagem virtual à visão da imagem real, vem ganhando cada vez mais interesse.

Como material chave para vidros AR/MR, são necessários *wafers* finos e planos de vidro de alto índice de refração usados para placas de guia de luz (YASUMA *et. al.*, 2019). Os autores afirmam que para a produção destes *wafers* a AGC, por exemplo, tem focado em séries de vidro baseadas no sistema $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-R}_2\text{O}$, nomeado "M100", com ultra alto índice de refração, alta transmitância, baixa densidade, boas capacidades térmicas e químicas.

Logo segundo YASUMA *et. al.*, (2019), os *wafers* de ultra-alto de refração devem ser leves e ter índice de refração superior a 1,70 como apresenta a Figura 2.

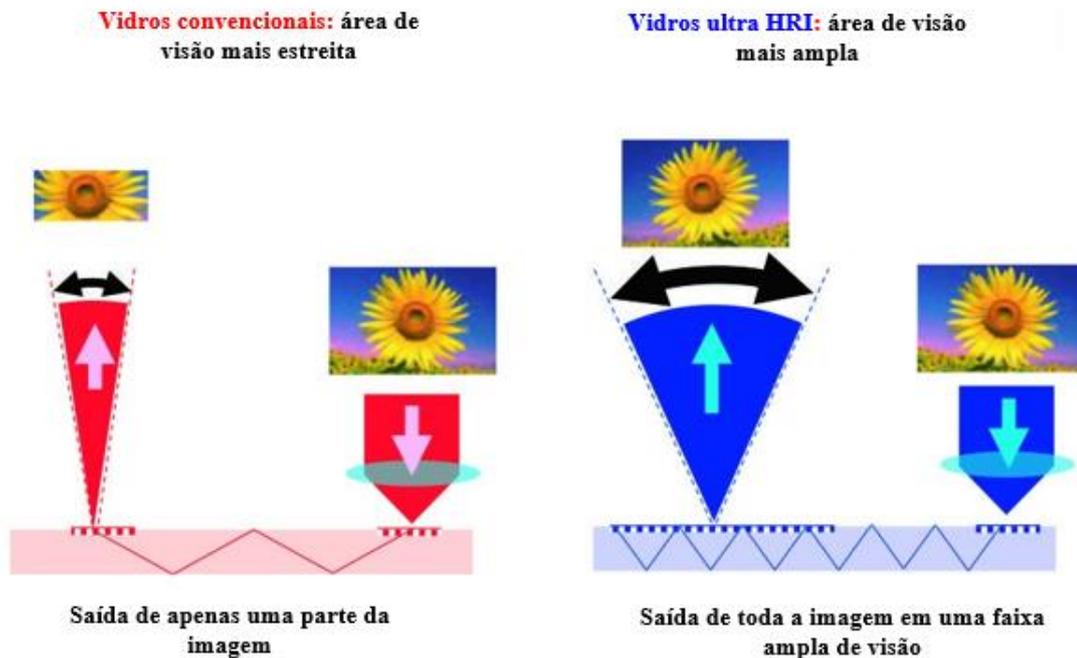


Figura 2 – Aumento do Campo de Visão Através do Uso de Lentes Ultra Alto Índice de Refração, Sistema M100 da Asahi Glass Corporation

Fonte: Adaptado Yasuma *et. al.*, (2019).

Essas propriedades fazem com que a faixa de intensidade total de reflexão seja ampliada e o campo de visão pode ser estendido.

3.3 VIDRO

Segundo Zanotto e Mauro (2017, p. 490), vidros são materiais não cristalinos, fora do equilíbrio termodinâmico que apresentam o fenômeno de transição vítrea (T_g). Complementam os autores, que a estrutura do vidro é semelhante ao do líquido superesfriado (SCL), relaxa continuamente até atingir o estado de SCL. Abaixo da temperatura da temperatura de transição vítrea o líquido se vitrifica, logo vidros são líquidos congelados – temporariamente – sem cristalizar. A Figura 3 representa o esquema da entalpia versus temperatura.

Ainda segundo com Zanotto e Mauro (2017), em equilíbrio termodinâmico, os líquidos só existem acima do ponto de fusão (T_{liq}). Líquidos superesfriados (SCL) existem entre T_{liq} e a T_g .

Eles são metaestáveis, ou seja, uma barreira termodinâmica deve ser superada para início da nucleação cristalina e eventual cristalização (setas vermelhas). Os vidros existem abaixo da T_g , eles são termodinamicamente instáveis e relaxam espontaneamente até eventualmente cristalizar.

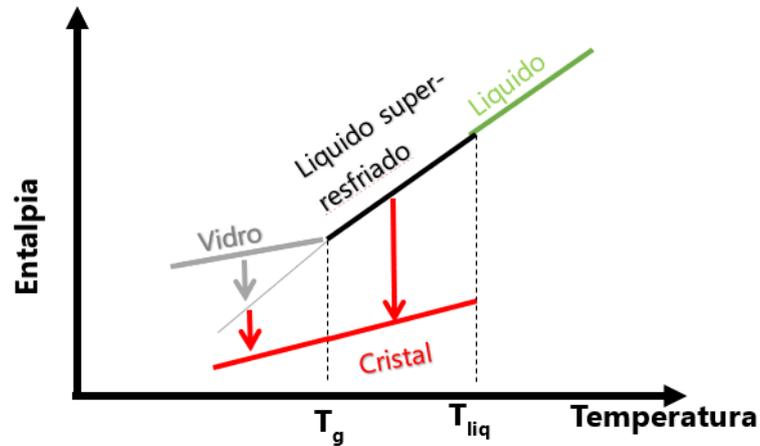


Figura 3 – Esquema de Entalpia Versus Temperatura de Formação do Vidro
 Fonte: Adaptado de Zanotto e Mauro (2017).

Segundo Bach (1998), Kurkjian e Prindle (1998) e Hartmann *et. al.*, (2010), os principais tipos de vidros ópticos de acordo com seus elementos formadores de rede são: vidros silicatos; fosfatos; boratos; germanatos e teluritos, bem como vidros a base de lantânio. Esta pesquisa dará ênfase aos vidros silicatos e fosfatos.

3.3.1 Vidros Silicatos

Este sistema é formado por SiO_2 . Óxidos alcalinos são introduzidos como modificadores de rede, e são essenciais, pois sílica apresenta temperatura de fusão muito elevada para técnicas convencionais de fusão. O BK7 é o principal representante dessa categoria de vidros, sendo considerado extremamente homogêneo (BACH, 1998).

A adição de nióbio em vidros silicatos modifica a estrutura do vidro, geralmente aumenta sua densidade, o índice de refração, a dispersão e a resistência à corrosão. Uma maior concentração de Nb_2O_5 sempre vem ao custo de maior dispersão e menor transmissão em todo o espectro (SAMUNEVA; KRALCHEV; DIMITROV, 1991; TEIXEIRA; MAZALI, 2007; CHENU *et. al.*, 2012; KOUDELKA *et. al.*, 2017).

3.3.2 Vidros Fosfatos

Vidros fosfatos geralmente apresentam dispersões mais baixas – altos números de Abbe – e altos índices de refração, se comparados com vidros clássicos baseados em B_2O_3 ou SiO_2 . Estes vidros são normalmente usados para corrigir aberração cromática. Uma desvantagem dos

vidros fosfatos é que eles apresentam durabilidade química pobre quando comparados aos baseados em SiO_2 (BACH, 1998). Logo a adição de Nb_2O_5 em vidros fosfatos têm sido estudada como forma de estabilizar a estrutura desse tipo de vidro e melhorar as propriedades lineares e não lineares (TEIXEIRA e MAZALI, 2007; CHENU *et. al.*, 2012). A combinação de Nb_2O_5 com outros óxidos é muito relevante para vidros fosfatos porque aumentam o índice de refração e melhoram estabilidade química quando combinado com TiO_2 (TEIXEIRA; MAZALI, 2007).

3.4 O DIAGRAMA DE ABBE

Para vidro ótico, as propriedades mais importantes do ponto de vista dos projetistas de vidros óticos são índice de refração, dispersão de índices refrativos, e transmitância (BACH, 1998).

O índice de refração (n_d) é o número adimensional definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo (c) e a velocidade da luz em um determinado meio (v), conforme apresenta a Equação (1):

$$n_d = \frac{c}{v} \quad (1)$$

Ele também determina o quanto um raio de luz se desvia do ângulo de incidência original, conforme apresentado na Figura 4.

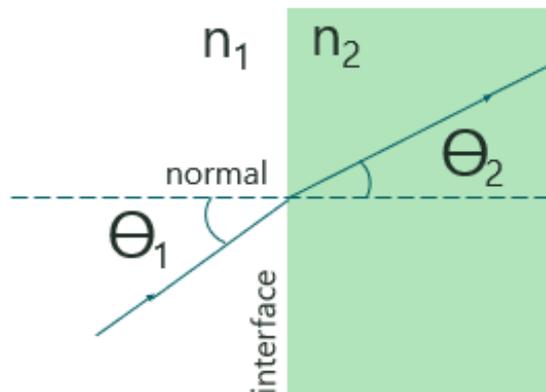


Figura 4 – Esquema da Refração da Luz em um Meio – Índice de Refração n_d
 Fonte: Adaptado Hartmann *et. al.*, (2010).

O índice de refração varia de acordo com o comprimento de onda e isso faz com que a luz branca seja dividida em cores constituintes quando refratadas. A este fenômeno dá-se o

nome de dispersão podendo ser observado em prismas e arco-íris, e como aberração cromática indesejada nas lentes óticas (BACH, 1998).

Na faixa visual, a quantidade de dispersão de um material de lente pode ser quantificada pelo número Abbe, conforme Equação (2):

$$v_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C} \quad (2)$$

onde o subscrito d denota a linha de Fraunhofer no comprimento de onda de 587,6 nm, n_F e n_C são os índices refrativos na linha F ($\approx 486,1$ nm) e C ($\approx 656,3$ nm), de acordo com a Figura 5.

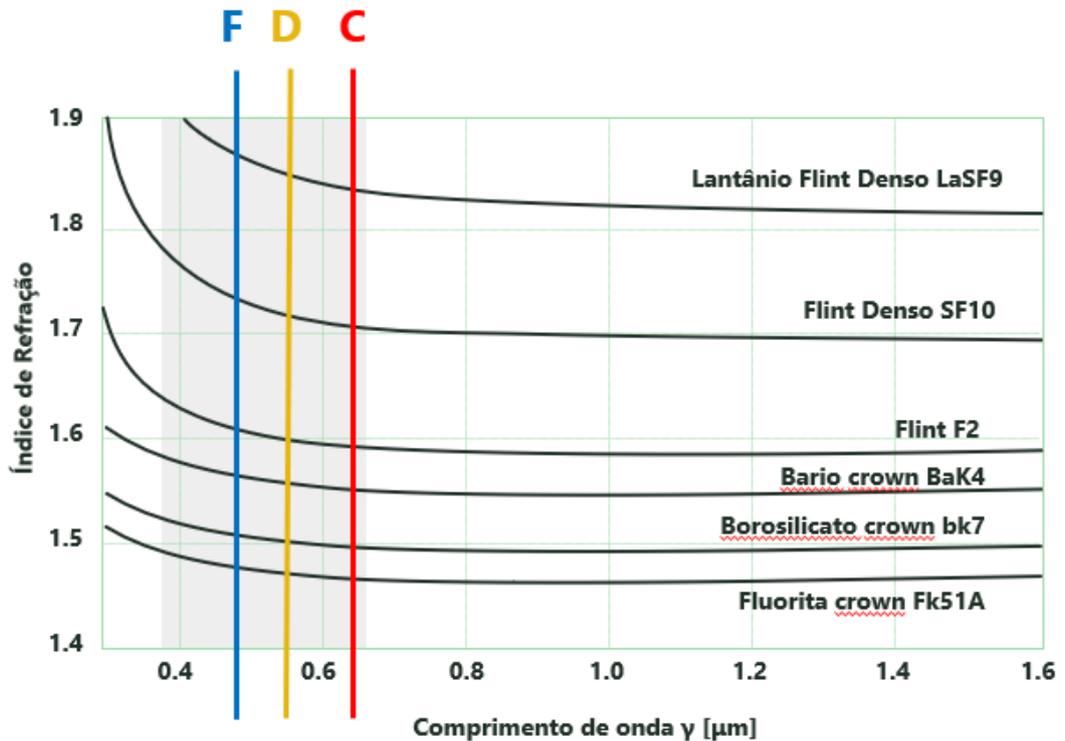
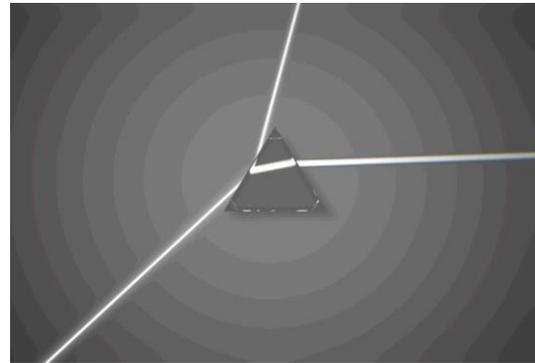
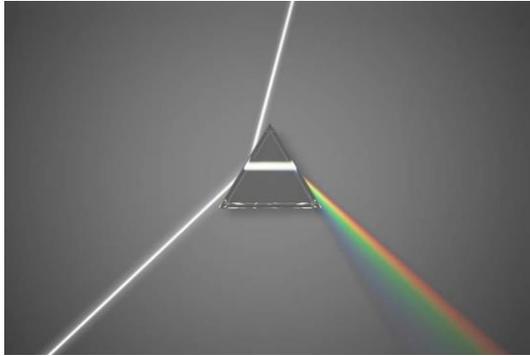


Figura 5 – Linhas de Fraunhofer – Comprimentos de Onda vs n_d
 Fonte: Adaptado de Jedamzik (2014).

Quanto maior o número de Abbe, maior a qualidade óptica da lente no quesito aberração cromática, que corresponde à decomposição da luz branca em diversas cores, e que pode ser observada pela coloração ao se olhar através das lentes.

A figura 6 ilustra este fenômeno.



Vidros com alto índice de refração e alta dispersão (baixo número de Abbe) – **Lentes Flint**

Vidros com baixo índice de refração e baixa dispersão (alto número de Abbe) – **Lentes Crown**

Figura 6 – Correção de Cor em Sistemas Ópticos
Fonte: Adaptado de Jedamzik (2014).

Para apresentar uma visão geral rápida das posições ópticas disponíveis, ou seja, combinações de índice de refração (n_d) e número de Abbe (V_d), as empresas de vidros ópticos geralmente usam o chamado diagrama de Abbe, apresentado na Figura 7 (HARTMANN *et. al.*, 2010).

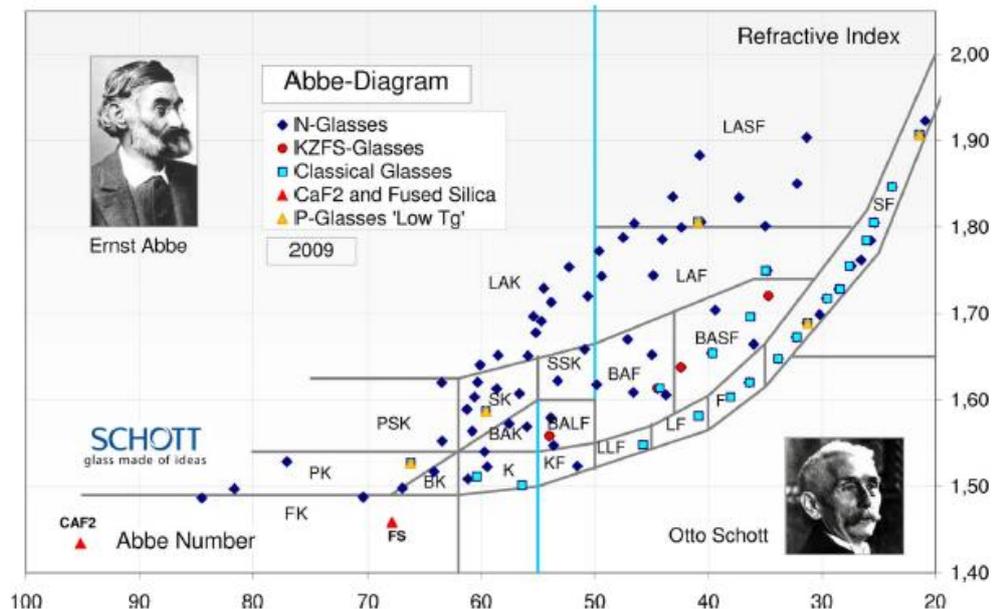


Figura 7 – Diagrama de Abbe
Fonte: Adaptado Hartmann *et. al.*, (2010).

O diagrama de Abbe é dividido em diversos tipos, as chamadas famílias de vidros que são historicamente definidas pelo tipo de composição química vidro (HARTMANN *et. al.*, 2010).

Os elementos químicos destacados na Figura 8 nas cores verde, vermelho, azul, lilás, laranja além de estrôncio e bário, possuem alta polarização e consequentemente são os que fornecem altos índice de refração no vidro (HARTMANN *et. al.*, 2010).



Figura 8 - Estratégia de Design Químico para Desenvolver Vidros em Certas Posições Ópticas no Diagrama de Abbe.
Fonte: Adaptado de Hartmann *et. al.*, (2010).

Outra propriedade de extrema importância para vidros óticos de alta qualidade é a transmitância. Ao observar alguma paisagem através do vidro, é possível ver as imagens do outro lado claramente, isso acontece porque o vidro transmite a luz visível que passa por ele (HARTMANN *et. al.*, 2010). Luz visível é a radiação eletromagnética cuja frequência é visível ao olho humano. A luz pode propagar-se no vácuo com velocidade de aproximadamente 300 mil km/s. As frequências de luz que são visíveis ao olho humano são chamadas de espectro visível, e possuem comprimentos de onda entre 380 nm e 780 nm (BACH, 1998). Ondas eletromagnéticas que apresentam comprimentos maiores que a da visível são chamadas de infravermelho, enquanto as que apresentam comprimentos menores (frequências maiores) são de ultravioleta, observadas na Figura 9.

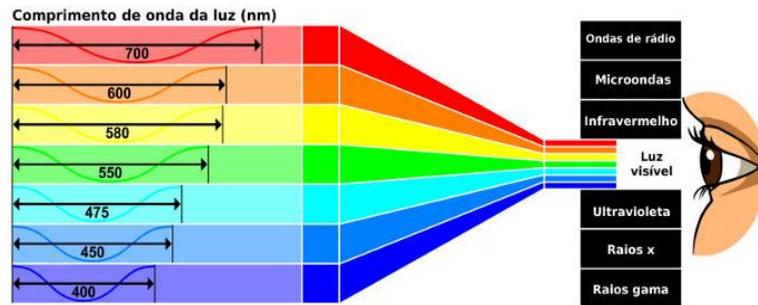


Figura 9 – Espectro da Luz Visível
 Fonte: Brasil Escola (2017)⁵.

Bach (1998) confirma que os vários comprimentos de onda são usados no campo óptico, por exemplo, a luz ultravioleta é usada para esterilização, a luz infravermelha próxima é usada como sensor e para comunicação óptica, e a luz infravermelha é usada para câmeras térmicas e câmeras de visão noturna. Ainda para o autor, quando se diz que o vidro óptico é transparente, isso significa que o vidro tem alta transmissão na faixa de comprimento de onda da aplicação.

A transparência do vidro depende da composição química do componente nele utilizado. Por isso, é importante controlar a absorção e o espalhamento de luz para alcançar alta transparência que é definida pela Lei de Beer Lambert, conforme Equação (3) (BACH, 1998).

$$\tau_i(\lambda) = \exp(-\varepsilon_\lambda cd) \quad (3)$$

Onde: τ_i é a transmitância, λ e o comprimento de onda analisado, d distância percorrida pela radiação, ε é o coeficiente de extinção (absorbância da substância) e c representa o coeficiente de coloração (concentração da substância absorvedora que compõe o meio).

Esta absorção e o espalhamento de luz também podem ser observadas na Figura 10.

Por exemplo, o vidro comum da janela contém contaminação com ferro em sua composição, por isso é ligeiramente verde, mesmo que seja transparente (BACH, 1998).

⁵ Brasil Escola. Disponível em: <<https://s1.static.brasilecola.uol.com.br/img/2017/04/luz-visivel.jpg>>. Acesso em: 20/07/2021.

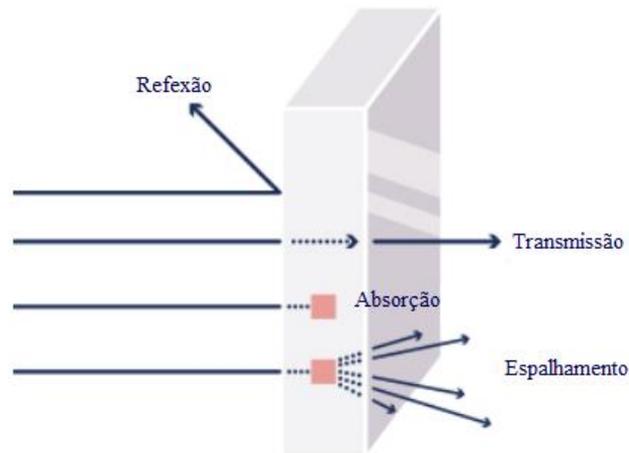


Figura 10 – Imagem Conceitual dos Raios de Luz que Pasam Através do Vidro
Fonte: adaptado do site da AGC (2021).⁶

Alguns óxidos especiais mostram absorção na região espectral transparente de um vidro. Estes são os óxidos dos elementos de transição Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, e muitas das terras raras (BACH, 1998). A Figura 11, mostra as perdas em transmissão espectral de um vidro BK 7 dopado com 1 ppm dos óxidos dos diferentes elementos de transição, separadamente.

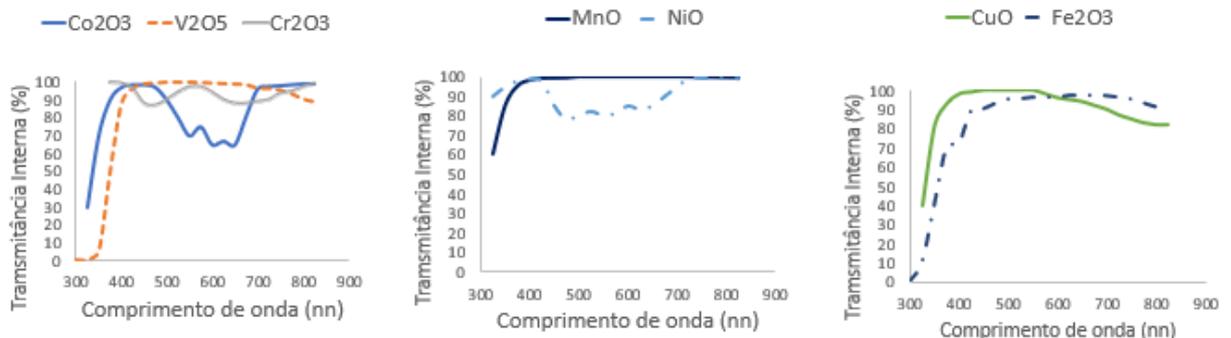


Figura 11 – Transmissão Espectral de um Vidro BK 7 Dopado com 1 ppm dos Óxidos dos Diferentes Elementos de Transição Separadamente
Fonte: Adaptado de Bach (1998).

O fenômeno de espalhamento de luz no vidro pode ser causado por partículas não dissolvidas, por bolhas, por separação de fases e/ou flutuações de densidade. As três primeiras razões para a dispersão são provenientes da técnica de fusão. As flutuações de densidade são provocadas pelo movimento browniano das moléculas durante a fusão (BACH, 1998).

Logo, o vidro óptico, deve ser projetado de forma a evitar a absorção da luz devido a impurezas presentes nas matérias-primas e por defeitos internos nos vidros (BACH, 1998).

⁶ Disponível em: <<https://www.agc.com/en/products/electronic/optical-glass/top.html>>. Acesso em 17 de junho de 2021.

Olhando para a grande seleção de componentes químicos que podem ser usados para o desenvolvimento de vidro, seria de se esperar possibilidades intermináveis para $n_d - V_d$ combinações (HARTMANN *et. al.*, 2010). Dentre estes elementos destaca-se o Nióbio, apresentado na Figura 12.

Portanto, o uso de técnicas de inteligência artificial certamente é fundamental para essa busca interminável por novas composições com combinações mais amplas, mas mais difíceis de alcançar de ultra alto índice refrativo, e baixo ou alto número de Abbe, aliados à alta transmissão, à boa capacidade de formação de vidro e durabilidade química (CASSAR; SANTOS; ZANOTTO, 2021).

3.5 O NIÓBIO E SEU PAPEL NOS VIDROS ÓPTICOS

O Nióbio, metal brilhante de número atômico 41, massa atômica 92,906 e estrutura cúbica de corpo centrado, é um elemento abundante na natureza, do grupo 5, não tóxico e com 4 estados de oxidação, sendo o mais estável de oxidação +5 mostrado na Figura 12 (GREENWOOD; EARNSHAW, 1998, p. 976-981).



Figura 12 – Óxido de Nióbio
Fonte: Niobium Tech (2021).⁷

Segundo Chu *et. al.*, (2011), vidros Sr-Nb-fosfato possuem ultra alto índice de refração (n_d), sendo que esta propriedade aumenta com o aumento dos teores de SrO e, principalmente Nb_2O_5 . Neste mesmo artigo, os autores relatam que o efeito do Nb_2O_5 neste parâmetro é quatro

⁷ Niobium Tech. Disponível em: <<https://niobium.tech/en/landing-pages/about-niobium/about-niobium>>. Acesso em 27 de junho de 2021.

vezes maior que o efeito do SrO, e que quando se aumenta o teor de nióbio > 20% mol, a absorção da luz visível aumenta devido ao aumento das frações Nb^{+3} e Nb^{+4} , que causam cor ao vidro devido à redução do $[NbO_6]$ octa e à formação de $[NbO_4]$ tetra.

Samuneva, Kralchev, Dimitrov (1991) mostraram o efeito de Nb_2O_5 sobre as propriedades índice de refração, e na resistência química em vidros silicatos, é bem explicado por seu papel como formador de rede, mesmo quando introduzido em pequenas quantidades. No presente caso, Nb^{5+} forma $[NbO_6]$ octa com a inclusão do ion-compensador (R^+). Além disso, através da união de unidades estruturais individuais, é possível por meio de $[NbO_6]$ octa a formação de rede comum com fortes ligações Si-O-Nb.

Num trabalho de caracterização estrutural e propriedades ópticas do novo vidro Li-Sr-Nb-fosfato, Lee *et. al.*, (2014) mostraram que adição de Nb_2O_5 substituindo P_2O_5 melhora efetivamente o índice de refração, mas resulta em redução da transmissão óptica. Por outro lado, de acordo com os autores adicionar Li_2O para substituir SrO resulta em diminuição do índice de refração e elimina a coloração provocada pelo efeito do alto teor de nióbio – presença de Nb^{+3} e Nb^{+4} . Logo, o trabalho sugere que a série de vidros Li-Sr-Nb-fosfato com estrutura de rede aprimorada é representada por $40P_2O_5-20Nb_2O_5-20SrO-20Li_2O$, sendo que esta formulação fornece alto índice de refração ($n_d > 1,75$) e alta transparência óptica (>80%) na região da luz visível (LEE *et. al.*, 2014).

Segundo Teixeira e Mazali (2007) dados espectroscópicos sugerem que a rede de vidro NAPTN é formada por octaedros de Nb e octaedros de Ti ligados a unidades de fosfato através de ligações Nb – O – P e Ti – O – P, que aumentam o resistência química de vidros porque inibem a hidrólise, comum nas ligações P – O – P na rede de do vidro fosfato. Ainda para os autores, uma vez que a composição molar de Na_2O , Al_2O_3 e P_2O_5 foi mantida constante em todos os vidros, a diminuição exponencial da taxa de dissolução com o aumento da razão f_{Nb} / f_{Ti} dá evidências de que as ligações Nb – O – P são mais fortes do que as ligações Ti – O – P. Portanto, Nióbio é mais eficaz do que o Ti para melhorar a durabilidade química em vidros de fosfato.

3.6 PESQUISA DE META DATA VIA SCIGLASS

Santos e Zanotto, 2021, realizaram pesquisa de meta-data, ainda não publicadas, no banco de dados SciGlass de índice refrativo versus densidade, índice refrativo versus número Abbe para milhares de vidros ópticos contendo lantânio, tântalo ou nióbio, constantes na Figura 13 e de índice refrativo versus teores em % mol de Chumbo, Nióbio, Lantânio, Titânio,

Bismuto, Zircônio e Tântalo em sistemas de vidros silicatos e fosfatos apresentados na Figura 14.

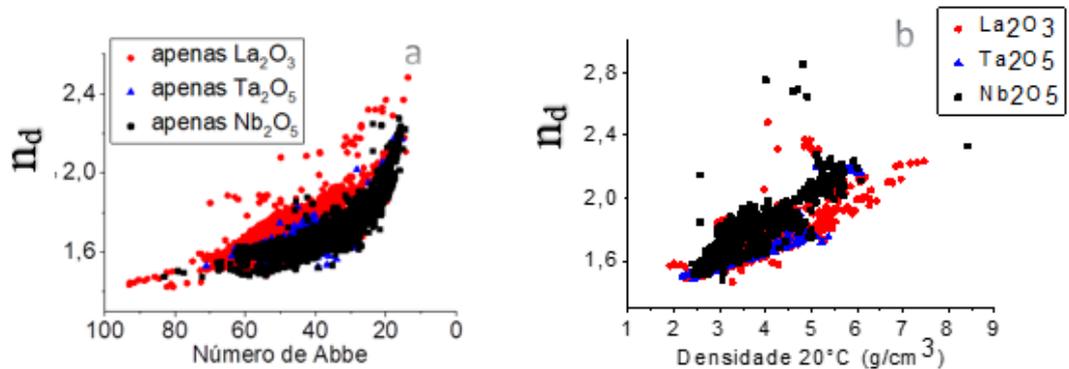


Figura 13 – Gráficos de n_d vs V_d (a) e de n_d vs Densidade (b) do Banco de Dados SciGlass
Fonte: Santos e Zanotto (2021).

Referindo-se à densidade, fator importante para produção dos equipamentos de AR/MR *wearables* no quesito ergonomia Yasuma *et. al.*, (2019) e Santos e Zanotto (2021) mostram, através da análise de meta dados da SciGlass, que quando o Nióbio e seus principais concorrentes são comparados, o Nióbio é o que oferece a melhor capacidade de produção de lentes com menor peso, com índice de refração acima de 1,5, Figura 13.

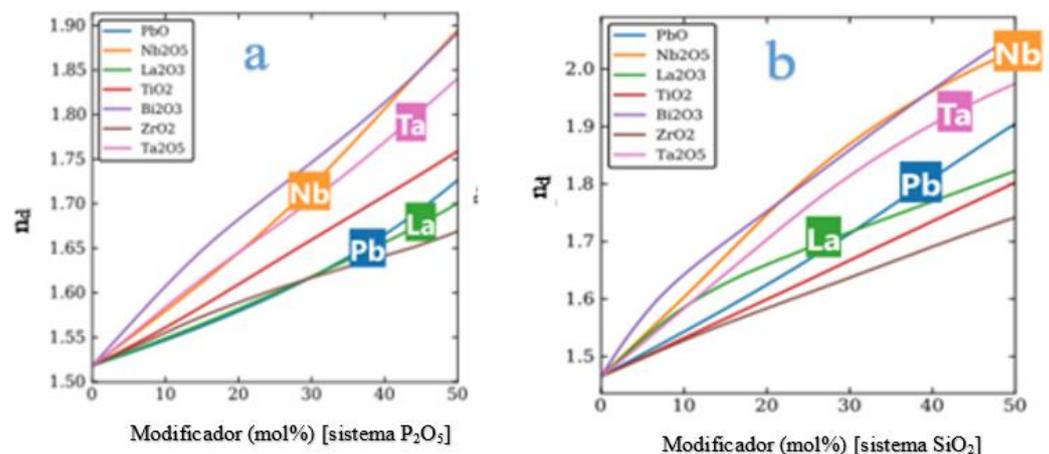


Figura 14 – Gráficos de n_d vs mol (%) Nb, Ta, La, Pb Dentre Outros em Vidros Fosfatos (a) e Vidros Silicatos (b)
Fonte: Cassar, Santos e Zanotto (2021).

Em uma análise aprofundada dos resultados obtidos por meio de redes neurais, as previsões de índice de refração em vidros silicatos e fosfatos (reportadas por Cassar, Santos e Zanotto 2021) mostram que os elementos Bismuto e o Nióbio são responsáveis por fornecer os maiores valores de n_d , e o comportamento mostra-se semelhante para os dois tipos de vidros analisados: vidros fosfatos e vidros silicatos.

Uma vez que o Bismuto é difícil ser mantido em seu estado mais estável devido a sua grande facilidade de redução aos seus sub-óxidos, o seu uso é praticamente descartado para a produção de vidros ópticos em grande escala” (GREENWOOD; EARNSHAW, 1998, p. 550-554).

Em contrapartida, as previsões de número de ABBE, reportadas por Cassar, Santos e Zanotto (2021) mostram que o Nióbio é o elemento que oferece um menor número de Abbe, tanto para vidros fosfatos, quanto para vidros silicatos, conforme apresenta a Figura 15.

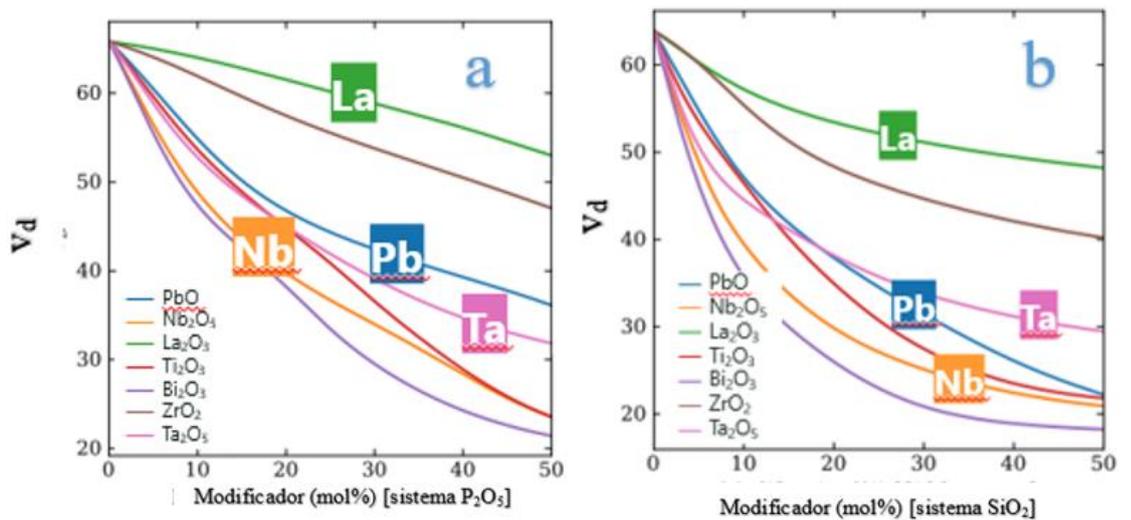


Figura 15 – Gráficos de V_d vs mol (%) Nb, Ta, La, Pb Dentre Outros em Vidros Fosfatos (a) e Vidros Silicatos (b)
Fonte: Cassar, Santos e Zanotto (2021).

As propriedades listadas acima permitem o *design* de uma ampla gama de vidros especiais para atender às demandas de uma variedade de projetos ópticos e reforçam o papel do Nióbio na qualidade óptica desses vidros (HARTMANN *et. al.*, 2010).

4. METODOLOGIA

Nessa seção apresenta-se a metodologia de pesquisa empregada compreendendo a conceituação teórica do estudo.

4.1 TIPO DE PESQUISA

Esta pesquisa possui abordagem qualitativa, que tem como definição “a passagem de uma qualidade ou de um estado para outro. A mudança qualitativa não é obra do acaso, pois decorre necessariamente da mudança quantitativa” (LAKATOS; MARCONI, 2005 p. 104). É feita a validação do poder de previsão do algoritmo de *Machine Learning* GLAS da UFSCar em obter novas formulações inexistentes até o momento, promovendo-se assim o desenvolvimento tecnológico de sistemas ópticos; além de testar o papel do nióbio nessas aplicações.

4.2 QUANTO AOS FINS

Quanto aos fins, a pesquisa transita como exploratória, principalmente na avaliação de uma situação concreta desconhecida, visto que, em um dado local, alguém ou um grupo já poderia ter feito pesquisas iguais, semelhantes, ou complementares a certos aspectos da pesquisa pretendida (LAKATOS; MARCONI, 2005 p. 225).

4.3 QUANTO AOS MEIOS

Quanto aos meios, a pesquisa se caracteriza como de laboratório e experimental por se analisar o que será ou ocorrerá em situações controladas. Mas foi baseada em simulação computacional prévia (GLAS) e exige instrumental específico, preciso, e ambientes adequados (LAKATOS; MARCONI, 2005 p. 190).

4.4 UNIDADE DE ANÁLISE

A unidade de análise nesta pesquisa se caracteriza pela busca de formulações de vidros ópticos com nióbio, desenvolvidos por inteligência artificial, e testes em laboratório para comprovação das propriedades previstas pelo algoritmo.

4.5 UNIDADE DE OBSERVAÇÃO

Como unidade de observação, os vidros produzidos em laboratório serão testados quando a sua habilidade de formação vítrea, índice de refração e resistência contra corrosão.

4.6 TÉCNICA DE COLETA DE DADOS

A coleta de meta data foi realizada do banco de dados da Sciglass disponibilizado pela Licença de Banco de Dados Aberto ODC – OdbL As etapas da coleta de dados estão descritas no Quadro 1.

ETAPA	ATIVIDADE
Etapa 1	Execução do programa de <i>Machine Learning</i> GLAS da UFSCar para busca de formulações de vidros que atendam simultaneamente a três quesitos, mínimo de 5 % mol de Nb ₂ O ₅ , $n_d > 1.65$ e $35 < V_d > 55$, e $T_g < 850K$ seguida da escolha, com ajuda do conhecimento de engenharia de materiais, de duas melhores composições para testes laboratoriais.
Etapa 2	Após a escolha das melhores formulações, partiu-se para realização de testes laboratoriais, seguida da determinação das propriedades, T _g e n _d , para comparação com dados propostos pela ferramenta de <i>Machine Learning</i> , GLAS. Além de avaliação de visual de coloração (transmitância), habilidade de formação de vidro e testes de corrosão para escolha da melhor formulação.
Etapa 3	após escolher a melhor formulação, seguiu-se para realização de testes laboratoriais de produção de vidros com a substituição da percentagem molar de Nióbio por Lantânio mantendo-se os demais reagentes inalterados, para determinar as vantagens do nióbio frente ao seu principal concorrente.

Quadro 1 – Etapas da Coleta de Dados
Fonte: Dados da Pesquisa (2021).

A ferramenta *Machine Learning* foi disponibilizada gratuitamente pela UFSCar através, do algoritmo chamado GLAS. Os testes laboratoriais foram realizados nas instalações do Laboratório LaMaV da UFSCar.

4.7 TÉCNICA DE ANÁLISE DE DADOS

A técnica de análise de dados consistiu em análise por calorimetria de varredura diferencial, cálculo de índice de refração, difração de raios X, ensaios de corrosão por perda de massa em solução ácida.

5. ANÁLISE DOS DADOS PESQUISADOS

Nesse capítulo serão abordados a forma de coleta e escolha dos dados através do banco SciGlass, recentemente disponibilizado, além da apresentação das redes neurais e do algoritmo genético para o *design* inverso de forma a realizar previsão de composições a partir das propriedades de interesse. Foram realizados os primeiros modelos preditivos e testes laboratoriais para validação do algoritmo de *Machine Learning* GLAS. Essas atividades estão descritas no Quadro 2:

ATIVIDADE	AÇÕES
Pesquisa de meta-análises do banco de dados SciGlass de formulações de vidros óxido e suas principais propriedades	Índice de refração vs. densidade e índice de refração vs. número de Abbe.
Desenvolvimento do programa de <i>Machine Learning</i> – GLAS	Combina modelos preditivos baseados em dados (redes neurais) com um algoritmo genético que visa projetar composições de vidro com combinações desejadas de propriedades.
Desenvolvimento dos modelos preditivos	Para a temperatura de transição de vidro (T_g) utilizando um conjunto de dados de 45.302 composições com 39 elementos químicos, e para o índice de refração (n_d) utilizando um conjunto de dados de 41.225 composições com 38 elementos químicos
Desenvolvimento dos algoritmos genéticos	Quem combina os dados das redes neurais artificiais e buscam as composições que melhor atendam as propriedades desejadas.

Quadro 2 - Ações da Ferramenta *Machine Learning*
Fonte: Dados da Pesquisa (2021).

Com a ferramenta de *Machine Learning* GLAS, pode-se acelerar o *design* de novos vidros ópticos, permitindo-se o desenvolvimento e o aprimoramento de novas tecnologias de sistemas.

5.1 FERRAMENTA *MACHINE LEARNING* – ML DA UFSCAR – MÓDULO GLAS

Nessa seção apresenta-se a análise dos dados pesquisados pela ferramenta *Machine Learning* desenvolvida pela equipe do Dr. Daniel Cassar da UFSCar. Esta ação foi possível após o licenciamento recente do banco de dados SciGlass⁸ com aproximadamente 400.000 dados de vidros catalogados com alta correlação entre composição e propriedades para vidros não metálicos inorgânicos.

⁸ SCIGLASS. Disponível em: <<https://github.com/epam/SciGlass>>. Acesso em: 20 de julho de 2021.

5.2 COLETA DE DADOS

Todos os dados utilizados para o desenvolvimento do ML UFSCar foram coletados do banco de dados SciGlass, sob a Licença de Banco de Dados Aberto ODC – OdbL. Este banco de dados coleta propriedades de vidro e suas respectivas composições químicas relatadas em artigos científicos, livros e patentes publicadas até maio/2014.

Para o desenvolvimento da pesquisa foram impostas as seguintes restrições de composição na consulta banco de dados SciGlass: **a) Fração atômica de pelo menos 10% de oxigênio deve estar presente.** Essa restrição foi adotada para limitar o escopo de esta pesquisa, vidros óxido, o mais abundantes e comercialmente importantes; **b) O elemento químico deve estar presente em pelo menos 1% das entradas do conjunto de dados,** para que cada átomo na análise tenha uma representação mínima durante o treinamento e validação, e **c) Composições com pelo menos dois diferentes elementos químicos mais oxigênio.** Óxidos únicos (como SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , TeO_2 e outros) são suscetíveis a consideráveis incertezas devidos aos níveis de impurezas e o impacto na Tg, que pode comprometer a análise.

Após a aplicação das restrições indicadas, foi obtido um conjunto de dados com 55.150 exemplos. Foram coletados dados sobre composição química, temperatura de transição vítrea, número de Abbe (V_d) e índice de refração (n_d) de vidros de óxido para induzir modelos preditivos para essas propriedades através de redes neurais.

Antes de induzir os modelos, o conjunto de dados de cada propriedade foi previamente tratado em três etapas: **a) Remoção de vidros feitos com elementos químicos com baixa representatividade;** **b) Remoção de vidros com propriedades que apresentem valores outliers,** isto é, valores extremamente baixos ou altos, e **c) Substituição de entradas duplicadas por seus valores médios** (CASSAR; CARVALHO; ZANOTTO, 2018; CASSAR; SANTOS; ZANOTTO, 2021).

5.3 PREVISÃO DE PROPRIEDADES

5.3.1 Redes Neurais – RN

Redes Neurais são grupos de algoritmos de ML excelentes em encontrar padrões em dados. Metaforicamente as redes neurais são feitas de neurônios artificiais que estão interligados por sinapses artificiais. Esses neurônios recebem dados de entrada numérica, sendo neste trabalho as frações atômicas dos elementos químicos, isto é, composição química do vidro

convertido em fração atômica molar e aplicam uma função matemática cuja saída é o resultado da rede, tais como Tg, número de Abbe e índice de refração. Os valores de entrada recebidos por cada neurônio são ponderados por uma sinapse associada (CASSAR, CARVALHO, ZANOTTO, 2018; CASSAR; SANTOS; ZANOTTO, 2021).

Na pesquisa, foram estabelecidos com o RN multicamadas *perceptron*, MLP, com duas camadas ocultas, com treinamento por algoritmo de aprendizagem de gradiente descendente. Um dos principais desafios de usar MLP é evitar o excesso de adaptação, que ocorre quando a rede apresenta baixa capacidade de generalização. Para tanto, foram utilizados dois métodos para reduzir a ocorrência de excesso de adaptação:

a) Incluída rotina de abandono para as camadas ocultas. Neste método, para cada período do processo de treinamento, cada neurônio tem uma chance – percentual de abandono – de ser inativado, não sendo atualizado e não propagando informações durante esse período, e

b) Foi utilizada rotina de parada precoce, em vez de um número fixo de períodos, para treinar as redes MLP. Neste caso, o treinamento é parado quando um certo grau de *overfitting* é identificado, e controlado por um hiper-parâmetro chamado paciência. Este hiper-parâmetro representa o número de períodos sem melhorias significativas, durante o treinamento. A melhoria do desempenho preditivo da rede é aferida por um conjunto de validação.

Para uma boa combinação desses hiper-parâmetros, foram utilizadas rotinas de otimização de busca. Além disso, outros hiper-parâmetros de RN foram definidos seguindo uma combinação de práticas convencionais de literatura, a exemplo da utilização da unidade linear retificada (ReLU), ou a *Sigmoid*, como as funções de ativação para as camadas ocultas. Para a determinação de *outliers* foi utilizada a função Huber e, para ajustar os parâmetros de rede durante o treinamento, foi utilizada a otimização de gradiente descendente *Adaptive Moment Estimation* – ADM.

O ajuste de hiper-parâmetros foi realizado utilizando o *hiperopt* do módulo *Python*. Os espaços de busca do hiper-parâmetros são mostrados na Tabela 1. Como esperado, diferentes problemas muitas vezes requerem diferentes arquiteturas de RN.

Tabela 1 – Espaço de Pesquisa dos Hiper-Parâmetros das Redes Neurais

Hiper-Parâmetro	Índice de Refração	Temperatura de Transição Vítrea
Função de Ativação	ReLU	<i>Sigmoid</i>
Número de neurônios na primeira camada	295	190
Número de neurônios na segunda camada	115	290
Probabilidade de abandono da primeira camada (%)	11	8,2
Probabilidade de abandono da segunda (%)	27	25
Taxa de aprendizagem otimizadora – Adam	$3,6 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-3}$
Epsilon otimizador - Adam	$7,05 \times 10^{-7}$	$2,57 \times 10^{-5}$
Paciência da rotina de parada precoce	12	14
Tamanho do lote	256	128

Fonte: Cassar, Carvalho, Zanotto. (2018); Cassar; Santos, Zanotto, (2021).

Cada propriedade de interesse foi investigada independentemente obtendo-se um modelo preditivo para cada propriedade. Estes modelos são funções para as quais os argumentos residem na composição química domínio, e a saída é um número real representando o valor previsto de propriedades, no caso T_g , V_d e n_d .

5.3.2 Design Inverso para Composição de Vidros – Algoritmos Genéticos

Segundo Cassar, Santos e Zanotto (2021), para usar GA, é preciso primeiro definir como o "genoma" dos "indivíduos" é representado. Neste trabalho, um indivíduo é definido como um vidro com uma composição química particular, tendo um genoma representado como um vetor de linha $I = [x_1, x_2, \dots, x_n]$, onde cada "gene" X_i é um inteiro na faixa $[0,100]$ que armazena a quantidade (em mols) de um determinado composto químico C_i . Aqui, $n=28$ compostos foram considerados para o espaço de busca: Al_2O_3 , B_2O_3 , BaO , Bi_2O_3 , CaO , CdO , Gd_2O_3 , GeO_2 , K_2O , La_2O_3 , Li_2O , MgO , Na_2O , Nb_2O_5 , P_2O_5 , PbO , Sb_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , SrO , Ta_2O_5 , TeO_2 , TiO_2 , WO_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , ZnO , e ZrO_2 .

Uma população P com m indivíduos foi definida como uma matriz $m \times n$, onde cada linha detém a informação de um único indivíduo. O tamanho populacional deste trabalho foi de $m=400$, e a população inicial P_1 foi gerada por amostragem aleatória na faixa de $[0,100]$ com a construção de uma matriz de 400×28 . Estes indivíduos gerados aleatoriamente são provavelmente soluções inadequadas para o problema de otimização que está sendo investigado, muitos deles podem nem mesmo formar vidros, ou possuir qualquer restrição para a qual o problema está sendo otimizado. Alguns indivíduos gerados aleatoriamente de P_1 estarão mais próximos de uma possível solução do que outros, mesmo que eles não atendam a todos os requisitos do problema (CASSAR; SANTOS; ZANOTTO, 2021).

O próximo passo é selecionar os indivíduos de P_1 que "sobreviverão" para a próxima geração para compor a população P_2 . Para tal, foi calculada a pontuação de aptidão para cada indivíduo utilizando a Equação (4). Quanto menor o valor de f , maiores as chances do indivíduo “sobreviver” (CASSAR; SANTOS; ZANOTTO, 2021).

$$f(Tg, n_d) = \sqrt{W_{Tg}(Tg - X_d)^2 + W_{n_d}(n_d - Y_d)^2} + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad (4)$$

Onde:

T_g e n_d são os valores de temperatura de transição vítrea e índice de refração de um indivíduo em particular;

X_d e Y_d são os valores desejados para essas duas propriedades, que dependem do problema de *design* inverso que está sendo resolvido;

W_{Tg} e W_{n_d} são os pesos de cada propriedade para cálculo da pontuação de aptidão;

ε_1 , ε_2 e ε_3 são fatores de penalidade.

Os valores de T_g e n_d da Equação (4) são previstos pelos modelos de rede neural discutidos na Seção 2.3.1. Antes da previsão, a composição química de cada indivíduo foi convertida em fração atômica e normalizada para ter uma soma total igual a 1, respeitando-se o formato dos dados de entrada utilizados para o treinamento dos modelos. Os pesos W foram estimados por tentativa, sendo 1 para T_g e 20 para n_d . Esses valores foram escolhidos para equilibrar as diferentes magnitudes destas propriedades (CASSAR, SANTOS, ZANOTTO., 2021).

Após o cálculo da pontuação de aptidão para todos os indivíduos em P_1 , começa a fase de seleção onde foi utilizada a seleção de competição onde 3 indivíduos são selecionados aleatoriamente da população, e aquele com a menor pontuação de aptidão deste grupo é selecionado para fazer parte da próxima geração, P_2 . Este processo continua até que P_2 tenha o mesmo número de indivíduos que P_1 (CASSAR; SANTOS; ZANOTTO, 2021).

A próxima fase é o acasalamento onde pares de indivíduos P_2 podem trocar material genético, substituindo o par original – os pais – por dois novos indivíduos – a prole. Os novos indivíduos têm chances iguais de receber cada pedaço de material genético de ambos os pais, um processo chamado “*crossover*” uniforme. A chance de acasalamento deste trabalho foi de 50% (CASSAR, SANTOS, ZANOTTO, 2021).

Finalmente, o último passo desta iteração é a fase de mutação, um passo crítico, pois é a única oportunidade para a introdução de diferentes materiais genéticos que não estavam presentes no P_1 gerado aleatoriamente (CASSAR; SANTOS; ZANOTTO, 2021). Levando em consideração:

- 1) Se as probabilidades de mutação são muito altas, o problema pode não convergir, como a "memória" dos melhores indivíduos,
- 2) E se as probabilidades de mutação são muito baixas o número de iterações necessárias para chegar a uma solução pode tornar-se grande, levando um tempo enorme para convergir.

Foram escolhidos que cada indivíduo de P_2 tem 20% de chance de sofrer mutação. Se selecionado, cada gene tem uma chance de 5% de ter seu valor mudado para um inteiro aleatório na faixa de $[0,100]$.

Após essas etapas, todo o processo é repetido computando a pontuação de aptidão e realizando seleção, acasalamento e mutação em P_2 para gerar P_3 . Esse processo iterativo foi repetido até que a geração 5000 fosse alcançada (CASSAR; SANTOS; ZANOTTO, 2021).

Foram introduzidas duas restrições para pesquisa de GA, uma relacionada à quantidade mínima de formadores de vidro, e outro relacionado ao domínio químico para o qual os modelos preditivos foram treinados (CASSAR; SANTOS; ZANOTTO, 2021).

Ambas as restrições foram calculadas independentemente para cada indivíduo. A primeira restrição verifica a razão ϕ entre a soma dos óxidos formadores de rede de vidro (Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , Sb_2O_3 e TeO_2) e a soma total de compostos. Se essa proporção for inferior a 45%, então uma penalidade $\varepsilon_1=(100(0,45-\phi))^2$ é computada e considerada na Eq. (4), caso contrário $\varepsilon_1=0$. A lógica por trás dessa restrição é aumentar as chances de que uma composição encontrada pelo algoritmo possa ser transformada em vidro. Sabe-se que este procedimento não garante que todas as composições que atendam a essa restrição possa ser vitrificada por técnicas de fusão em laboratório, embora as chances sejam significativamente aumentadas (CASSAR; SANTOS; ZANOTTO, 2021).

A segunda restrição avalia se a composição está dentro do domínio químico de modelos preditivos considerados no cálculo de f na Equação (4). Para cada elemento químico i que está presente, uma distância d_i é computada, sendo zero se a fração atômica do referido elemento estiver dentro o domínio químico de todos os modelos preditivos, ou se é a diferença absoluta entre a fração atômica do elemento e a fração atômica mais próxima dentro do domínio de todos os modelos preditivos. A penalidade $\varepsilon_2=(100\sum_i d_i)^2$ é então computada para cada indivíduo. A lógica por trás dessa restrição é que as RNs treinadas usando apenas a composição química como características são propensas a uma previsão maior de erros para composições fora do domínio. Entretanto, pode ser desejável explorar composições químicas próximas ao domínio, mas não necessariamente dentro dele. Aqui, foram consideradas as composições de cada elemento químico em 20%. É importante ressaltar que o produto químico só está sendo

verificado através da quantidade de cada elemento químico individualmente (CASSAR; SANTOS; ZANOTTO, 2021).

Para ter uma diferença clara na pontuação de aptidão entre indivíduos que atendem a todas as restrições e indivíduos que não atendem, uma penalidade final ε_3 é computada: se $\varepsilon_1 \neq 0$ ou $\varepsilon_2 \neq 0$, então $\varepsilon_3 = 100$, caso contrário $\varepsilon_3 = 0$. A lógica por trás dessa penalidade é que não é permitindo que indivíduos fora das restrições do problema tenham chance de “sobreviver” na seleção contra indivíduos que cumprem todas as restrições. Em outras palavras, é uma pena de morte quando indivíduos inviáveis competem contra indivíduos viáveis.

Finalmente, sendo um algoritmo heurístico, o GA não garante chegar a uma solução, mesmo que exista. Qualquer solução obtida depende dos passos que são aleatórios – população, mutações – gerados aleatoriamente e das várias etapas que são devido ao acaso. Por causa disso, o código GA foi executado dezenas de vezes para obter um conjunto diversificado de soluções.

O código usado neste trabalho foi escrito em *Python* usando o módulo DEAP, e está disponível sob a licença GPL3 como o módulo GLAS, que significa Pesquisa Genética para substâncias amorfas.

5.3.3 Modelos Preditivos

Primeiro, foram induzidos modelos preditivos para a temperatura de transição vítrea (T_g) utilizando um conjunto de dados de 45.302 composições com 39 elementos químicos, e para o índice de refração (n_d) utilizando um conjunto de dados de 41.225 composições com 38 elementos químicos (CASSAR, SANTOS, ZANOTTO, 2021).

Então, como exercício, buscaram-se composições relevantes de vidro usando um algoritmo genético informado por uma tendência de *design* de vidros ópticos com $n_d > 1,7$ e baixo $T_g < 500$ °C. Duas composições candidatas sugeridas pelos algoritmos combinados foram selecionadas e produzidas em laboratório conforme Tabela 2 (CASSAR, SANTOS, ZANOTTO, 2021).

Tabela 2 – Composição (mol%), Alvo, e Propriedades Previstas dos Dois Vidros Ópticos Produzidos Neste Trabalho. † Para Fazer Este Vidro, para Evitar Cor, o MnO foi Substituído pelo ZnO

OXIDO	VIDRO 1	VIDRO 2
SiO ₂	66.67	41.75
B ₂ O ₃	3.03	0
Li ₂ O	3.03	0
CaO	3.03	1.94
La ₂ O ₃	0 ⁺	0.97
Sb ₂ O ₃	21.21	27.18
Nb ₂ O ₅	3.03 ⁺	0
GeO ₂	0	7.77
K ₂ O	0	8.74
Na ₂ O	0	3.88
SnO ₂	0	2.91
ZnO	0	0.97 ⁺
ZrO	0	1.94
MnO	0	1.94 ⁺
Propriedade alvo	Vidro 1	Vidro 2
Índice de refração	1.70	1.75
Temperatura de transição vítrea(°C)	450	400
Propriedades Medidas	Vidro 1	Vidro 2
Índice de refração	1.71(3)	1.76(3)
Temperatura de transição vítrea(°C)	460(30)	400(30)

Fonte: Adaptado de Cassar, Santos, Zanotto (2021).

Os valores experimentais das propriedades desejadas se apresentam dentro da incerteza de previsão dos modelos. Além disso, os modelos preditivos mostram uma correlação elevada quando comparados com valores reportados para índice de refração e temperatura de transição vítrea, vide Figura 16, indicando que os modelos têm um alto poder de previsão.

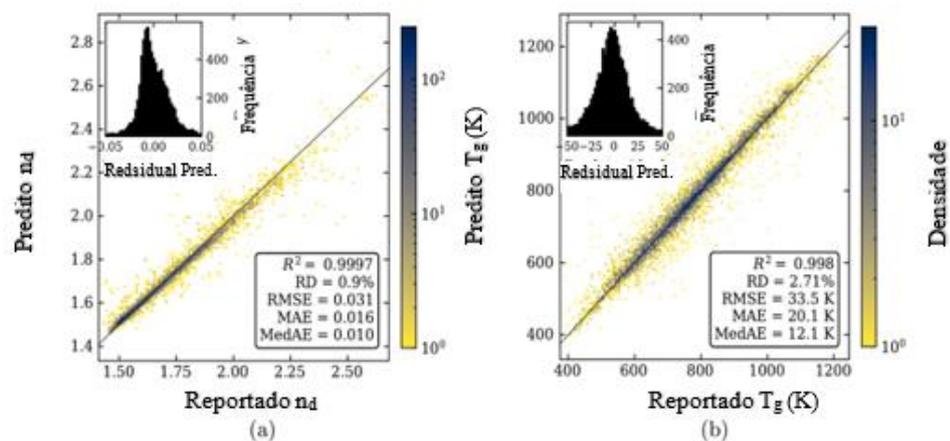


Figura 16 – Histograma 2D dos Valores Previstos Versus Relatados para (a) Índice de Refração e (b) Vidro Temperatura de Transição, Calculada para o Conjunto de Dados de Holdout
Fonte: Cassar, Santos, Zanotto (2021, p. 15).

Portanto, esta nova ferramenta pode ser imediatamente usada para acelerar o *design* de novos vidros ópticos, o que permite a evolução mais rápida de novos sistemas e assim impulsionar desenvolvimento e o aprimoramento de novas tecnologias. E foi utilizada nesta tese, pela segunda vez, visando ampliar os testes e verificar a aplicabilidade prática do algoritmo.

5.4 SIMULAÇÕES E TESTES LABORATORIAIS

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram simuladas formulações de vidros ópticos contendo Nióbio como principal elemento modificador, via o algoritmo de ML (GLAS) o qual está sendo desenvolvido desde o início de 2020.

Os parâmetros iniciais foram ajustados de maneira a resultarem em composições com alto índice de refração ($n_d > 1,65$), número de Abbe moderado ($35 < V_d < 55$) e temperaturas de transição vítrea minimizadas.

As etapas que compõem a simulação são as seguintes:

- 1 Coleta de dados da literatura de composição vs. Índice de refração e composição vs. Número de Abbe de vidros óxidos;
- 2 Treinamento da rede artificial neural (RN) usando milhares de dados para gerar um modelo empírico levando em consideração as propriedades de índice de refração (n_d), número de Abbe (V_d) (dispersão);
- 3 Execução do programa de ML para obter composições que atendam simultaneamente a três quesitos:

Mínimo de 5 % mol de Nb_2O_5 , $n_d > 1.65$ e $35 < V_d < 55$, e $T_g < 850K$. Essa combinação de propriedades garante um vidro óptico contendo Nióbio com propriedades interessantes.
- 4 Escolher no mínimo duas das melhores composições sugeridas pelo algoritmo, usando conhecimento de engenharia de materiais vítreos que permitam, em princípio, produzir bons vidros – bom GFA – com o maior teor de Nb_2O_5 possível.
- 5 Realizar testes laboratoriais – de 2 formulações, corpos de prova de 50 a 100 g – das melhores composições e testar as propriedades: temperatura de transição vítrea (T_g), GFA, n_d , e durabilidade química.
- 6 Escolher a melhor formulação e realizar testes laboratoriais de produção de vidros substituindo o Nióbio por Lantânio separadamente.
- 7 Realizar estudos de comparação para definição do papel do Nióbio, vantagens e desvantagens, frente ao seu principal concorrente: o Lantânio.
- 8 Repetir do ciclo, ao menos uma vez, caso não se atinjam resultados satisfatórios.

O processo de treinamento do programa foi realizado através de milhares dados de composições químicas de vidros óxidos e de suas propriedades de interesse para este projeto, obtidos principalmente do banco de dados do SciGlass.

Para uma melhor visualização de como o algoritmo trabalha, é apresentado os principais núcleos do código, designado *Design*, onde as condições e propriedades desejadas são fornecidas ao *algoritmo* – linhas de código:

- 1 **Design:** diz respeito ao projeto do vidro, isto é, contempla as características de vidros onde podem ser selecionadas as propriedades finais, índice de refração, número de Abbe e temperatura de transição vítrea. Essa é uma parte de controle do usuário, que pode decidir pelo uso ou não da propriedade através do uso da palavra verdade (*True*), indicando que a propriedade será utilizada ou falso (*False*) indicando que a propriedade não será utilizada. Estas escolhas são feitas na linha “*Use for optimization*”. Se o campo “*Use for optimization*” estiver marcado com verdade (*True*), é preciso indicar faixa mínima e máxima desejada para esta propriedade. É importante também informar no campo “*Objective*” se esta propriedade deverá ser maximizada ou minimizada frente as demais propriedades de interesse, utilizando as palavras “*maximize*” e “*minimize*”, respectivamente e informar o peso que algoritmo vai dar para esta propriedade na hora de buscar vidros novos. É sugerido começar com um para todas as propriedades, se for interessante forçar um pouco mais a busca por esta propriedade, este peso deve ser ligeiramente aumentado.

Na seção *Constraints* é possível controlar as quantidades máximas e mínimas para a concentração em %mol que um composto poderá apresentar, uma vez que ele seja “permitido” na composição vítrea a ser fornecida. Além disso, nesta seção é possível definir o(s) reagente(s)/composto(s) que será(ão) o(s) formado(res) de vidro (*glass former(s)*), além de definir a concentração mínima para este(s) formador(es). É possível também definir a presença (em %mol) do elemento químico, além do composto óxido.

- 1 **Constraints** diz respeito às limitações que se quer impor na busca do vidro, dentre elas:
 - a. Quantidade de formadores de vidro: evita que se encontre configurações que não formem vidros, logo nessa fase é possível escolher a quantidade mínima de formadores de vidros aumentando a chance de se escolher uma boa formulação. Dentre os elementos formadores de vidro estão a SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , TeO_2 . O elemento só será escolhido pelo programa se não estiver marcado como sinal #.
 - b. Domínio Elemental: Isto diz respeito a interseção de todos os modelos que foram utilizados para treinar as redes e forçar que o vidro final fique dentro desse domínio evitando a chance de se ter uma previsão ruim. Este domínio pode ser usado quando você deseja forçar o domínio de um elemento. Da mesma forma que no item **a**, o domínio pode ser escolhido e só será usado se não estiver marcado como o sinal #.

- c. Domínio compostos: nesse campo você consegue forçar o domínio de um composto, de forma a limitá-lo em seu vidro ou força-lo que seja colocado na sua previsão.

Na seção *Searcher*, é possível controlar quais óxidos poderão estar presentes na composição fornecida pelo programa.

- 2 Searcher** diz respeito a característica de busca e controla quantas gerações o algorítmico genético vai simular para achar o vidro desejado, o tamanho da população, quantidade de vidros de boa qualidade que será informado (*hall* da fama), para se ter mais de uma resposta, o número de repetições. Aqui você pode controlar também o indivíduo, isto é, a definição dos compostos a serem considerados na busca. Da mesma forma que nos itens anteriores, o composto pode ser escolhido, e só será usado se não estiver marcado como sinal #. É importante ressaltar que se o composto estiver marcado como formador de vidro, ele deverá obrigatoriamente ser considerado neste campo, o oposto não é obrigatório.

Após a modificação dos campos, é necessário apertar o play para atualização das informações.

- 3 Busca**, aqui acontece a execução do programa para a busca das melhores composições de acordo com o número de gerações, repetições e *hall* da fama sugeridos. Neste momento, o programa indica o valor do fitness score que é o que o programa quer otimizar, que, neste caso, ele quer minimizá-lo, quanto mais próximo de zero melhor é o vidro encontrado dentro das limitações que foram impostas na seção *Design*. Se o *fitness* score estiver acima de 1000, isto indica que o programa não encontrou a melhor formulação e então não mostra o resultado porque o indivíduo não atendeu as expectativas do *Design*.
- 4 Report** nesse campo o programa fornece o relatório com todas as informações da busca para o devido reporte das informações utilizadas, além do resultado da melhor formulação encontrada.

5.5 ESCOLHA DOS MATERIAIS

Essa seção traz os reagentes escolhidos para produção dos vidros pesquisados nesse trabalho. As formulações escolhidas terão como reagentes formadores de rede, os fosfatos e os silicatos. Durante a busca dos reagentes, foi tomado o cuidado de escolher reagentes de ultra alta pureza para evitar coloração indesejada e conseqüentemente perdas da transmitância.

A Tabela 3 traz os reagentes, os fabricantes e os números dos lotes utilizados para a produção de vidros em escala laboratorial.

Tabela 3 – Regentes Utilizados para a Produção das Formulações de Vidros Selecionados

Compostos	Fabricante, Lote
CaCO ₃	F.Maia Lote: BQ76272
K ₂ CO ₃	Katrium NR001/23
NaNO ₃	BASE 75909316K0
Sb ₂ O ₃	VETEC, Lote: 0905126 / COD. 001998.08
SiO ₂	Mineração Jundu/SME e Zetasil, tipo IV - Lote 325
NH ₄ H ₂ PO ₄	F.Maia Lote: BQ75472
TiO ₂	TiO ₂ ANATASE
MgO	Synth; Lote 149638
ZnO	SPEX 4-9S Plus Serial N° 11711
SnO ₂	Termofisher X17F021
Nb ₂ O ₅	Lote 3532 _SPEC OG351 – CBMM
SrCO ₃	Sygma-Aldrich, Lote: MKCL5137 / ref. Do prod. 243426-500G
KNO ₃	Neon; Lote 20284G
Sr(NO ₃) ₂	Sigma Aldrich; Lote MKCL5137

Os reagentes foram cuidadosamente escolhidos de acordo com o teor de metais transição, em especial o teor de ferro, que deveriam ser menores que 10 ppm, à exceção da areia que possui teor de ferro < 50 ppm, dados estes fornecidos em certificados de qualidade fornecidos pelos fabricantes. Todos os reagentes apresentaram em seus certificados de qualidade, altíssima pureza, onde foram informados teores superiores a 99,8%.

5.5.1 Preparação da Matéria-Prima

Os reagentes, a exceção do óxido de La, que é altamente higroscópico, foram secos durante 12 horas a 120°C em estufa antes de serem pesados. Após a realização da etapa de pesagem, os reagentes foram transferidos para um recipiente devidamente lacrado. O material devidamente condicionado em recipiente apropriado e lacrado, foi homogeneizado por cerca de 12 horas em moinho de jarros em rotação de 250 rpm.

O La₂O₃ é higroscópico, isto é, absorve água em temperatura ambiente e se transforme em La(OH)₃. De acordo com Neumann *et. al.*, (2006), a desidratação do La(OH)₃ ocorre em duas etapas, primeiro existe a formação de LaOOH a aproximadamente 350 °C, sendo que a total desidratação com formação de La₂O₃ ocorre em torno de 490°C. Assim sendo, para garantir que todo o La(OH)₃ residual, seja completamente transformado em La₂O₃, este reagente foi tratado termicamente por 1000 °C durante 12 horas, haja vista a grande quantidade desse reagente a ser utilizada.

5.5.2 Fusão

Uma vez finalizada a etapa de homogeneização, a fusão dos reagentes foi realizada em cadinho de platina em uma faixa de temperatura entre 1200-1500 °C – forno Bluefield CM Furnace (Modelo CM1600). O material foi refundido e novamente vertido três vezes seguidas de forma a garantir uma melhor homogeneização.

Em seguida, os vidros foram recozidos em muflas – EDG, modelo EDG3P-S – em temperaturas de cerca de 50°C abaixo da T_g. As tensões residuais foram monitoradas com uso de polarizador – ESSILOR.

5.5.2.1 Calorimetria de Varredura Diferencial – DSC - *Differential Scanning Calorimetry*

Para a verificação da compatibilidade entre as temperaturas de transição vítrea previstas pelo algoritmo e os vidros obtidos, as amostras foram submetidas a ensaios de DSC – *Differential Scanning Calorimetry* – utilizando o equipamento NETZSCH modelo DSC 404. Para a realização dos ensaios de DSC, as amostras com cerca de 30 mg foram aquecidas em cadinhos de platina a uma taxa de 10°C/minuto até a temperatura final de 1000°C.

5.5.2.2 Difração de Raios X

A análise de difração de raios X foi realizada para avaliar a estrutura do vidro – fase amorfa – ou se houve cristalização durante o processo de fusão/resfriamento. Para tanto, foi utilizado o difratômetro Rigaku - Ultima IV com configuração Bragg-Brentano e tubo de radiação K α do Cu (1,54 Å). O ângulo 2 θ foi varrido de 20 a 80°, com passo de 0,02 ° com tempo de aquisição de 3 segundos – modo “*step-scan*” – para todas as composições vidros silicato com nióbio V.14, vidro silicato com La V.15 e vidro silicato com nióbio V.16.

As amostras foram previamente preparadas através de procedimento de trituração em almofariz de ágata utilizando álcool isopropílico. As fases foram identificadas utilizando o software *Crystallographica Search-Match* Versão 2.1.1.1 e indexadas através do banco de bases de dados de estruturas cristalinas – BDEC – da CAPES utilizando-se a base *Inorganic Crystal Structure Database* – ICSD.

5.5.3 Cálculo do Índice de Refração

As medidas de índice de refração dos vidros obtidos foram realizadas utilizando um refratômetro ABBE-PULFRICH da empresa Zeiss, mostrado na Figura 17.



Figura 17 – ABBE-PULFRICH da empresa Zeiss
Fonte: Arquivo Particular da Autora (2021).

Para tal, as amostras foram cortadas em formatos de paralelepípedos com dimensões aproximadas de 0,5-1,0 cm de largura e 0,8-1,3 cm de comprimento (outras dimensões podem ser utilizadas), garantindo-se que pelo menos duas faces adjacentes formassem um ângulo de 90° entre si, as quais receberam polimento óptico.

As amostras foram polidas, com o auxílio de lixas de granulação 150, 220, 320, 400, 500, 600 e 1200 *mesh*, seguido do polimento em feltro com auxílio de uma politriz manual (Mille), fazendo-se uso de solução de óxido de cério.

Tipicamente, o índice de refração reportado na literatura refere-se ao n_D , que é o índice de refração referente ao comprimento de onda da linha “D” – amarela, 589 nm – emitida pelo sódio ou a linha “D” emitida pelo hélio – amarela, 587 nm. Porém, devido a dificuldades em gerar e enxergar tal linha através do equipamento utilizado na UFSCar, o índice de refração medido, foi referente à linha “E” do mercúrio.

5.5.4 Ensaios de Durabilidade Química

A metodologia aqui utilizada foi baseada na descrita nos artigos de Mazali, Barbosa e Alves (2004) e Teixeira, Alves e Mazali (2007). A durabilidade química dos vidros foi avaliada a partir da perda de peso versus tempo de amostras com área entre 10 e 20 cm² devidamente

polidas imersas em béquer polipropileno com 100 ml de solução aquosa de HCl 1,0 mol/L a 25°C. A formulação testada para essa propriedade foi vidro 14 silicato com Nióbio que foi comparada com o vidro comercial BK-7 – Schott AG. conforme Figura 18.



Figura 18 – Vidros Antes do Início dos Testes de Corrosão e Demonstração da Etapa de Medida das Dimensões para Cálculo da área Superficial das Peças Vidro 14 e BK7
Fonte: Arquivo particular da autora (2021).

A solução de 1 mol/L de HCl foi preparada pipetando-se 8,36 mL de HCl PA (MLV-000099), 37% da Química Moderna, lote 10245 em balão volumétrico de 100 mL (BA-16). O volume foi aferido com água do MilliQ. A solução foi transferida para béquer de polipropileno com tampa conforme mostrado na Figura 19.

As amostras foram devidamente medidas com paquímetro – MDM-00049 (Resolução 0,01), apresentadas na Figura 18 e pesadas em balança analítica Marca Mettler Toledo, BLA - 0064 (resolução 0,001), em equipamentos devidamente calibrados. Em seguida imersa na solução, o béquer permaneceu tampado até a próxima medida, como mostra a Figura 19. Todos os dados coletados nesse período utilizados para realização dos cálculos de resistência a corrosão são apresentados no Anexo B.

Após cada período de dissolução, as amostras foram removidas do béquer usando pinças, secas em um papel absorvente e pesadas em balança analítica para avaliação da perda de massa, apresentado na Figura 19.

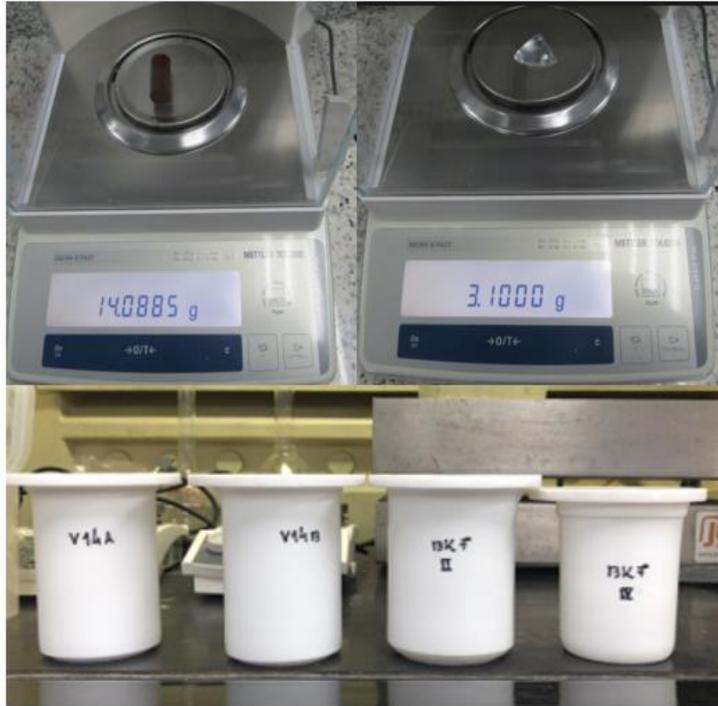


Figura 19 – Demonstração da Etapa de Aferição Pesos Testes Foto dos Bequeres Utilizados para os Testes de Corrosão das Peças de Vidro 14 e BK7
Fonte: Arquivo Particular da Autora (2021).

O peso amostral para cálculo da perda por área na unidade de $\text{g}/(\text{cm}^2)$ foi medido diariamente durante 27 dias. Os resultados foram plotados em gráficos e a taxa de perda de peso ao longo desse período foi devidamente calculada, no que se apresenta no Anexo B.

Cada medida foi efetuada em diferentes tempos de corrosão, os testes foram realizados em duplicata, para confirmação da efetividade dos ocorrência da corrosão. Antes do início da etapa de corrosão as amostras foram devidamente pesadas em balança analítica e suas dimensões foram medidas com paquímetro calibrado. Em seguida as amostras foram imersas em béqueres de polipropileno contendo solução de HCl mol/L em temperatura ambiente.

5.6 CÁLCULO DAS DIMENSÕES

Os vidros 14 silicatos com nióbio foram devidamente cortados em formatos de cilindros de forma que sua a área superficial ficasse semelhante a um cilindro, cujas medidas do raio da base, r , e da altura do cilindro, h , estão destacadas na Figura 20. A área superficial do cilindro, S_c , foi calculada utilizando a equação (5)

$$S_c = 2\pi r^2 + 2\pi r h \quad (5)$$

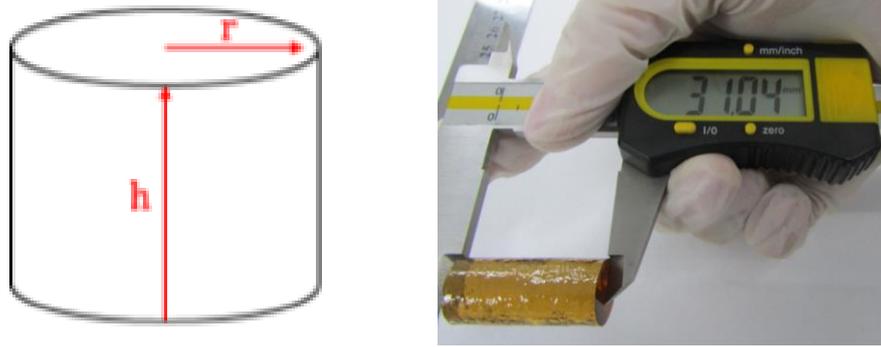


Figura 20 – Forma do Vidro 14 para ser Testes de Durabilidade Química
Fonte: Arquivo Particular da Autora (2021).

O vidro BK7 com formato original de uma lente foi cortado em 4 partes iguais conforme mostrado na Figura 21, e a área de cada parte foi calculada da seguinte forma: foi considerado que a amostra tinha um formato de elipsoide, cujas comprimentos nos eixos x , y e z estão destacados como a , b e c estão Figura 21, e que cada parte cortada é $1/8$ de um elipsoide completo, conforme Equação (7).

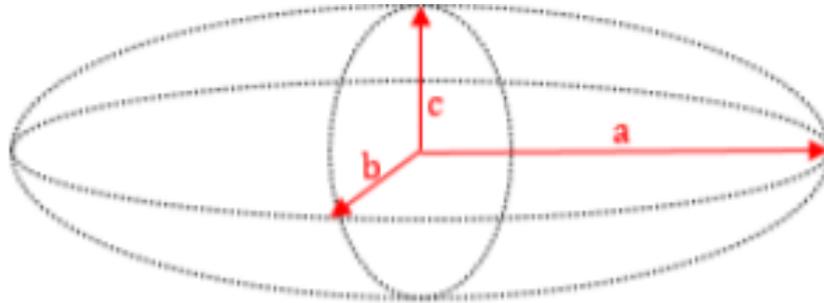


Figura 21 – Área de Uma Elipsoide
Fonte: Adaptado: Arquivo Particular da Autora (2021).

A equação para estimar a área de um elipsoide, S_E , é dada pela Equação (6), onde $P = 1,6075$ (KNUD, MICHON, 2004).

$$S_E = 4\pi \left(\frac{a^p b^p + a^p c^p + b^p c^p}{3} \right)^{1/p} \quad (6)$$

Como foi assumido que cada amostra do vidro BK7, submetida aos ensaios de resistência à corrosão, correspondem a $1/8$ de um elipsoide tem-se:

$$S_{A1} = \frac{1}{2} \pi \left(\frac{a^p b^p + a^p c^p + b^p c^p}{3} \right)^{1/p} \quad (7)$$

As áreas das faces internas dessas amostras, com as superfícies de 1/8 foram calculadas como área próxima à de uma elipse, onde cada face corresponde a 1/4 de elipse conforme Equação 8, com dimensões de a, b e c respectivamente.

$$S_{A2} = \frac{\pi}{4} (ab+ac+bc) \quad (8)$$

Estas áreas estão representadas pela Figura 22.



Figura 22 – Representação da Aferição da Área de Interna da Amostra
Fonte: Arquivo Particular da Autora (2021).

Logo a área total da amostra é dada pela equação (9):

$$S_{A_{total}} = S_{A1} + S_{A2} \quad (9)$$

Os cálculos das áreas superficiais foram utilizados para cálculo taxa de corrosão é dada por $\text{g}/(\text{cm}^2\text{min})^{-1}$ e são mostrados no anexo B.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram realizadas buscas de formulações, utilizando o programa GLAS, mantendo propriedades de alto índice de refração ($n_d > 1,65$) e número de Abbe moderado ($35 < V_d < 55$), além de temperatura de transição vítrea $< 800^\circ\text{C}$. Os parâmetros utilizados para cada busca são informados no anexo A. A Tabela 4, traz as 13 primeiras composições em percentagem molar (%Mol) sugeridas pelo programa GLAS.

Tabela 4 – Composições em Mol de Vidros com Índice de Refração ($n_d > 1,65$) e Número de Abbe Moderado ($35 < V_d < 55$), Além de Temperatura de Transição Vítrea $< 800^\circ\text{C}$

(%Mol)	V.1	V.2	V.3	V.4	V.5	V.6	V.7	V.8	V.9	V.10	V.11	V.12	V.13
Al ₂ O ₃				9,45	3,2				1,3	2,4	9,2		
CaO		1,66	3,17	4,57	11,6	8,5	1,9	5,0	2,9	6,7	1,2	4,9	0,6
K ₂ O	0,31					5,2	5,0	5,6	5,1	5,5	8,6	12,7	11,5
Na ₂ O	3,12				0,6					1,8		2,4	11,5
Sb ₂ O ₃					1,3	1,5	13,8		1,3				1,8
SiO ₂	28,8	32,2	28,3	30,2	29,9	30,5		60,0	29,4	60,0	60,1	60,0	60,2
P ₂ O ₅	31,3	27,9	31,8	29,9	30,2	29,6	60,0		31,6				
TiO ₂			2,54	0,91	0,3	0,9			1,0	0,6			
ZnO	12,5	3,32	0,32	0,3	0,3	0,9				3,0	0,6	3,6	1,2
MgO		0,66	1,27	2,13	1,0	0,9		3,8	1,3	1,2		2,4	1,2
Li ₂ O			0,95										
SnO ₂	17,5	9,6	0,63	1,83	1,9	1,5	1,9	5,0	4,8	4,9	3,7	0,6	
ZrO ₂			7,62	2,74									
Nb₂O₅	6,56	23,3	13,7	17,1	16,4	14,3	11,9	12,5	15,0	12,7	14,7	12,1	11,5
SrO		1,33	9,84	0,91	3,2	6,1	5,6	8,1	6,4	1,2	1,8	1,2	0,6
n_d	1,65	1,79	1,72	1,71	1,71	1,70	1,71	1,73	1,70	1,72	1,70	1,68	1,68
V_d	42,8	30	35	35	35	36	36,1	36,1	36	35,2	35,1	35,9	35
T _g (K)	727	929	946	984	977	959	710	1043	967	1007	1051	970	892
T _g (°C)	454	656	673	711	704	686	437	770	694	734	778	697	619

Os resultados de formulações de vidro contendo nióbio fornecidos pelo programa GLAS, para atendimento das propriedades de índice de refração, número de Abbe e temperatura de transição vítrea são coerentes e possíveis de serem reproduzidos em Laboratório.

A Tabela 5, traz as concentrações em Mol mostradas na Tabela 4, convertidas em percentagem em peso (% peso).

Tabela 5 – Composições em Percentagem em Peso (% peso) de Vidros Fornecidos na Tabela 4

(%Peso)	V.1	V.2	V.3	V.4	V.5	V.6	V.7	V.8	V.9	V.10	V.11	V.12	V.13
Al ₂ O ₃				7,6	2,6				1,0	2,6	9,3		
CaO		0,66	1,4	2,0	5,2	3,9	0,6	3,0	1,2	4,0	0,7	3,0	0,4
K ₂ O	0,25					4,0	2,7	5,6	3,7	5,4	8,0	13,2	11,7
Na ₂ O	1,64				0,3					1,2		1,7	7,7
Sb ₂ O ₃					3,0	3,6	23,4		2,9				5,7
SiO ₂	14,6	13,8	13,7	14,3	14,3	14,9		38,0	13,7	38,2	35,6	39,8	39,2
P ₂ O ₅	37,7	28,2	36,4	33,4	34,2	34,2	49,7		34,8				
TiO ₂			1,6	0,57	0,2	0,6			0,6	0,5			
ZnO	8,63	1,92	0,2	0,19	0,2	0,6				2,6	0,5	3,3	1,1
MgO		0,19	0,4	0,68	0,3	0,3		1,6	0,4	0,5		1,1	0,5
Li ₂ O			0,2										
SnO ₂	22,4	10,3	0,8	2,17	2,3	1,9	1,7	8,0	5,6	7,8	5,5	1,0	
ZrO ₂			7,6	2,66									
Nb ₂ O ₅	14,8	44,0	29,3	35,7	34,7	31,0	18,4	35,1	30,9	35,9	38,6	35,6	33,0
SrO		0,98	8	0,74	2,7	5,1	3,4	9	5,1	1,3	1,9	1,4	0,7

Para a escolha das formulações, levou-se em consideração formulações mais simples, que proporcionassem banhos menos redutores evitando assim a redução do nióbio. Utilizando o conhecimento de engenharia de materiais vítreos, foram selecionadas as formulações 6 e 12 (V.6 e V.12) para testes de fundição em escala laboratorial e produção de amostras para ensaios das propriedades de interesse: dentre essas n_d , T_g e durabilidade química. Esse conhecimento permite a escolha de formulações que, em princípio, são capazes de produzir bons vidros – bom GFA – com o maior teor de Nb₂O₅ e propriedades de interesse, diminuindo a quantidade de testes por tentativa e erro.

6.1 PRIMEIRO TESTE DE FUSÃO DOS VIDROS

Como primeiro teste de fusão e avaliação da capacidade das composições escolhidas formarem vidros, foram pesadas e homogeneizadas aproximadamente 30 g dos constituintes dos vidros 6 e 12. Os reagentes químicos utilizados neste trabalho são relatados na Tabela 6.

Tabela 6 – Quantidade dos Compostos Utilizados para Produção de Vidros com Índice de Refração ($n_d > 1,65$) e Número de Abbe Moderado ($35 < V_d < 55$), Além de Temperatura de Transição Vítrea $< 800^\circ\text{C}$

Compostos	Vidro 6 (g)	Vidro 12 (g)	Lote / Referência
CaCO ₃	2,08	1,61	F.Maia Lote: BQ76272
K ₂ CO ₃	1,74	5,82	Katrium NR001/23
NaNO ₃		1,36	BASE 75909316K0
Sb ₂ O ₃	1,08		VETEC, Lote: 0905126 / COD. 001998.08
SiO ₂	4,47	11,93	SME Mineração Jundu
NH ₄ H ₂ PO ₄	16,60		F.Maia Lote: BQ75472
TiO ₂	0,18		TiO2 ANATASE
ZnO	0,18	0,98	SPEX 4-9S Plus Serial N° 11711
MgO	0,09	0,32	Não informado
SnO ₂	0,56	0,30	Termofisher X17F021
Nb ₂ O ₅	9,30	10,7	Lote 3532 _SPEC OG351 – CBMM
SrCO ₃	2,20	0,59	Syigma-Aldrich, Lote: MKCL5137 / ref. do prod. 243426-500G
Massa Total	38,48	33,61	

Foram utilizados nitratos, quando disponíveis, para criar uma atmosfera oxidativa durante a operação de fusão evitando a cor amarelada provocada pela redução do óxido de nióbio, bem como para evitar ataque químico ao cadinho de platina.

Para a fusão foi tomado o cuidado de escolher reagentes com teores de Fe abaixo de 50 ppm para o caso dos formadores de rede – sílica e fósforo – e Fe menor que 10 ppm para os demais reagentes. Todos os reagentes foram desidratados durante 12 horas a 120°C em estufa antes de serem pesados.

As composições sugeridas pelo algoritmo GLAS e que foram escolhidas para testes de fusão estão apresentadas na Tabela 6 e foram caracterizadas como descrito nas seções 5.5.2.1 para determinação das temperaturas de transição vítrea e de cristalização.

A Figura 23 mostra imagens dos vidros produzidos indicando que o primeiro teste com Nb₂O₅ - para vidro óptico fosfato (Vidro 6), leva a separação de fase líquida e apresenta baixa GFA, já o vidro silicato com nióbio Vidro 12 apresenta uma boa habilidade de formação de vidro (GFA), mas contudo apresentou a cor âmbar que pode ser devido ao fato da quantidade de nitrato da mistura não ter sido suficiente para manter uma atmosfera oxidante de forma a manter o Nióbio em seu estado de oxidação mais estável e evitar assim a formação de cor que levam a perda de transmitância.



Figura 23 – Vidros Fundidos em Moldes Tetragonais

Os vidros foram caracterizados por DSC. A curva obtida para o vidro fosfato 6 está apresentada na Figura 24.

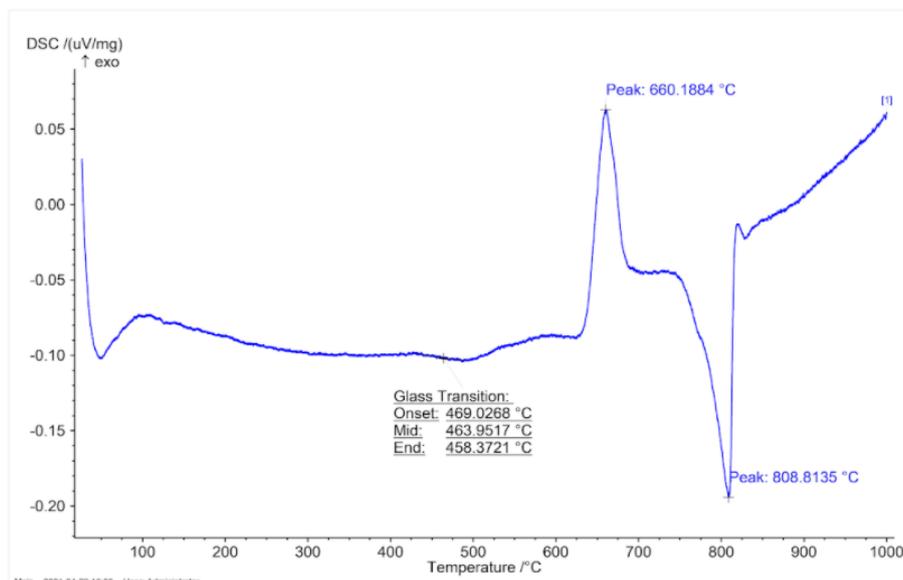


Figura 24 – Curva de DSC “Vidro 6” – Formador de Vidro $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

É possível verificar que a mistura 6 (vidro fosfato com nióbio), apresenta inflexão entre 458 e 469°C indicando que a temperatura de transição vítrea pode ser estimada em torno de 464°C. Em seguida, nota-se um de pico exotérmico acentuado indicando cristalização a aproximadamente 660°C, além de pico endotérmico próximo a 808°C característico de processo de fusão.

O vidro 12 mostrado na Figura 25, apresenta picos característicos de um sistema vítreo, a inflexão que representa a temperatura de transição vítrea aparece a aproximadamente 685°C, sem picos exotérmicos indicativos de processo de cristalização, evidenciando a boa GFA dessa formulação.

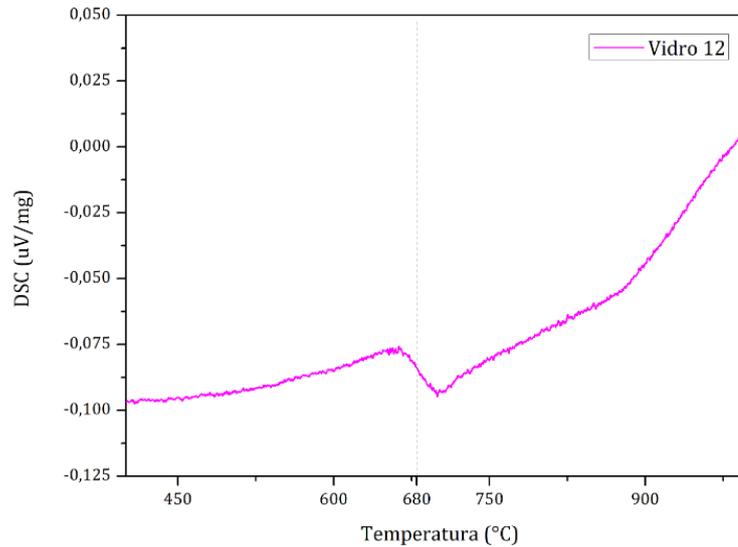


Figura 25 – Curva de DSC do “Vidro 12” – Formador de Vidro SiO₂
Fonte: Dados da Pesquisa (2021).

Os resultados das temperaturas de transição vítrea e a sua comparação com os dados fornecidos pelo algoritmo de *Machine Learning* são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Comparação de T_g Entre o Valor Alvo Previsto Pelo Programa GLAS e o Valor Medido Via DSC

Amostra	Valor alvo (GLAS)	Valor Medido (DSC)	Erro relativo (%)
Vidro 6 (NH ₄ H ₂ PO ₄)	686	464	-48
Vidro 12 (SiO ₂)	697	685	-2

Os resultados da Tabela 7 relativos ao vidro 12 (silicato com nióbio), mostram que o valor alvo fornecido pelo programa GLAS e o valor medido ficaram muito próximos, indicando que o algoritmo tem uma boa capacidade de previsão. Já, para o vidro 6 fosfato com nióbio, a comparação entre resultado alvo e o medido apresentou um erro significativo, valor justificado pelo baixo parâmetro de GFA dessa formulação (não formou vidro, o material cristalizou parcialmente). Estes resultados indicam a relevância e o potencial do uso de IA e do algoritmo GLAS para a elaboração de novas composições de vidros.

6.2 SEGUNDO TESTE DE FUSÃO DOS VIDROS

Nesse segundo teste, a formulação do vidro 12 foi testada usando dessa vez uma maior fonte de nitratos, sendo que, o carbonato de potássio e o carbonato de estrôncio foram

substituídos por nitrato de potássio e nitrato de estrôncio. Esse novo vidro foi designado como vidro 14.

Além disso, afim de comparar o Nióbio com o seu principal concorrente, o Lantânio, o vidro 15 foi elaborado substituindo-se a percentagem em mol de Nb_2O_5 pela mesma quantidade em mol de La_2O_3 , mantendo-se inalterados os demais reagentes. A Tabela 8, traz as porcentagens molar e em peso de uma formulação e suas respectivas propriedades ópticas sugeridas pelo programa GLAS para um vidro muito semelhante ao vidro 15. O relatório final fornecido para este teste é apresentado no anexo A. As formulações 14 e 15 foram calculadas para produzirem 100 g de vidro de forma a obter quantidade de amostras suficientes para realização de ensaios de durabilidade química.

Tabela 8 – Composições e Teste Via Algoritmo GLAS para Previsão da Propriedades de Índice de Refração, ABBE e Temperatura de Transição Vítea

	Vidro 15 Experimental		Vidro 14 GLAS		Teste GLAS* ⁹
	%Peso	%Mol	%Peso	%Mol	%Mol
CaO	2,8	4,85	3,0	4,85	4,44
K ₂ O	12,2	12,73	13,2	12,73	12,59
Na ₂ O	1,5	2,42	1,7	2,42	2,22
SiO ₂	36,8	60	39,8	60	60
ZnO	3,0	3,64	3,3	3,64	3,7
MgO	1,0	2,42	1,1	2,42	2,22
SnO ₂	0,9	0,61		0,61	0,61
Nb₂O₅			35,6	12,12	
SrO	1,3	1,21	1,0	1,21	1,48
La₂O₃	40,4	12,12			13,33
n _d				1,68	1,63
V _d				36	53
T _g (°C)				697	677

Um ponto importante a ressaltar é que para a produção vidro silicato com nióbio de 12,12% mol é necessário 35,6% de óxido de nióbio. Quando este composto foi substituído por óxido de lantânio, e devido ao seu peso molecular, para obtenção de vidro 15 com mesma massa molar, foram necessários 40,4% de óxido de lantânio. Logo o vidro 15 apresenta densidade maior que o vidro com nióbio.

⁹ Propriedades sugeridas pelo algoritmo GLAS para um vidro muito semelhante ao vidro 15.

É possível observar que mesmo que o lantânio esteja em quantidade em peso 13% maior que o nióbio, resultado via GLAS do vidro com composição molar próxima ao vidro 15 com lantânio, oferece índice de refração 3% menor que a composição com nióbio. Isto indica que o nióbio tem maior poder em aumentar a propriedade de índice de refração que o lantânio em mesma massa molar. Por outro lado, e como já esperado, a formulação fornecida pelo algoritmo GLAS com lantânio semelhante ao vidro silicato 15, apresenta número de Abbe maior.

Os vidros 14 e 15 foram fundidos e caracterizados como descrito nas seções 5.5.2.1 e 5.5.3 para determinação das temperaturas de transição vítrea e de cristalização e índice de refração.

A Figura 26, mostra o vidro produzido com a formulação 14, de mesma composição molar do vidro 12, mas elaborado com maior quantidade de nitratos, sendo que o carbonato de potássio e o carbonato de estrôncio foram substituídos por nitrato de potássio e nitrato de estrôncio.

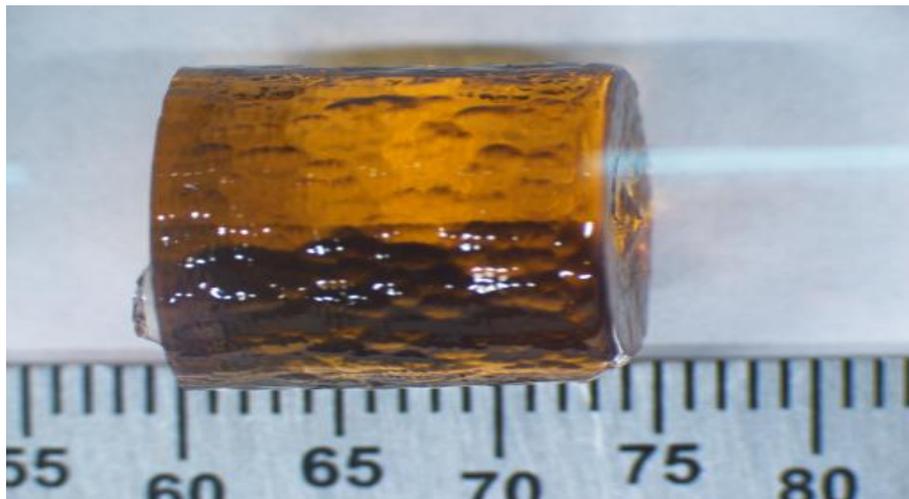


Figura 26 – Vidro 14 com maior Quantidade de Nitratos para Tentar Evitar a Redução do Nióbio

O vidro 14 silicato, assim como o vidro 12 com nióbio continua apresentando boa GFA, mas os nitratos presentes nos compostos não foram suficientes para evitar a redução do nióbio para seu estado de menor valência, e o vidro produzido continuou apresentando coloração âmbar, o que provoca perdas por absorção, reduzindo a transmitância.

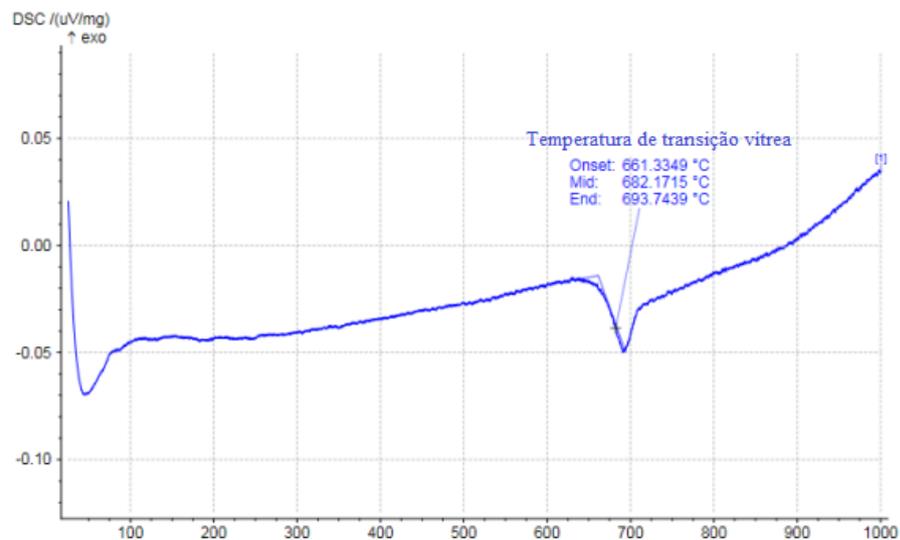


Figura 27 – Resultado da DSC do Vidro Silcato Vidro 14 que Possui Mesma Composição Molar do Vidro 12
Fonte: Brasil Escola (2021).

Assim como era esperado, o resultado de análise térmica do vidro silicato 14 apresenta picos característicos de um sistema vítreo, a inflexão que representa a temperatura de transição vítrea aparece a aproximadamente 682°C e está livre de picos característicos de cristalização.

O ensaio de difração de raios X, apresentado na Figura 28, comprova que a estrutura do vidro 14 é amorfa conforme observado em estruturas vítreas, indicando a boa GFA dessa formulação.

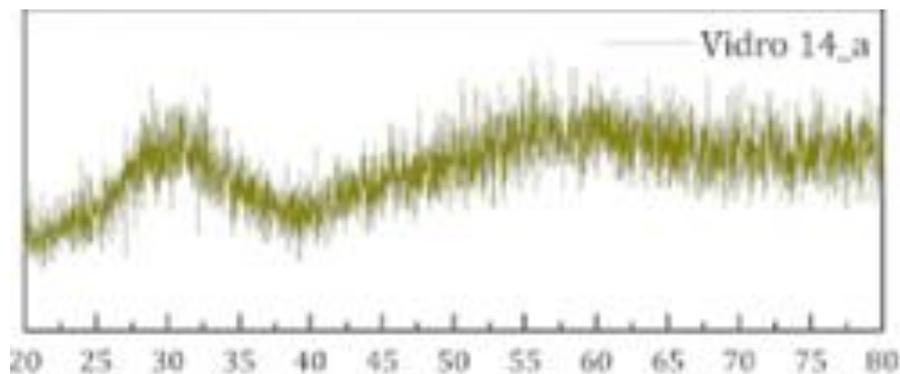


Figura 28 – Análise de DRX Amostra Vidro 14
Fonte: Dados da Pesquisa (2021).

A Figura 29, mostra o vidro produzido com a formulação 15, de mesma composição molar do vidro 14, onde a percentagem molar de óxido de nióbio foi substituída por óxido de lantânio.



Figura 29 – Vidro 15 onde toda a %mol de Nióbio da Formulação do Vidro 14 foi Substituída por Lantânio

É relevante verificar que quando a percentagem molar do óxido de nióbio foi substituída pela mesma percentagem molar de óxido de lantânio, vidro óptico obtido (vidro silicato com lantânio 15) apresenta-se completamente escuro e com pontos de cristalização (Figura 29). Fatores estes, que levam a crer que o Lantânio presente nesta composição é o responsável pela cristalização ocorrida durante o processo de fusão dessa formulação.

Através Figura 30, é possível verificar que a mistura vidro silicato com lantânio, apresenta temperatura de transição vítrea em torno de 670°C, seguida de pico exotérmico acentuado o que indica cristalização a 800°C.

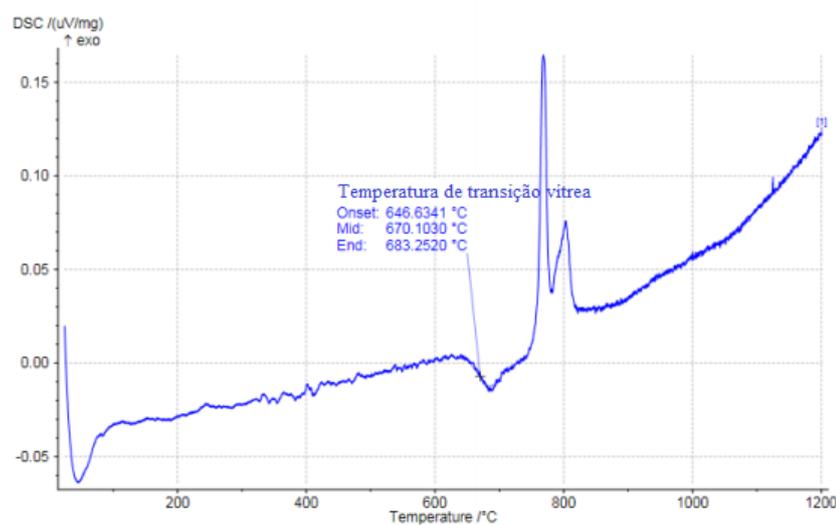


Figura 30 – DSC vidro 15 onde toda a %mol de Óxido de Nióbio da Formulação do Vidro 14 foi Substituída por Óxido de Lantânio
Fonte: Dados da Pesquisa (2021).

Esse comportamento indica que parte da mistura fundida formou vidro, e parte cristalizou. Além disso ensaios de difração de raios X, mostram formação de estruturas cristalinas de silicatos de lantânio e silicatos de estanho e potássio o que comprova a baixa GFA formulação 15 onde a percentagem molar de óxido de nióbio foi substituída por óxido de lantânio, conforme Figura 31.

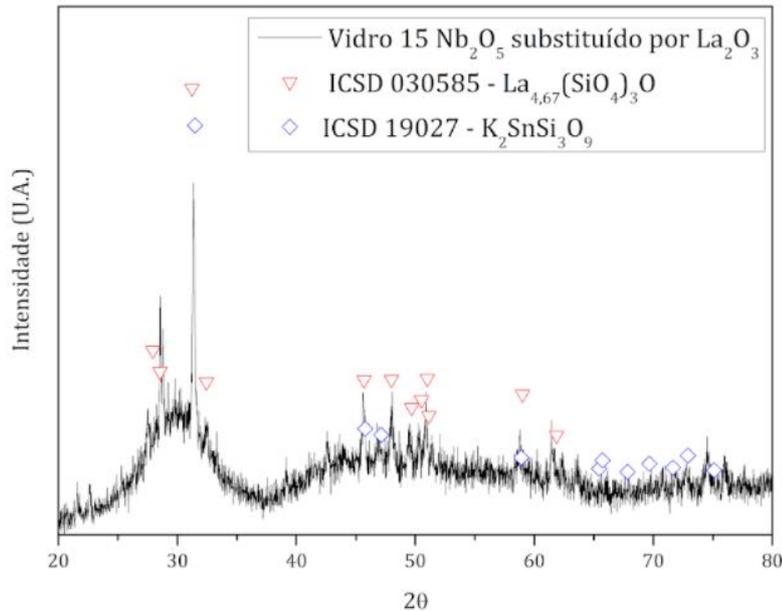


Figura 31 – Análise de DRX Demonstrando Cristais de Silicatos de Lantânio e Silicato de Estanho e Potássio

A comparação entre as temperaturas de transição vítreas (T_g) e índice de refração estimados pelo algoritmo GLAS e as medidas experimentais efetuadas em testes reais de laboratório, são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Comparação de T_g e Índice de Refração entre Valor Alvo Previsto pelo Programa GLAS e o Valor Medido via DSC

Amostra	Propriedade	Valor Alvo (Glas)	Valor Experimental
Vidro 14 Silicato com Nióbio	Temperatura de Transição Vítreas ($^{\circ}\text{C}$)	697	682
	Índice de refração	1,68	1,70 (+/- 0,02)
Vidro 15 Silicato com Lantânio	Temperatura de Transição Vítreas ($^{\circ}\text{C}$)	675	670
	Índice de refração	1,63	NA

Os resultados indicam que o vidro 14, com boa GFA, o valor alvo fornecido pelo programa GLAS e o valor medido ficaram muito próximos, comprovando a excelente capacidade de previsão do algoritmo. Já para o vidro 15 que apresentou parte vitrificada e parte cristalina, a comparação entre resultado de T_g alvo também ficou muito próxima, contudo, o valor de índice de refração não foi possível de ser analisado devido a estrutura cristalina

presente na mesma.

6.3 TERCEIRO TESTE DE FUSÃO DOS VIDROS

Na terceira tentativa de reduzir a formação de cor âmbar provocada pela redução do nióbio, foi realizado novo teste, dessa vez, baseando-se na formulação do vidro 12, e mantendo a mesma quantidade de nitratos do vidro 14, mas dessa vez a estratégia foi eliminar o estanho, substituindo a sua percentagem molar por zinco. Essa nova formulação foi nomeada como vidro 16, conforme mostrado na Tabela 10.

Tabela 10 – Composição Vidro Silicato 16

Compostos utilizados	Vidro 16	
	%Mol	%Peso
CaO	4,85	3,0
K ₂ O	12,73	13,3
Na ₂ O	2,42	1,7
SiO ₂	60	40,0
ZnO	4,25	3,8
MgO	2,42	1,1
SnO ₂	-	-
Nb ₂ O ₅	12,12	35,8
SrO	1,21	1,4
Total	100	100

Fonte: Dados da Pesquisa (2021).

Uma vez que o SnO₂ tem maior poder de redução que o ZnO, a ideia foi tentar eliminar reagentes que teriam maior chance de provocar um ambiente redutor. Além disso, a fonte de areia da Mineração Jundu que apresenta teor de Fe < 50 ppm foi substituída pela areia ultra pura Zetasil, tipo IV, com teor de Fe < 10ppm.

A Figura 32, mostra que o vidro 16 produzido com maior quantidade de nitratos e sem SnO₂ apresenta uma boa (GFA).

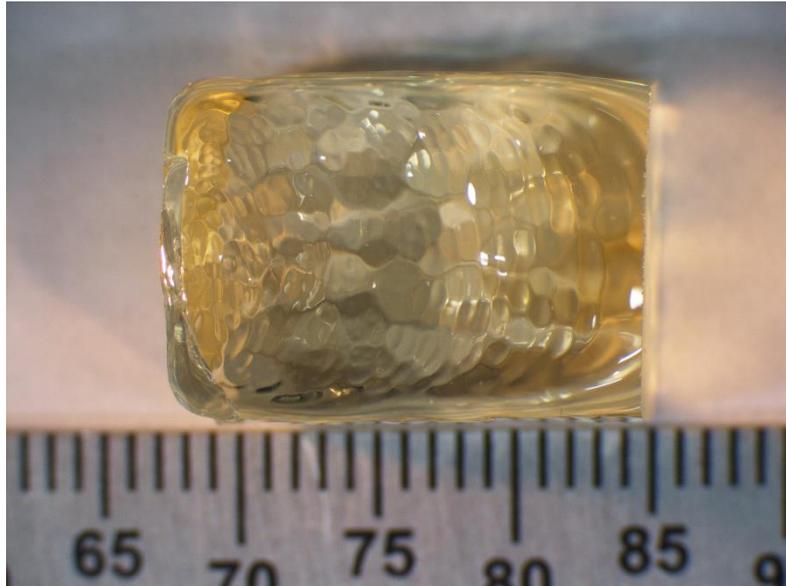


Figura 32 – Vidro 14, Fundido com maior Quantidade de Nitratos, sem SnO₂ e com Sílica Ultra Pura

O vidro produzido coma formulação 16, também apresenta aspecto âmbar/ amarelado, mas com intensidade de cor aparentemente menor que o vidro 14, indicando que a estratégia ainda não foi efetiva para evitar totalmente a redução do nióbio para seu estado de menor valência. Porém, houve grande melhora em eliminar a coloração, o que aumenta a possibilidade de obtenção de vidros com nióbio com baixa absorção, e alta transmitância.

O resultado de análise térmica do vidro silicato 16, apresentado na Figura 33 apresenta uma estrutura térmica característica de um sistema vítreo, apresentando inflexão característica de temperatura de transição vítrea a aproximadamente 680°C, sem picos exotérmicos característicos de cristalização.

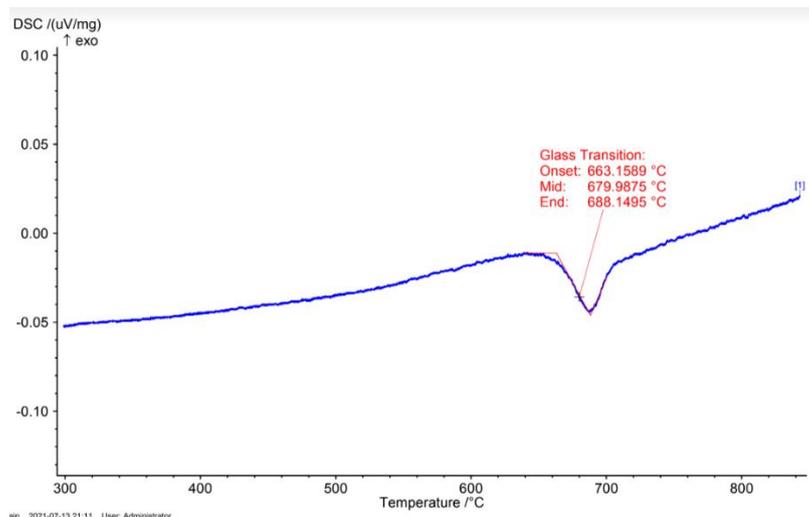


Figura 33 – Resultado da DSC do vidro silicato vidro 16 que Possui Mesma Composição Molar do Vidro 12, mas foi Elaborado com maior Quantidade de Nitrato, sem Estanho e com Silica de Alta Pureza

Fonte: Dados da Pesquisa (2021).

A comparação entre as temperaturas de transição vítreas (T_g) e índice de refração estimados pelo algoritmo GLAS e as medidas experimentais efetuadas em testes reais de laboratório, são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Comparação de T_g e Índice de Refração entre o Valor Alvo Previsto pelo Programa GLAS e o Valor Medido via DSC

Amostra	Propriedade	Valor Alvo (Glas)	Valor Experimental
Vidro 16 Silicato com Nióbio	Temperatura de Transição Vítreas ($^{\circ}\text{C}$)	697	680
	Índice de refração	1,68	1,70 (+/- 0,02)

Os resultados indicam o vidro 16 com boa GFA, o valor alvo fornecido pelo programa GLAS e o valor medido ficaram muito próximos, comprovando mais uma vez a excelente capacidade de previsão do algoritmo GLAS.

6.4 TESTES DE DURABILIDADE QUÍMICA

A Figura 34 mostra os resultados dos ensaios de resistência a corrosão realizados através da perda de peso por área superficial em função do tempo de amostras de vidro silicato 14 com nióbio e lente comercial BK-7 da Schott quando imersos em solução de HCl 1mol/L em temperatura ambiente. Como observado na seção 5.5.3 o peso amostral para cálculo da perda foi medido durante 27 dias. A perda de peso/área superficial foi observada como linear no tempo, indicando uma taxa constante de $6 \times 10^{-10} \text{ g}(\text{cm}^2.\text{min})^{-1}$ para o vidro 14 e $2 \times 10^{-9} \text{ g}(\text{cm}^2.\text{min})^{-1}$ para o vidro BK7 após 27 dias.

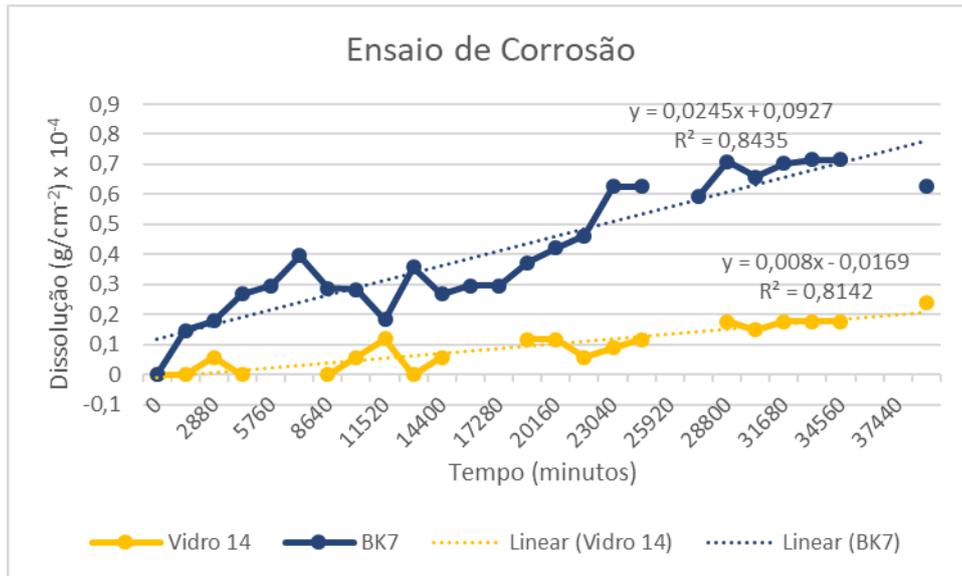


Figura 34 – Teste de Resistência a Corrosão entre os Vidros Silicatos com Nióbio 14 e o BK7 da Schott
 Fonte: Dados da Pesquisa (2021).

A composição de vidro silicato 14 com nióbio exibe dissolução extremamente baixa indicando que o nióbio tem um papel importante como inibidor da corrosão em vidros.

Segundo Teixeira e Mazali (2007), vidros fosfatos NAPT5 e NAPT1 apresentam dissolução extremamente baixa variando de $6,2 \times 10^{-8} \text{ g}(\text{cm}^2\text{min})^{-1}$ para vidros com cuja razão entre Nb/Ti (NAPT5) igual a 0,25 com teor de Nb_2O_5 de 5% em % molar a $1,8 \times 10^{-9} \text{ g}(\text{cm}^2\text{min})^{-1}$ para vidros com cuja razão entre Nb/Ti igual (NAPT1) é de 4 com teor de Nb_2O_5 de 30% em % molar. Portanto o vidro confeccionado com nióbio é mais resistente à corrosão que os vidros fosfatos pesquisados.

7. CONCLUSÕES

O Nióbio aumenta significativamente o índice de refração, diminui o número de Abbe, oferece menor peso em de lentes de ultra alto índice refração, além de ter um papel importante como inibidor da corrosão. Sendo assim é possível afirmar que o Nióbio é o elemento que oferta o melhor efeito nestas propriedades quando comparado com seus principais concorrentes: lantânio, titânio, zircônio e o zinco.

O Nióbio e o Tântalo oferecem propriedades semelhantes de índice de refração e número de Abbe aos vidros ópticos, entretanto o Tântalo tem como desvantagem seu maior preço.

Com o licenciamento do banco de dados da Sciglass, criou-se um campo fértil para o desenvolvimento de ferramentas de *Machine Learning* o que permitirá a evolução rápida de novos vidros ópticos e impulsionará o desenvolvimento de novas tecnologias de imagem, tais como os sistemas ópticos que serão usados em carros autônomos, novos sistemas de segurança por imagem, realidade aumentada e realidade mista, dentre outros, que farão parte do nosso dia a dia em um futuro próximo.

Neste trabalho, algoritmos de programa de *Machine Learning* (ML) foram usados com sucesso para projetar novas composições de vidros ópticos com combinações positivas de índice de refração, e temperatura de transição vítrea, a exemplo dos vidros silicatos 12, 14 e 16, que também apresentaram boa habilidade de formação de vidros. Os valores alvo fornecidos pelo algoritmo GLAS quando comparados com dados experimentais forneceram resultados muito próximos, indicando que pode ser utilizado imediatamente para *design* de novas formulações de vidros, que irão alavancar o desenvolvimento dos sistemas ópticos atuais.

A formulação de vidro óptico fosfato com nióbio levou a separação de fases líquidas, o que confirma a necessidade de trabalho conjunto de ML com um conhecimento de engenharia de materiais para trazer ganhos no sentido de eliminar a realização de testes laboratoriais desnecessários.

Após realização de testes laboratoriais, é possível afirmar:

1. Por não ser higroscópico, o óxido de nióbio pode ser utilizado tal qual, sem a necessidade de tratamento térmico antes do uso. Em contrapartida, seu concorrente principal, o óxido de lantânio é higroscópico a temperatura ambiente, sendo necessária uma calcinação à 1000°C durante 12 horas para garantir que a composição final do vidro não seja prejudicada.
2. Quando a porcentagem em mol de óxido de nióbio foi substituída por óxido de lantânio na formulação 15, o vidro resultante mostrou-se completamente escuro e

cristalizou parcialmente durante o processo de fusão e resfriamento, o que pode ser comprovado pelos dados de DSC e DRX.

3. Simulações via algoritmo GLASS mostram que o óxido de nióbio tem maior poder em aumentar o índice de refração que o óxido de lantânio em mesma massa molar. Por outro lado, o óxido de lantânio, apresenta número de Abbe maior que o óxido de nióbio.
4. A composição de vidro silicato 14 com nióbio exibe dissolução extremamente baixa indicando que o nióbio tem um papel importante como inibidor da corrosão em vidros. Os dados mostram uma taxa de inibição a corrosão constante de $6 \times 10^{-10} \text{ g}(\text{cm}^2\text{min})^{-1}$ para o vidro silicato com nióbio (vidro 14) e de $2 \times 10^{-9} \text{ g}(\text{cm}^2\text{min})^{-1}$ para o vidro silicato BK7 após 27 dias.
5. O aumento da quantidade de nitratos nas formulações de novas composições de vidro com nióbio não foi suficiente para obter vidro incolor, logo será preciso procurar outras estratégias para obtenção de vidros silicatos com nióbio de alta transmitância, isto é, sem cor.

REFERÊNCIAS

AGC. Disponível em: <<https://www.agc.com/en/products/electronic/optical-glass/top.html>>. Acesso em 17 de junho de 2021.

BACH, H. Neuroth N, The Properties of Optical Glass, Schott Glas, Hattenbergstr. 10 D-55122 Mainz, Germany (1998), 83-93.

BRASIL ESCOLA. Disponível em: <<https://s1.static.brasilecola.uol.com.br/img/2017/04/luz-visivel.jpg>>. Acesso em: 20/07/2021.

CASSAR, D. R., CARVALHO, A. C.P.L F., ZANOTTO, E. D. Predicting glass transition temperatures using neural networks, *Acta Materialia* 159 (2018) 249-256.

CASSAR, D. R., SANTOS, G. G. dos & ZANOTTO, E. D. Designing optical glasses by machine learning coupled with genetic algorithms. *Ceramics International*, 2021 v. 47, n. 8, p. 10555-10564.

CHENU, S., WERNER-ZWANZIGER U., CALAHOO C., ZWANZIGER J.W. Structure and Properties of NaPO₃-ZnO-Nb₂O₅-Al₂O₃ Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 358 (2012) 1975-1805.

CHU, C.M.; WU, J.J.; YUNG, S.W.; CHIN, T.S.; ZHAN, G T.; WU, F.B. *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 939–945.

Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Official Journal L 037, 13/02/2003 P. 0019 – 0023*. Disponível em: <<https://s1.static.brasilecola.uol.com.br/img/2017/04/luz-visivel.jpg>>. Acesso em 10 de maio de 2021.

FAULSTICH, M., Die Hundertjährigen unter den optischen Gläsern. *Schott information*, 1984. 3: p. 32-39.

GRECO, V., G. MOLESINI, and F. QUERCIOLO, *Telescopes of Galileo*. *Applied Optics*, 1993. 32(31): p. 6219-6226.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A.; *Chemistry of Materials*; ed. Butterworth-Heinemann: Oxford, 1998.

HARTMANN, P., et al., Optical glass and glass ceramic historical aspects and recent developments: a Schott view. *Applied Optics*, 2010. 49(16): p. D157-D176.

HOYA OPTICAL GLASS. Disponível em: <<https://hoyaoptics.com/optical-glass/>>. Acesso em: 27 de julho de 2021.

JAHN, W. “He brought us closer to the stars,” in *Fraunhofer in Benediktbeuern*, Vol. 415 (Fraunhofer Gesellschaft, 2008).

JEDAMZIK, Dr. Ralf. Color correction in optical systems. May 2014 ©Schott AG.

KAPPLER, D. and , J. STEINER.1884-2009 Vom Glaslabor zum Technologiekonzern.

KNUD, T., MICHON G. Surface are of an Ellipsoid. Spheroids & Ssalene ellipsoids (2004).

KOUDELKA, L., KALENDA P., MOSNER P., MONTAGNE L., REVEL B. Structure and Properties of Barium Niobophosphate Glasses. Journal of Non-Crystalline Solids 459 (2017) 68-74.

KURKJIAN, C.R. and PRINDLE, W.R. Perspectives on the history of glass composition. Journal of the American Ceramic Society, 1998. 81(4): p. 795-813.Cited by: 103.

LAKATOS, E. M., MARCONI, M., A. Fundamentos da Metodologia Científica São Paulo Atlas 2005.

LEE, Y.-M., et al., Structural characterizations and optical properties of new Li–Sr–Nb-phosphate glasses. Materials Chemistry and Physics, 2014. 144(3): p. 235-241.Cited by: 7.

MAZALI, I.O, BARBOS, L.C., ALVES, O.L. Preparation and characterization of new niobophosphate glasses in the $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ system., J. Mater Sci., 39 (2004) 1987-95.

NEUMANN A., WALTER D.,The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide., thermochimia acta 445 (2006) 200-204.

NIOBIUM Tech. Disponível em: <<https://niobium.tech/en/landing-pages/about-niobium/about-niobium>>. Acesso em 27 de junho de 2021.

ONU. Year of Glass. (2021). Disponível em <<http://www.iyog2022.org/>>. Acesso em: 19 de julho de 2021.

PARSONS, W., Optical materials research. Applied optics, 1972. 11(1): p. 43-49.Cited by:10.

ROESCH A. M. S., Projetos de estágios e de pesquisa em administração 2 ed. São Paulo, Atlas, 1999, 336p.

SANTOS, G.; ZANOTO, E.D. [Sem Título]. 2021.

SAMUNEVA, B.; KRALCHEV, S.; DIMITROV, V. Structure and optical properties of niobium silicate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 1991. 129(1-3): p. 54-63.Cited By :41.

SAVA B. A., DIACONU A., URSU L.-D, ELISA M. , STAMATIN I., NASTASE F., NASTASE C. Structure of ecological lead free silicate glasses OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS – RAPID COMMUNICATIONS Vol. 3, No. 5, May 2009, p. 435 – 438.

SCHOTT GLASS OF IDEIAS. Disponível em: <<https://www.schott.com/engb/products/optical-glass/product-variants?tab=optical-glass-ht-and-htultra-glass>>. Acesso em: 27 de julho de 2021.

SCHOTT, Optical Glass Catalog, "Productions- und Preis- Verzeichnis," (Glastechnisches Laboratorium Scott & Gen. 1886).

TEIXEIRA, Z. ALVES, O.L., MAZALI, I.O. Structure, Thermal Behavior, Chemical Durability, and Optical Properties of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ Glass System, *J.Am.Cera.Soc.*, 90 (2007), 256-263.

XIANGPING, H., JIANXIN L., BIN Y., YIMEI S., GUANGYI X., PEIQI X., XING R., FANYAN M. Influencing Factors of Raw Materials Nb_2O_5 to Transmittance of H-ZF High Refractive Index Glass, *Materials Report 2020* vol. 34 N°Z2 p. 138-141.

YASUMA, S.; TATSUO, N.; KITAOKA K.; GESHITA, N; AMMA, S; NAGASHIMA, T.; KITAOKA, K.; TAKESHITA," Development of glass wafer with high refractive index for AR/MR glasses", *AGC Research Report 69*. 2019.

ZANOTTO, E. D.; MAURO J. C., *Journal of Non-Crystalline Solids* 471(2017) p. 490-495.

ANEXO A – Relatórios Gerados pelo Algoritmo GLAS

Detalhe dos registros das composições vítreas desenvolvidas através da inteligência artificial fornecidas pelo algoritmo GLAS:

Vidro 1

```

----- REPORT -----
----- Design configuration -----
{'compound_list': ['Al2O3',
                   'CaO',
                   'K2O',
                   'Na2O',
                   'Nb2O5',
                   'P2O5',
                   'SiO2',
                   'SnO2',
                   'TiO2',
                   'ZnO',
                   'ZrO2'],
 'hall_of_fame_size': 1,
 'num_generations': 1000,
 'num_repetitions': 1,
 'population_size': 400}

{'Tg': {'class': <class 'glas.predict.PredictGlassTransitionNN'>,
        'config': {'max': 1173,
                   'min': 573,
                   'objective': 'minimize',
                   'weight': 1},
        'name': 'Glass transition temperature',
        'unit': 'K',
        'use_for_optimization': True},
 'abbe': {'class': <class 'glas.predict.PredictAbbeNN'>,
          'config': {'max': 90,
                     'min': 35,
                     'objective': 'maximize',
                     'weight': 1},
          'name': 'Abbe number',
          'use_for_optimization': True},
 'nd': {'class': <class 'glas.predict.PredictRefractiveIndexNN'>,
        'config': {'max': 2.0,
                   'min': 1.65,
                   'objective': 'maximize',
                   'weight': 1},
        'name': 'Refractive index',
        'use_for_optimization': True}}

----- Constraints -----
{'compounds': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintCompounds'>,
               'config': {'forced_compound_domain': {'Nb2O5':
[0.05, 1]}},
               'elements': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintElements'>,

```

```

        'config': {'domain_relax': 0.1, 'forced_domain':
    {}},
    'glass_formers': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintGlassFormers'>,
        'config': {'glass_formers': {'SiO2', 'P2O5'},
                    'minimum_fraction_formers': 0.6}}

```

----- RUN 1 -----

Position 1 (mol%)

```

{'K2O': 0.31,
 'Na2O': 3.12,
 'Nb2O5': 6.56,
 'P2O5': 31.25,
 'SiO2': 28.75,
 'SnO2': 17.5,
 'ZnO': 12.5}

```

Predicted properties of this individual:

Refractive index = 1.651

Glass transition temperature = 726.527 K

Abbe number = 42.755

Cost = 286.683 \$ / 1kg

Vidro 2:

----- REPORT -----

----- Design configuration -----

```

{'compound_list': ['Al2O3',
                   'B2O3',
                   'CaO',
                   'K2O',
                   'Li2O',
                   'MgO',
                   'Na2O',
                   'Nb2O5',
                   'P2O5',
                   'SiO2',
                   'SnO2',
                   'SrO',
                   'ZnO',
                   'ZrO2'],
 'hall_of_fame_size': 1,
 'num_generations': 1000,
 'num_repetitions': 1,
 'population_size': 400}

{'Tg': {'class': <class 'glas.predict.PredictGlassTransitionNN'>,
        'config': {'max': 1173,
                    'min': 573,
                    'objective': 'minimize',
                    'weight': 1},
        'name': 'Glass transition temperature',
        'unit': 'K',
        'use_for_optimization': True},
 'abbe': {'class': <class 'glas.predict.PredictAbbeNN'>,
          'config': {'max': 90,

```

```

        'min': 30,
        'objective': 'maximize',
        'weight': 1},
    'name': 'Abbe number',
    'use_for_optimization': True},

    'nd': {'class': <class 'glas.predict.PredictRefractiveIndexNN'>,
          'config': {'max': 2.5,
                    'min': 1.7,
                    'objective': 'maximize',
                    'weight': 100},
          'name': 'Refractive index',
          'use_for_optimization': True}}

----- Constraints -----
{'compounds': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintCompounds'>,
               'config': {'forced_compound_domain': {'Nb2O5':
[0.1, 1]}}}},
  'elements': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintElements'>,
               'config': {'domain_relax': 0.1, 'forced_domain':
{}}}},
  'glass formers': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintGlassFormers'>,
                   'config': {'glass_formers': {'P2O5', 'SiO2'},
                              'minimum_fraction_formers': 0.6}}}}

```

```
----- RUN 1 -----
```

```

Position 1 (mol%)
{'CaO': 1.66,
 'MgO': 0.66,
 'Nb2O5': 23.26,
 'P2O5': 27.91,
 'SiO2': 32.23,
 'SnO2': 9.63,
 'SrO': 1.33,
 'ZnO': 3.32}

```

```

Predicted properties of this individual:
Refractive index = 1.793
Glass transition temperature = 939.143 K
Abbe number = 30.005
Cost = 436.421 $ / 1kg

```

Vidro 3

```

----- REPORT -----
----- Design configuration -----
{'compound_list': ['Al2O3',
                   'CaO',
                   'K2O',
                   'Li2O',
                   'MgO',
                   'Na2O',
                   'Nb2O5',
                   'P2O5',
                   'SiO2',
                   'SnO2',
                   'SrO',
                   'TiO2',
                   'ZnO',
                   'ZrO2'],
 'hall_of_fame_size': 1,
 'num_generations': 1000,
 'num_repetitions': 1,
 'population_size': 400}

{'Tg': {'class': <class 'glas.predict.PredictGlassTransitionNN'>,
       'config': {'max': 1173,
                  'min': 573,
                  'objective': 'minimize',
                  'weight': 1},
       'name': 'Glass transition temperature',
       'unit': 'K',
       'use_for_optimization': True},
 'abbe': {'class': <class 'glas.predict.PredictAbbeNN'>,
         'config': {'max': 90,
                    'min': 35,
                    'objective': 'maximize',
                    'weight': 10},
         'name': 'Abbe number',
         'use_for_optimization': True},

 'nd': {'class': <class 'glas.predict.PredictRefractiveIndexNN'>,
        'config': {'max': 2.5,
                   'min': 1.65,
                   'objective': 'maximize',
                   'weight': 100},
        'name': 'Refractive index',
        'use_for_optimization': True}}

----- Constraints -----
{'compounds': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintCompounds'>,
               'config': {'forced_compound_domain': {'Nb2O5':
[0.1, 1],
                                                    'SnO2': [0,
0.02]}},
               'elements': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintElements'>,

```

```

        'config': {'domain_relax': 0.1, 'forced_domain':
{}},
    'glass_formers': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintGlassFormers'>,
        'config': {'glass_formers': {'P2O5', 'SiO2'},
                    'minimum_fraction_formers': 0.6}}}}

```

----- RUN 1 -----

Position 1 (mol%)

```

{'CaO': 3.17,
 'Li2O': 0.95,
 'MgO': 1.27,
 'Nb2O5': 13.65,
 'P2O5': 31.75,
 'SiO2': 28.25,
 'SnO2': 0.63,
 'SrO': 9.84,
 'TiO2': 2.54,
 'ZnO': 0.32,
 'ZrO2': 7.62}

```

Predicted properties of this individual:

Refractive index = 1.724

Glass transition temperature = 946.352 K

Abbe number = 35.024

Cost = 381.187 \$ / 1kg

Vidro 4:

----- REPORT -----

----- Design configuration -----

```

{'compound_list': ['Al2O3',
                   'CaO',
                   'K2O',
                   'Li2O',
                   'MgO',
                   'Na2O',
                   'Nb2O5',
                   'P2O5',
                   'SiO2',
                   'SnO2',
                   'SrO',
                   'TiO2',
                   'ZnO',
                   'ZrO2'],

```

```

 'hall_of_fame_size': 1,
 'num_generations': 1000,
 'num_repetitions': 1,
 'population_size': 400}

```

```

{'Tg': {'class': <class 'glas.predict.PredictGlassTransitionNN'>,
        'config': {'max': 1173,
                    'min': 573,
                    'objective': 'minimize',
                    'weight': 1},
        'name': 'Glass transition temperature',

```

```

        'unit': 'K',
        'use_for_optimization': True},
'abbe': {'class': <class 'glas.predict.PredictAbbeNN'>,
        'config': {'max': 90,
                    'min': 35,
                    'objective': 'maximize',
                    'weight': 10},
        'name': 'Abbe number',
        'use_for_optimization': True},
'nd': {'class': <class 'glas.predict.PredictRefractiveIndexNN'>,
        'config': {'max': 2.5,
                    'min': 1.67,
                    'objective': 'maximize',
                    'weight': 100},
        'name': 'Refractive index',
        'use_for_optimization': True}}

----- Constraints -----
{'compounds': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintCompounds'>,
                'config': {'forced_compound_domain': {'Nb2O5':
[0.1, 1],
                                                            'SnO2': [0,
0.02]}}}},
    'elements': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintElements'>,
                  'config': {'domain_relax': 0.1, 'forced_domain':
{}}}},
    'glass formers': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintGlassFormers'>,
                      'config': {'glass_formers': {'P2O5', 'SiO2'},
                                  'minimum_fraction_formers': 0.6}}}}

```

----- RUN 1 -----

```

Position 1 (mol%)
{'Al2O3': 9.45,
 'CaO': 4.57,
 'MgO': 2.13,
 'Nb2O5': 17.07,
 'P2O5': 29.88,
 'SiO2': 30.18,
 'SnO2': 1.83,
 'SrO': 0.91,
 'TiO2': 0.91,
 'ZnO': 0.3,
 'ZrO2': 2.74}

```

```

Predicted properties of this individual:
Refractive index = 1.710
Glass transition temperature = 984.057 K
Abbe number = 35.049
Cost = 386.483 $ / 1kg

```

Vidro 5:

```

----- REPORT -----
----- Design configuration -----
{'compound_list': ['Al2O3',

```


----- RUN 1 -----

Position 1 (mol%)
 {'Al2O3': 3.22,
 'CaO': 11.58,
 'MgO': 0.96,
 'Na2O': 0.64,
 'Nb2O5': 16.4,
 'P2O5': 30.23,
 'Sb2O3': 1.29,
 'SiO2': 29.9,
 'SnO2': 1.93,
 'SrO': 3.22,
 'TiO2': 0.32,
 'ZnO': 0.32}

Predicted properties of this individual:
 Refractive index = 1.712
 Glass transition temperature = 977.455 K
 Abbe number = 35.006
 Cost = 400.090 \$ / 1kg

Vidro 06: Composição escolhida para fusão em laboratório

```
----- REPORT -----
----- Design configuration -----
{'compound_list': ['Al2O3',
                   'CaO',
                   'K2O',
                   'MgO',
                   'Na2O',
                   'Nb2O5',
                   'P2O5',
                   'Sb2O3',
                   'SiO2',
                   'SnO2',
                   'SrO',
                   'TiO2',
                   'ZnO'],
 'hall_of_fame_size': 1,
 'num_generations': 1000,
 'num_repetitions': 1,
 'population_size': 400}

{'Tg': {'class': <class 'glas.predict.PredictGlassTransitionNN'>,
        'config': {'max': 1173,
                    'min': 573,
                    'objective': 'minimize',
                    'weight': 1},
        'name': 'Glass transition temperature',
        'unit': 'K',
        'use_for_optimization': True},
 'abbe': {'class': <class 'glas.predict.PredictAbbeNN'>,
          'config': {'max': 90,
                     'min': 36,
                     'objective': 'maximize',
                     'weight': 10},
          'name': 'Abbe number',
```

```

        'use_for_optimization': True},
    'nd': {'class': <class 'glas.predict.PredictRefractiveIndexNN'>,
          'config': {'max': 2.5,
                    'min': 1.67,
                    'objective': 'maximize',
                    'weight': 100},
          'name': 'Refractive index',
          'use_for_optimization': True}}

----- Constraints -----
{'compounds': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintCompounds'>,
               'config': {'forced_compound_domain': {'K2O': [0.05,
0.2],
                                                    'Nb2O5':
[0.1, 1],
                                                    'SnO2': [0,
0.02]}}}},
{'elements': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintElements'>,
              'config': {'domain_relax': 0.1, 'forced_domain':
{}}}},
{'glass formers': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintGlassFormers'>,
                  'config': {'glass_formers': {'P2O5', 'SiO2'},
                              'minimum_fraction_formers': 0.6}}}}

```

```
----- RUN 1 -----
```

Position 1 (mol%)

```

{'CaO': 8.54,
 'K2O': 5.18,
 'MgO': 0.91,
 'Nb2O5': 14.33,
 'P2O5': 29.57,
 'Sb2O3': 1.52,
 'SiO2': 30.49,
 'SnO2': 1.52,
 'SrO': 6.1,
 'TiO2': 0.91,
 'ZnO': 0.91}

```

Predicted properties of this individual:

Refractive index = 1.697

Glass transition temperature = 958.621 K

Abbe number = 36.043

Cost = 387.507 \$ / 1kg

Vidro 7:

```

----- REPORT -----
----- Design configuration -----
{'compound_list': ['Al2O3',
                   'CaO',
                   'K2O',
                   'MgO',
                   'Na2O',
                   'Nb2O5',
                   'P2O5',
                   'Sb2O3',
                   'SiO2',
                   'SnO2',
                   'SrO',
                   'TiO2',
                   'ZnO'],
 'hall_of_fame_size': 1,
 'num_generations': 1000,
 'num_repetitions': 1,
 'population_size': 400}

{'Tg': {'class': <class 'glas.predict.PredictGlassTransitionNN'>,
        'config': {'max': 1173,
                   'min': 573,
                   'objective': 'minimize',
                   'weight': 1},
        'name': 'Glass transition temperature',
        'unit': 'K',
        'use_for_optimization': True},
 'abbe': {'class': <class 'glas.predict.PredictAbbeNN'>,
          'config': {'max': 90,
                     'min': 36,
                     'objective': 'maximize',
                     'weight': 10},
          'name': 'Abbe number',
          'use_for_optimization': True},

 'nd': {'class': <class 'glas.predict.PredictRefractiveIndexNN'>,
        'config': {'max': 2.5,
                   'min': 1.67,
                   'objective': 'maximize',
                   'weight': 100},
        'name': 'Refractive index',
        'use_for_optimization': True}}

----- Constraints -----
{'compounds': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintCompounds'>,
               'config': {'forced_compound_domain': {'K2O': [0.05,
0.2],
                                                       'Nb2O5':
[0.1, 1],
                                                       'SnO2': [0,
0.02]}},
               'elements': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintElements'>,

```

```

        'config': {'domain_relax': 0.1, 'forced_domain':
    {}},
    'glass_formers': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintGlassFormers'>,
        'config': {'glass_formers': {'P2O5'},
                    'minimum_fraction_formers': 0.6}}}}

```

----- RUN 1 -----

Position 1 (mol%)

```

{'CaO': 1.88,
 'K2O': 5.0,
 'Nb2O5': 11.88,
 'P2O5': 60.0,
 'Sb2O3': 13.75,
 'SnO2': 1.88,
 'SrO': 5.62}

```

Predicted properties of this individual:

Refractive index = 1.706

Glass transition temperature = 710.051 K

Abbe number = 36.062

Cost = 269.442 \$ / 1kg

Vidro 8:

----- REPORT -----

----- Design configuration -----

```

{'compound_list': ['Al2O3',
                   'CaO',
                   'K2O',
                   'MgO',
                   'Na2O',
                   'Nb2O5',
                   'P2O5',
                   'Sb2O3',
                   'SiO2',
                   'SnO2',
                   'SrO',
                   'TiO2',
                   'ZnO'],
 'hall_of_fame_size': 1,
 'num_generations': 1000,
 'num_repetitions': 1,
 'population_size': 400}

{'Tg': {'class': <class 'glas.predict.PredictGlassTransitionNN'>,
        'config': {'max': 1173,
                    'min': 573,
                    'objective': 'minimize',
                    'weight': 1},
        'name': 'Glass transition temperature',
        'unit': 'K',
        'use_for_optimization': True},
 'abbe': {'class': <class 'glas.predict.PredictAbbeNN'>,
          'config': {'max': 90,

```

```

        'min': 36,
        'objective': 'maximize',
        'weight': 10},
    'name': 'Abbe number',
    'use_for_optimization': True},

    'nd': {'class': <class 'glas.predict.PredictRefractiveIndexNN'>,
          'config': {'max': 2.5,
                    'min': 1.67,
                    'objective': 'maximize',
                    'weight': 100},
          'name': 'Refractive index',
          'use_for_optimization': True}}

----- Constraints -----
{'compounds': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintCompounds'>,
               'config': {'forced_compound_domain': {'K2O': [0.05,
0.5],
                                                       'Nb2O5':
[0.1, 1],
                                                       'P2O5': [0,
0.02],
                                                       'Sb2O3': [0,
0.02],
                                                       'SnO2': [0,
0.05],
                                                       'ZnO': [0,
0.02]}}}},
      'elements': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintElements'>,
                  'config': {'domain_relax': 0.1, 'forced_domain':
{}}}},
      'glass formers': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintGlassFormers'>,
                      'config': {'glass_formers': {'SiO2'},
                                'minimum_fraction_formers': 0.6}}}}

```

----- RUN 1 -----

```

Position 1 (mol%)
{'CaO': 5.0,
 'K2O': 5.62,
 'MgO': 3.75,
 'Nb2O5': 12.5,
 'SiO2': 60.0,
 'SnO2': 5.0,
 'SrO': 8.12}

```

```

Predicted properties of this individual:
Refractive index = 1.729
Glass transition temperature = 1043.465 K
Abbe number = 36.108
Cost = 455.283 $ / 1kg

```



```

0.05],
0.02]]]],
  'elements': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintElements'>,
               'config': {'domain_relax': 0.1, 'forced_domain':
{}}},
  'glass formers': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintGlassFormers'>,
                    'config': {'glass_formers': {'P2O5', 'SiO2'},
                               'minimum_fraction_formers': 0.6}}}]

```

----- RUN 1 -----

Position 1 (mol%)

```

{'Al2O3': 1.28,
 'CaO': 2.88,
 'K2O': 5.11,
 'MgO': 1.28,
 'Nb2O5': 15.02,
 'P2O5': 31.63,
 'Sb2O3': 1.28,
 'SiO2': 29.39,
 'SnO2': 4.79,
 'SrO': 6.39,
 'TiO2': 0.96}

```

Predicted properties of this individual:
Refractive index = 1.700
Glass transition temperature = 968.101 K
Abbe number = 36.021
Cost = 379.016 \$ / 1kg

Vidro 10:

```

----- REPORT -----
----- Design configuration -----
{'compound_list': ['Al2O3',
                   'CaO',
                   'K2O',
                   'MgO',
                   'Na2O',
                   'Nb2O5',
                   'Sb2O3',
                   'SiO2',
                   'SnO2',
                   'SrO',
                   'TiO2',
                   'ZnO'],
 'hall_of_fame_size': 1,
 'num_generations': 1000,
 'num_repetitions': 1,
 'population_size': 400}

{'Tg': {'class': <class 'glas.predict.PredictGlassTransitionNN'>,

```

```

    'config': {'max': 1173,
              'min': 573,
              'objective': 'minimize',
              'weight': 1},
    'name': 'Glass transition temperature',
    'unit': 'K',
    'use_for_optimization': True},
'abbe': {'class': <class 'glas.predict.PredictAbbeNN'>,
        'config': {'max': 90,
                  'min': 35,
                  'objective': 'maximize',
                  'weight': 5},
        'name': 'Abbe number',
        'use_for_optimization': True},

'nd': {'class': <class 'glas.predict.PredictRefractiveIndexNN'>,
      'config': {'max': 2.5,
                'min': 1.67,
                'objective': 'maximize',
                'weight': 10},
      'name': 'Refractive index',
      'use_for_optimization': True}}

----- Constraints -----
{'compounds': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintCompounds'>,
               'config': {'forced_compound_domain': {'K2O': [0.05,
0.5],
                                                       'Nb2O5':
[0.1, 1],
                                                       'Sb2O3': [0,
0.05],
                                                       'SnO2': [0,
0.05],
                                                       'ZnO': [0,
0.05]}}}},
      'elements': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintElements'>,
                  'config': {'domain_relax': 0.1, 'forced_domain':
{}}}},
      'glass formers': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintGlassFormers'>,
                      'config': {'glass_formers': {'SiO2'},
                                'minimum_fraction_formers': 0.6}}}

```

----- RUN 1 -----

```

Position 1 (mol%)
{'Al2O3': 2.42,
 'CaO': 6.67,
 'K2O': 5.45,
 'MgO': 1.21,
 'Na2O': 1.82,
 'Nb2O5': 12.73,
 'SiO2': 60.0,
 'SnO2': 4.85,
 'SrO': 1.21,

```

```
'TiO2': 0.61,
'ZnO': 3.03}
```

Predicted properties of this individual:
 Refractive index = 1.722
 Glass transition temperature = 1006.956 K
 Abbe number = 35.186
 Cost = 437.834 \$ / 1kg

Vidro 11:

```
----- REPORT -----
----- Design configuration -----
{'compound_list': ['Al2O3',
                   'CaO',
                   'K2O',
                   'MgO',
                   'Na2O',
                   'Nb2O5',
                   'Sb2O3',
                   'SiO2',
                   'SnO2',
                   'SrO',
                   'TiO2',
                   'ZnO'],
 'hall_of_fame_size': 1,
 'num_generations': 1000,
 'num_repetitions': 1,
 'population_size': 400}

{'Tg': {'class': <class 'glas.predict.PredictGlassTransitionNN'>,
        'config': {'max': 1173,
                    'min': 573,
                    'objective': 'minimize',
                    'weight': 1},
        'name': 'Glass transition temperature',
        'unit': 'K',
        'use_for_optimization': True},
 'abbe': {'class': <class 'glas.predict.PredictAbbeNN'>,
          'config': {'max': 90,
                      'min': 35,
                      'objective': 'maximize',
                      'weight': 5},
          'name': 'Abbe number',
          'use_for_optimization': True},

,
 'nd': {'class': <class 'glas.predict.PredictRefractiveIndexNN'>,
        'config': {'max': 2.5,
                    'min': 1.67,
                    'objective': 'maximize',
                    'weight': 10},
        'name': 'Refractive index',
        'use_for_optimization': True}}

----- Constraints -----
```

```

    {'compounds': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintCompounds'>,
                  'config': {'forced_compound_domain': {'K2O': [0.08,
0.5],
                                                         'Nb2O5':
[0.1, 1],
                                                         'Sb2O3': [0,
0.05],
                                                         'SnO2': [0,
0.05],
                                                         'ZnO': [0,
0.05]}}}},
    'elements': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintElements'>,
                  'config': {'domain_relax': 0.1, 'forced_domain':
{}}},
    'glass formers': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintGlassFormers'>,
                      'config': {'glass_formers': {'SiO2'},
                                  'minimum_fraction_formers': 0.6}}}}

```

----- RUN 1 -----

```

Position 1 (mol%)
{'Al2O3': 9.2,
 'CaO': 1.23,
 'K2O': 8.59,
 'Nb2O5': 14.72,
 'SiO2': 60.12,
 'SnO2': 3.68,
 'SrO': 1.84,
 'ZnO': 0.61}

```

```

Predicted properties of this individual:
Refractive index = 1.700
Glass transition temperature = 1050.899 K
Abbe number = 35.072
Cost = 430.426 $ / 1kg

```

Vidro 12: Composição escolhida para fusão em laboratório.

```

----- REPORT -----
----- Design configuration -----
{'compound_list': ['Al2O3',
                  'CaO',
                  'K2O',
                  'MgO',
                  'Na2O',
                  'Nb2O5',
                  'Sb2O3',
                  'SiO2',
                  'SnO2',
                  'SrO',
                  'TiO2',
                  'ZnO'],
 'hall_of_fame_size': 1,
 'num_generations': 1000,

```

```

'num_repetitions': 1,
'population_size': 400}

{'Tg': {'class': <class 'glas.predict.PredictGlassTransitionNN'>,
      'config': {'max': 973,
                 'min': 573,
                 'objective': 'minimize',
                 'weight': 1},
      'name': 'Glass transition temperature',
      'unit': 'K',
      'use_for_optimization': True},
'abbe': {'class': <class 'glas.predict.PredictAbbeNN'>,
      'config': {'max': 90,
                 'min': 35,
                 'objective': 'maximize',
                 'weight': 5},
      'name': 'Abbe number',
      'use_for_optimization': True},
'nd': {'class': <class 'glas.predict.PredictRefractiveIndexNN'>,
      'config': {'max': 2.5,
                 'min': 1.67,
                 'objective': 'maximize',
                 'weight': 10},
      'name': 'Refractive index',
      'use_for_optimization': True}}

----- Constraints -----
{'compounds': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintCompounds'>,
      'config': {'forced_compound_domain': {'K2O': [0.08,
0.5],
                                           'Nb2O5':
[0.1, 1],
                                           'Sb2O3': [0,
0.05],
                                           'SnO2': [0,
0.05],
                                           'ZnO': [0,
0.05]}}}},
      'elements': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintElements'>,
      'config': {'domain_relax': 0.1, 'forced_domain':
{}}}},
      'glass formers': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintGlassFormers'>,
      'config': {'glass_formers': {'SiO2'},
                 'minimum_fraction_formers': 0.6}}}}

```

----- RUN 1 -----

```

Position 1 (mol%)
{'CaO': 4.85,
 'K2O': 12.73,
 'MgO': 2.42,
 'Na2O': 2.42,
 'Nb2O5': 12.12,
 'SiO2': 60.0,

```

```
'SnO2': 0.61,
'SrO': 1.21,
'ZnO': 3.64}
```

```
Predicted properties of this individual:
Refractive index = 1.684
Glass transition temperature = 970.346 K
Abbe number = 35.896
Cost = 440.561 $ / 1kg
```

Vidro 13

```
----- REPORT -----
----- Design configuration -----
{'compound_list': ['Al2O3',
                   'CaO',
                   'K2O',
                   'MgO',
                   'Na2O',
                   'Nb2O5',
                   'Sb2O3',
                   'SiO2',
                   'SnO2',
                   'SrO',
                   'TiO2',
                   'ZnO'],
 'hall_of_fame_size': 1,
 'num_generations': 1000,
 'num_repetitions': 1,
 'population_size': 400}

{'Tg': {'class': <class 'glas.predict.PredictGlassTransitionNN'>,
        'config': {'max': 923,
                   'min': 573,
                   'objective': 'minimize',
                   'weight': 1},
        'name': 'Glass transition temperature',
        'unit': 'K',
        'use_for_optimization': True},
 'abbe': {'class': <class 'glas.predict.PredictAbbeNN'>,
          'config': {'max': 90,
                     'min': 35,
                     'objective': 'maximize',
                     'weight': 5},
          'name': 'Abbe number',
          'use_for_optimization': True},
 'nd': {'class': <class 'glas.predict.PredictRefractiveIndexNN'>,
        'config': {'max': 2.5,
                   'min': 1.67,
                   'objective': 'maximize',
                   'weight': 10},
        'name': 'Refractive index',
        'use_for_optimization': True}}

----- Constraints -----
```

```

    {'compounds': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintCompounds'>,
                  'config': {'forced_compound_domain': {'K2O': [0.08,
0.5],
                                                          'Nb2O5':
[0.1, 1],
                                                          'Sb2O3': [0,
0.05],
                                                          'SnO2': [0,
0.05],
                                                          'ZnO': [0,
0.05]}}}},
    'elements': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintElements'>,
                  'config': {'domain_relax': 0.1, 'forced_domain':
{}}}},
    'glass formers': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintGlassFormers'>,
                      'config': {'glass_formers': {'SiO2'},
                                  'minimum_fraction_formers': 0.6}}}}

```

----- RUN 1 -----

```

Position 1 (mol%)
{'CaO': 0.6,
 'K2O': 11.45,
 'MgO': 1.2,
 'Na2O': 11.45,
 'Nb2O5': 11.45,
 'Sb2O3': 1.81,
 'SiO2': 60.24,
 'SrO': 0.6,
 'ZnO': 1.2}

```

```

Predicted properties of this individual:
Refractive index = 1.675
Glass transition temperature = 891.993 K
Abbe number = 35.046
Cost = 423.865 $ / 1kg

```



```

0.0242],
0.0061],
0.0121],
0.0364]]}],
  'elements': {'class': <class 'glas.constraint.ConstraintElements'>,
               'config': {'domain_relax': 0.1, 'forced_domain': {}}},
  'glass formers': {'class': <class
'glas.constraint.ConstraintGlassFormers'>,
                    'config': {'glass_formers': {'SiO2'},
                                'minimum_fraction_formers': 0.6}}}]

```

----- RUN 1 -----

```

Position 1 (mol%)
{'CaO': 4.44,
 'K2O': 12.59,
 'La2O3': 13.33,
 'MgO': 2.22,
 'Na2O': 2.22,
 'SiO2': 60.0,
 'SrO': 1.48,
 'ZnO': 3.7}

```

```

Predicted properties of this individual:
Refractive index = 1.633
Glass transition temperature = 949.577 K
Abbe number = 53.391
Cost = 419.702 $ / kg

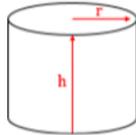
```

ANEXO B – Memória de Cálculo Realizadas para os Testes de Durabilidade Química

Neste anexo são apresentados a memória de cálculo para os testes de perda de peso por área superficial por tempo.

A Tabela 12 abaixo mostram o cálculo da área superficial do vidro 14:

Tabela 12: Memória de Cálculo de Área Superficial das Amostras Cilíndricas (vidro 14)



Amostra	r (mm)	h (mm)	Área da Amostra (cm ²)
A	6,73	30,62	15,7933
B	7,13	30,94	17,0545

A Tabela 13 mostra o cálculo da área superficial do vidro BK7, com formato 1/8 da elipsoide.

Tabela 13: Memória de Cálculo de Área Superficial das Amostras de vidro BK7

<i>Memória de Cálculo</i>										
Dimensões						<i>Amostra</i>				
Amostra	a (mm)	b (mm)	c (mm)	P	Area da Elipsoide (cm ²)	Área 1/8 da elipsoide (cm ²)	($\pi/4$)*ab (cm ²)	($\pi/4$)*ac (cm ²)	($\pi/4$)*bc (cm ²)	Área Total BK 7 (cm ²)
I	21,65	20,19	7,45	1,6075	33,90	4,24	3,43	1,27	1,18	10,12
II	20,23	19,97	7,55	1,6075	31,8010	3,98	3,17	1,20	1,18	9,53
IV	22,40	21,85	7,60	1,6075	37,58	4,70	3,84	1,34	1,30	11,18

A Tabela 14, mostra os dados de perda de massa medido ao longo dos 27 dias. Como o vidro BK7 II apresentou elevada perda de massa no segundo dia e isto não se manteve nos demais dias de testes, decidiu-se realizar a contraprova através da medida de uma terceira amostra BK7 I, onde foi observado um comportamento semelhante ao BK7 IV. Logo os resultados de durabilidade química do BK7 II foram descartados.

Tabela 14: Perda de Massa Medido Durante o Teste de Corrosão ao Longo dos 27 dias

dias	hora	minutos	Vidro 14	Vidro 14 B	BK7 IV	BK7 II	BK7 I
			Massa (g)	Massa (g)	Massa (g)	Massa (g)	Massa (g)
0	0	0	14,0882	14,3786	4,0525	3,1027	3,5560
1	24	1440	14,0885	14,3787	4,0526	3,1028	3,5557
2	48	2880	14,0885	14,3784	4,0523	3,1*	
3	72	4320	14,0885	14,3786	4,0522	3,0999	
4	96	5760					3,5557
5	120	7200					3,5556
6	144	8640	14,0884	14,3786	4,0523	3,0999	3,5556
7	168	10080	14,0884	14,3784	4,0522	3,1	3,5557
8	192	11520	14,0881	14,3783	4,0522	3,0999	3,5559
9	216	12960	14,0882	14,3786	4,0521	3,0999	
10	240	14400	14,0883	14,3784	4,0522	3,0999	
11	264	15840					3,5557
12	288	17280					3,5557
13	312	18720	14,0882	14,3782	4,0520	3,0999	3,5557
14	336	20160	14,0885	14,3782	4,0520	3,0999	3,5556
15	360	21600	14,0882	14,3784	4,0518	3,0999	3,5557
16	384	23040	14,0881	14,3784	4,0518	3,0999	
17	408	24480	14,0883	14,3782	4,0518	3,0997	
18	432	25920					3,5559
19	456	27360					3,5554
20	480	28800	14,0881	14,3781	4,0518	3,0999	3,5552
21	504	30240	14,0881	14,3782	4,0518	3,0999	3,5553
22	528	31680	14,0881	14,3781	4,0517	3,0999	3,5553
23	552	33120	14,0881	14,3781	4,0517	3,0999	
24	576	34560	14,0881	14,3781	4,0517	3,0998	
25	600	36000					3,5551
26	624	37440					3,5552
27	648	38880	14,0880	14,3780	4,0518	3,0998	3,5552

Logo os dados mostrados na figura 35 são relativos à média aritmética dos ensaios dos vidros 14A e 14B, BK7 IV e BK7 I.

Os cálculos de taxa de dissolução são mostrados na tabela 15.

Tabela 15: Cálculos de Taxa de Dissolução Corridos 27 (38880 minutos) Dias de Corrosão

Tempo (minutos)	Vidro 14		BK7	
	Dissolução massa/área(g/cm ²)	Taxa de dissolução (g/cm ² min)	Dissolução massa/área(g/cm ²)	Taxa de dissolução (g/cm ² min)
38880	2,38757E-05	6,14086E-10	6,26118E-05	1,61039E-09