

**Universidade Federal de Juiz de Fora**  
**Instituto de Ciências Exatas**  
**Departamento de Física**

**VICTOR HUGO DE OLIVEIRA**

**ESTUDO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO E DOS PARÂMETROS  
TÉRMICOS DE VIDROS FOSFATO DOPADOS COM TERRA-RARA**

Juiz de Fora  
2019

**Victor Hugo de Oliveira**

**Título: Estudo da cinética de cristalização e dos Parâmetros Térmicos de Vidros Fosfato dopados com terra-rara.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação de Física, PPG Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Zélia Maria Da Costa Ludwig

Juiz de Fora

2019

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

de Oliveira, Victor Hugo.

Estudo da cinética de cristalização e dos Parâmetros Térmicos de Vidros Fosfato dopados com terra-rara. / Victor Hugo de Oliveira. -- 2019.

104 p.

Orientadora: Zélia Maria Da Costa Ludwig

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2019.

1. Física. 2. Vidros Fosfatos. 3. parâmetros GS. 4. cinética de cristalização. 5. nucleação. I. Da Costa Ludwig, Zélia Maria, orient. II. Título.

**Victor Hugo de Oliveira**

**Título: Estudo da cinética de cristalização e dos Parâmetros Térmicos de Vidros Fosfato dopados com terra-rara.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação de Física, PPG Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em Juiz de Fora, 28 de janeiro de 2019

Banca Examinadora



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Zélia Maria da Costa Ludwig - Orientadora  
Universidade Federal de Juiz de Fora



Prof. Dr. Davinson Mariano da Silva  
Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Jos Valenzuela Bell  
Universidade Federal de Juiz de Fora



Prof. Dr. Eduardo Ferreira da Silva  
Universidade Federal de Juiz de Fora

A minha mãe Creusa Maria

A minha avó Irma Maria

Ao Isaac Newton

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus por sempre me dar a força, o discernimento e a proteção em todos esses anos de jornada;

Dizem que “por trás de um grande homem, existe uma grande mulher”, não me considero um grande homem, mas por trás de todas as minhas conquistas existe uma mulher gigante: CREUSA MARIA DE OLIVEIRA, minha inestimável mãe, se eu fui capaz de chegar onde cheguei é tudo devido a essa mulher guerreira, que com seu coração grandioso e gentil sempre lutou e luta até hoje para fazer com que minha irmã e eu se tornasse o melhor ser humano possível;

À Eni Maria do Carmo e ao Tiago Carmo Silveira, minha madrinha e meu afilhado que são o segundo pilar da minha vida, a ela por ser uma segunda mãe e que com seu constante apoio e carinho sempre me motivou a prosseguir, a ele que mesmo sendo apenas uma criança me deu um motivo para crescer;

Deixo não só o agradecimento, mas também os parabéns para minha irmã Suellen Marchena Gomes, que acabou defender sua tese de pós-graduação em pedagogia e sempre me deu um bom exemplo de disciplina nos estudos;

Ao Stéfano Andrade, meu melhor amigo, esse irmão de alma e um Baka que participou ativamente da minha vida, que com seu jeito “deboismo” de ser, me ajudou, apoiou e aconselhou;

Não posso deixar de agradecer à minha amada avó Irma Maria do Carmo, minha tia Verinha, minha mãe e minha madrinha que com muita ternura e carinho sempre com as suas orações. Não teve uma prova se quer que eu não tenha sentido o poder da fé delas;

À Andrea Cristina e ao Gustavo Andrade, minha namorada e meu enteado, por serem sempre companheiros e amigos, ela com seus constantes puxões de orelha me deu apoio e não deixou que eu desistisse na reta final, uma

mulher de fibra e força que sempre teve suas próprias batalhas árduas para lutar, e mesmo assim nunca deixou de ajudar as pessoas ao seu redor;

É claro que não poderia faltar o agradecimento à professora Zélia Maria Da Costa Ludwig, minha orientadora e “mãe da faculdade”, por sua enorme paciência, e por sempre me apoiar e lutar com unhas e dentes não só pelos meus direitos, mas pelo direito de todos os alunos do departamento, sempre com muito respeito e atenção. Além de compartilhar seus conhecimentos, o que proporcionou a realização deste projeto;

Ao Delvany de Castro Gomes, por sempre elevar minha autoestima com seus conselhos e meu humor com suas palhaçadas e piadinhas sem graça, além é claro de ajudar em inúmeras disciplinas;

Aos meus queridos amigos, por terem participado diretamente desta conquista, fazendo-se amigos de verdade. Em especial: Tiago Pacheco com seus conselhos e ideias que influenciaram muito na minha pesquisa, a Deborah Coelho por sua gentileza e boa vontade sempre disposta a me apoiar, além de revisar o português, ao Pedro Facchini com sua sensatez, Wandroey Leandro com sua sabedoria, Tiago Nascimento pelo o mau humor, mas sempre defendendo os amigos;

A todos os meus familiares, em especial minhas tias Maria e Eli, por estarem sempre por traz aconselhando e apoiando, sempre sendo família;

Ao Luffy e ao Gon, por me ensinar a ter perseverança e querer sempre ser mais forte para seguir com meus sonhos e a proteger quem eu amo.

A todos os companheiros do CEPEM, em especial ao Victor Rocha, Tiago Pacheco e Diogo Rúbio, pela contribuição e realização do trabalho;

Ao professor Alexandre Cuin do departamento de química que permitiu a realização das medidas de DRX, e ao seu aluno Kaíque Alexandre D'Oliveira que além de realizar as medidas ajudou na análise dos dados obtidos.

Aos professores do Departamento de Física da UFJF que incentivaram e ajudaram este projeto;

À FAPEMIG, ao CNPq, à CAPES, à FADEPE e à PROPESQ pelo apoio financeiro para pesquisa desta dissertação.

“Nada é verdade ... Tudo é permitido.” (Altaïr Ibn-La'Ahad )

## RESUMO

No presente trabalho estudou-se a cinética de cristalização e os parâmetros térmicos de vidros fosfatos com o sistema  $P_2O_5 - SiO_2 - Na_2O - ZnO - CaO - MgO - Al_2O_3$  dopado com diferentes concentrações de  $Nd_2O_3$  (0.1 , 0.2 , 1.0 e 2.0 em mol%). O sistema foi desenvolvido visando à aplicação em áreas como a fotônica e vitro-cerâmicas, tanto na escala científica e industrial. Tal sistema é inédito e relativamente mais barato se comparado a outros, como, por exemplo, os vidros a base de Silício e Telúrio. Diante do objetivo geral, a pesquisa foi desenvolvida em etapas, sendo: a primeira a escolha dos componentes (reagentes) do sistema; a segunda as sínteses das amostras variando a concentração do dopante; e a terceira a caracterização através das técnicas de Análise Térmica Diferencial (DTA), Termogravimetria (TGA) e Difração de Raios X (DRX), utilizando um Analisador Térmico Simultâneo *STA 449 F3 Jupiter®* localizado no *Centro de Pesquisa em Materiais* (CPEM) e um Difractômetro *D8 Advance DaVinci* localizado no *Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular* (NEEM), ambos laboratórios da UFJF. Com o intuito de verificar a cristalização do sistema, as amostras de vidro base (matriz) e dopado com 1,0mol% de Nd foram condicionadas a um tratamento isotérmico, a 450°C e 500°C o vidro base, e 450°C, 500°C e 600°C o vidro 1,0mol% de Nd por uma hora e trinta minutos. Os parâmetros de estabilidade vítrea (parâmetros GS) foram calculados usando os resultado obtidos da Análise Térmica Diferencial, tais resultados foram também utilizados para os cálculos da cinética de cristalização e nucleação. A nucleação e o crescimento de cristais foram estudados sob condições não-isotérmicas através do método de *Kissinger-Ligero*, determinando os valores da Energia de Ativação para Cristalização e do parâmetro de Avrami para o sistema.

Palavras Chaves: vidros fosfatos, parâmetros GS, cinética de cristalização, Avrami, nucleação.



## ABSTRACT

In the present work the kinetics of crystallization and the thermal parameters of glass phosphates with the system  $P_2O_5 - SiO_2 - Na_2O - ZnO - CaO - MgO - Al_2O_3$  doped with different concentrations of  $Nd_2O_3$  (0.1 , 0.2 , 1.0 e 2.0 in mol%) were studied . The system was developed for application in areas such as photonics and vitro-ceramics, both on the scientific and industrial scale. Such a system is unprecedented and relatively cheaper compared to others, such as, for example, Silicon and Tellurium based glass. In view of the general objective, the research was developed in stages, being: first the choice of components (reagents) of the system; the second to sample syntheses varying the dopant concentration; and the third the characterization using the techniques of Differential Thermal Analysis (DTA), Thermogravimetry (TGA) and X-ray Diffraction (XRD) using a *Jupiter® STA 449 F3* Simultaneous Thermal Analyzer located at the *Centro de Pesquisa em Materiais* (CPEM) and a *D8 Advance DaVinci Diffractometer* located in the *Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular* (NEEM), both laboratories of the UFJF. In order to verify the crystallization of the system, samples of base glass (matrix) and doped with 1.0mol% Nd were conditioned to an isothermal treatment, at 450°C and 500°C the base glass, and 450°C, 500°C and 600°C glass 1.0mol% Nd for one hour and thirty minutes. The parameters of glassy stability (GS parameters) were calculated using the results obtained from Differential Thermal Analysis, these results were also used for calculations of crystallization and nucleation kinetics. Nucleation and crystal growth were studied under non-isothermal conditions by the *Kissinger-Ligero* method, determining the values of the Activation Energy for Crystallization and the Avrami parameter for the system

Keywords: phosphate glasses, GS parameters, crystallization kinetics, Avrami, nucleation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagem ilustrativa da estrutura atômica dos íons terras-raras.....	24
Figura 2 - Níveis de energia do íon terra rara $Nd^{3+}$ e suas linhas de emissões radiativa quando bombeado por um laser com um comprimento de onda de 532 nm.....	25
Figura 3 - Comportamento do volume específico em função da temperatura de um dado material a partir da fase líquida passando para a fase sólida.....	28
Figura 4 - Funções relativas dos óxidos no vidro.....	29
Figura 5 - a) - Arranjo Cristalino; b) - Arranjo Vítreo.....	31
Figura 6 - Esferas claras Oxigênios e bolas escuras Silício (a) estrutura triangular plana, (b) estrutura tetraédrica e (c) estrutura octaédrica.....	33
Figura 7 - Dependência de G (Energia Livre de <i>Gibbs</i> ) em T para a vizinhança da transição de fase.....	36
Figura 8 - Esquema de um núcleo em uma matriz vítrea.....	37
Figura 9 - Variação da taxa de nucleação (I) e taxa de crescimento (U) em função da temperatura.....	43
Figura 10 - Curvas da temperatura real da amostra e da temperatura diferencial, ambas em função da Temperatura T ou Tempo t.....	53
Figura 11 - Interior de um calorímetro usado em análise térmica.....	54
Figura 12 - Exemplo de uma curva DTA/DSC.....	55
Figura 13 - Curva de crescimento diferencial.....	56
Figura 14 - Exemplo de curva de DTA para vidros.....	60
Figura 15 - TGA (vermelho) e sua derivada, DTG (azul).....	63
Figura 16 - Tipos de combinações de métodos. a) Paralela b) Concorrente c) Simultânea.....	65
Figura 17 - Exemplos de estruturas.....	66
Figura 18 - Esquema da Difração de raios-X.....	66
Figura 19 - Interior do STA 449 F3 <i>Júpiter</i> ®.....	73
Figura 20 - Esquema do Difrator de Raios X.....	74

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Plataforma de aquecimento.....	72
Gráfico 2 - Comparação dos resultados dos DTA para todas as amostras.....	76
Gráfico 3 - Curva de DTA do Vidro Fosfato Base.....	77
Gráfico 4 - Curva de DTA do Vidro Fosfato Dopado com 0,1mol% de Nd.....	77
Gráfico 5 - Curva de DTA do Vidro Fosfato Dopado com 0,2mol% de Nd.....	78
Gráfico 6 - Curva de DTA do Vidro Fosfato Dopado com 1,0mol% de Nd.....	78
Gráfico 7 - Curva de DTA do Vidro Fosfato Dopado com 2,0mol% de Nd.....	79
Gráfico 8 - Parâmetros GS calculados através da $T_x$ .....	81
Gráfico 9 - Parâmetros GS calculados através da $T_c$ .....	81
Gráfico 10 - Gráfico $\ln(\beta/T_c^2)$ versus $1/T_c$ usado para o cálculo da Energia de Ativação. ....	85
Gráfico 11 - Largura a meia altura para o DTA do vidro dopado com 1,0mol% de Nd.....	88
Gráfico 12 - Termogravimetria para todas as amostras.....	89
Gráfico 13 - Difratograma das amostras vítreas com concentrações em mol% de Nd.....	90
Gráfico 14 - Difratograma das amostras 1,0mol% e 2,0mol% que sofreram resfriamento lento dentro do cadinho.....	91
Gráfico 15 - Comparação entre as amostras vítreas e o material que resfriou no cadinho 1,0mol%.....	91
Gráfico 16 - Comparação entre as amostras vítreas e o material que resfriou no cadinho 2,0mol%.....	92
Gráfico 17 - Difratograma da amostra de Vidro dopado com 1,0mol% de Nd tratado isotermicamente a 450°C, 500°C e 600°C.....	93
Gráfico 18 - Difratograma da amostra de Vidro dopado com 1,0mol% de Nd tratado isotermicamente a 600°C.....	93
Gráfico 19 - Difratogramas da amostra de Vidro Base tratado isotermicamente a 450°C e 600°C.....	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Períodos e regiões onde foram desenvolvidos importantes inovações com vidros.....	20
Tabela 2 - Configurações eletrônicas no estado fundamental e para o estado de oxidação $TR^{3+}$ dos elementos terras raras.....	23
Tabela 3 - Classificação dos óxidos.....	33
Tabela 4 - Relação de Grau de pureza de cada reagente da composição da matriz.....	68
Tabela 5 - Temperaturas características e sinais de DTA de cada amostra.....	79
Tabela 6 - Parâmetros G.S. usando $T_x$ .....	80
Tabela 7 - Parâmetros G.S. usando $T_c$ .....	82
Tabela 8 - Parâmetros térmicos da literatura.....	84

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução e Objetivos</b> .....	13
1.1	Introdução.....	13
1.2	Objetivos.....	16
1.3	Motivações.....	16
<b>2</b>	<b>Referencial Teórico</b> .....	19
2.1	Vidro, uma parte na história.....	19
2.2	Íons Terras-raras.....	22
2.3	Definição de Vidro.....	26
2.4	Critérios para vitrificação.....	31
2.4.1	Teorias estruturais.....	31
2.4.1.1	Critério de Goldschmidt.....	32
2.4.1.2	Regras de Zachariasen.....	32
2.4.2	Teorias Cinéticas.....	34
2.4.2.1	Nucleação.....	35
2.4.2.1.1	Taxa de Nucleação Homogênea.....	39
2.4.2.1.2	Taxa de Nucleação Heterogênea.....	41
2.4.2.2	Cristalização.....	42
2.4.2.2.1	Crescimento normal ou contínuo.....	43
2.4.2.2.2	Crescimento por discordância em espiral.....	44
2.4.2.3	Teoria Cinética Geral para formação de vidros.....	45
2.5	Parâmetros de Vitrificabilidade e de Estabilidade vítrea.....	46
2.6	Cinética de Cristalização.....	48
2.7	Análise Térmica.....	51
2.7.1	Aspecto Histórico.....	52
2.7.2	Análise Térmica Diferencial (DTA).....	54
2.7.2.1	Estudo das Curvas de DTA.....	56
2.7.2.2	Curvas de DTA nos vidros.....	60
2.7.2.3	Fatores que afetam as curvas DTA.....	61
2.7.3	Termogravimetria (TG).....	62
2.7.3.1	Fatores que afetam as curvas TG.....	63
2.7.4	Análise Térmica Simultânea (STA).....	64

2.8	Difração de Raios-X.....	65
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos.....</b>	<b>68</b>
3.1	Síntese das amostras.....	68
3.2	Técnicas de caracterização.....	72
3.2.1	Técnicas de Análise Térmica.....	72
3.2.2	Difração de Raios X.....	74
3.3	Tratamento térmico sob condições isotérmicas.....	75
4	Resultados e Discussões.....	76
4.1	Análise Térmica Diferencial (DTA).....	76
4.2	Parâmetros Térmicos.....	80
4.3	Energia de Ativação e Parâmetro de Avrami.....	85
4.4	Termogravimetria.....	86
4.5	Difração de Raios X.....	87
4.5.1	Amostras vítreas.....	87
4.5.2	Amostras de material resfriado lentamente no cadinho.....	88
4.5.3	Amostras tratadas isotermicamente.....	90
<b>5</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>93</b>
<b>6</b>	<b>Referências.....</b>	<b>95</b>
<b>7</b>	<b>Anexos.....</b>	<b>100</b>

## 1 Introdução e Objetivos

Neste capítulo são apresentados os materiais de estudos, assim como uma breve discussão sobre as motivações do estudo de materiais vítreos, os objetivos e a escolha das técnicas de caracterizações utilizadas.

### 1.1 Introdução

O estudo dos vidros é motivado devido às suas características interessantes tanto para o meio científico quanto para o cotidiano, tais como: pureza, versatilidade e impermeabilidade, que são encontradas isoladamente. O vidro faz parte do dia a dia da sociedade moderna, e pelo fato de ser tão utilizado, muitas vezes não é notada a sua presença.

Na lista das 10 maiores inovações tecnológicas no Japão, em 1983, onde foi falado de biotecnologia e supercomputadores, três foram diretamente relacionados a vidros e cerâmicas (fibras óticas, cerâmicas especiais e novos materiais) (AKERMAN, 2000).

- O vidro é o único material que possui todas as características essenciais para um material determinado como moderno, tais como:
  - Protege a natureza, pois é 100% reciclável;
  - Alguns vidros podem ser utilizados tanto em temperaturas extremas, tanto em baixas temperaturas;
  - Alguns possuem coeficiente de expansão térmica próximo de zero, permitindo que sofram variações bruscas de temperatura sem alterações dimensionais ou trincas;
  - Os vidros são, normalmente, isolantes elétricos, entretanto, vidros porosos com metais usados na formação de fibras são supercondutores;
  - Alguns são têm aplicação como eletrólitos sólidos;
  - Podem transmitir ou bloquear a luz;
  - Alguns possuem graus elevados de resistência mecânica;
  - Podem ser densos ou leves;

- Podem ser impermeáveis ou porosos.

Dentre outras características.

Uma das aplicações mais importantes buscadas para os vidros produzidos no *Centro de Pesquisa em Material* (CEPEM) da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) é a possível utilização de tais vidros como meio ativo para lasers de estado sólido, vitrocerâmicas e em pesquisa de biomateriais. Nesse contexto, vários tipos de vidros têm atraído considerável atenção, como por exemplo, os a base de fosfatos.

Os vidros fosfatos são relativamente baratos e de fácil produção comercial, o que o torna uma escolha viável, além de apresentarem, na maioria das vezes, baixos valores para as temperaturas de fusão ( $T_f$ ) e de transição vítrea ( $T_g$ ), o que os tornam materiais interessantes para diversas aplicações tecnológicas, essa segunda temperatura é uma característica importante dos materiais vítreos e será explicada no próximo capítulo.

O sistema vítreo estudado foi o  $P_2O_5 - SiO_2 - Na_2O - ZnO - CaO - MgO - Al_2O_3$  como matriz vítrea ou base e com diferentes concentrações do dopante  $Nd_2O_3$  (0.1, 0.2, 1.0 e 2.0 mol%).

Uma motivação para o estudo dessa matriz envolve as duas possíveis formas de produção para os sistemas fosfatos: uma utilizando diretamente o  $P_2O_5$  e a outra o  $(NH_4)_2HPO_4$ . O pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) é um formador vítreo, que em pequenas concentrações se torna um agente nucleante. Embora ele sozinho seja higroscópico (absorve facilmente a umidade), sua adição em vidros apresenta um efeito significativo na estrutura, principalmente se usado em altas concentrações (a partir de 30-40 mol%), Utilizou-se uma concentração baixa de dióxido de silício  $SiO_2$ , óxido de alumínio  $Al_2O_3$  e óxido de zinco  $ZnO$  para ajudar a resolver o problema da higroscopicidade em vidros fosfatos durante a fusão e também para atuarem como estabilizadores vítreos (também chamados de intermediários) visando obter uma estabilidade térmica, resistência, mudança no índice de refração e queda na temperatura de fusão (ZARZYCKI, 1991).

As condições ideais de fabricação dos vidros destinados a quaisquer das aplicações já citadas, exige o conhecimento sobre a formação dos vidros, dos



mecanismos de nucleação e crescimento de cristais. É, portanto, importante conhecer as propriedades físicas, ópticas e térmicas, tais como transmitância, absorvância, índice de refração e densidade. O método de caracterização térmica tem se mostrado bastante simples para determinar os parâmetros térmicos característicos ou temperaturas características como a Temperatura de Transição Vítrea  $T_g$ , a Temperatura de Início da Cristalização  $T_x$ , a Temperatura de Pico de Cristalização  $T_c$  e a Temperatura de Fusão  $T_f$  além de permitir que sejam obtidas informações sobre os mecanismos de nucleação e crescimento dos cristais (OZAWA, 1971). Essas temperaturas características podem ser obtidas através das técnicas de análises térmicas DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) e/ou DTA (Análise Térmica Diferencial).

Através desses parâmetros térmicos característicos, a energia de ativação de crescimento dos cristais e a cinética de cristalização podem ser obtidas a partir do modelo cinético desenvolvido por *Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov* (JMAK) (JOHNSON, 1939; AVRAMI, 1939-1941; KOLMOGOROV, 1937). Este modelo cinético pode ser estudado através de transformações isotérmicas e não-isotérmicas, dentre os métodos de análises cinética para os processos não-isotérmicos pode-se citar: *Kissinger*, *Owasa*, *Ligero*, etc. O estudo da cinética de cristalização de vidros tem como objeto central o controle da separação de fases cristalinas, ou seja, a estabilização da fase vítrea frente a cristalização, ou também, pode-se querer cristais com composições e morfologias específicas. O comportamento de um vidro frente a separação de fases cristalinas pode ser estudado por meio dos métodos cinéticos citados, desenvolvidos para reações de estado sólido.

É importante saber se o vidro possui uma certa estabilidade ou se cristaliza-se facilmente. As temperaturas características tornam também possível a quantificação dessa habilidade de vitrificação (GFA – *glass forming ability*) e a estabilidade vítrea (GS – *glass stability*) através de alguns critérios chamados de “critérios de parâmetros GS” (NASCIMENTO, 2005). Serão apresentadas nesta dissertação apenas os parâmetros de Angell, Weinberg, Lu & Liu e o de Hrůby.

## 1.2 Objetivos

Na primeira etapa otimizou-se a síntese de uma matriz vítrea fosfato usando o  $(NH_4)_2HPO_4$  para servir de base para essa matriz. Após a obtenção da matriz ideal, como uma segunda etapa, foram realizadas novas sínteses variando a concentração de óxido de Neodímio  $Nd_2O_3$  na matriz.

O objetivo específico da pesquisa foi estudar a cinética de cristalização do conjunto de amostras em função da porcentagem de dopante  $Nd_2O_3$ , realizando as caracterizações térmicas através das técnicas de DTA e TG, simultaneamente, para a obtenção das temperaturas características. Com as temperaturas características obtidas, foram calculados os parâmetros GS de *Angell*, *Weinberg*, *Lu & Liu* e de *Hrůby*, com a finalidade de analisar a qualidade térmica das amostras. A energia de ativação e o parâmetro de *Avrami* foram calculados em função da porcentagem do dopante, através dos métodos não-isotérmicos desenvolvidos por *Kissinger* e por *Ligero*, para fins de analisar a nucleação e o processo de cristalização.

Além disso, a cinética de cristalização pode ser descrita através de modelos cinéticos apropriados, que propiciam a obtenção de seus parâmetros cinéticos (ZANOTTO, 2002) usados para otimização dos tratamentos térmicos de cristalização.

Com o intuito de verificar a nucleação e a cristalização, após os resultados das análises térmicas, foram realizados tratamentos térmicos isotérmicos na matriz (vidro base) e no vidro dopado com 1 mol% de  $Nd_2O_3$ , em temperaturas de 450, 500 e 600°C durante uma hora e trinta minutos.

A técnica de Difração de Raios-X foi utilizada para a confirmação da homogeneidade das amostras de vidro e também a possível cristalização quando estes são submetidos a um tratamento térmico, comparando o resultado das medidas.

## 1.3 Motivações

Desde o entendimento de suas propriedades e início de suas aplicações os elementos tomados como “íons terras-raras” (*TR*) se tornaram motivação de

estudo de pesquisadores de diversas áreas. Os materiais dopados com esses íons apresentam excelentes propriedades, dentre elas (DIGONNET, 2001):

- Comprimentos de onda de emissão e absorção são consideravelmente neutros no material hospedeiro;
- tempos de vida dos estados excitados são mais longos;
- eficiências quânticas que tendem a ser altas;
- linhas de emissão extensa, que abrange do visível ao infravermelho próximo.
- Outro fato importante é que as linhas de emissão e absorção dos íons  $TR$  são relativamente estreitas. Isso ocorre decorrente à blindagem eletrostática, que faz com que os elétrons na camada 4f não participem das ligações com o material hospedeiro. Essas propriedades, tornam os íons  $TR$  bons candidatos para aplicações em materiais como:
  - Sensores ópticos como *PhotoGate*, radares;
  - Meio ativo de lasers, com ação em meios materiais líquidos, cristalinos, vítreos e gasosos (SILVA, 2017);
  - Amplificadores ópticos com fibra (THOMAZINI, 2005);
  - Aplicações em fontes de energia limpa (DWIVEDI & ZILIO, 2014).

Dentre os íons terras-raras, o íon  $Nd^{3+}$  é um dos que mais se destaca, ele foi o primeiro íon a ser usado em meio ativo de laser e até hoje se mantém entre os mais escolhidos para a dopagem de diversas matrizes vítreas (WEBER, 2001; KOECHNER, 2003). Com o seu potencial, o grande número de estudos com esse íon tem o intuito de encontrar o melhor material que forneça condições para que as propriedades óticas sejam ampliadas.

Surgiu o interesse em dopar o vidro fosfato deste trabalho com o óxido de Neodímio  $Nd_2O_3$ , estudando não somente os efeitos óticos, mas também a mudança nos comportamentos térmicos da matriz como já mencionado. Os vidros fosfatos quando dopados com o íon neodímio ( $Nd^{3+}$ ) destacam-se quando comparados com as outras matrizes por possuírem ótimas propriedades óticas e térmicas (STEIMACHER, 2004; KARABULUT, 2001). Uma característica importante dos vidros fosfato é que eles hospedam com facilidade altas

quantidades de íons TR sem a perda de suas principais características. Assim, vários pesquisadores se empenham em fazer um estudo das propriedades óticas e térmicas de vidros fosfato dopados com o íon  $Nd^{3+}$ .

Durante todo o funcionamento do laser de estado sólido o meio ativo sofre um aumento de temperatura, com isso pode ocorrer mudança em suas propriedades interferindo assim no desempenho e eficiência do laser. Outro fato é que os lasers bombeados opticamente podem ser usados em diferentes locais na superfície da terra com temperaturas variando no intervalo de  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aproximadamente (SILVA, 2017). Por mais que o laser seja feito para suportar essa possível mudança de temperatura, as propriedades térmicas e óticas intrínsecas do material não se manterão constantes.

Um forte interesse pelo estudo da cinética de cristalização em vidros e dos parâmetros térmicos dos mesmos, tem crescido durante os últimos anos, uma vez que o mesmo possibilita a classificação do material em ser um bom candidato à:

➤ Vitrocerâmica

Constituído de microcristais dispersos numa fase vítrea. Com aplicações em:

- Astronomia (espelhos de telescópios),
- Medicina (ossos e dentes artificiais)
- Cotidiano (fogões elétricos).

➤ Fotônica.

Está relacionado com a geração, transmissão, emissão, modulação e detecção da luz. Com aplicações como:

- Laser de alta potência.
- Telecomunicações: Fibra Óptica.
- Medicina: Endoscopia, Cirurgia a laser e correção da visão.
- Cotidiano: Impressoras, dispositivos Blue-ray.

## 2 Referencial Teórico

Neste capítulo, será apresentado uma breve revisão bibliográfica sobre os assuntos estudados, com a intenção de orientar a análise e interpretação dos dados coletados na pesquisa e ajudar na melhor compreensão dos fenômenos estudados.

### 2.1 Vidro, uma parte na história.

Segundo alguns estudiosos, o vidro é, provavelmente, um dos materiais mais antigos utilizados pelos homens, os quais não eram fabricados, são os chamados “Vidros Naturais” (*obsidian* e *tektites*), que podem ser formados quando algum tipo de rocha se funde a alta temperatura e quase que imediatamente se resfria. Esses “Vidros Naturais” permitiam ao homem da idade da pedra confeccionar algumas ferramentas para caça, pesca e usos domésticos. Na época do antigo Egito, os vidros eram tidos como pedras preciosas encontrados em tumbas importantes, por serem raros (ZARZYCKI, 1991).

O naturalista romano Plínio atribuiu aos fenícios a primeira fabricação de vidros, pois há relatos históricos que, quando desembarcaram na costa da Síria há cerca de 7000 anos a.C., ao fazerem suas fogueiras usando blocos de salitre sobre a areia da praia, eles observaram, após algum tempo tinham uma substância líquida e brilhante que se solidificava rapidamente. Depois disso, concluíram que daquele modo se obtinha vidro bruto, o qual, embora de baixa qualidade, permitiu que deixassem de lado a utilização dos “Vidros Naturais” e passassem a utilizar agora os vidros fabricados. Posteriormente, a arte de fabricação do vidro teria sido difundida através do Egito e da Mesopotâmia. Os primeiros vidros incolores foram obtidos na Alexandria por volta de 100 d.C., devido à introdução do óxido de manganês nas composições fabricadas e de melhoramentos na tecnologia dos fornos como a produção em altas temperaturas e o controle da atmosfera de fusão. (ALVES, 2001)

Entre os poucos registros históricos existe uma receita guardada na antiga biblioteca do rei assírio Assurbanipal (669-626 a.C.), que diz “Tome 60 partes de

areia, 180 partes de cinzas de algas marinhas e 5 partes de cal. Assim você obterá um vidro”. (NASCIMENTO, 2000).

Nessa época, tanto o fundido resultante como a solidificação e a formação dos vidros não eram entendidos. Desenvolvimentos da Química foram necessários para permitir a análise não só dos vidros, mas também das matérias-primas, e ainda o entendimento das diferenças entre os elementos, tais como o sódio, o potássio, o cálcio e o magnésio. Desenvolvimentos de alguns ramos da Física também contribuíram para permitir o entendimento do que era o calor, na época compreendidos por alguns estudiosos como uma forma de elemento químico.

Como é possível observar, é quase impossível falar de vidro sem mencionar a própria história da civilização humana e da evolução e inovações das tecnologias. A Tabela 1 mostra um pequeno resumo de alguns aspectos historicamente importantes relacionando a história da civilização com a evolução dos materiais vítreos.

Tabela 1 - Períodos e regiões onde foram desenvolvidos importantes inovações com vidros.

<b>Data</b>	<b>Estudo e Desenvolvimento</b>
8000 a.C.	Síria - Primeira fabricação de vidros pelos fenícios.
7000 a.C.	Egito - Fabricação dos vidros antigos.
3000 a.C.	Egito - Fabricação de peças de joalheria e vasos.
1000 a.C.	Mediterrâneo - Fabricação de grandes vasos e bolas.
669 a.C.	Assíria - Formulações de vidro encontradas nas tábuas da biblioteca do Rei Assurbanipal.
100	Alexandria - Fabricação de vidro incolor.
200	Babilônia e Sidônia - Técnica de sopragem de vidro.
1000	Alemanha, França - Técnica de obtenção de vitrais.
1200	Alemanha - Fabricação de peças de vidro plano com um dos lados cobertos por uma camada de chumbo (Espelhos).
1688	França - Fabricação de espelhos com grandes superfícies.

1765	Início da produção do vidro cristal.
1787	Utilização de aparelhos de vidro para o estudo das propriedades físicas dos gases: Lei de Boyle e Charles.
1800	Revolução industrial. Matérias-primas sintéticas são usadas pela primeira vez. Vidros com propriedades controladas são disponíveis.
1840	Siemens desenvolve o forno do tipo tanque, para a produção de vidro em grande escala; produção de recipientes e vidro plano.
1863	Processo "Solvay" reduz dramaticamente o preço da principal matéria-prima para fabricação de vidros: óxido de sódio.
1875	Vidros especiais são desenvolvidos na Alemanha por Abbe, Schott e Carl Zeiss. A Universidade de Jena, na Alemanha, torna-se o maior centro de ciência e engenharia do vidro. A química do vidro está em sua infância.
1876	Bauch & Lomb Optical Company é fundada em Rochester, Nova York. Tem início a fabricação de lentes e outros componentes ópticos.
1881	Primeiros estudos sobre propriedade-composição de vidros para a construção de instrumentos ópticos, tais como o microscópio.
1886	Desenvolvida por Ashley a primeira máquina para soprar vidro.
1915	A Universidade de Sheffield, na Inglaterra, funda o Departamento de Tecnologia do Vidro, hoje chamado Centro para a Pesquisa do Vidro.
1920	Griggith propõe a teoria que permite compreender a resistência dos bulbos de vidro, levou ao entendimento e aperfeiçoamento da resistência dos vidros.
1926	Wood e Gray desenvolveram uma máquina que permitiu a fabricação de bulbos e invólucros de vidro em grande escala (1000 peças/minuto).
1932	Zachariasen publica seu trabalho da hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros no <i>Journal of American Chemical Society</i> .
1950-1960	A companhia Ford Motor Co. fundou o principal centro de pesquisa em vidro. A Ciência do Vidro torna-se sua maior área de pesquisa.

1960	Turnbull e Cohen propõem modelo para a formação de vidros, baseado no controle da cristalização através da taxa de resfriamento.
1970	A Corning Glass produz a primeira fibra óptica de sílica, usando técnicas de deposição de vapor químico para reduzir a atenuação e aumentar o sinal da transmissão.
1984	Marcel, Michel Poulain e Jacques Lucas descobrem os primeiros vidros fluoretos em Rennes, na França.
1989	Ciência e tecnologia dos vidros para ótica eletrônica.
1991	Utilização de sensores de qualidade nas indústrias vítreas.
2002	As vitrocerâmicas da Schott Ceran® utilizadas para cozinhas possuíam superfícies produzidas sem metais pesados como o arsênico e antimônio.
2003	Coleção de publicações sobre análise e durabilidade química de silicatos.
2010	Biovidros: uma introdução. Editado por J. Jones e A. Clare.
2016	A Schott lança uma vitrocerâmica (NEXTREMA®) que é um material com resistência a choques térmicos e a contaminação de produtos químicos.

Fonte: (ALVES, 2001)

## 2.2 Terra-rara Neodímio

O elemento neodímio é integrante de um grupo de elementos químicos denominados por terras raras ( $TR$ )<sup>4</sup>. O nome destes elementos vem da dificuldade encontrada na época na separação dos óxidos  $TR$  dos outros minerais constituintes quando encontrados na natureza. Mas hoje em dia, com a evolução tecnológica e aprimoramento das técnicas de separação desses minerais, percebeu-se, com exceção do promécio, que esses elementos considerados raros na verdade são abundantes na natureza, em relação a muitos outros elementos químicos (SILVA, 2017).

Tais elementos  $TR$  possuem o número atômico desde 57 até 71 e são pertencentes ao grupo lantanídeo da tabela periódica. A distribuição eletrônica



dos átomos destes elementos é importante para o entendimento das propriedades de cada elemento na comparação de suas propriedades. Logo, as configurações eletrônicas na forma neutra e íon trivalente  $TR^{3+}$  são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Configurações eletrônicas no estado fundamental e para o estado de oxidação  $TR^{3+}$  dos elementos terras raras.

Elemento	Símbolo	Número atômico (Z)	Configuração eletrônica neutra	Configuração eletrônica de $TR^{3+}$
Lantânio	La	57	[Xe] $6s^2 4f^0 5d^1$	[Xe] $4f^0$
Cério	Ce	58	[Xe] $6s^2 4f^1 5d^1$	[Xe] $4f^1$
Praseodímio	Pr	59	[Xe] $6s^2 4f^3$	[Xe] $4f^2$
Neodímio	Nd	60	[Xe] $6s^2 4f^4$	[Xe] $4f^3$
Promécio	Pm	61	[Xe] $6s^2 4f^5$	[Xe] $4f^4$
Samário	Sm	62	[Xe] $6s^2 4f^6$	[Xe] $4f^5$
Európio	Eu	63	[Xe] $6s^2 4f^7$	[Xe] $4f^6$
Gadolínio	Gd	64	[Xe] $6s^2 4f^7 5d^1$	[Xe] $4f^7$
Térbio	Tb	65	[Xe] $6s^2 4f^9$	[Xe] $4f^8$
Disprósio	Dy	66	[Xe] $6s^2 4f^{10}$	[Xe] $4f^9$
Hólmio	Ho	67	[Xe] $6s^2 4f^{11}$	[Xe] $4f^{10}$
Érbio	Er	68	[Xe] $6s^2 4f^{12}$	[Xe] $4f^{11}$
Túlio	Tu	69	[Xe] $6s^2 4f^{13}$	[Xe] $4f^{12}$
Ítérbio	Yb	70	[Xe] $6s^2 4f^{14}$	[Xe] $4f^{13}$
Lutécio	Lu	71	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^1$	[Xe] $4f^{14}$
$[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$				

Fonte: Adaptada de (SILVA, 2017)

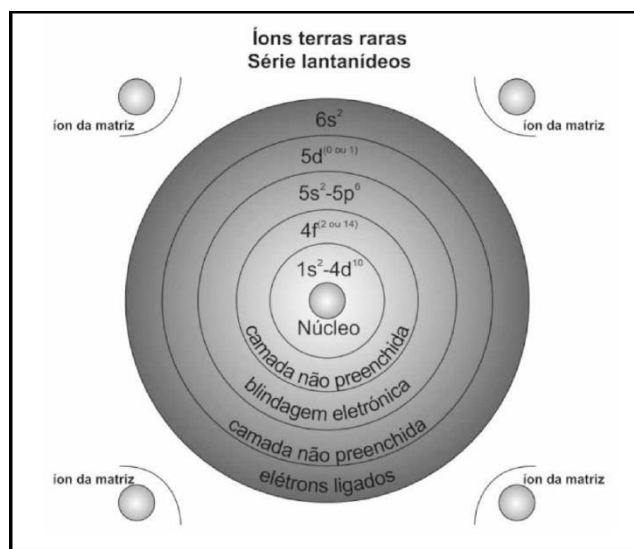
A partir da Tabela 2 podem-se obter as seguintes observações:

- A configuração eletrônica base dos  $TR$  é a do gás nobre xenônio [Xe], opticamente inativa, e o orbital mais externo 6s preenchido;
- Preenchimento gradual da subcamada 4f conforme o número atômico Z aumenta, começando pelo Ce até o Yb (quando é totalmente preenchida), exceto no caso do Ce e Gd que é energeticamente mais favorável o elétron ocupar o nível 5d (LEE, 2003);
- A subcamada 4f opticamente ativa, sofre uma blindagem dos oito elétrons nas subcamadas  $5s^2$  e  $5p^6$ . Por isso, na forma  $TR^{3+}$ , tipicamente

ocorrem as perdas dos dois elétrons 6s e um do orbital 4f com exceção dos elementos *La*, *Ce*, *Gd* e *Lu* que perdem os elétrons 6s e 5d (MEEK, 2002).

Em sua forma de íons os terras-raras apresentam estados de oxidação 2+, 3+ ou 4+. No entanto, em geral a valência +3 é a forma mais estável e abundante (KOECHNER, 2003). Dentro da camada 4f que é onde surgem as propriedades de emissão e absorção das transições eletrônicas, os elétrons dessa camada são blindados pelos elétrons das camadas externas 5s e 5p, permitindo que os íons não sintam influência significativa do meio externo. No entanto, esse efeito de blindagem é reduzido com o aumento do número de elétrons na subcamada 4f (MARTINS, 2013). A Figura 1 ilustra tais características dos íons TR.

Figura 1 - Imagem ilustrativa da estrutura atômica dos íons terras-raras.

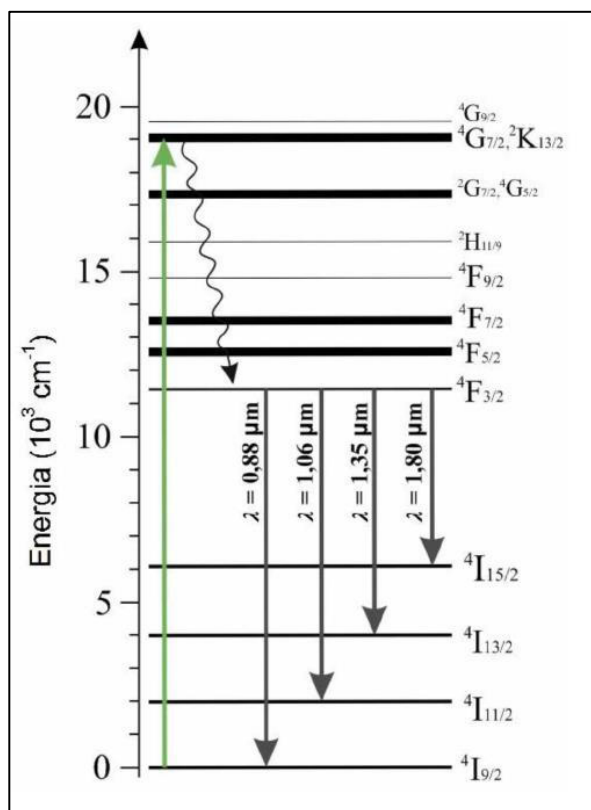


Fonte: Adaptada de (MARTINS, 2013)

A Figura 1 ilustra os níveis de energia para o íon  $Nd^{3+}$ , onde o estado fundamental é o nível  ${}^4I_{9/2}$  com energia zero. Os níveis acima dele são os possíveis estados excitados. Como exemplo, a seta ascendente representa um comprimento de onda de 532 nm que o íon  $Nd^{3+}$  absorve e promove os elétrons, antes no estado fundamental, para um estado excitado. O estado metaestável, de onde ocorrem as emissões radiativas, é o  ${}^4F_{3/2}$  e possui um tempo de vida radiativo que varia desde 200-1200  $\mu s$ , dependendo da matriz (DIGONNET,

2001). A partir do estado excitado (ou outro que esteja acima do nível  ${}^4F_{3/2}$ ) a população de elétrons antes nesse nível decai não radiativamente para o nível  ${}^4F_{3/2}$ . Desse nível ocorrem as 4 transições radiativas (setas descendentes):  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (1,80  $\mu\text{m}$ ),  ${}^4I_{13/2}$  (1,35  $\mu\text{m}$ )  ${}^4I_{11/2}$  (1,06  $\mu\text{m}$ ) e  ${}^4I_{9/2}$  (0,88  $\mu\text{m}$ ), sendo a  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  a mais eficiente. Após as emissões radiativas ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2, 13/2, 11/2}$ ) os elétrons seguem para o nível fundamental por decaimentos não radiativos. Na maioria dos casos, em vidros dopados com  $\text{Nd}^{3+}$ , ocorrem variações no comprimento de onda de emissão da transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ , que varia entre 1046-1065 nm (DIGONNET, 2001), devido às diferenças de cada matriz hospedeira.

Figura 2 - Níveis de energia do íon terra rara  $\text{Nd}^{3+}$  e suas linhas de emissões radiativa quando bombeado por um laser com um comprimento de onda de 532 nm.



Fonte: Adaptada de (WALSH, 2006).

Ainda na Figura 2 pode-se observar que os elétrons que estejam no nível metaestável  ${}^4F_{3/2}$  retornam para o estado de menor energia emitindo fótons.

Todavia, entre o nível  ${}^4F_{3/2}$  e o nível fundamental  ${}^4I_{9/2}$  existem outros níveis de energias intermediários. Dessa forma, esses níveis têm a probabilidade de receber elétrons antes do nível fundamental. Nesse tipo de sistema a taxa de reabsorção do fóton emitido entre o nível metaestável e o estado fundamental é reduzida pela presença dos níveis de energia intermediários, esse tipo de estrutura de energia é conhecida como um sistema de 4 níveis. No caso de um sistema de 3 níveis (sistema que não possui níveis intermediários), a taxa de reabsorção seria muito maior. O sistema de 4 níveis favorece a inversão de população característica primordial para ocorrer emissão estimulada, portanto é o sistema de energia ideal para a chamada ação laser.

A notação utilizada tanto na figura 2 quando no texto referente a mesma, foi a notação espectroscópica padrão para denominar cada nível de energia do íon  $Nd^{3+}$ . A forma geral dessa notação é dada por  ${}^{2S+1}L_J$ , onde J o momento angular total e onde S e L são respectivamente os números quânticos de spin e orbital, sendo que L é designado por S, P, D, F, G, H, I, K, etc., para representar L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, etc., respectivamente.

### 2.3 Definição de Vidro

Na área de Ciências dos Materiais, o vidro é uma substância sólida e amorfa, que apresenta temperatura de transição vítrea. Michael Faraday, um dos primeiros a realizar estudos sobre os vidros, em 1830, o definiu como: “materiais mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si.”. (ALVES, 2001)

No início, algumas das definições de vidros basearam-se no conceito de viscosidade de sólidos, pois os vidros eram unicamente preparados pelo método de fusão e resfriamento, desse modelo surge outra definição que diz: “Vidro é um produto inorgânico fundido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra cristalização.”. (ALVES, 2001)

Lebev, em 1921, na tentativa de explicar a estrutura vítrea propôs a “Hipótese do Cristalito”, que considerava os vidros como “um fundido comum consistido de cristais altamente dispersos” (1921), hipótese que levava em conta a inter-relação das propriedades e a estrutura interna dos vidros, sendo proposta

antes dos principais resultados provenientes da difração de raios-X. A “Hipótese do Cristalito” mesmo que discutida e considerada por vários anos, nos tempos modernos não é mais considerado para explicar a estrutura do vidro. (ALVES, 2001).

Apesar de na temperatura ambiente os materiais vítreos se parecerem com corpos sólidos devido a sua rigidez mecânica, eles não podem ser considerados como tais, já que não possuem uma estrutura cristalina que é necessária para caracterizar e definir o estado sólido da matéria. Essa dificuldade para definir os materiais vítreos dentro de um dos três estados da matéria, criou a possibilidade de integrá-los em um quarto estado de agregação: o estado vítreo. Esta sugestão, entretanto, nunca chegou a ter uma aceitação generalizada.

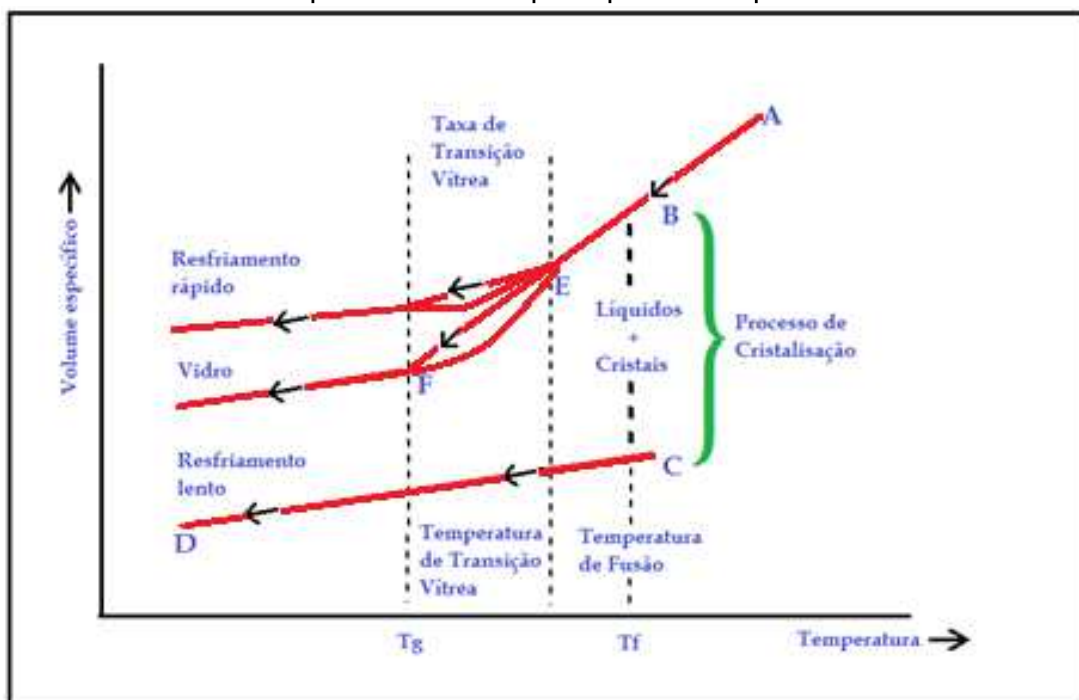
Os vidros chamados tradicionais, são aqueles que sua estrutura é formada à base de óxidos (como a sílica), esses são caracterizados não somente pela ausência de cristalinidade, mas também por passarem progressiva e reversivelmente a um estado cada vez mais fluido com o aumento gradativo da temperatura. Durante essa mudança ocorre uma modificação de propriedades físicas (como calor específico, índice de refração, volume específico, etc), numa temperatura bem características dos materiais vítreos, temperatura essa denominada Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Esse parâmetro é de extrema importância na caracterização de um material vítreo, portanto será dedicado um tópico exclusivo para esse assunto. A concepção da existência de um único parâmetro ou propriedade como a  $T_g$ , é abordada como a questão central dos estudos do Estado Vítreo (NASCIMENTO, 2000; 2004).

Na verdade, a Temperatura de transição vítrea não é fixa como pode-se observar na Figura 3, (OZAWA, 1971), que mostra o processo de resfriamento, por essa razão é preferível denomina-lo como um “intervalo de transição vítrea” [ $T_g$ ]. Ainda na Figura 3, quando se resfria lenta e gradualmente um material fundido, ocorre uma redução progressiva do volume específico deste (trecho A - B), até que se atinja um estado de equilíbrio em que sólido e líquido passam a coexistir. Nessa temperatura, conhecida como temperatura de fusão, há uma forte redução no volume específico e a temperatura permanece constante enquanto a transformação líquido-sólido ocorre (trecho B - C). Após essa

transformação, uma posterior redução na temperatura implica em uma contínua redução do volume específico (trecho C - D).

Pode-se observar, ainda, que o tempo que o vidro teve para dissipação do calor determina o seu grau de relaxação estrutural e também é o momento quando formará um material que não está ordenado, em um estado metaestável denominado líquido super-resfriado (trecho B - E). Enquanto ocorre essa queda brusca de temperatura, observa-se um aumento contínuo em sua viscosidade. A faixa de temperatura em que há uma mudança da inclinação da curva “volume específico” versus “temperatura” é exatamente o intervalo de transição vítrea. Logo abaixo dessa temperatura o comportamento do material é de um sólido e tem-se o vidro. Acima dele o comportamento é de um líquido. Porém, na passagem por este ponto não houve uma transformação como a cristalização que ocorre na temperatura de fusão.

Figura 3 - Comportamento do volume específico em função da temperatura de um dado material a partir da fase líquida passando para a fase sólida.



Fonte: Adaptada de (CALLISTER, 2006.)

Teoricamente, pode-se dizer que, levando em conta somente o tempo de resfriamento (suficientemente rápido), seria possível existir vidros de qualquer material. Na prática, porém, não é bem assim, pois os materiais que podem vir a formar vidros são aqueles que possuem a característica de ter uma grande

alteração de viscosidade com a mudança de temperatura, por exemplo, certos filmes finos (à base de Si ou Ge) que sempre se cristalizam a temperaturas altas e se precipitam num material não-cristalino instável, que não são considerados vidros, sendo chamados simplesmente de materiais amorfos. (ZANOTTO, 1989)

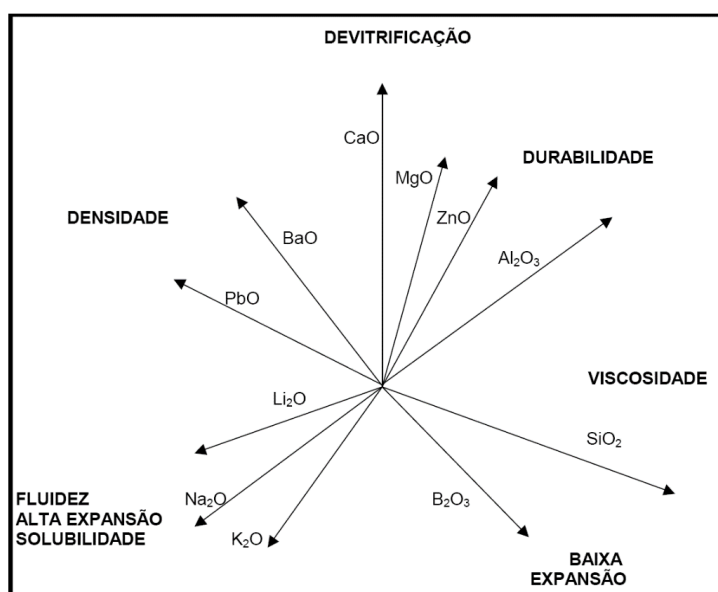
Resumindo: para ter-se um vidro, na sua forma mais popular como os de garrafas e de janelas, é preciso ter inicialmente um líquido fundido que tenha a característica de ser viscoso e ter a sua viscosidade muito aumentada durante o esfriamento, e que, finalmente, apresente a transição vítrea.

Os valores obtidos para a  $T_g$  dependem dos tipos de experimentos que foram realizados nessa obtenção, podendo haver pequenas variações (NASCIMENTO, 2000). Portanto, quando se fala no valor da  $T_g$  para ser rigoroso, é necessário indicar o método usado e as condições em que esse valor foi obtido.

Levando em conta essas condições, pode-se adotar uma definição mais precisa: “Um vidro é um sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea” (ZARZYCKI, 1991),

As propriedades dos vidros, como sua natureza e características estruturais são condicionadas por sua história térmica e principalmente pela composição química que compõem a matriz vítrea e a sua estequiometria. A Figura 4 esquematiza como diferentes óxidos influenciam nas propriedades físicas e químicas do vidro.

Figura 4 - Funções relativas dos óxidos no vidro.



Fonte: (ALVES, 2001)

Algumas das propriedades mais importantes dos materiais vítreos estão listadas da seguinte forma:

- **Fusibilidade:** é a facilidade com que um material atinge o seu ponto de fusão ou ainda, a propriedade que alguns materiais apresentam de passagem do estado sólido ao líquido através da variação de temperatura.

- **Viscosidade:** é a propriedade responsável para controlar o sucesso de vários processos realizados a diferentes temperaturas.

- **Opacidade e brilho:** é a aparência do vidro em si, o quanto ele permite ou não a passagem da luz (opacidade), ou o quanto ele reflete essa luz (brilho).

- **Dureza:** Característica relacionada às propriedades mecânicas do vidro, que pode ser melhor definida como a resistência de um corpo em ser penetrado por outro.

- **Temperatura de amolecimento:** é a temperatura que o vidro perde sua rigidez mecânica.

- **Coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ):** Mede a alteração de comprimento ou volume quando um sólido ou líquido dentro de algum recipiente sofre alteração de temperatura e, conseqüentemente, uma dilatação térmica.

Devido à sua rede estrutural, a tentativa de expressar a composição química de um vidro em termos de uma única fórmula química não tem sentido prático. A variação das propriedades com a composição pode ser avaliada, com certa aproximação, em função da concentração dos reagentes obtidos experimentalmente para cada óxido e para cada propriedade (AKERMAN, 2000). Entretanto, deve-se advertir que as faixas de aplicação destas fórmulas aditivas são mais ou menos restritas, já que perdem sua validade quando as mudanças de composição provocam mudanças estruturais no vidro, ou dão lugar à interação entre seus componentes e dopantes. Para efeito de fabricação, as quantidades relativas são usualmente expressas em mol%.

Para chegar a uma definição ainda mais precisa sobre o vidro, é necessário estudar e entender melhor as condições para vitrificação, a estrutura e cinética de formação, portanto, apresentaremos a seguir duas teorias estruturais, a teoria de Goldschmidt e a teoria de Zachariase. Existem também



teorias termodinâmicas por traz da formação dos vidros (NASCIMENTO, 2004), por se tratar de um assunto mais detalhado e demorado, serão discutidas as teorias estruturais e cinética nesse trabalho.

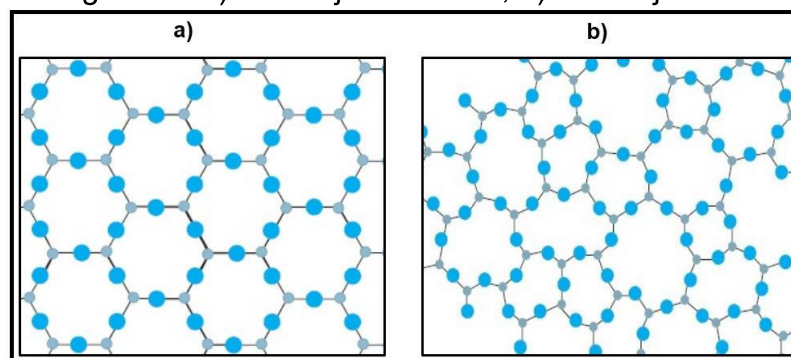
## 2.4 Critérios para a vitrificação

Existem dois “critérios de vitrificação”, ou seja, duas formas de explicar a formação ou não de sólidos não-cristalinos. A primeira delas é baseada na observação da estrutura (Teoria Estrutural), isto é, referente à forma geométrica dos componentes que constituem o vidro em questão, forças de ligação, etc; e a segunda se refere ao estudo da cinética de formação (Teoria Cinética), que inicialmente entra em desacordo com a estrutural (ZARZYCKI, 1991).

### 2.4.1 Teorias estruturais

A base estrutural para a formação dos vidros por fusão/resfriamento mais aceita atualmente foi firmada por Zachariasen, que, em 1932, publicou o famoso artigo *The Atomic Arrangement in Glass*, o qual propunha que: “o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade...” “...as forças interatômicas eram comparáveis àquelas do cristal correspondente.” (ZACHARIASEN, 1932). Zachariasen propôs também que a presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional seria o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro, que pode ser vista na Figura 5, além de exibir uma região de temperatura de transição vítrea.

Figura 5 - a) - Arranjo Cristalino; b) - Arranjo Vítreo.



Fonte: (ALVES, 2001)

### 2.4.1.1 Critério de Goldschmidt

No ano de 1994, Gutzow e Schmelzer (GUTZOW & SCHMELZER, 1994), concluíram, em seu livro “The Vitreous state”, que foi o primeiro a sugerir um critério para a formação dos vidros, tomando como base observações puramente estruturais. O geoquímico Goldschmidt, ao analisar as condições de vitrificação de óxidos simples, com formato  $X_mO_n$  (Com X sendo elementos como P, Si, Ge, etc..., m sendo 1 ou 2, e o n assumindo valores), propôs que ela era conduzida pela razão dos raios iônicos  $r_A/r_O$  do cátion e do oxigênio (ZARZYCKI, 1991). Para óxidos formadores, essa razão deveria estar no intervalo entre 0,2 e 0,4. Porém, após uma análise mais criteriosa da química de cristais para estruturas iônicas, esse critério se torna inadequado, pois a razão  $r_A/r_O$  está diretamente relacionada ao número de coordenação do cátion central. Por exemplo o Óxido de Berílio ( $BeO$ ), mesmo satisfazendo o critério Goldschmidt, não se vitrifica. (GUTZOW & SCHMELZER, 1994)

### 2.4.1.2 Regras de Zachariasen

O primeiro a obter sucesso ao definir os materiais entre formadores e não-formadores vítreos foi Zachariasen (ZACHARIASEN, 1932), o qual estabeleceu um conjunto de regras importantes na pesquisa dos materiais vítreos, que permitiu a explicações tais como: um Forming Oxides (Óxidos Formadores) possuía a forma  $XO_2$ , um Fluxing Oxides (Óxidos Modificadores) possuíam a forma  $XO$  e um Refractory Oxides (Óxidos Refratários) a forma  $X_2O_3$ .

O termo “Formador Vítreo” é usado para óxidos que pertencem a um grupo cuja estrutura vítrea possibilita que eles formem vidros, e o termo “Modificador Vítreo”, para óxidos que não participam diretamente de tal formação e de como esses óxidos se comportam dentro da estrutura. Alguns óxidos possuem a capacidade de serem tanto formadores quanto modificadores vítreos, dependendo somente da composição da qual fazem parte, sendo chamados de “Óxidos Intermediários” ou “Óxidos Refratários”. A Tabela 3 mostra a classificação dos principais óxidos formadores vítreos estudados sistematicamente por Zachariasen.

Tabela 3 - Classificação dos óxidos.

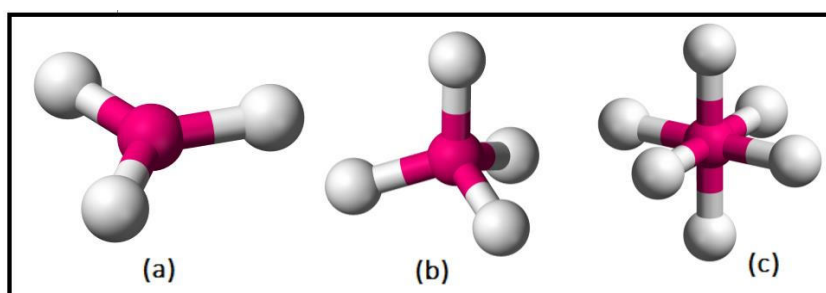
Formadores	Modificadores	Intermediários
$SiO_2$	$Li_2O$	$Al_2O_3$
$GeO_2$	$Na_2O$	$PbO$
$B_2O_3$	$K_2O$	$ZnO$
$P_2O_5$	$BaO$	$CdO$
$As_2O_3$	$MgO$	$TiO_2$
$As_2O_5$		

Fonte: [ZACHARIASEN, 1932]

Outra proposta de ZACHARIASEN (1932), é de que os poliedros de oxigênio (triangulares, tetraédricos ou octaédricos, mostrados na Figura 6) que eram encontrados em cristais também deveriam ocorrer nos vidros, com uma crucial diferença de que as orientações relativas dos poliedros teriam que ser variáveis nestes. Através de estudos sistemáticos de estruturas formadas por diferentes poliedros de coordenação, ele conseguiu demonstrar que um óxido formador de vidros deve obedecer às seguintes regras:

1. Nenhum oxigênio deve se unir a mais do que dois cátions X.
2. O número de oxigênios ao redor de um átomo X deve ser baixo (3 ou 4).
3. O poliedro deve se unir pelos vértices e não pelas arestas e faces.
4. Ao menos três vértices, de cada poliedro, devem-se unir com outros poliedros.

Figura 6 - Esferas claras Oxigênios e bolas escuras Silício (a) estrutura triangular plana, (b) estrutura tetraédrica e (c) estrutura octaédrica.



Fonte: Adaptada de (M.EDU)

As regras 1, 3 e 4 são satisfeitas: pelos óxidos  $X_2O_3$  quando os oxigênios formam triângulos ao redor dos átomos, pelos óxidos  $XO_2$  e  $X_2O_5$  quando os oxigênios formam um tetraedro e pelos óxidos  $XO_3$  e  $X_2O_7$  quando formam um octaedro. De maneira que, os óxidos  $X_2O$  e  $XO$  não são capazes de formar vidros.

#### 2.4.2 Teorias Cinéticas

Com qual rapidez deve-se resfriar um material para formar o vidro? No início, os estudos cinéticos concentraram-se no estudo da taxa de crescimento ou de nucleação dos cristais, que são os processos cinéticos que determinam a taxa total de cristalização. Segundo Uhlmann (UHLMANN, 1977), Tammann foi um dos primeiros a estudar a importância dos parâmetros cinéticos na formação dos vidros, ele afirmou que: “(...) os líquidos frequentemente se solidificam como o vidro. A taxa de resfriamento é mais importante para este fenômeno. Muitos líquidos que se cristalizam completamente com resfriamento lento não se cristalizam em uma taxa mais rápida de resfriamento”.

Dando seguimento aos estudos de Tammann, o físico David Turnbull (TURNBULL, 1969) observou que os formadores vítreos existiam em todos os tipos de ligações químicas (covalente, iônica, metálica, Van der Waals e pontes de hidrogênio). Ele propôs que a eventual formação do vidro estará associada com a taxa de resfriamento  $q_{cr}$  e com o volume molar  $V_m$ , entre outras propriedades do material. Em seguida verificou que em líquidos que apresentam razoável nucleação a partir do resfriamento, a taxa de crescimento dos cristais exercia grande influência na formação dos vidros. Esses líquidos fundiam coerentemente com uma taxa de nucleação elevada e produziam uma cristalização rápida e completa da amostra. Então, a condição adequada para ocorrer a formação de vidro era a “restrição” de uma nucleação rápida.

Como essas teorias se apoiaram em eventos de nucleação e crescimento separadamente para explicar o processo de formação de vidros, suas validades ficaram limitadas cientificamente. Uhlmann (UHLMANN, 1972; 1983) foi o primeiro a levar em conta uma teoria cinética para a formação de vidros baseada simultaneamente nos estudos da nucleação e crescimento de cristais. Uhlmann partiu da teoria formal de cinética de transformação de fases (Teoria JMAK)

desenvolvida por JOHNSON & MEHL (1939), AVRAMI (1939, 1940, 1941) e KOLMOGOROV (1937). Para uma boa compreensão e definição da teoria cinética, é necessário definir alguns fatores fundamentais tais como: Nucleação, taxa de nucleação, cristalização e taxa de cristalização.

#### 2.4.2.1 Nucleação

A Nucleação é definida como a formação de uma nova fase dentro de uma fase preexistente e delimitada por uma superfície bem determinada. Um material pode conter inúmeras fases. Dependendo da origem dos primeiros núcleos formados, a nucleação poderá ser classificada como (STEWART, 1971):

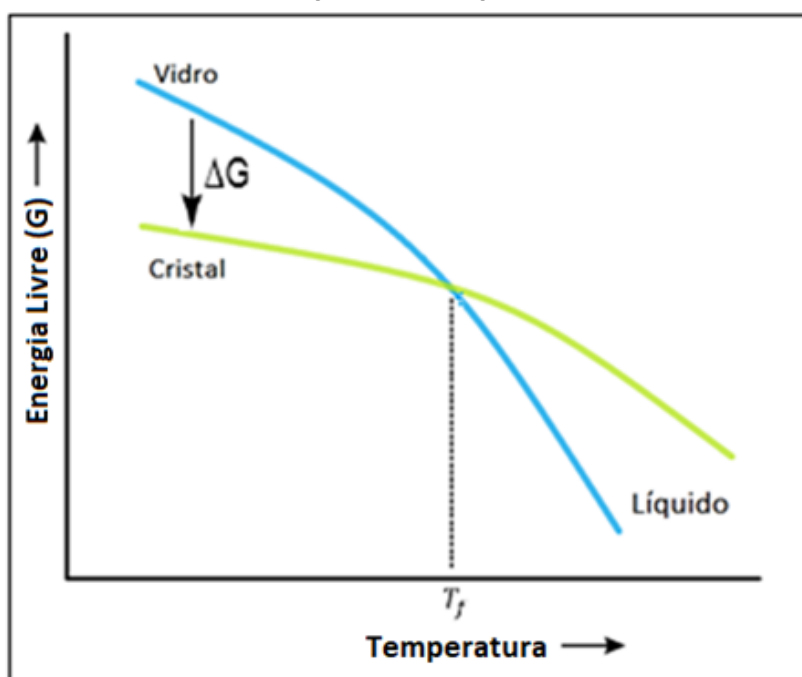
- **Nucleação Superficial:** Sempre será heterogênea pois os embriões estabelecem-se na superfície do material com direção voltada ao centro e são decorrentes de possíveis defeitos ou trincas na superfície dos vidros.
- **Nucleação Volumétrica:** Pode ser homogênea (I) e heterogênea (II), os embriões formam-se no volume, ou seja, na parte interna dos vidros.
  - I. A nucleação volumétrica homogênea ocorre quando os núcleos formados possuem a mesma natureza constituinte dos cristais que crescem sobre eles. Portanto, não há local preferencial para que ocorra esse tipo de nucleação. Contudo, a nucleação homogênea precisa de uma matriz que seja química, estrutural e energeticamente idêntica.
  - II. A nucleação volumétrica heterogênea ocorre com maior frequência devido à formação de núcleos em sítios preferenciais, assim como partículas de impureza ou defeitos existentes no vidro.

Essas diferenças entre os dois processos de nucleação determinam a maior facilidade em se obter uma ou outra. Nos sistemas reais ocorre a nucleação heterogênea já que na realidade todo material possui algum tipo de partículas sólidas já existentes (impurezas, defeitos, etc), nas quais os núcleos se formam minimizando a tensão superficial.

Na temperatura de fusão ou  $T_f$ , um equilíbrio puro coexiste com um sólido em equilíbrio (TARTE, 1977). Na Figura 7 é possível perceber que a fase que deveria ser a predominante seria a que possui menor Energia livre de Gibbs, contudo, existe a possibilidade de passar lentamente pela temperatura de transição de fase sem que ocorra a mudança de fase, devido a uma “memória” da fase anterior. Cada uma das fases representa um mínimo local para a função da energia livre, onde deve haver uma barreira para sair de um mínimo para outro mínimo de menor valor.

As perturbações facilitam a transição de fase ao oferecerem a energia necessária para romper essa barreira. Na ausência dessas perturbações é possível se atingir um alto grau de supersaturação. Nessa situação o sistema está exposto ao fenômeno da nucleação, na qual a nova fase se desenvolve dentro da antiga.

Figura 7 - Dependência de G (Energia Livre de Gibbs) em T para a vizinhança da transição de fase.



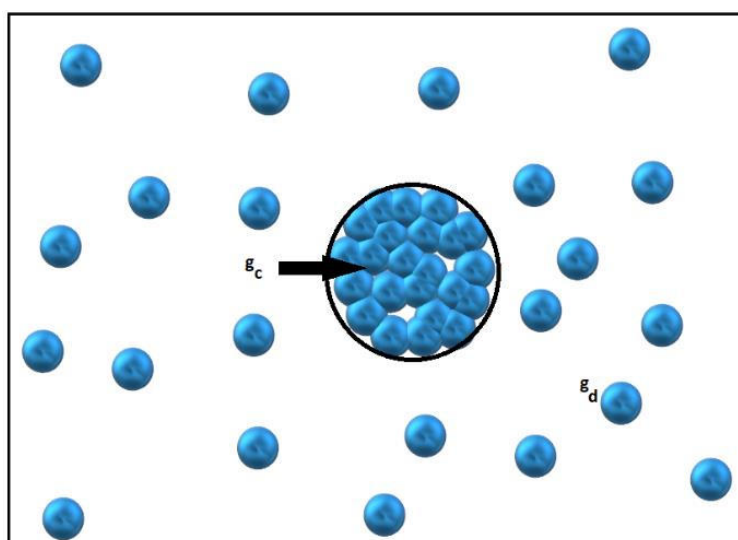
Fonte: Elaborado pelo autor.

A taxa de nucleação depende fortemente da velocidade de resfriamento, ou seja, o quanto a temperatura do material cai do estado líquido abaixo de sua temperatura de fusão. Na fase sólida, a energia livre seria mais baixa, entretanto,

os átomos dispersos na matriz vítrea perdem praticamente toda a mobilidade de movimento, como se estivessem congelados na sua posição.

A Figura 8 mostra o esquema de uma matriz vítrea supondo que, num determinado volume da amostra, ocorre a coexistência de átomos dispersos com átomos formando partículas (núcleos). Em que  $g_d$  é a energia livre por átomo dos átomos dispersos,  $g_c$  a energia livre por átomo do cristal. A transformação de uma determinada fase de um material para uma fase precipitada irá depender de duas contribuições: a primeira é proveniente da variação de energia livre por unidade de volume resultante da transformação de uma fase em outra,  $\Delta G_v$ ; e a segunda da variação de energia por unidade de área da superfície entre duas fases,  $\Delta G_s$ , em que essa segunda pode ser igualada à tensão interfacial  $\sigma$ . Para partículas esféricas de raio  $r$ , que liberam uma quantidade de energia igual a  $4/3 \pi r^3 \Delta G_v$  e um dispêndio de energia para criar a interface igual a  $4\pi r^2 \Delta G_s$ .

Figura 8 - Esquema de um núcleo em uma matriz vítrea.



Fonte: Adaptada de (ACÁCIO, 2006).

Segundo GUTZOW & SCHMELZER (1994), a variação de energia livre total envolvida na formação de um embrião esférico e isotrópico de raio  $r$  é dada por:

$$\Delta G_r = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \Delta G_s \quad (2.1)$$

Sendo:

$$\Delta G_v = \frac{\Delta G}{V_m} \quad (2.2)$$

onde  $V_m$  é o volume molar da fase cristalina em ( $m^3/mol$ ).

Ao analisar a Equação 2.1, é possível concluir que quando  $r$  é relativamente pequeno, o termo contendo  $\Delta G_s$  irá predominar na equação e  $\Delta G_r$  será positivo, o que gera uma condição de instabilidade. Do contrário, quando  $r$  sofre um aumento,  $\Delta G_v$  prevalece e  $\Delta G_r$  é negativo, determinando assim uma condição de estabilidade.

Derivando a Equação 2.1 em relação à  $r$ , igualando a zero e, em seguida, substituindo este resultado na expressão da variação da energia livre total, define-se um ponto de máximo para o raio, chamado de raio crítico  $r^*$ , que está vinculado a um máximo de  $\Delta G_r$ , que é a energia livre de Gibbs para formar um núcleo de tamanho crítico, indicado por  $\Delta G^*$ . Obtendo assim:

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad \text{e} \quad \Delta G^* = -\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (2.3)$$

Esses resultados auxiliam no encontro das condições de estabilidade para os embriões, em que embriões de raio menor que  $r^*$  são instáveis e se redissolvem, enquanto aqueles de raio maior que  $r^*$  são mais estáveis (denominados núcleos) e tendem a crescer.

A força motriz para a formação de um líquido super-resfriado (l) no interior de um cristal (c), de composição idêntica e em condições de pressão e temperatura constantes, é a diferença de energia livre  $\Delta G = G_l - G_c$  entre as duas fases (sólido e líquido superesfriado). Na termodinâmica a definição matemática da Energia Livre de Gibbs é dada por  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , com  $\Delta H$  e  $\Delta S$  sendo as variações de entalpia e entropia molares entre as fases (no nosso caso, sólido e líquido superesfriado). Supondo a independência de ambas as grandezas em relação a uma temperatura próxima de  $T_f$ , obtém-se:

$$\Delta G_f = \Delta G_c(T_f) - \Delta G_l(T_f) \quad (2.4)$$



A entalpia de fusão  $\Delta S_f$  será dada expressa:

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f} \quad (2.5)$$

A energia interfacial em  $(J/m^2)$  é representada pela expressão de Turnbull-Skapski (TURNBULL, 1950; SKAPSKI, 1948):

$$\sigma = \frac{\alpha \Delta H_f}{\sqrt[3]{N_A V_f^2}} \quad (2.6)$$

em que  $N_A$  é o número de Avogadro,  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão e  $\alpha$  um parâmetro empírico adimensional, que corresponde fisicamente ao número de camadas monomoleculares por unidade de superfície do cristal que seriam fundidas em  $T_f$  com energia livre superficial  $\sigma$ , os valores de  $\alpha$  variam entre 0,4 e 0,6.

#### 2.4.2.1.1 Taxa de Nucleação Homogênea

Segundo ZANOTTO & JAMES (1985), a taxa de formação de núcleos homogênea é estimada pelo produto do número de núcleos críticos presentes por unidade de volume pela velocidade com que os átomos são ligados ao núcleo. Portanto, para sistemas condensados, a taxa de nucleação é:

$$I = 2N_V v_0 \exp \left[ -\frac{(\Delta G_D + \Delta G^*)}{k_B T} \right] \quad (2.7)$$

em que  $\Delta G^*$  é a barreira termodinâmica  $(J/mol)$ , como foi definido,  $\Delta G_D$  é a energia livre de ativação para nucleação, ou seja, a barreira cinética para nucleação dada também em  $(J/mol)$ ,  $N_V$  o número de unidades estruturais da fase cristalizada por unidade de volume do líquido (da ordem de  $\approx 10^{28} m^{-3}$ ),  $k_B$  a constante de Boltzmann e por último  $v_0$  a frequência de vibração fundamental

(da ordem de  $10^{13} s^{-1}$ ). O produto dos termos que antecedem o exponencial ( $N_v v_0$ ) na Equação 2.7 é usualmente aproximado e chamado de  $A_n \cong N_v v_0$ . Considerando o intervalo de temperaturas no qual as taxas de nucleação foram medidas,  $A_n$  é dado por:

$$A_n = \frac{N_v k_B T}{h} \quad (2.8)$$

onde  $h$  é a Constante de Planck da Mecânica Quântica. Esta equação é utilizada para a determinação do fator  $N_v v_0$  teórico.

Considerando que a matéria seja transportada devido ao movimento das moléculas do fluido (Difusão Molecular) via conexão núcleo-matriz, então  $\Delta G_D$  pode ser escrito em função do coeficiente de difusão efetivo  $D$ :

$$D = v_0 \lambda^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

Em que  $\lambda$  é a distância da transição eletrônica atômica dentro da estrutura cristalina.

Usando a equação de EYRING (1936), é possível relacionar o coeficiente de difusão  $D$  com a viscosidade  $\eta$  através da expressão:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\lambda\eta} \quad (2.10)$$

Igualando as Equações 2.9 e 2.10, isolando  $v_0$  e, por último, substituindo em 2.7, chega-se à uma equação bem definida para a taxa de nucleação homogênea no regime estacionário:

$$I = \frac{2 N_v k_B T}{3 \pi \eta \lambda^3} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (2.11)$$

como considerou-se núcleos esféricos obtém-se:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3\Delta G^2} \quad (2.12)$$

### 2.4.2.1.2 Taxa de Nucleação Heterogênea.

A nucleação heterogênea acontece em sítios preferenciais, como por exemplo: As interfaces cristal-líquido, contornos de fases, discordâncias ou, comumente, em partículas de impurezas existentes no vidro.

Segundo JAMES (1985), a taxa de nucleação heterogênea sobre um substrato sólido em um líquido super-resfriado é dada por:

$$I_h = N_s \frac{k_B T}{h} \exp \left[ -\frac{\Delta G_h^* + \Delta G_v}{RT} \right] \quad (2.13)$$

com  $N_s$  sendo o número de unidades estruturais do líquido em contato com a substância por unidade de área, e R a constante dos gases (8,3145 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).

A energia livre de ativação para a nucleação heterogênea é:

$$\Delta G_h^* = \Delta G^* f(\theta) \quad (2.14)$$

Em que  $f(\theta)$  é a chamada “função ângulo de molhamento” e dada por:

$$f(\theta) = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \quad (2.15)$$

Para esse tipo de nucleação, o raio crítico  $r^*$  de uma calota semiesférica é equivalente ao de uma esfera formada na nucleação homogênea:

$$r^* = \frac{2\sigma_{lc}V_m}{\Delta G_v} \quad (2.16)$$

Porém, a energia livre de ativação  $\Delta G_h^*$  da formação para a calota na nucleação heterogênea é menor que a energia da esfera na nucleação homogênea, devido ao fato de  $f(\theta) \leq 1$  para todo  $0 \leq \theta \leq \pi$ . Conclui-se, assim, que quando há a presença de um corpo estranho na matriz, ocorre a redução da barreira termodinâmica para a nucleação (NASCIMENTO, 2004).

### 2.4.2.2 Cristalização

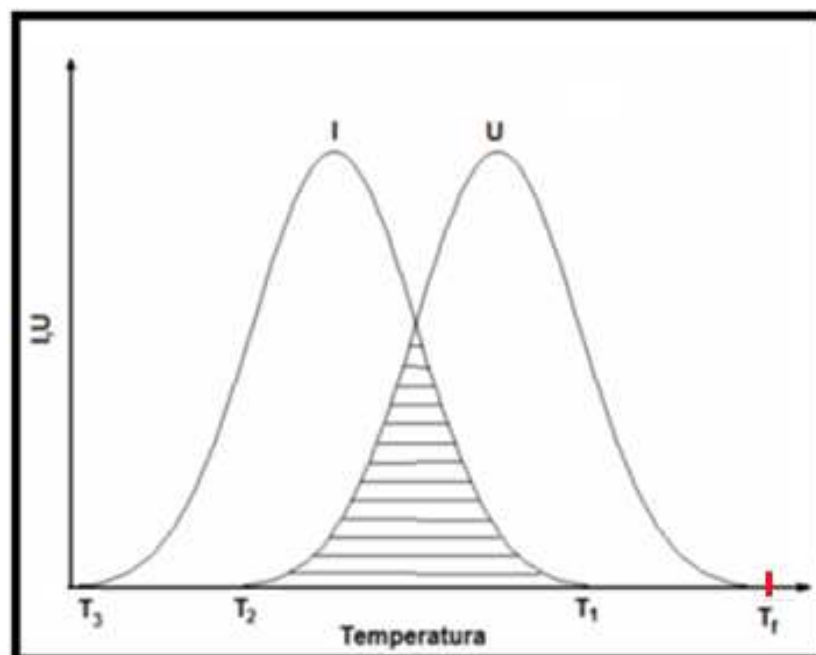
Para determinados materiais, o crescimento de cristais dentro da matriz que o compõe é indesejado, portanto, é necessário entender como funciona o processo de cristalização e nucleação para controlá-los ou mesmo evitá-los de acordo com as necessidades do material.

O processo de cristalização está relacionado à formação de núcleos dentro da matriz vítrea. Após estes se formarem, o material pode sofrer um tratamento térmico no qual os cristais crescerão. Uma das razões que deixam tal processo complexo é a possível formação de várias fases cristalinas simultaneamente. Geralmente, a composição do cristal é diferente da composição da matriz vítrea. Isso indica que a composição da interface cristal - vidro está constantemente variando.

A Figura 9 ilustra as variações da taxa de nucleação  $I$  e da taxa de crescimento  $U$  em função da temperatura. Em que  $T_f$  é a temperatura de fusão, acima da qual o líquido permanece numa fase instável. Quando um líquido é resfriado rapidamente abaixo de  $T_f$ , existe a possibilidade de ocorrer crescimento de cristais entre  $T_f$  e  $T_2$ , no entanto, a formação inicial dos núcleos ocorre entre  $T_1$  e  $T_3$ . Essa formação inicial é uma condição necessária antes que o crescimento seja possível. Assim, existe uma região crítica entre  $T_1$  e  $T_2$  que possibilita a cristalização (OZAWA, 1971).

A cristalização dependerá da maneira com que as curvas  $I$  e  $U$  (Figura 9) se superpõem e também dos valores absolutos de  $I$  e  $U$  na região superposta (área hachurada). Se a região entre o intervalo  $T_1$  e  $T_2$  for pequena, nenhuma cristalização perceptível ocorrerá e o sistema passará para o estado vítreo. Se as taxas  $I$  e  $U$  forem grandes e houver uma superposição razoável entre as curvas, haverá uma grande possibilidade de ocorrer cristalização completa. Se no intervalo  $T_1 - T_2$  (área hachurada) a taxa  $I$  for pequena e a taxa  $U$  for grande, ocorrerá a cristalização em um pequeno número de cristais no interior da fase amorfa (LEWIS, 1989). Finalmente, se a taxa  $I$  for grande e a taxa  $U$  for pequena, o resultado será um material parcialmente cristalino com grãos muito pequenos.

Figura 9 - Variação da taxa de nucleação (I) e taxa de crescimento (U) em função da temperatura.



Fonte: Modificada (ACÁCIO, 2006)

Existem 3 modelos principais para as considerações teóricas do crescimento de cristais (Cristalização), que estão fundamentados na dependência do tipo de interface líquido-cristal e na natureza dos sítios ativos onde ocorrem a cristalização (NASCIMENTO, 2004), os 3 modelos são estes:

- I. Crescimento normal ou contínuo.
- II. Crescimento determinado por processos de formação de núcleos bidimensionais e aumento consecutivo.
- III. Crescimento mediado por discordância em espiral.

Nessa dissertação serão apresentados apenas os modelos I e III, mas para maiores detalhes veja a referência (GUTZOW & SCHMELZER; 1994).

#### 2.4.2.2.1 Crescimento normal ou contínuo

Neste modelo, existe a mesma probabilidade para todos os átomos ou moléculas a serem adicionados ou removidos de um sítio da interface vítrea, e a fração  $f$  desses sítios por unidade de área não varia com a temperatura.

Considerando uma interface líquida na fase superesfriada/cristal, é necessário que cada átomo vença a barreira de energia cinética  $\Delta G_D$  para que

consiga atravessar  $\lambda$  (salto atômico). As frequências de saltos do *líquido superesfriado*  $\rightarrow$  *crystal* ( $v_{lc}$ ) e a do *crystal*  $\rightarrow$  *líquido superesfriado* ( $v_{cl}$ ), são dadas pelas expressões:

$$v_{lc} = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right) \quad (2.17)$$

e:

$$v_{cl} = v_0 \exp\left[-\frac{(|\Delta G| + \Delta G_D)}{RT}\right] \quad (2.18)$$

onde  $v_0$  é a frequência de salto fundamental.

A taxa de cristalização é:

$$U = \lambda(v_{lc} - v_{cl}) \quad (2.19)$$

Substituindo 2.17 e 2.18 na Equação 2.19 obtém-se:

$$U = \lambda v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right)\right] \quad (2.20)$$

O termo  $\lambda^2 v_0 \exp(-\Delta G_D/RT)$  pode ser representado por  $D_u$ , chamado de *coeficiente de difusão efetivo* das unidades estruturais, a Equação 2.20 fica então:

$$U = \frac{D_u}{\lambda} \left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right)\right] \quad (2.21)$$

O crescimento normal ou contínuo é um modelo no qual os átomos ou moléculas podem ser adicionados ou retirados da interface cristal-líquido, considerando os processos moleculares individuais como simples processos de ativação por saltos.

#### 2.4.2.2.2 Crescimento por discordância em espiral

Esse modelo possui uma taxa de crescimento muito similar à do crescimento normal, porém, supõe-se que a interface é lisa e imperfeita em escala atômica, e possui um fator  $f$  como diferença, ou seja:

$$U = f \frac{D_u}{\lambda} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{|\Delta G|}{k_B T} \right) \right] \quad (2.22)$$

em que o fator  $f$  é chamado de “*fração de sítio de crescimento de cristais*” que é dado por (NASCIMENTO, 2004):

$$f = \frac{\lambda \Delta G}{4\pi\sigma V_m} \approx \frac{\Delta T}{2\pi T_f} \quad (2.23)$$

em que  $\Delta T = T_f - T$ , e onde a aproximação é obtida a partir da equação de *Turnbull-Skapski* para  $\sigma$  (energia interfacial líquido-cristal):

$$\sigma = \frac{\alpha \Delta H_m}{\sqrt[3]{V_m^2 N_A}} \quad (2.24)$$

então:

$$U = \frac{\Delta T}{2\pi T_f} \frac{D_u}{\lambda} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{|\Delta G|}{k_B T} \right) \right] \quad (2.25)$$

#### 2.4.2.3 Teoria Cinética Geral para formação de vidros

Agora, com esses processos bem definidos, chegou-se à Teoria Cinética Geral para formação de vidros. Essa teoria afirma que, no tratamento da cristalização parcial de uma amostra inicialmente amorfa, a fração volumétrica cristalizada,  $X_c$ , no tempo  $t$  pode ser expressa por:

$$X_c(T, t) = 1 - \exp \left\{ g \int_0^t I(t') \left[ \int_{t'}^t U(T) dt \right]^n dt' \right\} \quad (2.26)$$

em que  $g$  é um fator geométrico,  $n$  o parâmetro de Avrami (que depende do mecanismo e da morfologia dos cristais),  $I$  a taxa de nucleação por unidade de volume (homogênea) e a taxa de crescimento dos cristais. O processo de

cristalização tem várias fases em formação. Cada conjunto de parâmetros descreve a formação de uma fase cristalina formada nos vidros.

Na construção dessa teoria, considerou-se que não existe somente uma única fase vítrea e que não existem inhomogeneidades nos vidros, além de suportar uma fração volumétrica de aproximadamente 0,1% como limite de cristalinidade detectável por raios X. Tecnicamente, para baixo deste limite pode-se assegurar que houve vitrificação. A taxa de resfriamento que produz a fração de cristais é denominada taxa crítica de resfriamento  $q_{cr} = \Delta T/t$  (em sistemas de nucleação homogênea). Dessa forma, de acordo com a teoria *JMAK* são três os fatores decisivos na vitrificação: a taxa de nucleação  $I$ , a taxa de cristalização  $U$  e a relação entre  $I$ ,  $U$  e  $X_c$ .

Considerando um processo isotérmico de cristalização (com  $I$  e  $U$  constantes), uma fração cristalizada pequena, que os cristais sejam isotrópicos (formatos esféricos,  $g = 4\pi/3$ ) e finalmente  $n = 3$ , teremos segundo (CABRAL, 1995):

$$X_c = (\pi/3)Iu^3t^4 \quad (2.27)$$

## 2.5 Parâmetros de Vitrificabilidade e de Estabilidade vítrea

Na fabricação da maioria dos materiais compostos por vidro (Fibra óptica, amplificador óptico, fibra de vidro, etc) qualquer que seja o processo usado, quase sempre se aquece o material, até, ou acima de, uma temperatura chamada de “temperatura de amolecimento”  $T_a$ , que fica situada entre a temperatura de transição vítrea  $T_g$  e a temperatura de cristalização  $T_c$ . O valor dessa temperatura de amolecimento dependerá da composição do vidro e, após o material tê-la atingido, podem acontecer processos de nucleação e/ou cristalização desse material. Esse material (totalmente ou parcialmente) cristalizado, em relação a propriedade procurada, pode ser inadequada para fabricação de materiais compostos de vidro, por apresentar propriedades físicas que contrastam com as propriedades desejadas, por exemplo, valor constante do índice de refração ao longo de um eixo paralelo ao núcleo de uma fibra e alta resistência mecânica.



Por isso, na fabricação de um material composto deve-se então levar em consideração um importante fator chamado de “*habilidade de formação vítrea (GFA) – ‘glass forming ability’*”, ou habilidade de vitrificação, que está relacionado com a “*facilidade de vitrificar um líquido durante o resfriamento*”, que é um parâmetro de difícil estimativa, pois, o cálculo de *GFA* envolve a taxa crítica de resfriamento  $q_{cr}$ , e este está fortemente relacionado ao número de sítios de nucleação heterogênea por unidade de área  $N_s$  e à taxa de crescimento de cristais  $U(T)$ , assumindo uma fração cristalizada  $X_C$  de 0,1% (NASCIMENTO, 2005). A habilidade de formação de vidros é fundamentada na Teoria *JMAK*, e atribuída à expressão:

$$q_{cr} = \sqrt{\frac{gN_s}{X_C}} \left| \int_{T_g}^{T_f} U(T) dT \right| \quad (2.28)$$

em que  $g$  é um parâmetro que envolve a forma do cristal (morfologia). Aqui assume-se que a nucleação ocorre a partir da superfície, ou seja, heterogênea, desta maneira não envolvendo  $l$  como parâmetro de cálculo, mas sim  $N_s$ .

A Equação 2.28 indica que quanto maior a taxa de crescimento de cristais, maior deverá ser a taxa de resfriamento  $q_{cr}$  (em  $K/s$ ). Essa equação é uma nova maneira de cálculo de  $q_{cr}$  proposta por NASCIMENTO, 2005.

Como visto,  $q_{cr}$  é um fator difícil de ser calculado, pois envolve medidas das taxas de nucleação e de crescimento de cristais. Porém, os parâmetros *GFA* está fortemente relacionado a outro critério de mais fácil medição, denominado parâmetro de estabilidade vítrea (“*glass stability*”), ou parâmetro *GS*, que é uma “*medida da resistência à desvitrificação durante o aquecimento*”, e em geral envolve apenas medidas das temperaturas características de fácil obtenção através do DTA, como  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_c$  e  $T_f$ .

Existem mais de uma dúzia de critérios de parâmetros *GS*, em geral envolvendo duas (ou mais) das temperaturas características citadas. Buscando objetividade na apresentação das ideias desta dissertação, serão citados quatro dos parâmetros *GS* mais importante, portanto, os mais utilizados, que são:

$$K_A = T_x - T_g \quad \text{Parâmetro de Angell} \quad (2.29)$$

$$K_w = \frac{T_x - T_g}{T_f} \quad \text{Parâmetro de Weinberg} \quad (2.30)$$

$$K_{LL} = \frac{T_x}{T_g + T_f} \quad \text{Parâmetro de Lu & Liu} \quad (2.31)$$

$$K_H = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x} \quad \text{Parâmetro de Hrůby} \quad (2.32)$$

Geralmente, é vista a utilização de  $T_c$  no lugar de  $T_x$  para os cálculos dos parâmetros GS, assim como no caso desta dissertação. Mais detalhes da aplicação desses parâmetros podem ser obtidos em NASCIMENTO (2005). A informação mais relevante é a relação inversamente proporcional de *GFA* com GS, ou seja, quanto maior a *GFA* de um dado material, menor será o GS.

Fisicamente, o parâmetro de *Angell* (Equação 2.29) e o parâmetro de *Hrůby* são os mais usados nas pesquisas sobre vidros óxidos, o primeiro é expressado diretamente na faixa de temperatura que são processados a grande maioria dos vidros, portanto não é adimensional, além disso ele fornece uma melhor compreensão do significado de GS: quanto menor a diferença  $T_x - T_g$ , maior a probabilidade de ocorrência do início da cristalização do material. Já o parâmetro de *Hrůby* (Equação 2.32) determina que quanto maior  $K_H$ , maior será a estabilidade vítrea, ou seja, maior a dificuldade de cristalização. Lembrando que a cristalização nem sempre é bem-vinda, dependendo da utilização do material que será produzido, como por exemplo a produção de fibras ópticas e de guias de onda. Nestes casos, deve-se buscar sempre novas composições de materiais sempre visando aqueles com maiores valores de GS, conseqüentemente menores valores de *GFA*.

## 2.6 Cinética de Cristalização

A cinética de cristalização pode ser descrita pela teoria de *JMAK* formulada e desenvolvida por JOHNSON & MEHL (1939), AVRAMI (1939, 1940, 1941) e KOLMOGOROV (1937). Este modelo cinético pode ser aplicado tanto em condições isotérmicas, quanto em condições não-isotérmicas (LIGERO, 1991).

Segundo essa teoria, sob condições isotérmicas, a fração cristalizada  $x$  é escrita como uma função do tempo  $t$  e possui a seguinte relação (SVADLÁK, 2008):

$$x = 1 - \exp[-(Kt)^n] \quad (2.33)$$

em que  $n$  é o parâmetro de Avrami, que contém informações do tipo de nucleação e crescimento de cristais, e  $K$  é a constante da taxa de reação que tem uma dependência, em relação à temperatura, do tipo da equação de *Arrhenius* (LIGERO, 1991):

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.34)$$

em que  $K_0$  é o fator de frequência,  $E_a$  é a energia de ativação efetiva,  $R$  é a constante universal dos gases ( $R = 8,3144621 \text{ J / K.mol}$ ) e  $T$  é a temperatura. Derivando a Equação 2.33 em relação ao tempo, obtém-se a equação para a taxa de cristalização ou velocidade de cristalização é:

$$\frac{dx}{dt} = Kn(1-x)[- \ln(1-x)]^{n-1/n} \quad (2.35)$$

Ligero (1991), posteriormente reforçado por SVADLÁK (2008), propôs que essas equações podem ser aplicadas em experimentos realizados sob condições não-isotérmicas levando-se em conta algumas hipóteses, tais como:

- A taxa de crescimento da nova fase é controlada pela temperatura e é independente do tempo;
- Tanto as nucleações homogêneas quanto as heterogêneas são distribuídas de forma aleatória dentro da matriz.

Voltando à Equação 2.35, e aplicando o logaritmo neperiano, tem-se:

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln[K_0 f(x)] - \frac{E_a}{RT} \quad (2.36)$$

Com

$$f(x) = n(1 - x)[- \ln(1 - x)]^{n-1/n} \quad (2.37)$$

Observando a Equação 2.36 a conclusão é de que existe uma dependência linear entre  $\ln(dx/dt)$  e  $1/T$  se  $x$  for constante. Sendo assim, o coeficiente angular desta reta fornece o valor para a energia de ativação do processo de cristalização (LIGERO, 1991). É possível verificar que no intervalo de fração cristalizada tem-se:

$$\ln[K_0 f(x)] = C \text{ (Constante)} \quad (2.38)$$

Utilizando essa equação para dois valores diferentes de fração cristalizada,  $x_1$  e  $x_2$ , obtém-se:

$$\ln[K_0 f(x_1)] = C = \ln[K_0 f(x_2)] \quad (2.39)$$

Logo

$$\ln[K_0 f(x_1)] = \ln[K_0 f(x_2)] \quad (2.40)$$

Substituindo a Equação 2.37 na Equação 2.40, adquire-se a relação necessária para calcular o parâmetro de *Avrami*:

$$n = \ln \left[ \frac{\ln(1 - x_2)}{\ln(1 - x_1)} \right] / \ln \left[ \frac{(1 - x_2) \ln(1 - x_2)}{(1 - x_1) \ln(1 - x_1)} \right] \quad (2.41)$$

O fator de frequência  $K_0$  pode ser calculado por meio da Equação 2.38, substituindo-se os valores de  $n$  e  $C$  encontrados e usando qualquer um dos valores de fração cristalizada que estejam dentro do intervalo de constância da função  $K_0 f(x)$ .

Uma outra maneira de analisar a cinética de cristalização em condições não isotérmicas é usando o método de *Kissinger* (TOSIC, 2002), usado neste trabalho. Este modelo permite calcular a energia de ativação para a cristalização ( $E_a$ ), e a equação pode ser escrita da seguinte maneira (ZHANG, 2007):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_c^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_c} + C \quad (2.42)$$

em que  $\beta$  é a taxa de aquecimento,  $C$  é uma constante,  $R$  é a constante universal dos gases ( $R = 8,3144621 \text{ J / K.mol}$ ) e  $T_c$  é a temperatura de pico de cristalização. O gráfico obtido de  $\ln(\beta/T_c^2)$  versus  $1/T_c$  é uma linha na qual o coeficiente linear é usado para calcular a energia de ativação.

Fazendo algumas modificações para o método de *Kissinger*, o parâmetro de *Avrami*  $n$ , pode ser calculado a partir da equação (AUGIS & BENNET, 1978):

$$n = \frac{2,5}{\Delta T} \frac{T_c^2}{(E_a/R)} \quad (2.43)$$

em que  $\Delta T$  é um intervalo de temperatura correspondente à largura do pico de cristalização na metade da sua altura. O valor de  $n$  sugere que o mecanismo de cristalização predominante no vidro. Um valor de  $n$  próximo de **1** indica uma cristalização superficial, enquanto um valor próximo de **3** denota uma cristalização volumétrica. Ou seja, um pico largo (grande  $\Delta T$  e  $n$  pequeno) significa uma cristalização superficial, e um pico de cristalização estreito ( $\Delta T$  pequeno e  $n$  grande) implica numa cristalização volumétrica (RAY & DAY, 1990).

## 2.7 Análise Térmica

A aplicação de métodos de Análise Térmica, em especial a Termogravimetria (TG), a Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), tem sido de fundamental importância no estudo da caracterização, do desenvolvimento e do controle de qualidade de diversos materiais. Sob essa perspectiva, o objetivo deste capítulo é apresentar de forma sucinta as técnicas, bem como o histórico, teorias e exemplos das mesmas. Justificando-se a escolha destas técnicas para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Os denominados “Métodos Diferenciais de Análise Térmica” são a Análise Térmica Diferencial (DTA), a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a Termogravimetria Derivada (DTG). Usando-se esses métodos, pode-se analisar

os efeitos do calor associados com as alterações químicas e físicas da amostra, como por exemplo transições de fase (fusão ebulição, sublimação, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc., capazes de causar variações de calor. Essas técnicas permitem também estudar transições que envolvam variações de entropia (transições de segunda ordem) como a transição vítrea objeto de estudo aqui.

### 2.7.1 Aspecto Histórico

Não se pode falar de análise térmica diferencial sem falar no mineralogista H. L. L. Chatelier, que, em 1887, publicou um trabalho intitulado: “*De l’action de la chaleur sur les argilles*” (CHATELIER, 1887), no qual descreveu um método para o uso de curvas apresentando mudanças nas taxas de aquecimento  $dT/dt$  em função do tempo  $t$  para argilas e minerais. Esse método, com o decorrer do tempo permitiu desenvolver a técnica hoje conhecida pelo nome de Análise Térmica Diferencial (DTA).

As temperaturas da amostra eram medidas através de um termopar e em seguida colocadas em um gráfico cartesiano em função do tempo. Estas “curvas de aquecimento” apresentavam descontinuidades sempre que o aquecimento provocava transições de fase ou reações de desidratação, de decomposição, etc. Esse método era pouco sensível a pequenos efeitos térmicos e, além disso, muito afetado pelas eventuais variações na razão linear de aquecimento.

Foi o metalurgista *Roberts-Austin* (ROBERT-AUSTIN, 1899) que propôs a comparação entre a Temperatura da Amostra ( $T_a$ ) com a Temperatura de uma referência ( $T_r$ ) inerte, o que eliminava os efeitos da taxa de aquecimento e outros distúrbios externos que poderiam mudar a temperatura da amostra, usando uma parede adiabática. A  $T_r$  era medida por um segundo termopar colocado suficientemente afastado da amostra de modo a não sofrer sua influência. A diferença de temperatura ( $\Delta T = T_a - T_r$ ) era observada no galvanômetro enquanto um segundo galvanômetro mostrava a temperatura real da amostra.

Segundo BURGESS (1909) as diferentes maneiras de se utilizar os dados obtidos usados na construção e interpretação as seguintes curvas, pode ser interpretado assim:

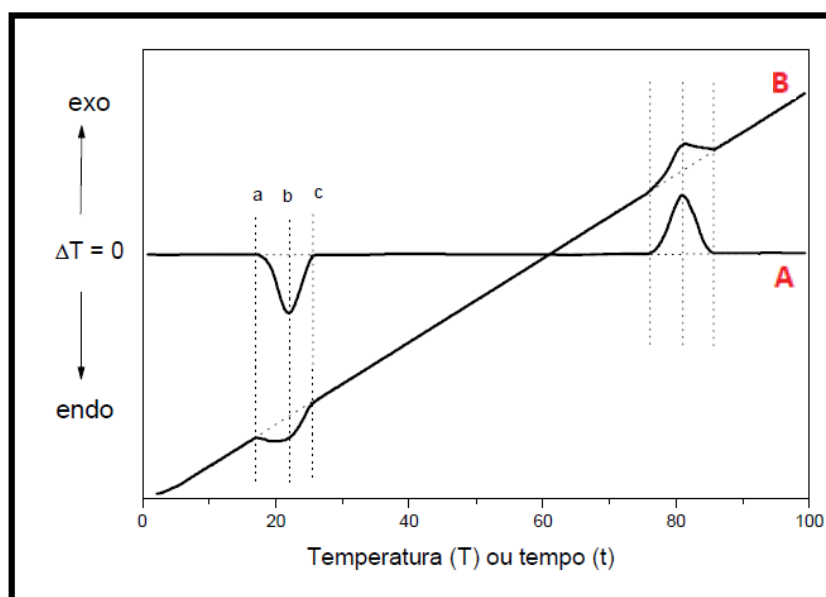
- $T_a$  em função do tempo  $t$ .
- $\Delta T = T_a - T_r$  em função do tempo  $t$ .
- $T_a$  em função da derivada da temperatura em relação ao tempo  $dT/dt$ .
- $T_a$  em função da derivada do tempo em relação à temperatura,  $dt/dT$ .

Além disso, Burges propôs que devem ser consideradas as três observações a seguir:

- I. A temperatura da amostra permanece constante;
- II. A amostra sofre resfriamento durante uma certa fase de transformação;
- III. A amostra sofre um aumento de temperatura na primeira parte da transformação.

A Figura 10 mostra o devido comportamento para a curva da temperatura real da amostra (A) e também da temperatura diferencial (B) (comparação entre amostra e referência), podendo ser expressada tanto em função da Temperatura  $T$  quanto em função do Tempo  $t$ .

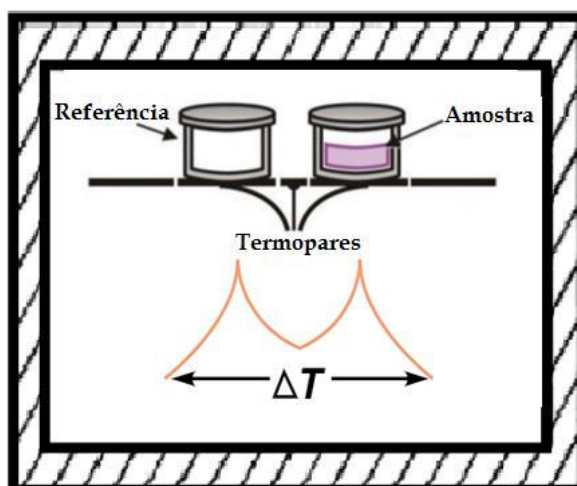
Figura 10 - Curvas da temperatura real da amostra e da temperatura diferencial, ambas em função da Temperatura  $T$  ou Tempo  $t$ .



Fonte: (BURGESS, 1909)

A Figura 11 mostra um esquema do interior de um calorímetro ilustrando de forma resumida a técnica de análise térmica comparando amostra-referência: Em um sistema termicamente isolado (paredes adiabáticas) coloca-se um suporte ou bloco com dois recipientes (cadinhos) idênticos e com disposição simétrica. Em cada um deles coloca-se a junção de um termopar. A amostra é colocada em um deles, e no outro é colocada a referência inerte (geralmente vazio). Tanto a amostra como o material de referência são aquecidos linearmente, e a diferença de temperatura entre ambos  $\Delta T = T_a - T_r$ , é registrado em um software em função da temperatura do forno ou do tempo decorrido de cada medida.

Figura 11 - Interior de um calorímetro usado em análise térmica.



Fonte: Adaptada

A instrumentação moderna da análise térmica diferencial começou com Stone em 1951, que introduziu um instrumento de controle dinâmico de atmosferas. Este sistema permitiu o fluxo de um gás ou vapor através do suporte da amostra durante o processo de aquecimento ou resfriamento. As pressões parciais dos componentes ativos na fase gasosa podiam ser controladas durante o ensaio. Então, o efeito da atmosfera em relação a uma reação podia ser estudado efetivamente.

### 2.7.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A técnica de Análise Térmica Diferencial é um método valioso na determinação de diagramas de fase dos materiais, pois ela permite detectar a

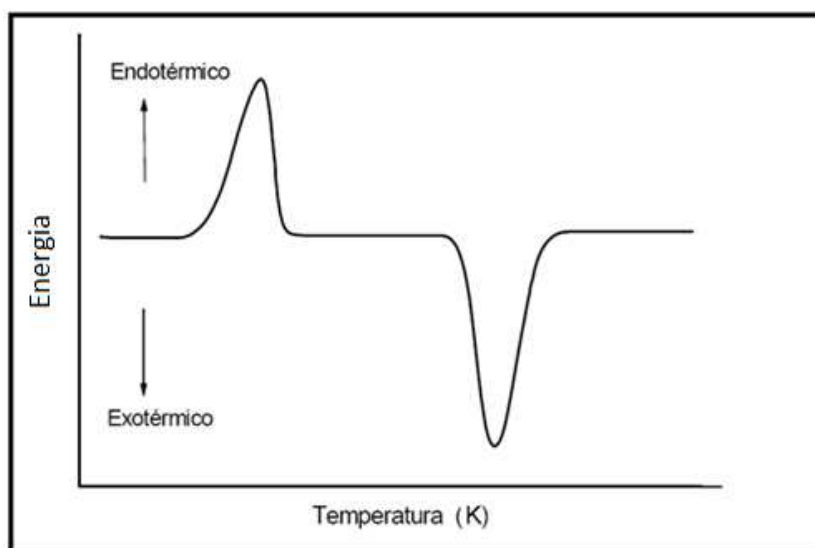


temperatura inicial dos processos térmicos e os caracteriza qualitativamente como endotérmico ou exotérmico, reversível ou irreversível, se a transição é de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. Segundo GIOLITO (1988) essa técnica pode ser devidamente definida como:

A análise térmica diferencial é uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura da referência  $T_r$ , e a da amostra  $T_a$ , ou seja ( $\Delta T = T_a - T_r$ ), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear ( $dT/dt = Cte$ ).

Ao longo do programa de aquecimento, a temperatura da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química, como fusão, solidificação e cristalização, que serão registradas sob a forma de picos como mostra a Figura 12. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando, por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica, a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência. O deslocamento na linha base é a variação na capacidade calorífica do material analisado.

Figura 12 - Exemplo de uma curva DTA/DSC.



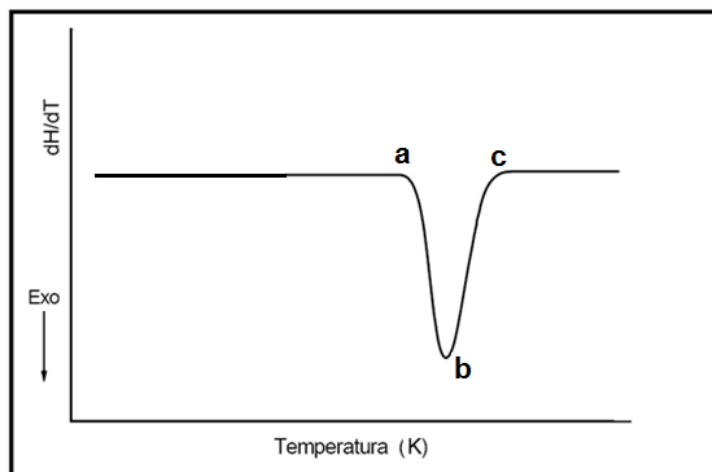
Fonte: (GIOLITO, 2004)

### 2.7.2.1 Estudo das Curvas de DTA

Muitos trabalhos já foram publicados sobre a interpretação teórica das curvas de DTA. Todas as teorias procuram mostrar que as áreas delimitadas pelos picos são proporcionais ao calor de reação por unidade de massa das substâncias ativas presentes na amostra, que pode ser pura, diluída com material inerte ou sob forma complexa.

Na curva de aquecimento diferencial só intervêm dois efeitos térmicos: o fluxo diferencial entre o bloco metálico e o termopar situado no centro da cavidade que contém a amostra, e o calor envolvido na reação térmica (no caso, uma reação endotérmica de desidratação). Como mostra a Figura 2.11, até que seja atingida a temperatura em correspondência com o ponto a da curva, o fluxo de calor que atinge o termopar em contato com o material de referência é igual ao que atinge o termopar em contato com a amostra, sendo  $\Delta T = 0$ , resultando a linha base. A partir do ponto a, a reação se inicia e a amostra passa a absorver calor de sua vizinhança, de modo que seu termopar se torne mais frio que o termopar da substância de referência. Essa diferença continua aumentando, até que, em b, atinge seu valor máximo e que corresponde ao instante no qual a velocidade de absorção de calor por parte da amostra se iguala à velocidade do fluxo térmico diferencial na amostra. A seguir, o calor absorvido começa a diminuir rapidamente, de modo que em um certo ponto entre b e c a reação termina. Como tal ponto não pode ser determinado com exatidão, adotam-se os pontos a e c como limites inicial e final da reação.

Figura 13 - Curva de crescimento diferencial.



Fonte: (GIOLITO, 2004)

Em condições estáticas, a variação de temperatura observada na amostra é dada pela equação (GIOLITO, 2004):

$$\Delta T = \frac{m(\Delta H)}{m_0 c} \quad (2.44)$$

em que  $m$  é fração molar da amostra que reage,  $m_0$  é massa total da amostra,  $H$  é entalpia da reação e  $c$  é calor específico (médio) da amostra.

Por outro lado, os fluxos de calor do bloco para o centro de suas cavidades (amostra e referência) também devem ser levados em conta. As trocas de calor sofridas pela amostra e pela referência, em qualquer temperatura entre os pontos  $a$  e  $c$ , podem ser descritas através das seguintes equações (GIOLITO, 2004):

$$m \int_a^x \frac{dH}{dt} dt + gk \int_a^x (T_0 - T) dt = m_0 c (T - T_a) \quad (2.45)$$

E para referência:

$$gk_r \int_a^x (T_0 - T_r) dt = m_{0r} c_r (T_r - T_{a_r}) \quad (2.46)$$

em que:

- $t$  = Tempo
- $m_0$  e  $m_{0r}$  = massa total da amostra e da referência.
- $c$  e  $c_r$  = calor específico (médio) da amostra e da referência.
- $k$  e  $k_r$  = condutividade térmica da amostra e da referência.
- $g$  = Constante geométrica relacionada com a forma;
- $T_0$  = Temperatura do bloco metálico;
- $T_a$  = Temperatura no centro da amostra no instante em que foi atingida a temperatura  $T$  em correspondência com o ponto  $a$
- $T_{a_r}$  = Temperatura no centro da referência quando  $T = a$ .
- $T$  = Temperatura no centro da amostra.
- $T_r$  = Temperatura no centro da referência.

Usando mudança de variável:

$$A = m \int_a^x \frac{dH}{dt} dt \quad (2.47 - a)$$

$$B = gk \int_a^x (T_0 - T) dt \quad (2.47 - b)$$

$$C = m_0 c (T - T_a) \quad (2.47 - c)$$

E para a referência:

$$B' = gk_r \int_a^x (T_0 - T_r) dt \quad (2.47 - d)$$

$$C' = m_{0r} c_r (T_r - T_{a_r}) \quad (2.47 - e)$$

Assim, tem-se para a amostra que  $A + B = C$  e para a referência  $B = C$ . O termo  $A$  define a quantidade de calor consumida ou liberada pela reação que está ocorrendo na amostra. No caso mostrado na Figura 13, trata-se de uma reação endotérmica por  $dH/dt$  ser negativo, já em uma reação exotérmica  $dH/dt$  é positivo. O termo  $B$  define a quantidade de calor absorvido pela amostra. A quantidade de calor necessária para modificar a temperatura da amostra deve ser igual à quantidade de calor que flui através do bloco metálico, somada à quantidade fornecida ou consumida pela reação (GIOLITO, 2004).

No caso do material de referência, na Equação 2.46, o termo  $A$  não existe, logo o calor  $B'$  que entra deve ser igual ao calor  $C'$  utilizado para elevar sua temperatura.

Como  $c$  e  $c_r$ ,  $k$  e  $k_r$  são praticamente iguais, pode-se escrever:

$$c_r = c + \Delta c \quad (2.48 - a)$$

$$k_r = k + \Delta k \quad (2.48 - b)$$

E como os erros experimentais que se cometem nas medições de massa são muito pequenos pode-se considerar que  $m_{0r} = m_0$ . Utilizando-se dessas considerações pode-se reescrever a Equação 2.46 como:

$$g(k + \Delta k) \int_a^x (T_0 - T') dt = m_0(c + \Delta c)(T' - T_a') \quad (2.49)$$

Ou ainda:

$$\begin{aligned} gk \int_a^x (T_0 - T) dt + g\Delta k \int_a^x (T_0 - T) dt \\ = m_0[c(T' - T_a') + \Delta c(T' - T_a')] \end{aligned} \quad (2.50)$$

Subtraindo a Equação 2.50 da Equação 2.45, chamando  $(T_0 - T)$  de  $\Delta T$ , ajustando os limites de integração para os pontos **a** e **c** e, por último, levando em conta que  $\Delta k$  e  $\Delta c$  são infinitesimais, resulta:

$$m \int_a^c \frac{dH}{dt} dt + gk \int_a^c \Delta T dt = m_0c[(T_c - T_c') + (T_a - T_a')] \quad (2.51)$$

Logo:

$$A = m \int_a^c \frac{dH}{dt} dt = m\Delta H \quad (2.52)$$

Então a equação 2.51 fica:

$$\boxed{m\Delta H + gk \int_a^c \Delta T dt = m_0c[(T_c - T_c') + (T_a - T_a')] \quad (2.53)}$$

É válido supor, com uma aproximação satisfatória, que  $(T_c - T_c')$  e  $(T_a - T_a')$  são iguais e serão iguais a zero, desde que os orifícios do bloco nos quais se encontram as amostras e a de referência sejam simétricos em relação à fonte de calor. Nos equipamentos atuais, esta condição é rigorosamente observada (GIOLITO, 2004). Portanto:

$$\boxed{\frac{m\Delta H}{gk} = - \int_a^c \Delta T dt \quad (2.54)}$$

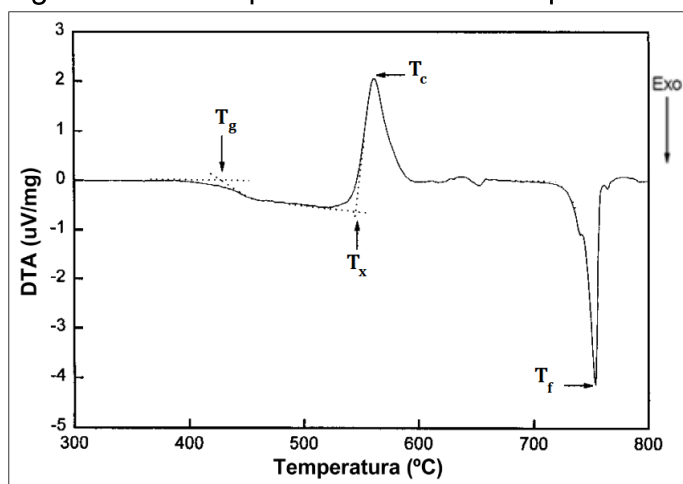
A equação relaciona o calor de reação à área do pico através do uso da constante de proporcionalidade ou próximo às constantes. Essa equação leva em consideração o termo próximo de constantes e os gradientes de temperatura na amostra e considera também a área do pico ser independente do calor específico da amostra.

A área sob o pico da curva, ou seja, as transições de primeira ordem da curva da DTA, deveria ser proporcional ao calor envolvido no processo formador do pico. Porém, como será mostrado, vários fatores influenciam o gráfico de DTA, tornando inviável a conversão da área em calor. Já as transições de segunda ordem, como a transição vítrea  $T_g$ , são caracterizadas como uma alteração na linearidade da curva, geralmente chamada de “degraus” ou picos. Isso ocorre porque, como já foi dito, não há mudança na entalpia como ocorre em reações de fusão ou cristalização, mas somente uma mudança na capacidade calorífica.

### 2.7.2.2 Curvas de DTA em vidros

A Figura 14 mostra como se comporta uma curva de DTA para materiais vítreos, nela vê-se com clareza as temperaturas características, temperatura de transição vítrea  $T_g$ , temperatura de início de cristalização  $T_x$ , temperatura de pico de cristalização  $T_c$  e por último a temperatura de fusão  $T_f$ . As temperaturas  $T_g$  e  $T_x$  são determinadas pela intersecção de uma linha tracejada que sobrepuja a linha de base com outra linha tracejada tangente ao ponto de inflexão da curva.

Figura 14 - Exemplo de curva de DTA para vidros.



Fonte: Adaptada de (ACÁCIO, 2006)

### 2.7.2.3 Fatores que afetam as curvas DTA

A DTA, assim como os demais métodos diferenciais, é em sua essência um método empírico, e assim como tal depende de fatores experimentais relacionados com os equipamentos utilizados e com fatores relacionados a determinadas características da amostra, portanto, as curvas de uma mesma amostra podem apresentar diferenças mais ou menos acentuadas caso sejam obtidas em aparelhos diferentes por exemplo.

Um estudo bastante minucioso e detalhado sobre os aspectos empíricos da Análise Térmica Diferencial foi realizado por ARENS (1951), que se interessava principalmente pelo estudo de materiais argilosos. Ele concluiu que a forma das curvas DTA pode ser modificada pela ação dos seguintes fatores:

- Razão de aquecimento do forno;
- Natureza do suporte das amostras;
- Profundidade do raio do orifício do suporte no qual é colocada a amostra;
- Localização, natureza e dimensões dos termopares diferenciais;
- Natureza da substância inerte, utilizada como referência;
- Compactação da amostra e referência nos orifícios do bloco de suporte;
- Efeito da colocação da tampa sobre o orifício da amostra;
- Influência da atmosfera do forno;
- Tamanho das partículas da amostra e seu grau de cristalinidade;
- Cátions Adsorvidos;
- Pureza dos reagentes.

Para se obter um resultado mais reprodutível, confiável e sem ruídos, além de qualitativo, quantitativo, o operador na condução dos ensaios experimentais e preliminares ao ensaio final com a amostra deverá obter uma linha de base, que permite que estes efeitos sejam subtraídos, procurando obter-se uma linha a mais horizontal e próxima do valor zero (em  $\mu W$ ) possível. Logo, se em um ensaio de DTA for iniciado com dois cadinhos vazios, o resultado desejado seria uma linha horizontal com o acréscimo da temperatura exatamente em  $0 \mu W$ .

### 2.7.3 Termogravimetria (TG)

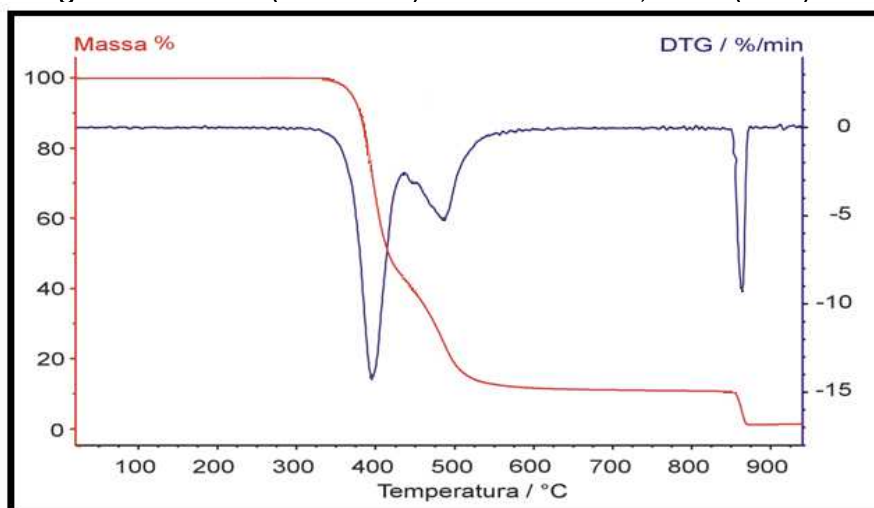
Sempre foi interesse dos pesquisadores chegar a um conhecimento detalhado sobre as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, a fim de se poder estabelecer a faixa de temperatura em que o material começa a se decompor, e que possa seguir com o andamento das reações de desidratação, oxidação, decomposição, etc. No início do século passado, esse tipo de pesquisa era realizado de forma muito demorada e imprecisa. Segundo GIOLITO (2004), foi Tuchot, em 1907, o primeiro a realizar a técnica para o levantamento das curvas da decomposição térmica de piritas, anotando ponto a ponto as curvas de perda de massa em função da temperatura, aquecendo as amostras até uma dada temperatura e, a seguir, após o resfriamento, pesando-as em balanças analíticas.

Mas, com o passar dos anos, essa técnica (TG) sofreu uma grande evolução tecnológica e, atualmente é chamada de Termogravimetria, a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada de temperatura. As perdas de massa são medidas por uma balança denominada “termobalança”, é um instrumento que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, a medida em que ela é aquecida ou resfriada.

As curvas TG, como são chamadas, e sua derivada (DTG) são apresentadas tipicamente como no Figura 2.13. Na qual, a ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa (Massa%), ao invés da massa total, proporcionando uma fácil comparação entre as várias curvas quando usa-se uma base normalizada. Lembrando que existem mudanças significativas, particularmente na temperatura da amostra, que podem interferir na curva TGA quando a massa inicial é significativamente variada entre os experimentos (GIOLITO, 2004).



Figura 15 - TGA (vermelho) e sua derivada, DTG (azul).



Fonte: Adaptada de (NTZ)

Observando as curvas DTG, nas quais um software ajusta a curva para gerar um gráfico da derivada, é possível observar que os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra. Então, a diferenciação é um grande amplificador para tais curvas, pois aperfeiçoam a resolução e as tornam mais comparáveis com outras medidas. Tais curvas são também de interesse no estudo da cinética das reações, uma vez que elas apresentam a taxa efetiva da reação.

### 2.7.3.1 Fatores que afetam as curvas TG.

Os fatores que podem influenciar o aspecto das curvas TG pertencem a dois grandes grupos:

#### 1. Fatores instrumentais:

- Razão de aquecimento do forno;
- Atmosfera do forno;
- Geometria do suporte de amostras e do forno.

#### 2. Características da amostra:

- Tamanho das partículas;
- Quantidade de amostra;
- Solubilidade dos gases liberados na própria amostra;
- Calor de reação;

- Compactação da amostra;
- Natureza da amostra;
- Condutividade térmica da amostra.

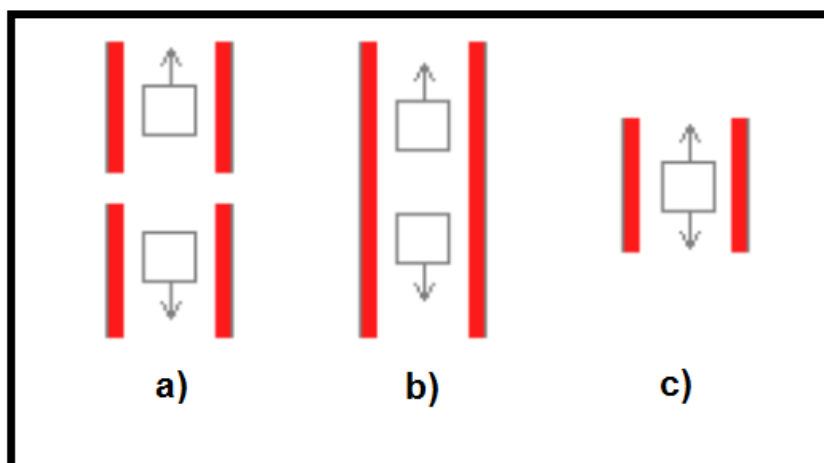
Muitos fatores acima mencionados ainda continuam sendo estudados, mesmo que boa parte deles seja constante para uma dada termobalança (geometria do suporte de amostra, sensibilidade da balança, empuxo do ar), outros são variáveis e difíceis de serem controlados (tamanho de partícula da amostra, compactação, solubilidade na amostra dos gases liberados, etc.).

Devido a esses fatores fica difícil correlacionar os dados obtidos com diversos sistemas termoanalíticos, inclusive porque, no momento, ainda não existe um tipo de amostra padrão ou uma termobalança padrão, através da qual poderiam ser comparados os diferentes aparelhos comerciais, permitindo uma calibração.

#### **2.7.4 Análise Térmica Simultânea (STA)**

O uso de mais de uma técnica termoanalítica é aconselhável a fim de responder a um problema específico. Vários termos são empregados para designar as situações em que mais de uma técnica é utilizada, como mostra a Figura 16. Uma das situações é a denominada “paralela” (a), na qual uma nova amostra é usada para cada técnica e cada medição é feita em um único ambiente térmico; já a situação em que as amostras individuais são usadas em uma atmosfera e ambiente térmico em comum é chamada de “concorrente” (b); A alternativa mais utilizada é a de compartilhar não só a atmosfera e o ambiente térmico, mas também a amostra. Tal medida leva o nome de Análise Térmica Simultânea (c) e tem tido grande aplicação, já que as possibilidades de utilizar várias técnicas termoanalíticas simultaneamente são muito úteis na caracterização das amostras como será visto.

Figura 16 - Tipos de combinações de métodos de medidas onde



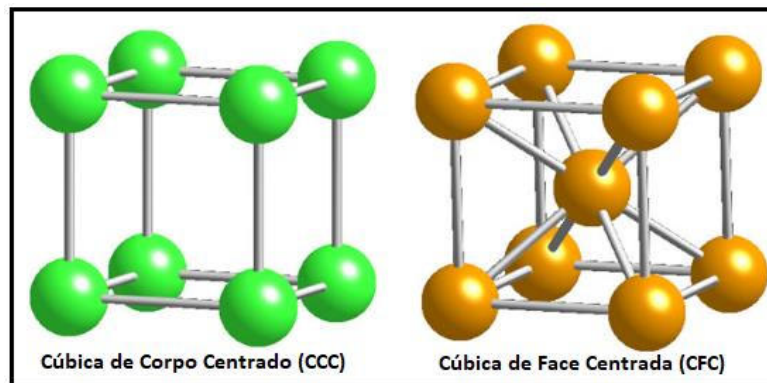
Fonte: Adaptada de (NTZ)

Quando se realizam ensaios distintos como a proposta da situação (b), as incertezas nas situações se tornam ainda maiores. O compartilhamento da amostra e do ambiente térmico pode tornar impossível a otimização das condições de cada medida, sendo então necessário tomar medidas para diminuir também as incertezas. Porém, a base para comparação de resultados de uma técnica para outra e a economia em tempo, equipamento e amostra, superam as desvantagens e a possível perda de sensibilidade.

## 2.8 Difração de Raios-X

Quando se trata dos estudos de materiais, é conveniente combinar os resultados obtidos usando mais de uma técnica. Como nesse trabalho foram estudadas as variações que as amostras sofrem quando submetidas a diferentes tratamentos térmicos, com o propósito de verificar as mudanças de fase e efeitos de cristalização, a difração de Raios-X torna-se uma ferramenta valiosa, pois se trata de uma das técnicas mais importantes para o estudo sobre a estrutura atômica e molecular em sólidos. A Figura 17 mostra como a técnica possibilita determinar a simetria, o tipo de estrutura (simples, de corpo-centrado ou de face-centrada), as dimensões e configurações da célula unitária (número, tipo e posição de átomo que a compõe) (CALLISTER, 2006).

Figura 17 - Exemplos de estruturas.

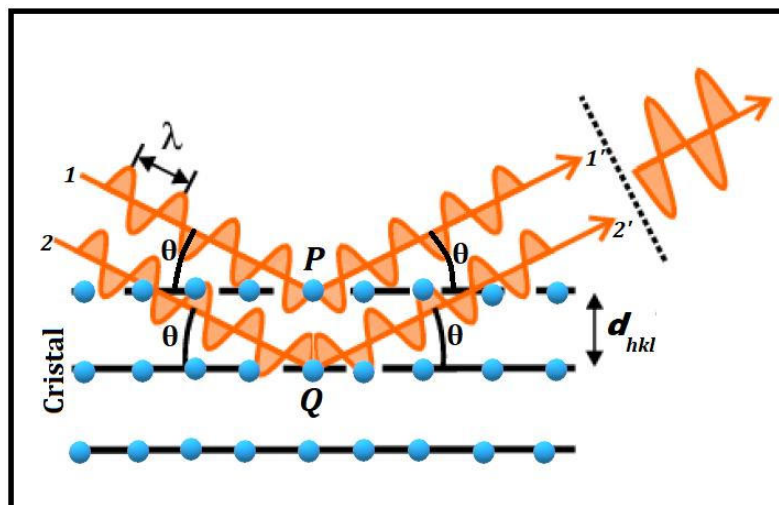


Fonte: Adaptada de (CALLISTER, 2006).

Quando um raio de luz é parcialmente obstruído por um obstáculo, uma fração da luz sofre espalhamento por esse obstáculo, o que possibilita ver um desvio da imagem que deveria ser obtida de acordo com a ótica geométrica, esse fenômeno é conhecido como difração (FOWLES, 1989). Os raios-X são ondas que possuem aproximadamente o tamanho das distâncias atômicas nos sólidos, e é nesse tipo de onda que se está interessado quando se quer analisar a estrutura dos materiais.

Ao supor que um feixe paralelo, monocromático e coerente de raios-X, incide com ângulo  $\theta$  em dois planos paralelos de átomos com os mesmos índices de Miller  $h, k$  e  $l$  e separados por espaçamentos interpolar, tem-se uma projeção como mostra a Figura 18.

Figura 18 – Esquema da Difração de raios-X.



Fonte: Adaptada de (KITTEL, 1996).

Os raios 1 e 2 são espalhados pelos átomos P e Q. Ocorre uma interferência construtiva dos raios espalhados 1' e 2', que também possuem um ângulo  $\theta$  em relação aos planos se a diferença do tamanho do caminho entre  $1 - P - 1'$  e  $2 - Q - 2'$  forem iguais a um número inteiro  $n$ , de comprimento de onda  $\lambda$ , ou seja, a condição para que ocorra a difração é:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.55)$$

denominada “condição de Bragg”. Com isso, obtém-se uma relação simples entre a distância interatômica, o ângulo do raio difratado e o comprimento de onda dos raios-X. Caso a condição de Bragg não seja satisfeita, significa que a interferência é destrutiva e o raio difratado terá baixa intensidade (LEONID, 1958).

A condição de Bragg se torna necessária, mas não suficiente quando se trata de cristais reais, devido ao fato dela apenas especificar quando a difração irá ocorrer para células unitárias com átomos posicionados nos extremos. Entretanto, átomos em outras posições, como por exemplo uma célula de corpo centrado, irão contribuir para que ocorra mais de um espalhamento, e eles podem produzir espalhamentos fora da fase em certos ângulos de Bragg. Como resultado tem-se a ausência de raios difratados que deveriam supostamente estar presentes.

### 3 Materiais e Métodos

Neste capítulo, serão apresentados os materiais e os métodos utilizados na síntese da matriz vítrea dopadas ou não, e também as metodologias utilizadas nas medidas de caracterizações térmicas e por difração de raios-x.

#### 3.1 Síntese das amostras

A síntese das amostras deste trabalho foi realizada obedecendo às seguintes etapas:

##### I Escolha da composição da matriz e cálculo estequiométrico

O sistema vítreo, estudado neste trabalho foi o  $P_2O_5 - SiO_2 - Na_2O - ZnO - CaO - MgO - Al_2O_3$  como matriz (base) e com diferentes concentrações do dopante  $Nd_2O_3$  (0.1, 0.2, 1.0 e 2.0mol%). A escolha dos reagentes foi baseada na classificação de Zachariassen para óxidos formadores, modificadores e intermediários. A Tabela 4 mostra os reagentes usados na composição da matriz vítrea, seu grau de pureza em %, e o fabricante.

Tabela 4 - Relação de Grau de pureza de cada reagente da composição da matriz.

Reagente	Grau de Pureza (%)
$P_2O_5$ (Péntoxido de Fósforo)	99,00
$SiO_2$ (Óxido de Silício)	99,99
$Na_2O$ (Óxido de Sódio)	99,95
$ZnO$ (Óxido de Zinco)	99,99
$CaO$ (Óxido de Cálcio)	95,00
$MgO$ (Óxido de Magnésio)	97,00
$Al_2O_3$ (Tri-óxido de Alumínio)	99,50
$Nd_2O_3$ (Tri-óxido de Neodímio)	99,99

Fonte: Elaborado pelo autor.

A escolha dos reagentes deu-se em função de suas principais características, como:

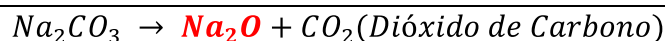
- $P_2O_5$  : Este é um dos melhores formadores vítreo, com um dos pontos de fusão mais baixos dentre eles. Sua rede é formada por tetraedros com uma ligação dupla, isso facilita a formação de vidros com muitos outros tipos de óxidos, além de sua rede aceitar dopantes em grandes quantidades e de vários tipos. Isso é útil quando se tem a intenção de introduzir dopantes como terras raras ou íons metálicos (COSTA JUNIOR, 2009);
- $SiO_2$  : é o formador mais famoso e mais usado na composição vítrea. Em um vidro com esse formador, por exemplo, as cadeias constituem-se de unidades tetraédricas ligadas entre si, formando longas cadeias, porém não reproduzindo a periodicidade cristalina (ALVES, 2001);
- $Na_2O$  : esse composto melhora a solubilidade dos íons terras raras, conduzindo à possibilidade de utilizar uma elevada concentração de dopantes (LAKSHMINARAYANA, 2008). Além disso, a ausência desse óxido no vidro proporciona a adequação para a fabricação de guia de onda óptica pelo método de troca iônica;
- $ZnO$  : quando adicionado ao vidro, entra na rede em pequenas quantidades, melhorando a resistência química, elevando o índice de refração, aumentando os valores de dureza, reduzindo o coeficiente de dilatação térmica e a temperatura de fusão. Para altas temperaturas, ele contribui na redução da viscosidade e torna mais fácil o refino, sem alterar as propriedades químicas do material a ser obtido (NAVARRO, 1991);
- $CaO$  : atua como modificador no vidro, aumentando sua basicidade em dependência da composição (RAWAL, 1978). Melhora também a resistência química e ajuda na fusão da matriz. Geralmente, é usado em vidros ópticos para ajudar a estabilizar a rede vítrea (COSTA JUNIOR, 2009);
- $MgO$  : apresenta comportamento similar ao  $CaO$ , complementando-o, pois torna o vidro mais estável. Em pequenas concentrações na composição, ele apresenta um aumento significativo na viscosidade e no intervalo de temperatura (NAVARRO, 1991);
- $Al_2O_3$  : atua diretamente na rede do vidro fosfato, aumentando as ligações tetraédricas cruzadas em  $PO_4$  nos vidros, aumentando

assim sua durabilidade e a temperatura vítrea de transmissão e diminui o coeficiente de expansão térmica (BROW, 1990).

Como nem todos os reagentes são encontrados nas suas formas de composição química como o  $P_2O_5$  e o  $Na_2O$ , que na verdade são encontrados como  $N_4H_{18}P_2O_8$  e  $Na_2CO_3$  respectivamente, é necessário estabelecer o produto final da reação e analisar o que será realmente utilizado na composição em questão e o que será liberado, então alguns ajustes são necessários como:



e



Como o vidro é fundido em temperaturas acima de 900 °C, a água vai tornar-se vapor, e a amônia (gás), não comprometendo a estrutura do vidro.

Vale ressaltar que o cálculo estequiométrico do vidro utilizado nesta dissertação não será mostrado detalhadamente, devido ao fato deste material estar em processo de patenteação.

## II Separação e pesagem dos reagentes que compõem a matriz

Após a escolha dos devidos reagentes e do cálculo estequiométrico, foi realizada a separação e pesagem de cada um desses, para isso foram utilizados os seguintes materiais:

- Copos e colheres descartáveis;
- Balança Analítica da Shimadzu Modelo AY220 e com Precisão de 0,0001g;
- Almofariz, Pistilo de Cerâmica;
- EPI's (Luvas e máscara descartáveis, jaleco de algodão e óculos de proteção).



Para a elaboração das composições do vidro em estudo, foi necessário que as condições de trabalho, como pesagem e a mistura dos componentes fossem controladas. Para isso utilizou-se uma balança analítica da Shimadzu, colocada dentro de um ambiente fechado e isolado. Para garantir a estequiometria, pesou-se a composição da matriz vítrea, misturou-se os reagentes em um recipiente limpo e seco até que estivessem de forma homogênea.

### **III Fusão e resfriamento.**

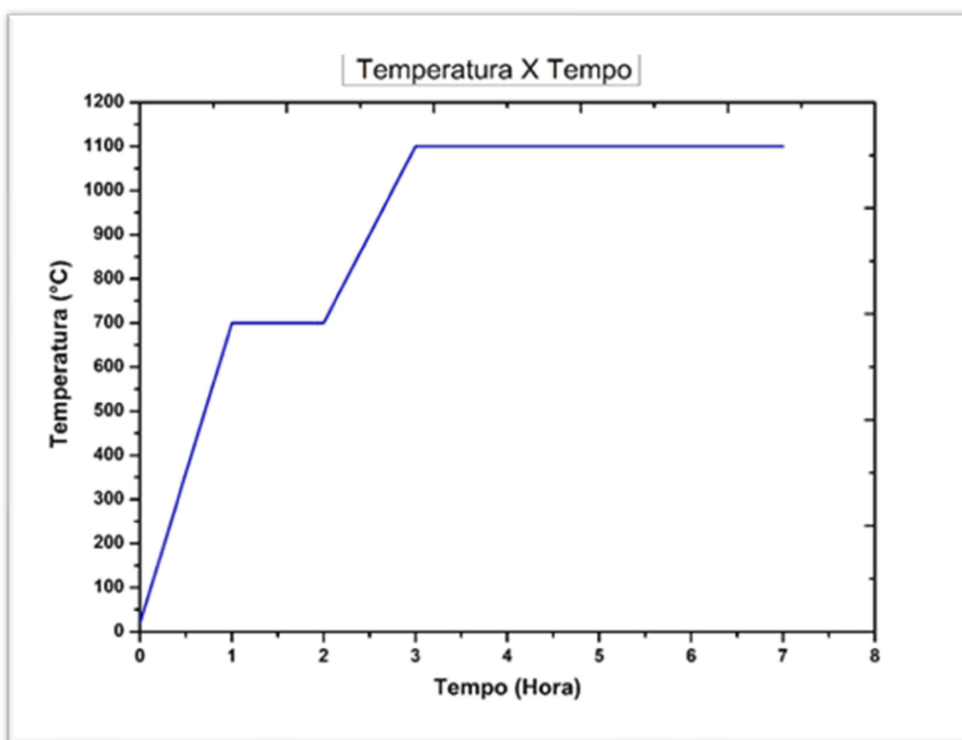
Os materiais utilizados para a fusão e resfriamento na síntese das amostras estudadas neste trabalho foram:

- Forno Mufla 1800 (Logen – Temperatura de 1200°C);
- Cadinho de Alumina ( $Al_2O_3$ );
- Chapas de aço polidas e devidamente tratadas para prensagem do “melt”;
- EPI's (Luvas, avental e máscara de altas temperaturas).

A fusão de reagentes foi realizada em um forno de alta temperatura, utilizando cadinhos feitos de material refratário, com 99.8% de Alumina ( $Al_2O_3$ ), que suporta altas temperaturas (1950 °C) e tem boa resistência ao choque térmico.

Foram realizadas duas plataformas de aquecimento com taxa de aquecimento de 20°C/min: a primeira foi de duas horas, da temperatura controlado 20°C a 700°C, para a emissão de todos os gases presentes na composição dos reagentes foi realizado um patamar de 1 hora mantendo a temperatura constante em 700°C; a segunda plataforma, de quatro horas, até 1100°C, para fusão total dos reagentes, como indicado no Gráfico 1.

Gráfico 1 - Plataforma de aquecimento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a fusão, o “melt” ou “fundido” resultante foi derramado sobre uma chapa de aço e prensado com uma segunda chapa de mesmo material, ambas estando em temperatura ambiente, ocorrendo, assim, um resfriamento rápido, a fim de se obter a matriz vítrea. Logo após o resfriamento, foi feito um tratamento térmico de uma hora, a 100°C, para que a matriz não sofresse choque térmico devido à exposição à temperatura ambiente.

### 3.2 Técnicas de caracterização

Foram realizadas as seguintes técnicas de caracterização com cada amostra:

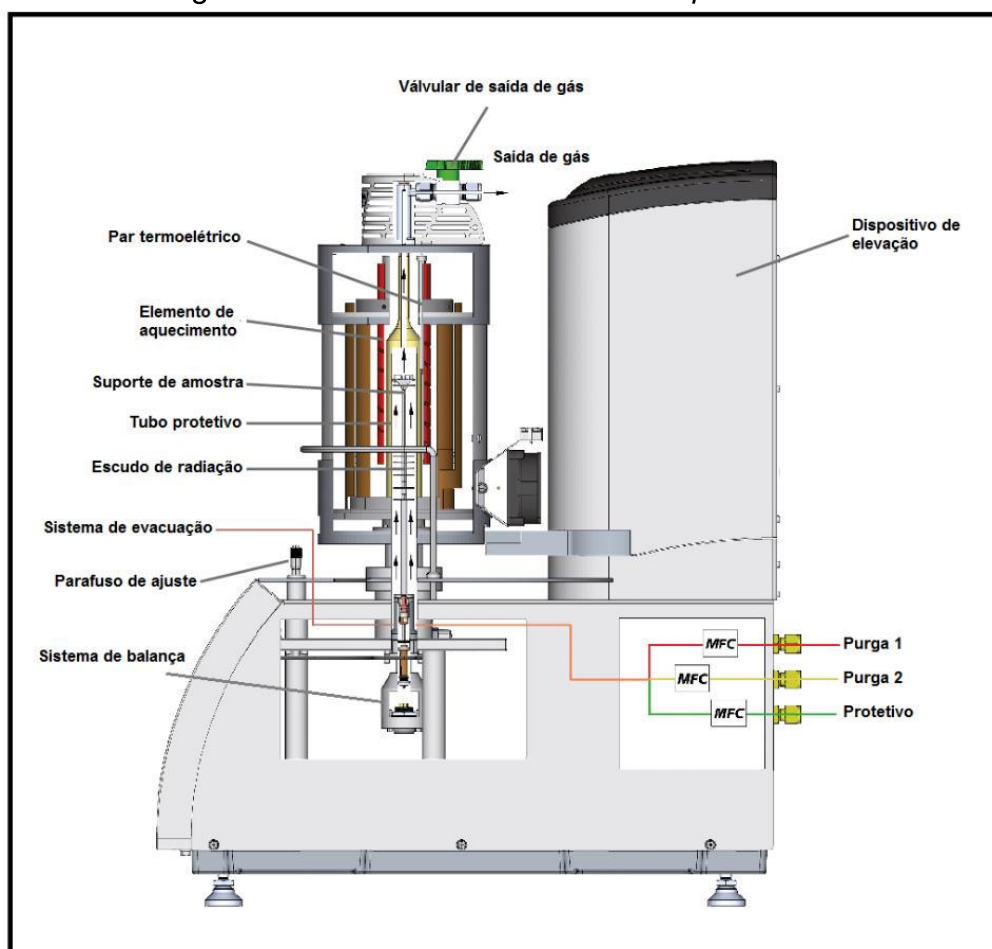
#### 3.2.1 Técnicas de Análise Térmica

As amostras de vidros preparadas para a realização das medidas de análise térmica foram trituradas usando um almofariz e um pistilo devidamente tratados e limpos para que não ocorresse contaminação. Como o tamanho da

amostra tem em um efeito significativo sobre as temperaturas características e nas curvas de DTA e TG, após a trituração, as amostras de pó de vidro resultantes foram peneiradas utilizando uma peneira de análises granulométricas da ordem 120 e 200 Mesh, deixando as amostras com tamanho de partículas entre  $117\mu\text{m}$  e  $75\mu\text{m}$ , foram separados aproximadamente cerca de 10mg de cada amostra para a realização dos ensaios de análise térmica.

As técnicas de análise térmicas DTA e TG, tanto em função do tempo como da temperatura, foram realizadas simultaneamente usando o programa Proteus® e o Analisador Térmico Simultâneo STA 449 F3 Júpiter® da Netzsch (Figura 19) localizado no Centro de Pesquisa de Materiais (CEPEM) no Departamento de Física da UFJF, em um processo térmico que foi da temperatura ambiente controlada ( $20^\circ\text{C}$ ) até  $900^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento constante  $\beta$  de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e atmosfera controlada de  $N_2$ .

Figura 19 - Interior do STA 449 F3 Júpiter®.



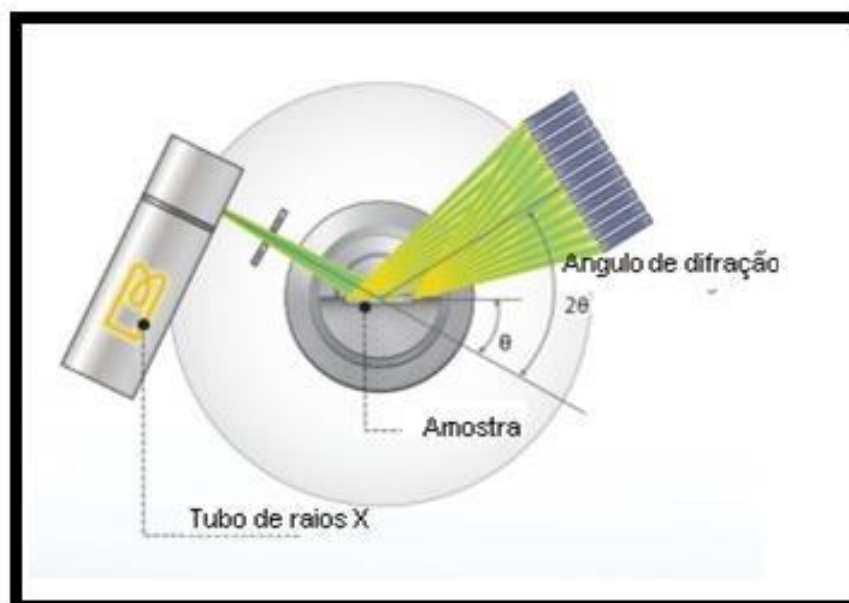
Fonte: (NTZ)

Os cadinhos usados para as medidas de análise térmica simultânea (DTA/TG) foram limpos em uma estufa de laboratório, sendo deixados submersos por cerca de 3 a 4 dias dentro de um becker contendo “água régia” (uma mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico concentrados na proporção de uma para três partes), logo após, foram lavados usando água destilada e finalmente secos em um forno por cerca de uma hora a temperatura de 120 °C.

### 3.2.2 Difração de Raios X

As medidas de difração de Raios X foram realizadas no laboratório do Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM) do Departamento de Química da UFJF, utilizando o Difratômetro D8 *Advance DaVinci* (Figura 20) com geometria Bragg-Brentano  $\theta - \theta$ , tubo de Cu, filtro de *Ni* e detector linear *LynxEye* e Radiação CuKalpha (30kV e 30mA) e comprimento de onda de 1,54056 Å. As amostras foram trituradas e devidamente separadas e porções de aproximadamente 10mg cada para a realização das medidas. O difratograma foi coletado no intervalo angular  $2\theta$  de 5° a 80° com passo de varredura de 0,05° e tempo de contagem de 0,5s por passo, com uma fenda de divergência de 0,6mm e fendas Soller primária e secundária de 2,5°.

Figura 20 - Esquema do Difratômetro de Raios



Fonte: Adaptado de (SMD).

### 3.3 Tratamento Térmico sob Condições Isotérmicas

Com o intuito de investigar o efeito do tempo de nucleação e cristalização sobre o tempo e a forma de resfriamento do vidro, foram realizados ensaios de tratamento isotérmico utilizando 2 frações do Vidro Base e 3 frações da amostra de vidro dopado com 1,0mol% de  $Nd_2O_3$ , com cerca de 10mg de cada fração, submetidas a uma taxa de 30°C/min., a temperaturas obedecendo a seguinte ordem: A amostra de Vidro Base foi submetida a temperaturas de 450°C e 600°C, a amostra de Vidro 1,0mol% de  $Nd_2O_3$  a 450°C, 500°C e 600°C. Com uma hora e trinta minutos cada ensaio. Logo após, as amostras foram resfriadas obedecendo a Lei de Resfriamento de Newton (Equação 3.1) até que alcançassem lentamente a temperatura ambiente controlada de 20°C.

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = -K(T_C - T_A) \quad (3.1)$$

Onde  $\Delta T/\Delta t$  é a taxa de variação da temperatura em função do tempo,  $T_C$  é a temperatura inicial do corpo,  $T_A$  temperatura ambiente e  $K$  é uma constante de proporcionalidade, que dependerá da superfície exposta, do calor específico do corpo e também é função de características do meio ambiente.

A escolha da amostra de 1,0mol% de  $Nd_2O_3$  foi decorrente do resultado obtido da análise térmica e da difração de Raios X, como será mostrado no capítulo a seguir.

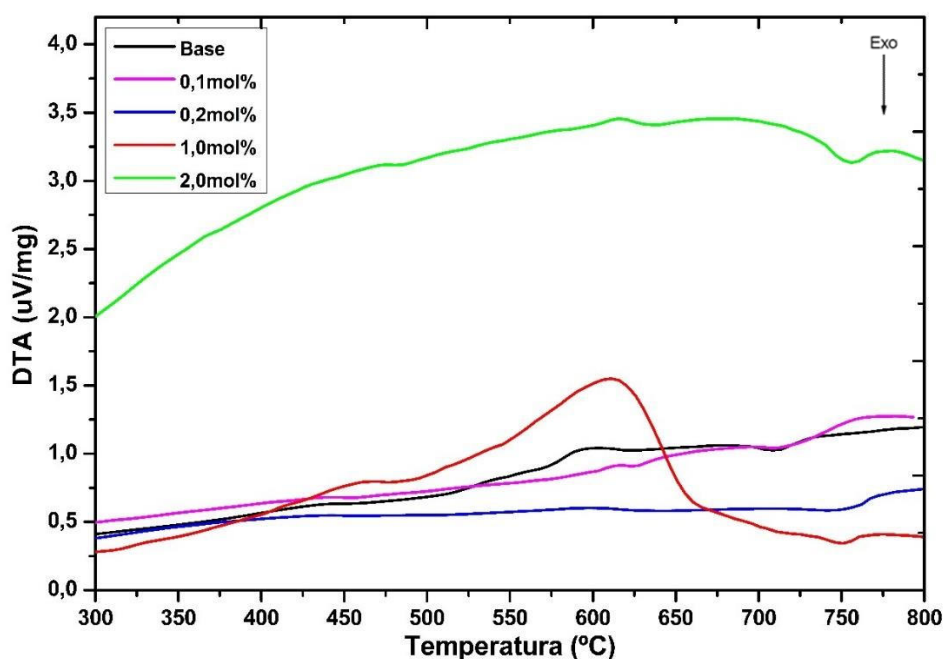
## 4 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos usando as técnicas de caracterização de materiais (DTA, TG e DRX) em forma de gráficos e tabelas. Serão também apresentados os resultados dos cálculos dos parâmetros térmicos obtidos para cada amostra e dos cálculos da cinética de cristalização e nucleação do vidro dopado com 1,0mol% de  $Nd_2O_3$ .

### 4.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)

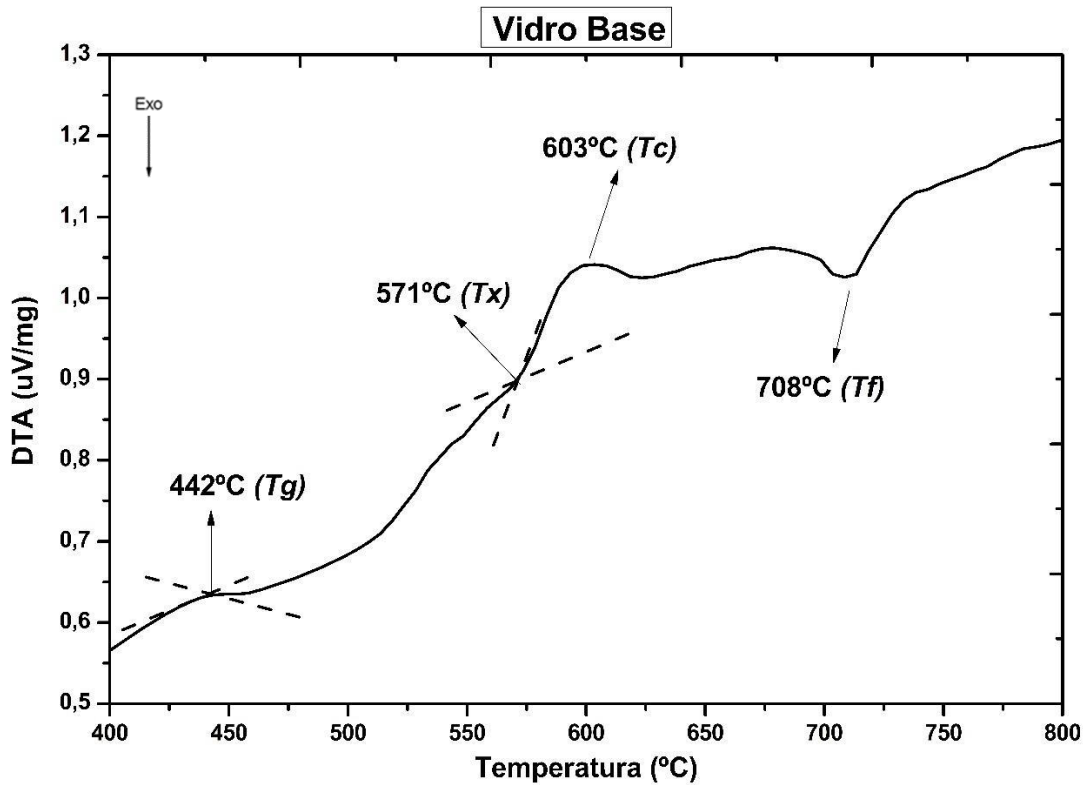
O Gráfico 2 ilustra as curvas de DTA de todas as amostras, apresentando assim a comparação entre as curvas e a diferença entre as escalas do sinal de DTA. Portanto, para uma melhor visualização e uma análise mais concisa, foram plotados os Gráficos de 3 a 7, que ilustram individualmente as curvas de DTA e também indicam as temperaturas de transição vítrea  $T_g$ , a temperatura de início da cristalização  $T_x$ , a temperatura de pico de cristalização  $T_c$  e a temperatura de fusão  $T_f$  obtidas para cada amostra, a Tabela 5 resume essas temperaturas em função da porcentagem de dopante. O sinal do DTA ( $\mu V/mg$  - unidade padrão) foi normalizado após a obtenção da linha de base usando o programa Proteus®.

Gráfico 2 - Comparação dos resultados dos DTA para todas as amostras.



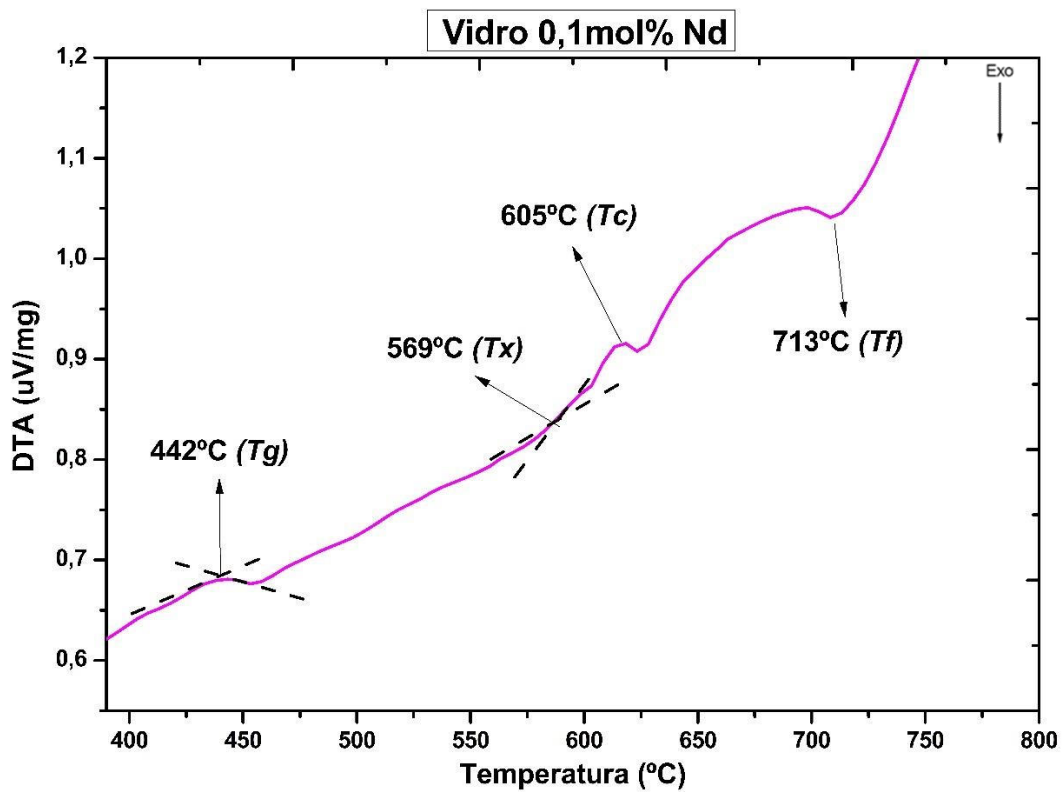
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 3 - Curva de DTA do Vidro Fosfato Base.



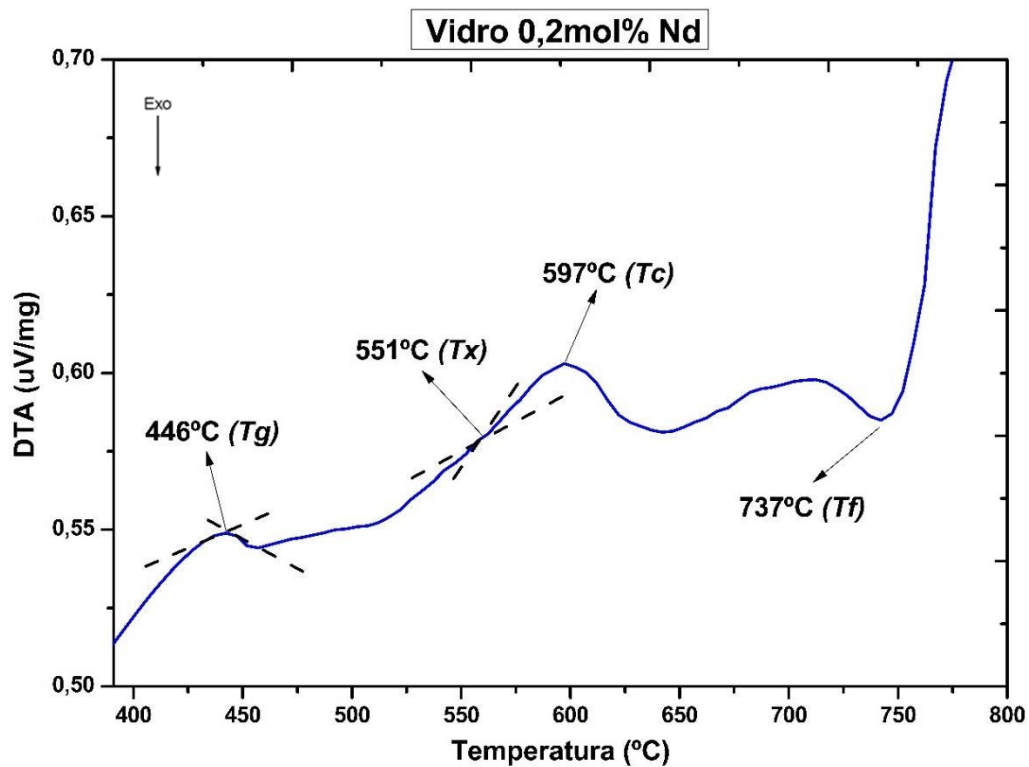
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 4 - Curva de DTA do Vidro Fosfato Dopado com 0,1mol% de Nd.



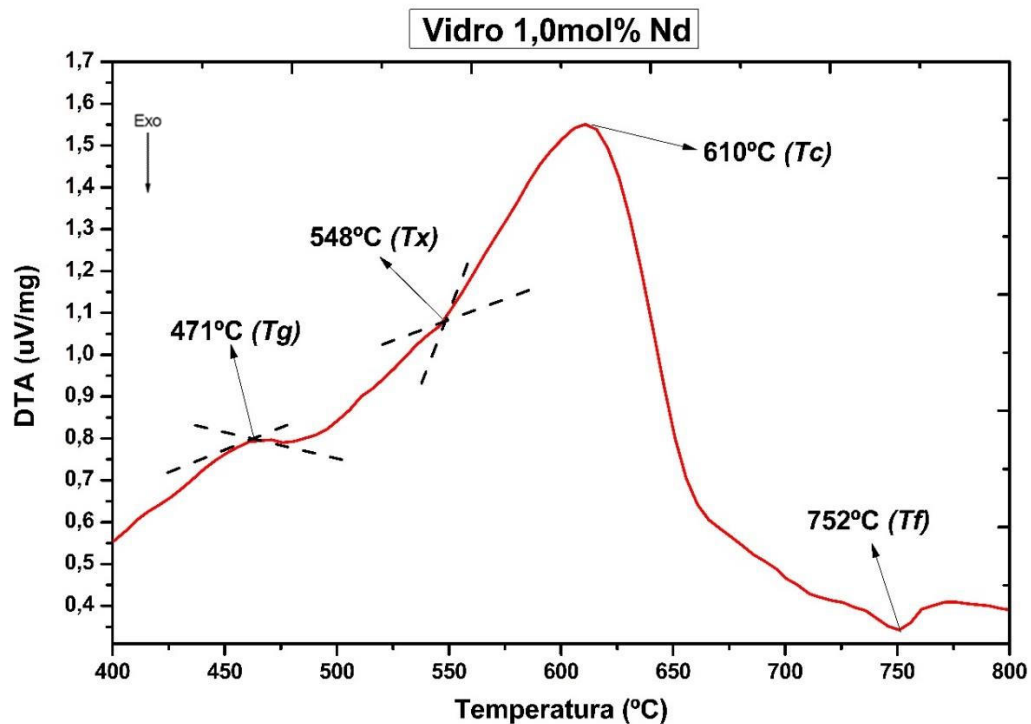
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 5 - Curva de DTA do Vidro Fosfato Dopado com 0,2mol% Nd



Fonte: Elaborado pelo autor.

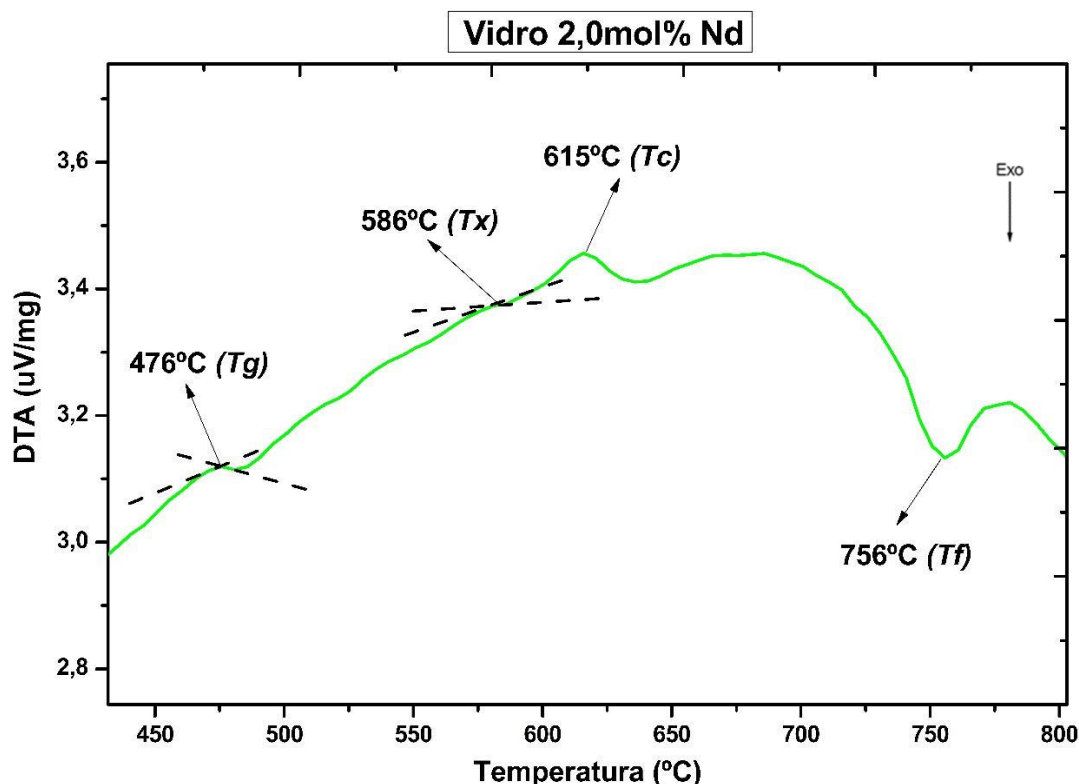
Gráfico 6 - Curva de DTA do Vidro Fosfato Dopado com 1,0mol% de Nd



Fonte: Elaborado pelo autor.



Gráfico 7 - Curva de DTA do Vidro Fosfato Dopado com 2,0mol% de Nd



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5 - Temperaturas características e sinais de DTA de cada amostra.

	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_f$ (°C)
<b>Base</b>	442	571	603	708
<b>0,1%</b>	442	569	605	713
<b>0,2%</b>	446	551	597	737
<b>1,0%</b>	471	548	610	752
<b>2,0%</b>	476	586	615	756

Fonte: Elaborado pelo autor.

O valor da  $T_g$  foi satisfatório para todas as amostras, esse valor, em geral, aumenta de acordo com a concentração de  $Nd_2O_3$ , observa-se também um aumento significativo na temperatura de fusão  $T_f$  em relação a essa concentração de dopante.

Analisando rigorosamente os gráficos das amostras dos Vidros Fosfatos dopados com 0,1mol%, 0,2mol% e 2,0mol% de  $Nd$ , e após estudos bem

minuciosos da literatura, nota-se que as amostras possuem duas temperaturas de pico de cristalização  $T_c$ , uma bem notável e outra larga e amorfa, indicando que ocorre alguma mudança de fase com a integração do dopante na matriz. Esse fenômeno será material de estudos futuros.

Para o Vidro Fosfato dopado com 1,0mol%Nd não ocorre dificuldade na obtenção da  $T_c$ , na sua curva nota-se um pico de cristalização bem definido e de fácil estudo, devido a isso, esse vidro tornou-se o candidato mais qualificado para os cálculos de cinética de cristalização em função da taxa de aquecimento  $\beta$ .

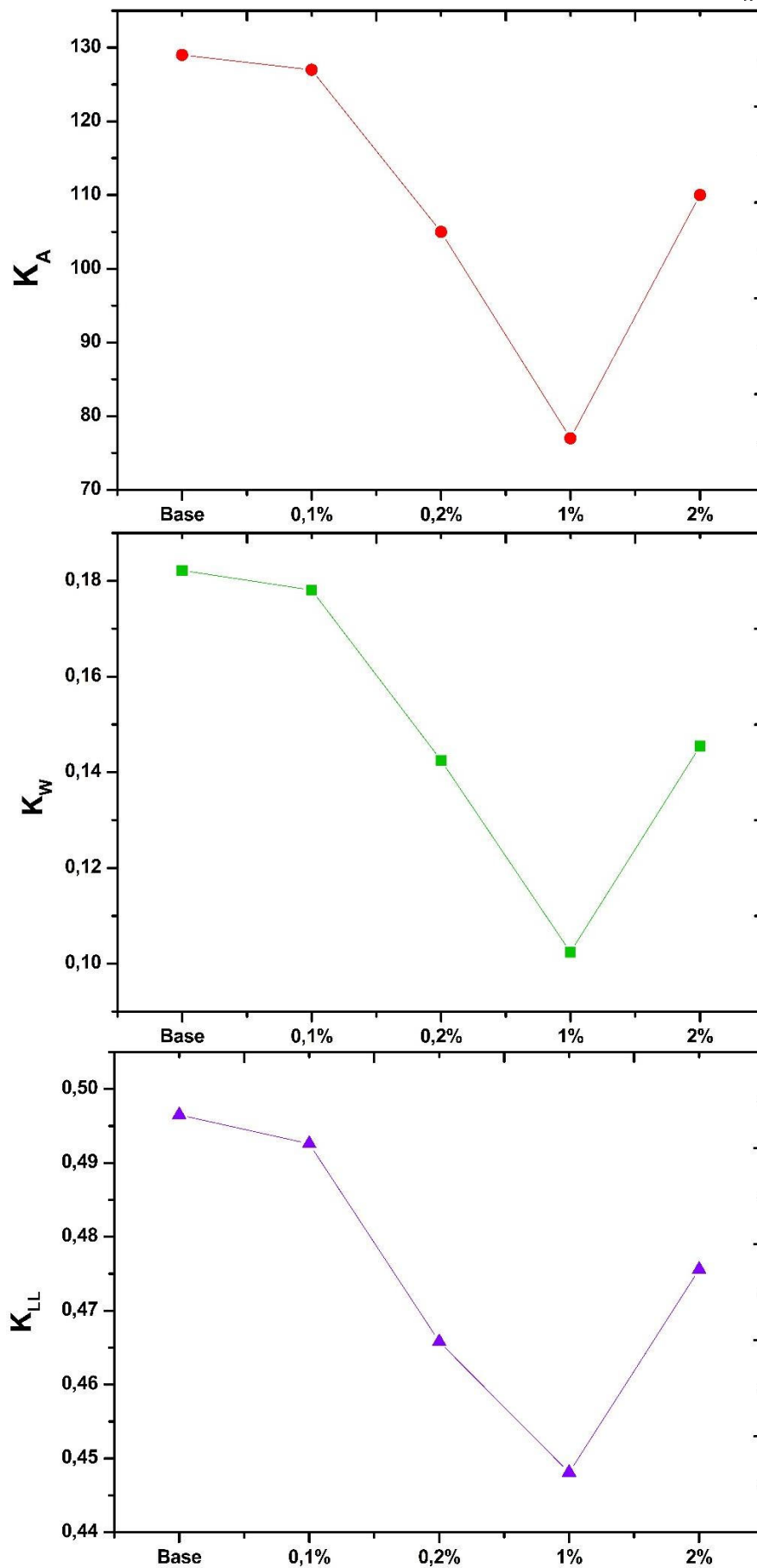
#### 4.2 Parâmetros Térmicos.

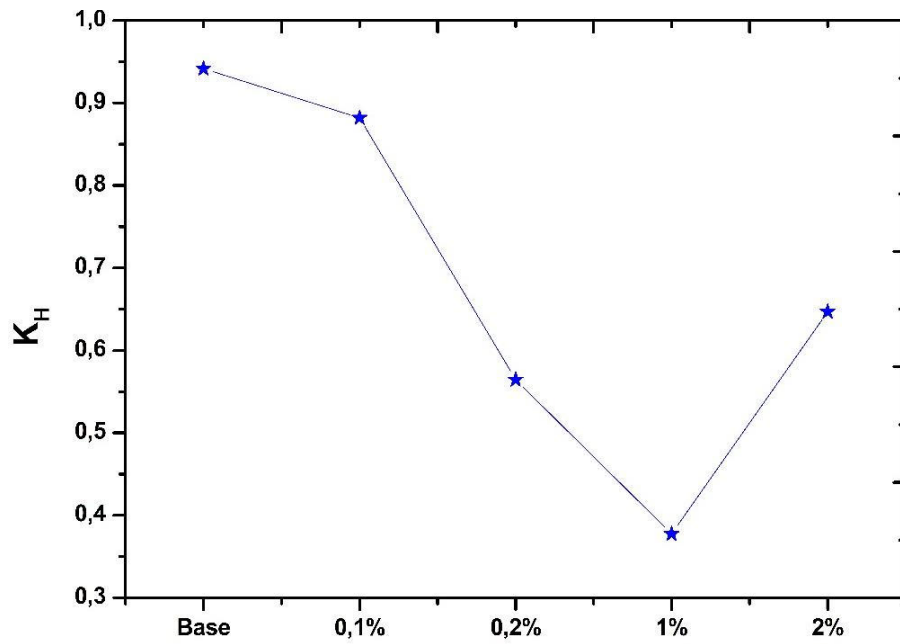
Assim como na literatura estudada (NASCIMENTO,2005) (SANTOS, 2006), houve a confirmação de que os vidros fosfatos possuem certas peculiaridades que impossibilitam a obtenção, com precisão, da temperatura de início de cristalização  $T_x$ , como comentado no tópico 2.4. Portanto, os parâmetros térmicos foram calculados utilizando tanto a  $T_x$  quanto a  $T_c$  como mostram as Tabela 6 e 7 e ilustram os Gráficos 8 e 9 respectivamente, lembrando que a porcentagem mostrada na verdade é em mol% e que o Parâmetro  $K_A$  é dado em ( $^{\circ}\text{C}$ ).

Tabela 6 - Parâmetros G.S usando  $T_x$ .

	Base	0,1%	0,2%	1,0%	2,0%
$K_A(^{\circ}\text{C})$	129	127	105	77	110
$K_W$	0,18	0,18	0,14	0,10	0,15
$K_{LL}$	0,5	0,49	0,47	0,45	0,48
$K_H$	0,94	0,88	0,56	0,38	0,65

Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 8 - Parâmetros GS calculados através da  $T_x$ 

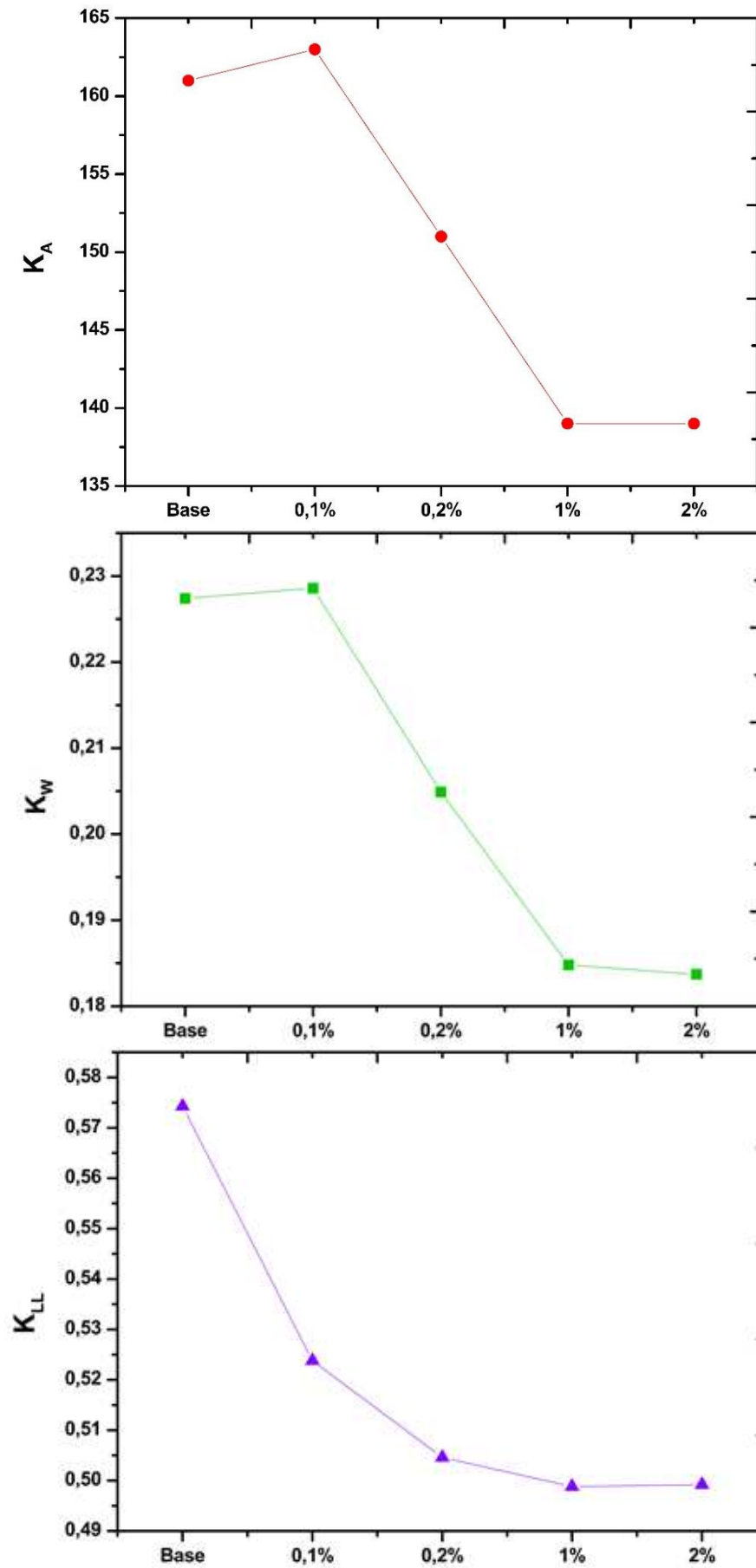


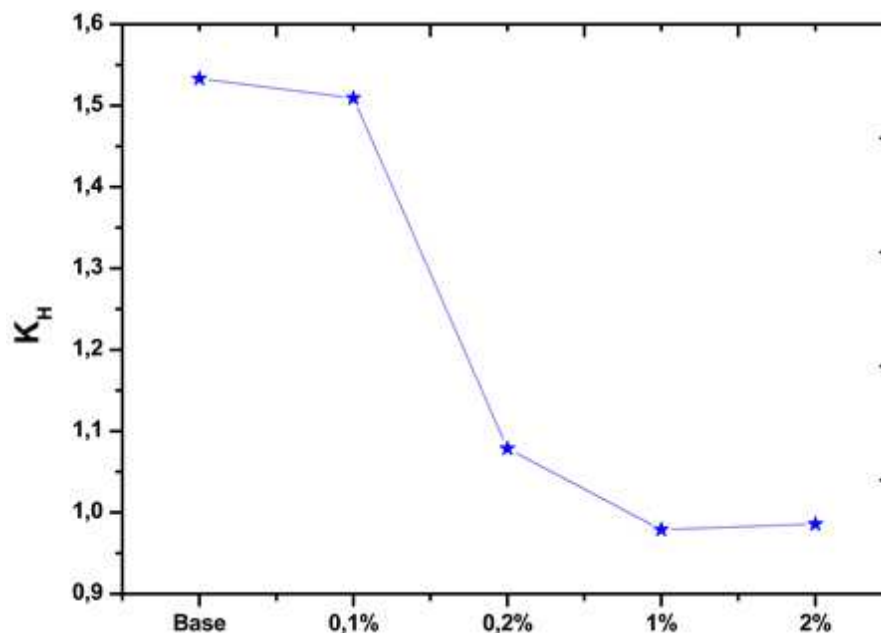
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7 Parâmetros G.S usando  $T_c$ .

	Base	0,1%	0,2%	1,0%	2,0%
$K_A(^{\circ}\text{C})$	161	163	151	139	139
$K_W$	0,227	0,229	0,205	0,185	0,184
$K_{LL}$	0,574	0,524	0,505	0,498	0,499
$K_H$	1,53	1,51	1,08	0,98	0,99

Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 9 - Parâmetros GS calculados através da  $T_c$ 



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 – Parâmetros térmicos da literatura.

Tipo de vidro	$K_A(^{\circ}C)$	$K_W$	$K_{LL}$	$K_H$	Referencia
Fosfato	187	0,158	0,458	0,546	(SANTOS, 2006)
Fosfato	176	0,138	0,436	0,415	(SANTOS, 2006)
Fosfato	169	0,137	0,435	0,409	(SANTOS, 2006)
Telurito	104	-	-	0,72	(GORVENIA, 2004)
Telurito	121	-	-	1,16	(GORVENIA, 2004)
Telurito	129	-	-	1,20	(GORVENIA, 2004)

Fonte: Elaborado pelo autor.

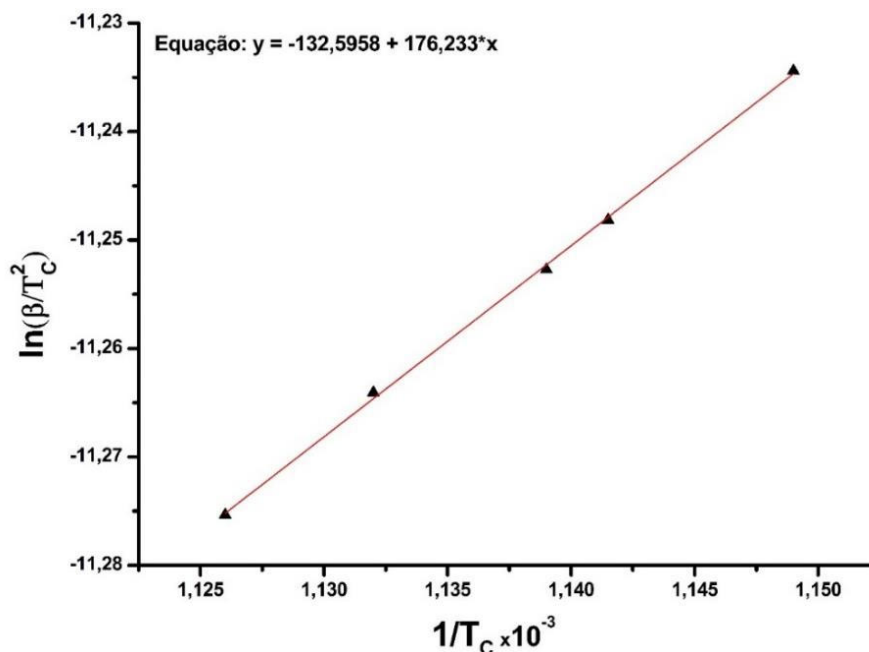
Comparando os resultados obtidos para o cálculo utilizando a  $T_x$  e  $T_c$ , observa-se que o comportamento dos valores obtidos usando  $T_c$  foram melhores e mais estáveis. Para todos os parâmetros, observa-se uma diminuição proporcional à adição do dopante, porém, levando em conta a proporção do vidro de 1,0mol% e de 2,0mol% de  $Nd$ , pode-se concluir que os valores dos parâmetros começam a se estabilizar após certa saturação do dopante. A Tabela 8 mostra que quando os parâmetros GS deste trabalho são comparados com os parâmetros obtidos para vidros teluretos (GORVENIA, 2004) observa-se que a matriz estudada possui parâmetros GS relativamente maiores. Mas quando comparados com outros vidros fosfatos (SANTOS, 2006), os resultados são

próximos, concluindo-se que os vidros fosfatos possuem melhores propriedades térmicas, pois quanto maior o valor de tais parâmetros menores as probabilidades de cristalização.

### 4.3 Energia de Ativação e Parâmetro de Avrami.

O valor de  $(146,0 \pm 4,8)$  kJ/mol foi obtido para a energia de ativação da cristalização em função da porcentagem de dopante calculada pelo método de Kissinger (Equação 2.44), por meio da regressão linear do gráfico  $\ln(\beta/T_c^2)$  versus  $1/T_c$  (Gráfico 10), usando os valores de  $T_c$  da Tabela 4, considerando o coeficiente angular da reta e a constante universal dos gases ( $R = 8,31$  J/K.mol).

Gráfico 10 - Gráfico  $\ln(\beta/T_c^2)$  versus  $1/T_c$  usado para o cálculo da Energia de Ativação.

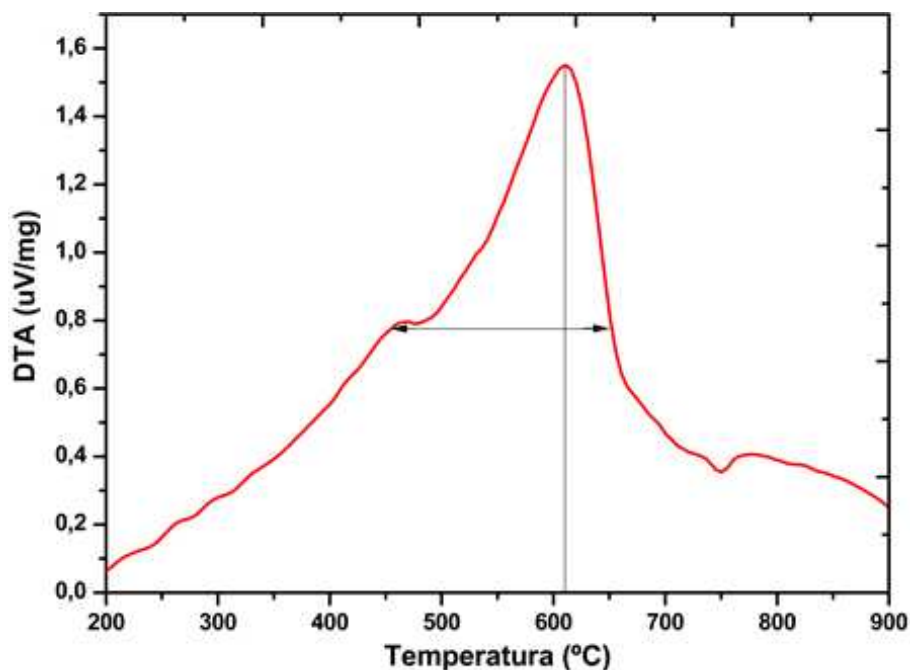


Fonte: Elaborado pelo autor.

O valor da largura a meia altura do pico de cristalização ( $\Delta T$ ) extraído do Gráfico 11 do vidro dopado com 1,0mol% de Nd é de  $(195 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Finalmente, com esse valor, com o valor obtido para a energia de ativação e com a  $T_c$  do vidro 1,0mol% de Nd, calculou-se o Parâmetro de Avrami ( $n$ ) usando a equação 2.45. O valor obtido para o parâmetro de Avrami foi de 0,57, esse resultado

aponta a predominância da cristalização superficial no vidro e condiz com os resultados da literatura obtidos para esse tipo de material.

Gráfico 11 – Largura a meia altura para o DTA do vidro dopado com 1,0mol% de *Nd*.



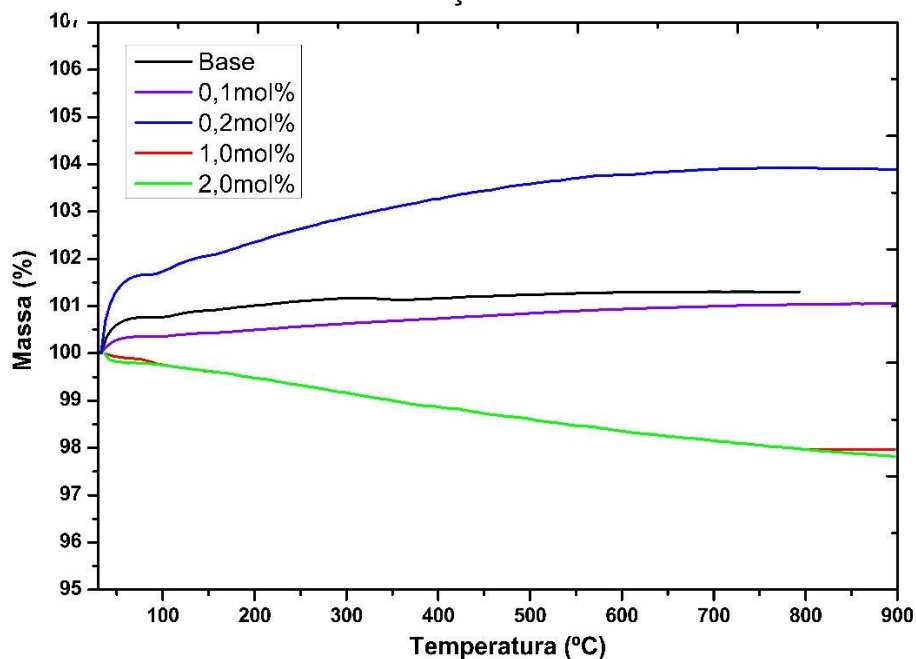
Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.4 Termogravimetria

O Gráfico 12 mostra os resultados obtidos para termogravimetria de todas as amostras. Para os vidros Base, 0,1mol% e 0,2mol% de *Nd* pode-se observar um ganho ínfimo de massa de cerca de 1,42%, 1,14% e 3,21% respectivamente. Esse aumento relativo de massa está relacionado a um fenômeno chamado de “*Buoyament effect*” (Efeito de boiamento ou flutuamento) que, por sua vez, está relacionado com o fluxo de gás inicial do calorímetro, um dos fatores que influenciam na curva de TGA. Através de estudos relacionados a esse fenômeno, pôde-se neutralizá-lo usando o processo de vácuo do equipamento, portanto, nas amostras de 1,0mol% e 2,0mol% de *Nd* não se observa mais esse efeito de ganho de massa, mas uma perda também ínfima de aproximadamente 3,04% e 3,18% respectivamente.



Gráfico 12 - Termogravimetria para todas as amostras com concentrações mol% de Nd.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos são exatamente os esperados para TGA de vidros óxidos como são os vidros deste trabalho, pois, para materiais óxidos não ocorre perdas significativas de massa a temperaturas inferiores a 1000°C, como por exemplo ocorre com os materiais orgânicos em temperaturas inferiores a 500°C.

#### 4.5 Difração de Raios X.

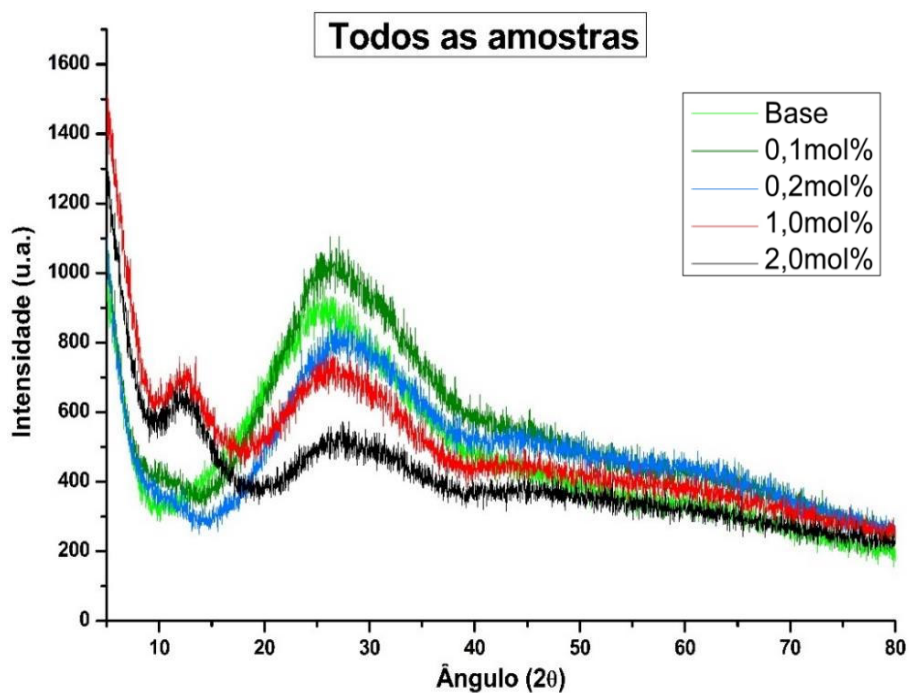
Os resultados obtidos para as Difrações de Raios X Serão mostrados nesse tópico.

##### 4.5.1 Amostras vítreas.

Os resultados obtidos para as Difrações de Raios X de todas as amostras vítreas são mostrados no difratograma a seguir (Gráfico 13), os resultados obtidos foram exatamente conforme o esperado para amostras amorfas como são os vidros, em que o halo de material amorfo obtido para todas as amostras entre 18° e 38° são halos característicos dos vidros fosfato, e o halo entre 9° e

16° das amostras de 1,0mol% e 2,0mol% de *Nd* também estão relacionados a materiais amorfos.

Gráfico 13 - Difratoograma das amostras vítreas com concentrações em mol% de *Nd*.

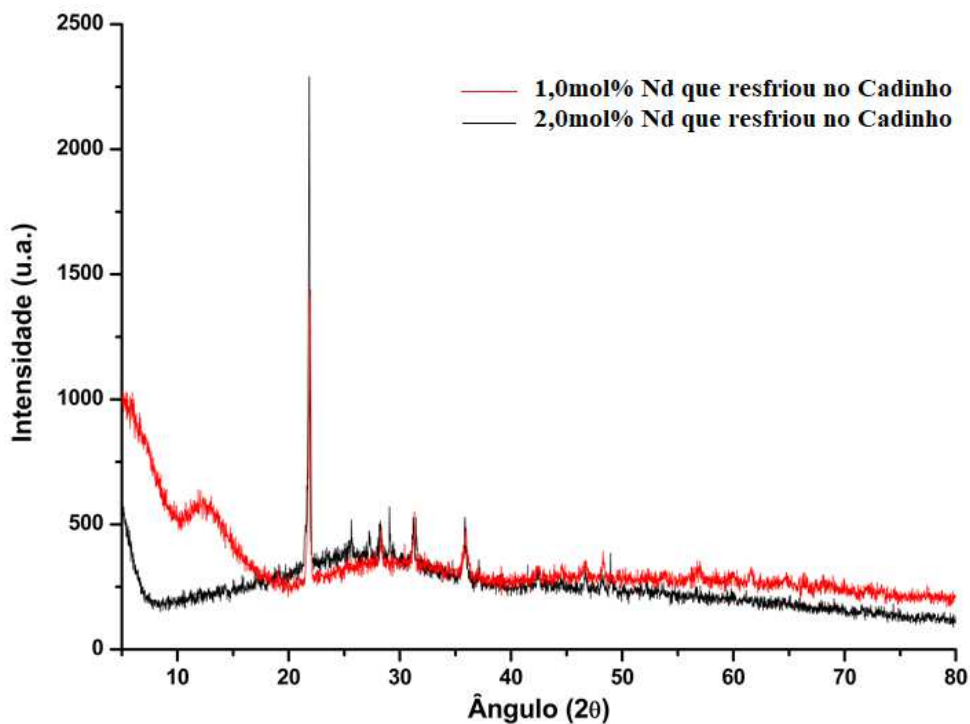


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.5.2 Amostras de material resfriado lentamente no cadinho

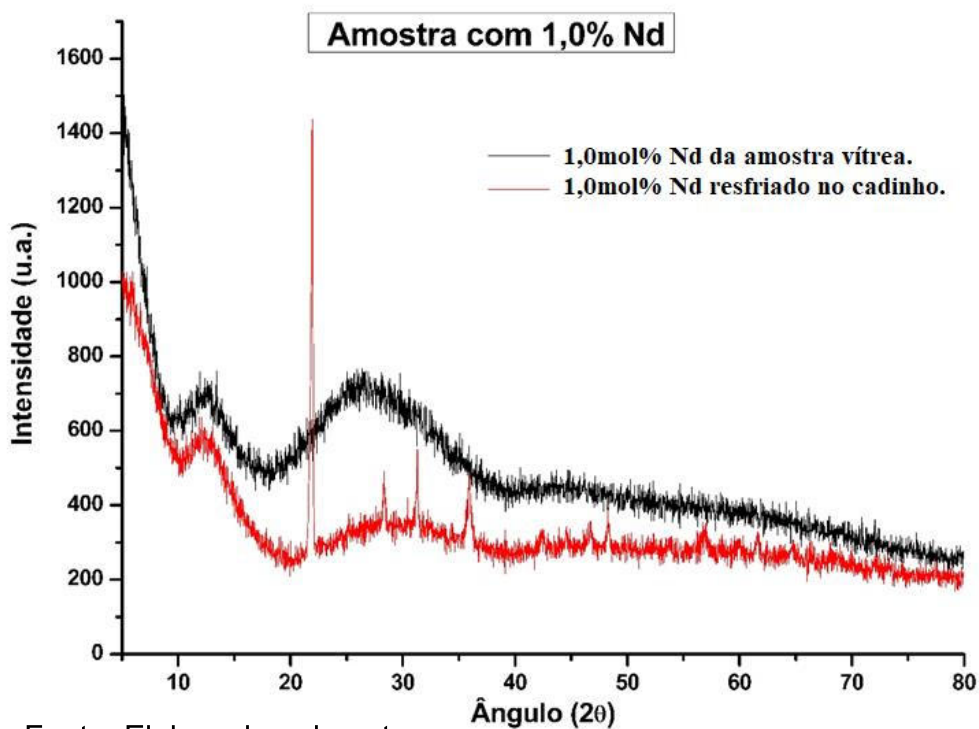
Na síntese das duas últimas amostras de vidro (1,0mol% e 2,0mol%) surgiu a curiosidade de deixar um pouco do fundido dentro do cadinho resfriando lentamente até a temperatura ambiente, com o intuito de analisar uma possível diferença na fase amorfa ou cristalina entre o material “vertido” (vidro) e do material que ficou no cadinho realizou-se uma medida de DRX. O Gráfico 14 mostra o difratograma obtido para o material que resfriou lentamente com os cadinhos das amostras de 1,0mol% e 2,0mol% de *Nd*, comprovando o surgimento de uma fase cristalina no ângulo de aproximadamente 22° em cada amostra. Os Gráficos 15 e 16 mostra a comparação entre os difratogramas obtidos para as amostras vítreas e para os materiais que resfriaram no cadinho.

Gráfico 14 - Difratoograma das amostras 1,0mol% e 2,0mol% que sofreram resfriamento lento dentro do cadinho.



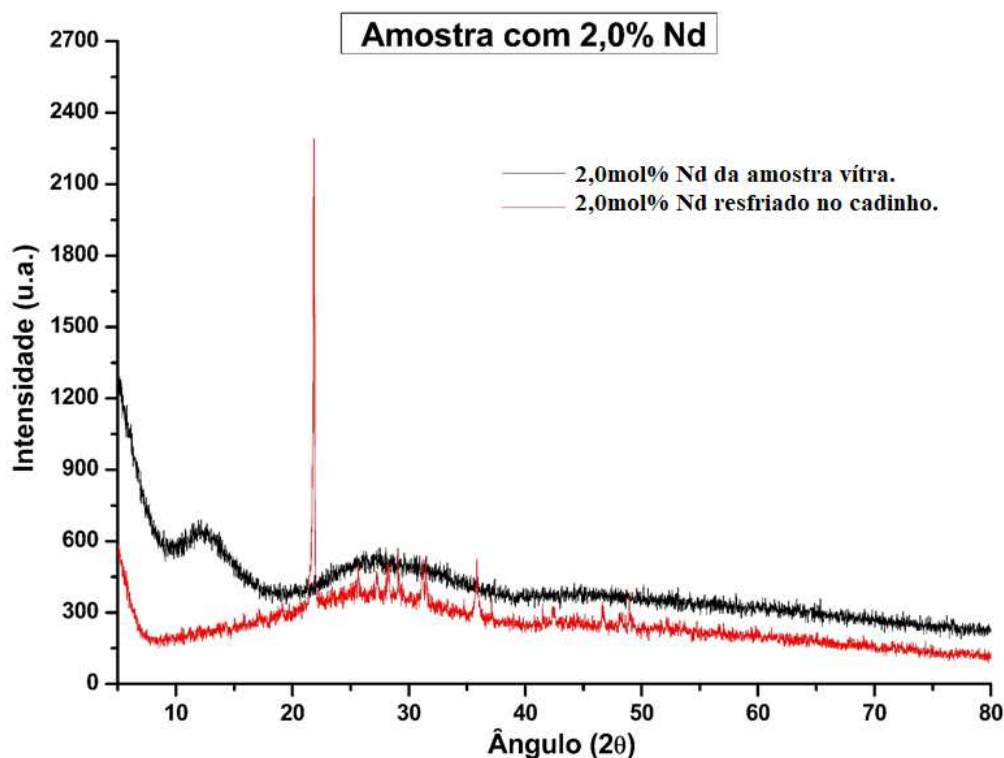
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 15 - Comparação entre as amostras vítreas e o material que resfriou no cadinho 1,0mol%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 16 - Comparação entre as amostras vítreas e o material que resfriou no cadinho 2,0mol%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

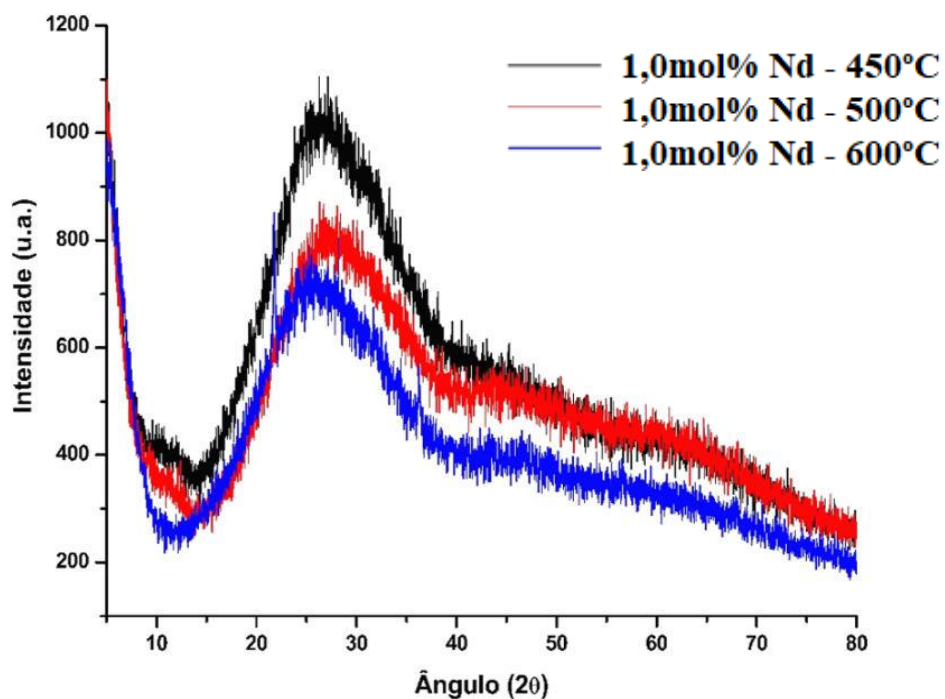
Oberava-se que a intensidade desse pico de fase cristalina está diretamente relacionada à porcentagem de dopante na amostra. Estudos da literatura para vidros dopados com Érbio, elemento lantanídeo, da mesma família do neodímio, sugerem o surgimento de núcleos cristalinos denominados “fosfato-neodímio”.

#### 4.5.3 Amostras tratadas isotermicamente

O Gráfico 17 refere-se ao difratograma obtido para a amostra de vidro 1,0%Nd tratada isotermicamente a 450°C, 500°C e 600°C. Observa-se que para a amostra tratada a temperaturas de 450°C e 500°C não apresentam fase cristalina no difratograma, diferente do resultado para a amostra tratada a 600°C, na qual surge uma fase cristalina em aproximadamente 22°, valor também obtido para o vidro que resfriou lentamente com o cadinho, onde possivelmente tem-se a tendência do vidro de cristalizar-se na faixa da temperatura de amolecimento  $T_{\alpha}$ , entre a temperatura de transição vítrea  $T_g$  e a temperatura de cristalização

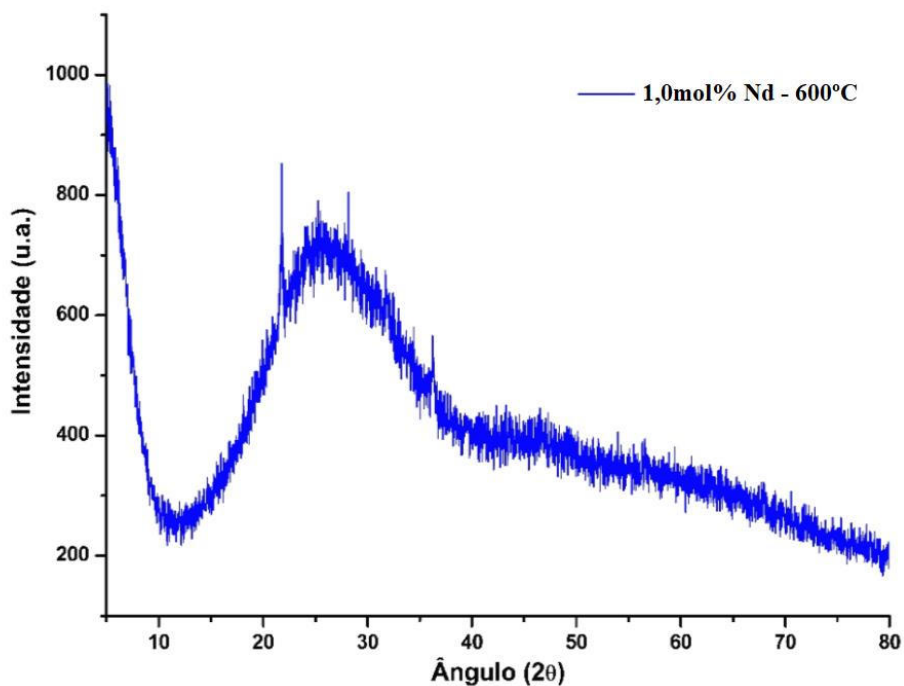
$T_c$ . Tem-se Gráfico 18 para uma melhor visualização da fase cristalina obtida com o tratamento térmico.

Gráfico 17 - Difratoograma da amostra de Vidro dopado com 1,0mol% de Nd tratado isotermicamente a 450°C, 500°C e 600°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

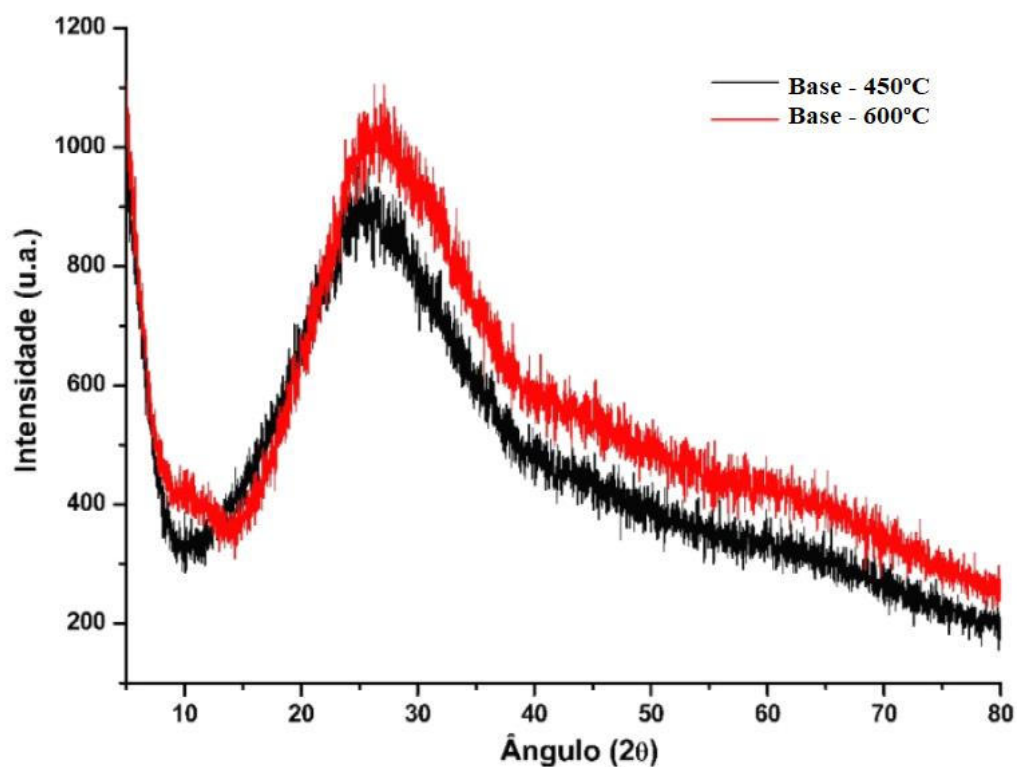
Gráfico 18 - Difratoograma da amostra de Vidro dopado com 1,0mol% de Nd tratado isotermicamente a 600°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O Gráfico 19 mostra o difratograma para o vidro Base tratado a temperatura de 450°C e 600°C também de forma isotérmica. Observar-se que o tratamento isotérmico não ocasionou em surgimento de fase cristalina para a amostra, comprovando assim a diferença entre as amostras dopada e base pura, possibilitando confirmar que o Neodímio agiu ativamente para a formação de cristais na matriz vítrea.

Gráfico 19 - Difratogramas do Vidro Base tratado isotermicamente a 450°C e 600°C.



## 5 - Conclusões

- a) Os valores obtidos para as temperaturas características são próximos aos valores esperados quando comparado com os valores da literatura como os vidros fosfato em (SANTOS, 2006).
- b) Os resultados obtidos para os parâmetros GS em função da % de dopante foram satisfatórios para todas as amostras, ou seja, possuem boa estabilidade térmicas, quando comparados com valores obtidos para vidros a base de telúrio (teluretos) (GORVENIA, 2004) e vidros também fosfatos de (SANTOS, 2006), porém quando analisa-se separadamente é possível concluir que:
- O vidro base e 0,1%Nd são bons candidatos a materiais aplicados em fotônica pois, possuem isoladamente os maiores os valores de parâmetros GS, ou seja, possuem uma estabilidade vítrea muito maior que os demais.
  - Com a adição acima de 1mol% de Nd o vidro torna-se um bom candidato a vitro-cerâmica pois, termicamente falando, o dopante satura na amostra diminuindo a estabilidade vítrea.
- c) O resultado ( $146 \pm 4,8$ ) kJ/mol para a energia de ativação ( $E_a$ ) em função da concentração de dopante mostra um valor conveniente quando comparado a literatura (ACÁCIO, 2006) e (DUARTE, 2010), que geralmente é calculado em função da taxa de aquecimento ( $\beta$ ).
- d) O valor de 0,57 para o parâmetro de Avrami sugere uma Cristalização Superficial nas amostras.
- e) Os resultados obtidos para a Termogravimetria foram os esperados, pois tratando-se de um vidro óxido não deve haver perda significativa de massa antes dos 1200°C.
- f) Dos resultados obtidos para a Difração de Raios X:

- Os difratogramas das amostras sem tratamento térmico retratam o resultado esperado para materiais amorfos.
- Os difratogramas para a amostra Vidro 1,0%Nd tratada isotermicamente mostram que possivelmente a temperatura de amolecimento está entre 500°C e 600°C, não é possível obter esse valor com exatidão somente com Difração de Raios-X.
- Os difratogramas para a amostra de Vidro Base tratada isotermicamente comprova a influência do dopante para a nucleação e cristalização da matriz.



## 6 - Referências

- ACÁCIO, M. A., **Estudo dos processos de nucleação e cristalização em vidros boratos**, Dissertação de mestrado, *Universidade Estadual Paulista.*, (2006).
- AKERMAN, M., **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro**, *Centro Técnico de Elaboração do Vidro*, nov. (2000).
- ALVES, O. L., Gimenez, I. F., Mazali, I. O., **Vidros**, *Cadernos Temáticos – Química Nova na Escola*, 2 (2001) 9-20.
- ARENS, P. L., **A study on the Differential Thermal Analysis of Clays and Clays Minerals.**, *Excelsiors Foto-Offset*, The Hague (1951).
- AVRAMI, M. **Kinetics of Phase Change I. General Theory**, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103-1112.
- AVRAMI, M., **Kinetics of Phase Change II. “Transformation-time Relations for Random Distribution of Nuclei”**, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212-224.
- AVRAMI, M., **Kinetics of Phase Change III. Granulation, Phase Change and Microstructure**, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 177-184.
- AUGIS, J. K., BENNET, J. E., **“Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solids State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method”**, *Journal of Thermal Analysis* (1978), v. 13, pp. 283-292.
- BROW, R.K.; Kirkpatrick, R.J.; Turner, G.L., **Local structure of  $xAl_2O_3 \cdot (1 - x)NaPO_3$  glasses: An NMR and XPS study.**, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 76, p. 919-928, (1993).
- BURGESS, G. K., *Nat. Bur. Std (U. S.) Bull.*, 5, 199 (1909).
- CABRAL JR., A. A., **Taxas Críticas de Resfriamento em Silicatos Vítreos que Nucleiam Homogeneamente**, Dissertação de Mestrado, *Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos* (1995) 230 pags.
- CALLISTER, W.D., **Materials Science and Engineering. An Introduction**, *Wiley*, 7th edition, 2006.
- CHATELIER, H. L., *Bull. Soc. Franc. Mineral.*, 10, 204 (1887).
- COSTA JUNIOR, P. R. da, **Caracterização de vidros polarizados**. Dissertação de Mestrado. *UEP*, (2009).
- DIGONNET, M., J., F., **Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers**, Revised and Expanded. 2. CRC Press, 2001.

DUARTE, M., F., **Cinética da cristalização de vidrocerâmica feldspática reforçada com leucita**. Dissertação de Mestrado, *Universidade Federal do Rio de Janeiro* (2010).

DWIVEDI, Y., ZILIO, S., **Advances in rare earth spectroscopy and applications**. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v. 14, n. 2, p. 1578-1596, (2014).

EYRING, H., **Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates**, *J. Chem. Phys.* 4 (1936) 283-291.

FOWLES, G. R., **Introduction to modern optics**, *Dover Publications*, 2th edition, (1989).

GIOLITO, I., M. Ionashiro, **Cerâmica**, 34 (225) 163 (1988).

GIOLITO, M. Ionashiro, **Livro Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**, Araraquara, setembro de (2004).

GORVENIA, C. R. E., **Fibras Ópticas de Vidros Teluritos Dopados com Érbio e Túlio para Amplificadores Ópticos de Grande Largura de Banda.**, Tese de doutorado. *Universidade de Campinas* (2004).

GUTZOW, I., Schmelzer, J. W. P., **The Vitreous State**, Springer-Verlag (1994).

JAMES, P. F., **Kinetics of Crystal Nucleation in Silicate Glasses**, *J. Non-Cryst. Solids* 73 (1985) 517-540.

JOHNSON, W. A., R. F. Mehl., **Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth**, *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 135 (1939) 416-443.

KARABULUT, M., **“Mechanical and structural properties of phosphate glasses”**, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 288, n. 1-3, p. 8-17, 8// 2001.

KITTEL, C., **Introduction to solid state physics**, *Wiley*, 7th edition, (1996).

KOECHNER, W., BASS, M., **Solid-State Lasers: A Graduate Text**. New York: Springer, (2003).

KOLMOGOROV, A., **Towards a Statistical Theory of the Crystallization of Metals**, *Izv. Acad. Sci. URSS Ser. Math.* 1 (1937) 355-359.

LAKSHMINARAYANA, G.; Qju, J.; Brilk, M.G.; Kumar, G.A.; Kityk, I.V. **Spectral analysis of  $Er^{3+}$ ,  $Er^{3+}/Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}/Tm^{3+}/Yb^{3+}$  doped  $TeO_2 - ZnO - WO_3 - TiO_2 - Na_2O$  glasses.**, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, n. 37, 2008. DOI: 10.1088/0953-8984/20/37/375101.

LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**, Tradução da 5a Ed. Ed. Edgard Blücher, (2003).

LEONID, M.J.B., **Azaroff, Powder Method in X-Ray Crystallography**, McGraw-Hill Book Company, 1st edition, (1958).

LEWIS, M. H., **Glasses and Glass-Ceramics.**, Chapman & Hall (1989) 179 págs.

LIGERO, R. A., VÁZQUEZ, J., VILLARES, P., et al., “**A Study of the Crystallization Kinetics of Some Cu-As-Te Glasses**”, *Journal of Materials Science* (1991), v. 26, pp. 211-215.

MARTINS, V., M., **Caracterização óptica de vidros fosfato dopados com íons emissores terras-raras de  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ , e  $Pr^{3+}$ , e de pontos quânticos coloidais CdSe/ZnS**, 280p. Tese de Doutorado, *Universidade Federal de Uberlândia*, Uberlândia, (2013).

M.EDU, Ilustração disponível em <<https://mundoeducacao.bol.uol.com.br>>

MEEK, T. L., ALLEN, L., C., “**Configuration irregularities: deviations from the Madelung rule and inversion of orbital energy levels**”. *Chemical Physics Letters*, v. 362, n. 5-6, p. 362-364, 8/26/ (2002).

NASCIMENTO, M. L. F., **Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos**. *Dissertação de Mestrado*. IF/USP (2000).

NASCIMENTO, M. L. F., **Problemas Correntes sobre Nucleação, Crescimento de Cristais e Difusão em Vidros**. *Tese de Doutorado*. DEMa/UFSCar (2004).

NASCIMENTO, M. L. F.; L. A. Souza; E. B. Ferreira; E. D. Zanotto., **Can glass stability parameters infer glass-forming ability?**, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005).

NAVARRO, J.M.F., **El Vidrio**. Madrid, Espanha, Consejo Superior de Invest. Científicas - Fundación Centro Nacional del Vidrio, (1991).

NTZ, Disponível em < <https://www.netzsch-thermal-analysis.com>>

OZAWA, T., **Kinetics of Non-Isothermal Crystallization**. *Polymer* ,12 (1971) 150.

RAWAL, B.S.; Marccrone, R.K. **Optical absorption in an equimolar barium borosilicate glass containing titanium ions.**, *J. Non-Cryst. Solids*, New York, v.28, n. 3, p.337-345, 1978.

RAY, C. S., DAY, D. E., “**Determining the Nucleation Rate Curve for Lithium Disilicate Glass by Differential Thermal Analysis**”, *Journal of the American Ceramic Society* (1990), v. 73, n. 2, pp. 439-442.

ROBERT-AUSTEN, W. C., Proc. Inst. Mech. Engrs. (London), (1899), **Metallographist**, 2, 186 (1899).

SANTOS, J. V., **Estudo de Vidros Fosfatos Dopados com Terras Raras para Aplicação em Fibras Ópticas e Guias de Ondas Planares.**, Dissertação de mestrado, Uberlândia (2006).

SILVA, F., J., C., “**Estudo dos parâmetros termo-óticos do vidro fosfato PANK:  $Nd^{3+}$  em função da temperatura**”, Dissertação de Mestrado, *Universidade Federal de Uberlândia*, (2017). 98 f. : il.

SMD, Ilustração disponível <<http://www.shimadzu.com.br>>

SKAPSKI, A. S., **The surface tension of liquid metals**, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 389-393.

STEIMACHER, A., “**Determinação de propriedades termo-ópticas de vidros e cristais utilizados como meio ativo para lasers de estado-sólido utilizando técnicas de interferometria óptica**”; 100p. Dissertação de mestrado em Física - *Departamento de Física Universidade Estadual de Maringá*, Maringá, PR, (2004).

STEWART, D.E., **Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses.**, *American Ceramic Society*, 237-69 (1971).

SVADLÁK, D, ZMRHALOVÁ, Z, PUSTKOVÁ, P, et al., “**Crystallization Behavior of  $(GeS_2)_{0.1}(Sb_2S_3)_{0.9}$  Glass**”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, pp. 3354-3361, (2008).

TARTE, P. and Pottier, M. J. **The Structure of Non-Crystalline Materials**, *Taylor and Francis*, London, (1977).

THOMAZINI, W., N., “**Preparação e caracterização estrutural de vidros fosfato dopado com Érbio**”; Dissertação de mestrado, *Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos*, (2005)

TOSIC, M. B., DIMITRIJEVIC, R. Z., MITROVIC, M. M., “**Crystallization of Leucite as the Main Phase in Glass Doped with Fluorine Anions**”, *Journal of Materials Science* (2002), v. 37, pp. 2293-2303.

TURNBULL, D. **Correlation of liquid–solid interfacial energies calculated from supercooling of small droplets.**, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 769-769.

TURNBULL, D. **Under what conditions can a glass be formed?** *Contemp. Phys.* 10 (1969) 473-488.

UHLMANN, D. R., **A kinetic treatment of glass formation.**, *J. Non-Cryst. Solids* 7 (1972) 337-348.

UHLMANN, D. R., **Glass formation.**, *J. Non-Cryst. Solids* 25 (1977) 42-85.

UHLMANN, D. R., **Glass formation, a contemporary view.**, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 95-100.

WALSH, B., M., **Judd-Ofelt theory: principles and practices.** In: (Ed.). *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*: Springer, (2006). p.403-433.

WEBER, M., J., **Handbook of lasers.** (2001)

ZACHARIASEN, W. H., **The atomic arrangement in glasses**, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841-3851.

ZANOTTO, E. D., James, P. F., **Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses.**, *J. Non-Cryst. Solids* 74 (1985) 373-384.

ZARZYCKI J. **"Glasses and Vitreous state"**, *Cambridge University Press*, (1991) 464 págs.

ZHANG, Y., MING, L. V., CHEN, D., et al., **"Leucite Crystallization Kinetics with Kalsilite as a Transition Phase"**, *Materials Letters* (2007), v. 61, pp. 2978-2981.

# Tabela periódica

	1	2	3										12	13	14	15	16	17	18																																																																																																					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																																																																																																						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																																																																																																						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																																																																																																						
	1 <b>H</b> hidrogênio 1,008	2 <b>He</b> hélio 4,0026	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;"> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span>3</span> <span>— número atômico</span> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><b>Li</b></span> <span>— símbolo químico</span> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span>lítio</span> <span>— nome</span> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span>6,94</span> <span>— peso atômico (massa atômica relativa ou número de massa do isótopo mais estável)</span> </div> </div>										10 <b>Ne</b> neônio 20,180	9 <b>F</b> flúor 18,998	8 <b>O</b> oxigênio 15,999	7 <b>N</b> nitrogênio 14,007	6 <b>C</b> carbono 12,011	5 <b>B</b> boro 10,81	4 <b>Be</b> berílio 9,0122	3 <b>Li</b> lítio 6,94	11 <b>Na</b> sódio 22,990	12 <b>Mg</b> magnésio 24,305	19 <b>K</b> potássio 39,098	20 <b>Ca</b> cálcio 40,078(4)	21 <b>Sc</b> escândio 44,956	22 <b>Ti</b> titânio 47,887	23 <b>V</b> vanádio 50,942	24 <b>Cr</b> cromio 51,996	25 <b>Mn</b> manganês 54,938	26 <b>Fe</b> ferro 55,845(2)	27 <b>Co</b> cobalto 58,933	28 <b>Ni</b> níquel 58,693	29 <b>Cu</b> cobre 63,546(3)	30 <b>Zn</b> zinco 65,38(2)	31 <b>Ga</b> galho 69,723	32 <b>Ge</b> germânio 72,630(6)	33 <b>As</b> arsênio 74,922	34 <b>Se</b> selênio 78,971(8)	35 <b>Br</b> bromo 79,904	36 <b>Kr</b> criptônio 83,798(2)	37 <b>Rb</b> rubídio 85,468	38 <b>Sr</b> estrôncio 87,62	39 <b>Y</b> ítrio 88,906	57 a 71	54 <b>Xe</b> xenônio 131,29	53 <b>I</b> iodo 126,90	52 <b>Te</b> telúrio 127,60(3)	51 <b>Sb</b> antimônio 121,76	50 <b>Sn</b> estanho 118,71	49 <b>In</b> índio 114,82	48 <b>Cd</b> cádmio 112,41	47 <b>Ag</b> prata 107,87	46 <b>Pd</b> paládio 106,42	45 <b>Rh</b> ródio 102,91	44 <b>Ru</b> rútenio 101,07(2)	43 <b>Tc</b> tecnécio [98]	42 <b>Mo</b> molibdênio 95,95	41 <b>Nb</b> nióbio 92,906	40 <b>Zr</b> zircônio 91,224(2)	39 <b>Y</b> ítrio 88,906	86 <b>Rn</b> radônio [222]	85 <b>At</b> astato [210]	84 <b>Po</b> polônio [209]	83 <b>Bi</b> bismuto 208,98	82 <b>Pb</b> chumbo 207,2	81 <b>Tl</b> talho 204,38	80 <b>Hg</b> mercúrio 200,59	79 <b>Au</b> ouro 196,97	78 <b>Pt</b> platina 195,08	77 <b>Ir</b> íridio 192,22	76 <b>Os</b> ósmio 190,23(3)	75 <b>Re</b> rênio 186,21	74 <b>W</b> tungstênio 183,84	73 <b>Ta</b> tântalo 180,95	72 <b>Hf</b> hafnio 178,49(2)	103	118 <b>Og</b> oganesônio [284]	117 <b>Ts</b> tennesso [284]	116 <b>Lv</b> livermório [283]	115 <b>Mc</b> moscívio [288]	114 <b>Fl</b> fleróvio [288]	113 <b>Nh</b> nihônio [286]	112 <b>Cn</b> copernício [285]	111 <b>Rg</b> roentgênio [281]	110 <b>Ds</b> darmstádio [281]	109 <b>Mt</b> meitnério [278]	108 <b>Hs</b> hássio [289]	107 <b>Bh</b> bohrio [270]	106 <b>Sg</b> seaborgio [269]	105 <b>Db</b> dubnio [288]	104 <b>Rf</b> rutherfordio [287]	103	71 <b>Lu</b> lutécio 174,97	70 <b>Yb</b> íterbio 173,05	69 <b>Tm</b> tulio 168,93	68 <b>Er</b> érbio 167,26	67 <b>Ho</b> hólmio 164,93	66 <b>Dy</b> disprósio 162,50	65 <b>Tb</b> terbio 158,93	64 <b>Gd</b> gadólino 157,25(3)	63 <b>Eu</b> europóio 151,96	62 <b>Sm</b> samário 150,36(2)	61 <b>Pm</b> promécio [145]	60 <b>Nd</b> neodímio 144,24	59 <b>Pr</b> praseodímio 140,91	58 <b>Ce</b> cério 140,12	102 <b>No</b> nobélio [289]	101 <b>Md</b> mendelévio [289]	100 <b>Fm</b> fêrmio [287]	99 <b>Es</b> einstênio [282]	98 <b>Cf</b> califórnio [281]	97 <b>Bk</b> berquílio [287]	96 <b>Cm</b> cúrio [247]	95 <b>Am</b> américio [243]	94 <b>Pu</b> plutônio [244]	93 <b>Np</b> neptúnio [237]	92 <b>U</b> urânio 238,03	91 <b>Pa</b> protactínio 231,04	90 <b>Th</b> tório 232,04	89 <b>Ac</b> actínio [227]

www.tabelaperiodica.org  
 Licença de uso Creative Commons BY-NC-SA 4.0 - Use somente para fins educacionais  
 Caso encontre algum erro favor avisar pelo mail lu@brudna@gmail.com  
 Versão IUPAC/SBQ (pt-br) com 5 algoritmos significativos, baseada em DOI:10.1515/pac-2015-0305 - atualizada em 23 de maio de 2018