

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

SEBASTIÃO CÂNDIDO DAS DORES

**“ESTUDO DE PROCESSOS DE CRISTALIZAÇÃO EM VIDROS TW
PREPARADOS EM ATMOSFERA RICA EM O₂”**

Ilha Solteira
2016

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Sebastião Cândido das Dores

“Estudo de processos de cristalização em vidros TW preparados em atmosfera rica em O₂”

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia - UNESP - Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada

Orientador: *Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes*

Ilha Solteira - SP
2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

D695e Dores, Sebastião Cândido das.
Estudo de processos de cristalização em vidros TW preparados em atmosfera rica em O₂ / Sebastião Cândido das Dores. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2016
58 f.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2016

Orientador: João Carlos Silos Moraes
Inclui bibliografia

1. Definição e formação de vidros. 2. Vidros teluritos. 3. Nucleação e cristalização. 4. Modelos para análise dos processos de cristalização. 5. Técnicas de caracterização.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

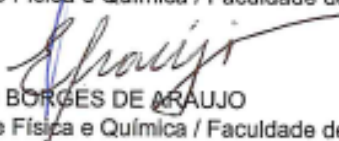
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Estudo de processos de cristalização em vidros TeO₂-WO₃ preparados em atmosferas rica em O₂

AUTOR: SEBASTIÃO CANDIDO DAS DÔRES
ORIENTADOR: JOAO CARLOS SILOS MORAES

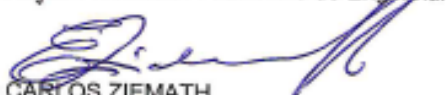
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. JOAO CARLOS SILOS MORAES
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. ERVINO CARLOS ZIEMATH
Instituto de Geociências e Ciências Exatas de Rio Claro / Universidade Estadual Paulista - UNESP

Ilha Solteira, 12 de julho de 2016

DEDICO

Ao meu pai José Cândido Filho e minha mãe Sebastiana Maria Cândido, que me educaram e conduziram para um bom caminho, possibilitando-me mais essa conquista.

A minha esposa Aline Costa Alves Cândido e a meus filhos Julia Rafaela Costa Cândido, Gabriel Lucas Costa Cândido e Miguel Felipe Costa Cândido, que são os motivos de minha luta e perspectiva de crescimento.

AGRADECIMENTOS

A Deus,

Pela força espiritual que me deu sustentação para a realização deste trabalho.

A meus pais,

Pelo incentivo e pelas orações ao longo deste percurso.

A minha esposa e meus filhos,

Pela paciência e compreensão durante o tempo que me ausentei.

Ao meu Professor orientador João Carlos Silos Moraes,

Pela paciência de me conduzir nos estudos, sendo fundamental na minha formação.

Ao professor Eudes Araújo Borges,

Pela grande ajuda nas análises das amostras.

A todos os professores do Departamento de Física e Química (DFQ),

Que tiveram participação fundamental para meu crescimento profissional.

Aos meus colegas de grupo Francine e Fabricia,

Que me ajudaram com trabalhos laboratoriais e pela amizade.

A todos os meus colegas/amigos do DFQ,

Que me ajudaram na busca do conhecimento.

A Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" "UNESP" e ao DFQ,

Pela oportunidade de participar do programa de Pós-Graduação.

A CAPES, PAPERPE E FEPISA,

Pelo apoio financeiro concedido ao projeto.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar os processos de cristalização em vidro $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3$ preparados em atmosfera ambiente e rica em O_2 . Os vidros obtidos foram pulverizados em diferentes tamanhos de partículas. Para o estudo de cristalização, medidas de análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas em diferentes taxas de aquecimento. Dados complementares de difração de raios-X (DRX) e de espectroscopia Raman foram obtidos com amostras submetidas a diferentes tratamentos térmicos, variando-se ora a temperatura ora o tempo. Dos dados de DTA foi possível determinar as temperaturas de transição vítrea e de cristalização, assim como observar a formação de três fases cristalinas, identificadas como $\alpha\text{-TeO}_2$, $\gamma\text{-TeO}_2$ e do WO_3 através dos dados de DRX e de Raman. Foi possível observar uma resposta térmica diferente entre as amostras preparadas nas atmosfera ambiente e rica em O_2 . Os vidros preparados em atmosfera ambiente apresentam na média uma maior estabilidade térmica quando comparada com aquela dos preparados em O_2 . A energia de ativação associada a cada fase observada foi determinada usando o método de Kissinger e, pelos modelos JMAK e Matusita, foi possível concluir que o processo de cristalização ocorreu preferencialmente na superfície e no volume.

Abstract

The purpose of this work was to investigate the crystallization processes in 80TeO₂-20WO₃ glass prepared in ambient and oxygen atmospheres. The obtained glasses were powdered in different grain sizes. For the crystallization study, differential thermal analysis measurements were performed at different heating rates. Additional data from X-ray diffraction and Raman spectroscopy were obtained with samples submitted to different thermal treatments, either by varying the temperature either time. From differential thermal analysis data, it was possible to determine the glass transition and crystallization temperatures, and to observe three crystallization processes, which were identified from X-ray diffraction and Raman data as belonging to the α -TeO₂, γ -TeO₂, and WO₃ phases. It was possible to observe a different thermal response of the samples prepared in ambient atmosphere and rich in O₂. The glasses prepared in ambient atmosphere present in average a higher thermal stability when compared with those prepared in O₂ atmosphere. The activation energy associated with each observed phase, was determined using the Kissinger method, and by using the JMAK and Matusita models it was concluded that the crystallization process occurred preferentially on the surface and volume.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	09
2. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	13
2.1. DEFINIÇÃO E FORMAÇÃO DE VIDRO.....	13
2.2. VIDROS TELURITOS.....	17
2.3. CRISTALIZAÇÃO.....	19
2.4. O MODELO DE JOHNSON-MEHL-AVRAMI-KOLMOGOROV (JMAK).....	25
2.5. O MODELO DE KISSINGER.....	28
2.6. MÉTODO DE OZAWA.....	30
2.7. MÉTODO DE MATUSITA	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	34
3.1. PREPARO DOS VIDROS.....	34
3.2. MÉTODOS.....	36
3.2.1. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL	36
3.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	37
3.2.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	38
4. RESULTADOS.....	39
4.1. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS: DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	39
4.2. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS: ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	40
4.3. PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	43
5. CONCLUSÕES.....	54
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

1. Introdução

O estudo das propriedades dos materiais, sem dúvida, apresenta uma relevância ímpar para a produção de equipamentos de boa qualidade, principalmente para o setor tecnológico. A grande demanda de produtos cada vez mais sofisticados e a rapidez com que a tecnologia se desenvolve faz com que a área que estuda os materiais avance em suas investigações, exigindo resultados rápidos e precisos. Os vidros, em geral, são objetos de interesse desses estudos, porque são aplicáveis em diversos setores da indústria. Atualmente, todo sistema de comunicação óptica utiliza fibras à base de sílica (SiO_2). Vidros à base de sílica se destacam principalmente pelo fato da sílica ser um material abundante e de custo baixo quando comparado com outras matérias-primas utilizadas na preparação de vidros. Entretanto, vidros teluritos são potenciais substitutos dos vidros a base de sílica na fabricação de dispositivos fotônicos, como fibras ópticas, amplificadores e fibras lasers. Os vidros a base de Telúrio apresentam propriedades intrínsecas interessantes, tais como elevado índice de refração, característica importante para garantir, por exemplo em fibras ópticas, a reflexão total da luz durante a transmissão de dados; ampla região de transmissão do visível até o infravermelho médio (região não alcançada pelos vidros a base de sílica), baixos valores de energia de fônons, facilidade na preparação, resistência à corrosão, estabilidade térmica e alta solubilidade para íons terra-rara [1].

Apesar do potencial aplicativo, como em outros vidros, a presença de impurezas como íons hidroxila (OH^-) maximizam certos efeitos, que podem limitar seu uso em certas aplicações. Essas impurezas podem contribuir para que ocorram perdas ópticas por exemplo por absorção, espalhamento e dispersão, transformando parte da energia em calor. Para aplicações em fibras ópticas, conforme estimativas teóricas, vidros teluritos devem ter baixo nível de perdas, com o mínimo de $3,5 \times 10^{-3}$ dB/km em $3,02 \mu\text{m}$ [2]. Entretanto, valores experimentais típicos são mais elevados, entre 1000 a 2000 dB/km em $1,55 \mu\text{m}$ [3], o que limita a possibilidade de sua aplicação. Por exemplo, metais de transição como Fe, Cr, Ni, Mn, Co, V e Cu, encontrados em vidros de sílica ou quartzo, com concentração de aproximadamente 0.1 ppm em peso, provocam perdas ópticas com valores de 10 a 20 dB/Km para comprimento de onda

entre 1 e 2 μm [3]. A presença de OH podem provocam perdas ópticas ainda maiores e a redução desse íon é importante para evitar potenciais perdas em dispositivos fotônicos [4]. Isso faz com que a produção de vidro telurito com baixas concentrações desse íon seja um grande desafio. As técnicas de produção do vidro em atmosfera controlada e a adição de substâncias como ZnF_2 [5] são técnicas utilizadas para a eliminação de OH do vidro.

Ebendorf-Heidepriem e colaboradores [1] estudaram vidros teluritos 73TeO_2 - 20ZnO - $5\text{Na}_2\text{O}$ - $2\text{La}_2\text{O}_3$ preparados em atmosfera ambiente, rica em nitrogênio e oxigênio visando produzir fibras ópticas. A análise da quantidade de OH no vidro foi realizada com infravermelho médio na região delimitada entre 2 e 6 μm , onde esses íons apresentam forte absorção. Os vidros produzidos em atmosfera ambiente apresentaram perdas maiores (de 20 dB/m), enquanto os vidros preparados em atmosfera seca apresentaram perdas de 0.8 dB/m. A redução de perdas ópticas foi atribuída à redução de OH na matriz vítrea. Churbanov e colaboradores [3] pesquisaram vidros TeO_2 - ZnO e TeO_2 - WO_3 , cuja fusão ocorreu a 850 °C em cadinhos de platina e de ouro com fluxo de oxigênio, variando o tempo de permanência na temperatura de fusão (de 1, 2 e 4 h). O melhor resultado observado por Churbanov na redução de OH foi obtido na condição atmosfera de oxigênio e tempo de permanência de 2 h. Para tempos acima de 2 h o mesmo não observou nenhuma alteração significativa. A redução no coeficiente de absorção óptica do OH, em 3300 cm^{-1} , foi de $0,16\text{ cm}^{-1}$ para aproximadamente $0,002\text{ cm}^{-1}$, ou seja, uma redução de 99%. O'Donnell e colaboradores [5] investigaram vidros TeO_2 - ZnO - Na_2O com adição de ZnF_2 visando, também, produzir fibras ópticas com baixa concentração de OH. As amostras foram fundidas em atmosfera seca, inicialmente na temperatura de 750°C durante 45 minutos aumentando a temperatura até 800°C por 15 minutos. Seis composições do vidro $(90 - x)\text{ TeO}_2$ - $x\text{ZnF}_2$ - $10\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 5, 10, 15, 20, 25$ e 30%) foram analisados e os melhores resultados foram obtidos com o vidro 65TeO_2 - 25ZnF_2 - $10\text{Na}_2\text{O}$, levando a redução de perdas de 705 dB/m, com 1 hora de fusão, para 10 dB/m, com 2 horas de fusão. Como referência foi preparada uma amostra vítrea sem adição de ZnF_2 , com tempo de permanência de 1 h a 800°C. Esta amostra apresentou 526 dB/m em perdas ópticas, levando a concluir que a adição de fluoreto, assim como o tempo de fusão,

ajuda a reduzir OH no vidro. Massera e colaboradores [4] prepararam vidros TeO_2 - Bi_2O_3 - ZnO (TBZ) em atmosfera ambiente e rica em O_2 , adicionando óxidos de metais alcalinos, óxido de metais alcalino-terrosos e fluoreto de zinco. Redução de perdas mais significativas foi observada quando o vidro foi produzido com adição de ZnF_2 preparados em atmosfera rica em O_2 , reduzindo de 213 ppm (atmosfera ambiente - 20 dB/m) para 115 ppm (atmosfera O_2 - 8 dB/m), que corresponde uma redução de 60%.

Outro fator de grande importância a ser observado no estudo de vidros teluritos é o processo de cristalização. Os vidros, em geral, quando recebem tratamentos térmicos adequados são susceptíveis a mudanças em sua estrutura, podendo aparecer micro cristais dispersos na matriz. O estudo do processo de cristalização, que envolve a análise das propriedades térmicas do vidro, é particularmente importante para a compreensão da evolução das mudanças estruturais que ocorrem na matriz e prever os efeitos destas transformações sobre as propriedades térmicas, o que é fundamental para a obtenção de vidros de alta qualidade [6-7]. No processo de cristalização, os vidros teluritos apresentam duas formas cristalinas estáveis, α - TeO_2 (paratelurito) e β - TeO_2 (telurito), e duas formas polimorfas, δ - TeO_2 e γ - TeO_2 , sendo estas duas últimas identificadas mais recentemente [8].

Neste trabalho, objetivou-se estudar os processos de cristalização no vidro 80TeO_2 - 20WO_3 preparado em atmosfera rica em O_2 , sendo apresentados os resultados das propriedades térmicas e dos processos de cristalização do vidro. Os parâmetros como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_x) e as energias de ativação foram determinados através de termogramas obtidos pela técnica de análise térmica diferencial (DTA). Estes parâmetros são investigados através de métodos cinéticos que utilizam curvas de análises térmicas para identificar as temperaturas típicas para os sistemas vítreos. Os processos de nucleação e cristalização foram analisados através da teoria geral de transformação de fases de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), que descreve a evolução temporal da fração volumétrica cristalizada (x) para processos não isotérmicos e permite determinar o expoente de Avrami (n), que indica o tipo de nucleação e a dimensionalidade do tamanho do cristal. A energia de ativação (E_a) e os parâmetros de cristalização (n e m) foram determinados pelos métodos de Kissinger e Matusita. As fases de cristalização

são identificadas através de dados obtidos pelas técnicas de difração de raios-x (DRX) e de espectroscopia Raman.

2. Considerações Gerais

2.1. Definição e formação de Vidro

Várias são as definições encontradas para vidro e várias teorias são propostas para explicar sua a formação. Desde a descoberta desse material, que data de milênios antes de Cristo, o “homem” vem aprimorando tanto o modo de utilização quanto a forma de definir vidro. A maioria dos vidros usados pelo homem ao longo de sua história é a base de sílica [9]. Entretanto, atualmente são conhecidos e utilizados vidros formados por outras substâncias. As primeiras teorias para a formação dos vidros consideram que os primeiros vidros se formaram a partir do resfriamento rápido do magma oriundo de erupções vulcânicas. A matéria-prima formadora do vidro teria que passar pelos processos de fusão e resfriamento [10]. Atualmente são conhecidos e utilizados outros métodos para a produção de vidros como, por exemplo, deposição de vapor, processos sol-gel e irradiação de nêutron [11]. Tradicionalmente, a maioria dos vidros é formada por compostos inorgânicos, entretanto, atualmente os vidros metálicos e os vidros orgânicos são bastante conhecidos. Assim, há de se considerar que a natureza química do material não pode ser usada como critério para definir vidro.

Shelby [9] define vidro como um sólido não cristalino, portanto, com ausência de simetria e periodicidade podendo ser obtido a partir de material inorgânico, orgânico ou metálico e formado através de diversas técnicas de preparação. Outra característica importante é que todo vidro apresenta uma propriedade conhecida como transformação vítrea (T_g) que ocorre a determinada temperatura [9-10]. Em muitas definições modernas de vidro é comum o uso frequente das expressões sólido não cristalino, sólido amorfo ou material vítreo, que são usualmente utilizadas como sinônimas. Entretanto, Gupta [11] classifica cada uma dessas expressões como um conceito específico que não podem ser tomadas como sinônimas e que um sólido não cristalino pode ser dividido, do ponto de vista termodinâmico, em duas classes: vidros e sólidos amorfos. Os sólidos não cristalinos são aqueles materiais que apresentam uma rede tridimensional estendida e aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade translacional. No aspecto termodinâmico, um sólido não cristalino é um

vidro quando apresenta o fenômeno de transição vítrea (T_g) e sólido amorfo é um sólido não cristalino que não exhibe este fenômeno [11]. Portanto, a T_g é um parâmetro fundamental na definição de vidro. Estas características têm como base as definições propostas por Zachariasen [12] que considera que “o arranjo atômico em vidros é caracterizado por uma rede tridimensional estendida apresentando ausência de simetria e periodicidade” e que “as forças interatômicas são comparáveis àquelas do cristal correspondente”. Zachariasen reitera, ainda, que a presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional seria o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro.

A figura 1 ilustra a diferença entre rede cristalina e amorfa, onde se observa nitidamente a organização periódica e simétrica dos átomos numa rede cristalina (a), o que não é observado na rede de um sólido não cristalino (b).

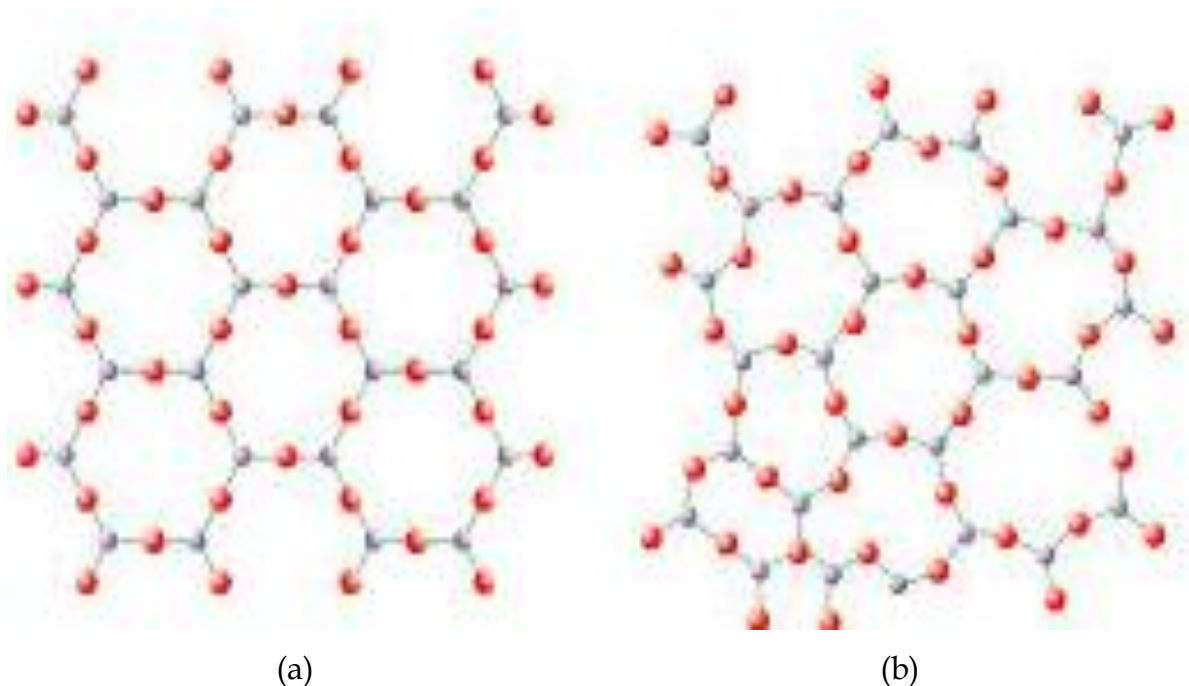


Figura 1: (a) Representação ilustrativa de um sólido cristalino com arranjo simétrico e periódico e (b) de uma rede vítrea (sólido não cristalino) [12].

Atualmente a definição mais aceita para vidro é: "Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea"[9]. Portanto, qualquer material, formado por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro[9].

Tradicionalmente os vidros convencionais são produzidos através do método de fusão/resfriamento (*melt/quenching*). Este método consiste na fusão da mistura dos materiais de partida, em geral a altas temperaturas, seguida do resfriamento rápido do fundido [9]. Quando as matérias-primas de um vidro se encontram fundidas, suas estruturas são semelhantes com as estruturas de um líquido. À medida que ocorre o resfriamento, o arranjo estrutural interno do material fundido pode, dependendo da taxa de resfriamento utilizada, levá-lo à cristalização ou à formação do vidro [13]. A variação do volume específico é um parâmetro que facilita a análise sobre o que ocorre na estrutura durante o processo de resfriamento.

A figura 2 ilustra a influência da temperatura na formação do vidro. A cristalização é observada pela descontinuidade no seu volume específico (ΔV_f) associado a uma contração volumétrica. À medida que a massa fundida (líquido) é resfriada e atinge a temperatura de fusão ou solidificação T_f , dois eventos podem ocorrer:

(1) Se o resfriamento for lento, haverá tempo suficiente para que os átomos constituintes se organizem dando origem a um arranjo periódico característico de uma rede cristalina [14];

(2) Se o resfriamento for rápido, não ocorrerá a descontinuidade no volume específico e a massa fundida se transforma em líquido super-resfriado, evitando a cristalização e, conseqüentemente, transformando-se em vidro. Neste caso, os átomos praticamente perdem sua mobilidade, devido ao aumento da viscosidade, sendo forçados a se fixar de forma aleatória desordenada [13].

Quando um líquido é resfriado abaixo da temperatura T_f o mesmo atinge um estado de equilíbrio metaestável. Se o potencial termodinâmico para a nucleação for vencido, será formada uma fase cristalina e o volume do sistema diminui descontinuamente. Se não ocorrer a nucleação, o líquido permanece em equilíbrio metaestável abaixo de T_f , continuando se contrair a uma taxa mais alta abaixo de T_g , que corresponde a um coeficiente de contração térmica do líquido em equilíbrio.

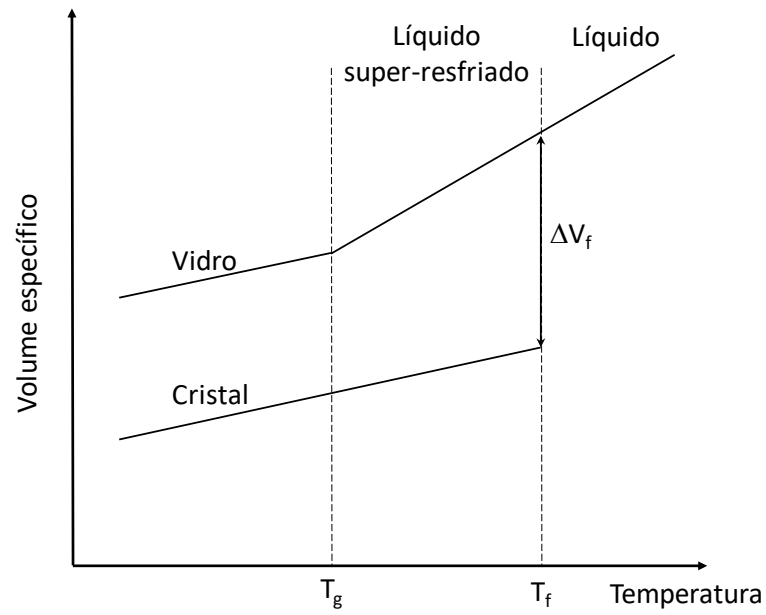


Figura 2: Efeito da temperatura no volume específico na formação do vidro [13].

Na região abaixo de T_f o resfriamento pode ocorrer em diferentes taxas. Quando maior é a taxa de resfriamento maior será a T_g (Fig. 3). Na figura, $\phi_3 > \phi_2 > \phi_1$.

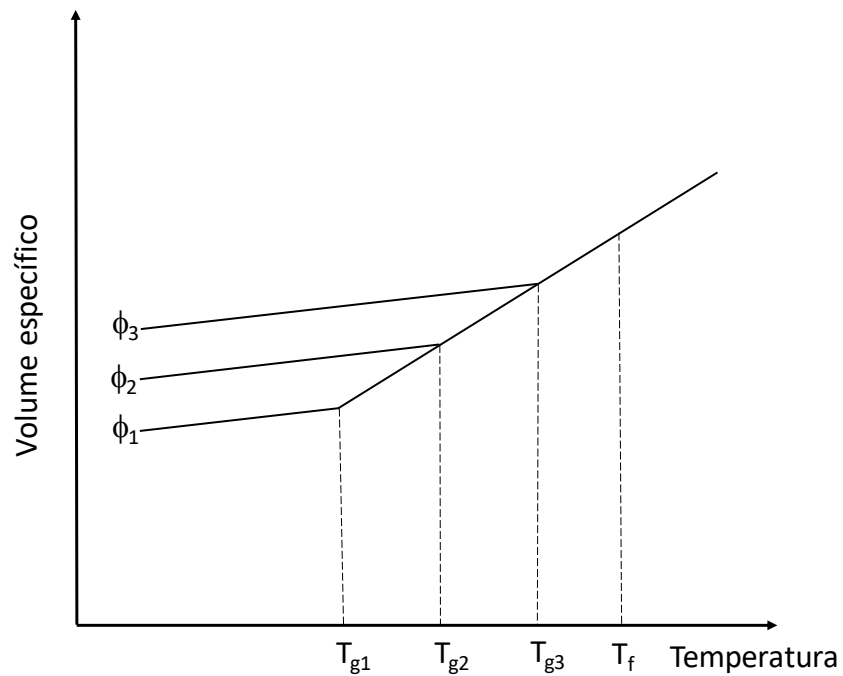


Figura 3: Influência da taxa de resfriamento na posição do ponto correspondente à temperatura de transição vítrea, onde ϕ é a taxa de resfriamento, onde $\phi_3 > \phi_2 > \phi_1$ [10]

2.2. Vidros teluritos

São denominados teluritos os vidros cuja composição contém altas porcentagens de óxido de telúrio (TeO_2), que é a forma mais estável entre os óxidos telúricos. A forma TeO é facilmente oxidado e a TeO_3 se decompõe facilmente quando submetido a altas temperaturas. No entanto, o TeO_2 não se vitrifica sob condições normais de resfriamento. Para facilitar o processo de formação do vidro, usualmente adiciona-se à matriz um agente modificador de rede, obtendo assim vidro binário ou ternário. O modificador é importante tanto na transição para o estado vítreo quanto na configuração estrutural de curto alcance da rede [9-11]. Estudo dos vidros binários e ternários a base de telúrio teve início na década de 50 por Stanworth [15], cujo interesse foi motivado pelas suas características intrínsecas que poderiam torná-los viáveis para a obtenção de lasers e outros dispositivos ópticos. Essa motivação propiciou a continuidade na investigação de propriedades como a habilidade de formação vítrea, densidade, constantes ópticas e propriedades espectrais de diferentes composições a base de óxido de telúrio. Outras características interessantes dos vidros teluritos são seu alto índice de refração linear e não-linear [1], baixa temperatura de fusão, alta constante dielétrica e transparência numa ampla faixa espectral [3].

Estruturalmente, os vidros teluritos são formados por uma rede tridimensional constituída por bipirâmides trigonais (btp) TeO_4 [8-10], onde um átomo de telúrio é circundado por quatro átomos de oxigênio, ficando livre um par de elétrons (Fig. 4). Durante o processo de vitrificação, algumas ligações Te-O são quebradas, originando pirâmides trigonais (tp) TeO_3 [10]. Em vidros binários contendo óxidos alcalinos e metais de transição, a estrutura transforma-se de TeO_4 para poliedro TeO_{3+1} e para TeO_3 [10].

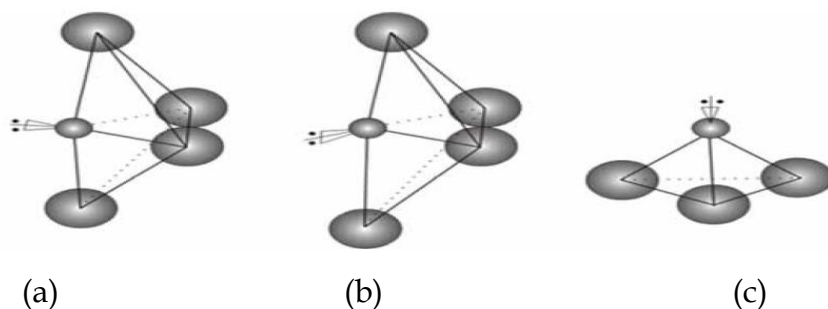


Figura 4: Esquema ilustrativo das coordenações das ligações TeO_4 : (a) bi pirâmide trigonal TeO_4 , (b) poliedro TeO_{3+1} e (c) pirâmide trigonal TeO_3 [10].

A figura 5 apresenta uma representação esquemática da fase α -TeO₂. Um átomo de telúrio faz duas ligações axiais com os átomos de oxigênios com distância interatômica Te-O_{ax} de 2,12 Å e duas ligações equatoriais Te-O_{eq} com distâncias interatômicas de 1,87 Å, ficando o par de elétrons livres na terceira posição equatorial E (E = 5s²) [10]. A fase β -TeO₂ também pode ser representada pela Figura 5, entretanto, as distâncias das duas ligações axiais e equatoriais são diferentes. Nas ligações axiais, um dos oxigênios encontra-se a uma distância de 2,07 Å e o outro a 2,19 Å. Nas ligações equatoriais, um dos oxigênio está a 1,88 Å do átomo de Te e o outro a 1,93 Å [10]. A disposição do átomo de telúrio e dos oxigênios na estrutura desta fase tem coordenação do poliedro TeO₃₊₁ (Figura 4-b). O átomo de telúrio também apresenta número de coordenação TeO₃₊₁ para a fase cristalina γ -TeO₂, onde o átomo de telúrio é circundado por quatro átomos de oxigênios, sendo duas ligações axiais com distâncias Te-O_{ax} de 2,02 e 2,20 Å e duas ligações equatoriais com distâncias Te-O_{eq} de 1,86 e 1,94 Å [10].

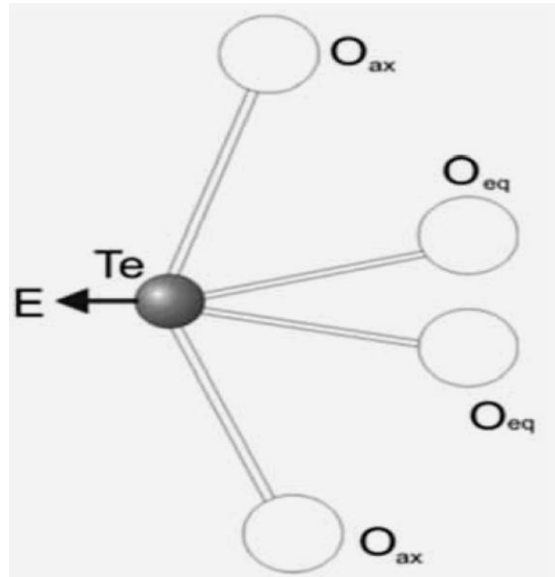


Figura 5: Modelo estrutural para as unidades TeO₄ presentes nas fases cristalinas α e β -TeO₂ (a seta indica a posição do par de elétrons livres). O_{ax} e O_{eq} representam as posições axiais e equatoriais dos oxigênios, respectivamente [8].

A Figura 6 ilustra uma perspectiva de duas dimensões das fases cristalinas α -TeO₂ (paratelerito) e β -TeO₂ (telurito), e em três dimensões da fase γ -TeO₂. Na Figura 6-a o átomo telúrio é representado pelas esferas preenchidas em negrito e os átomos

de oxigênio pelas esferas vazias. Nas Figuras 6b e 6c, os átomos de telúrio também estão em negrito e os oxigênios são representados pelas esferas maiores preenchidas (do sítio O(1)) e vazias (do sítio O(2)). As ligações Te-O(1) e Te-O(2) representam as ligações equatoriais e axiais, respectivamente [8].

Os vidros teluritos quando estão parcialmente cristalizados são denominados vitrocerâmicas. Atualmente, eles são estudados para aplicações ópticas por apresentarem propriedades não-lineares, como a geração de segundo e terceiro harmônico devido aos efeitos eletro-óptico e efeito Kerr, respectivamente[10].

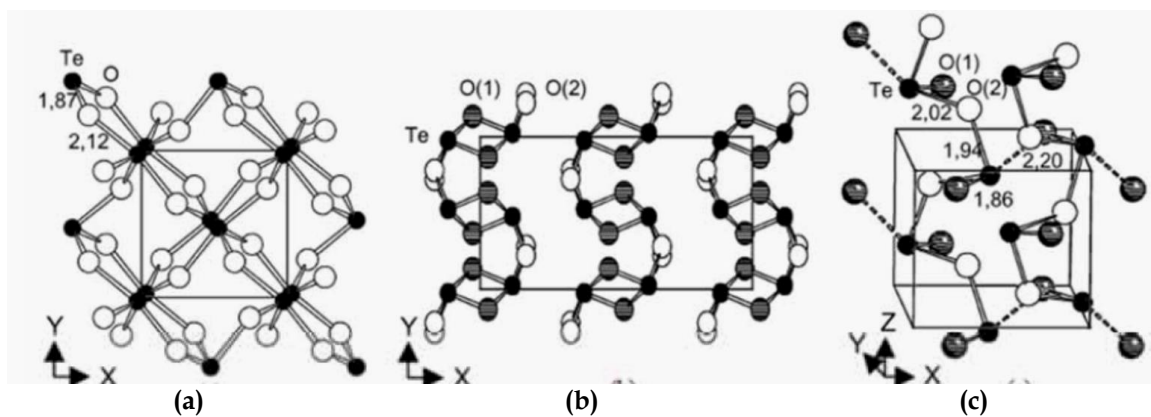


Figura 6: Estrutura dos diferentes polimorfos cristalinos TeO_2 : projeção bidimensional da rede cristalina (a) $\alpha\text{-TeO}_2$ e (b) $\beta\text{-TeO}_2$; (c) estrutura espacial da rede $\gamma\text{-TeO}_2$ (os contatos entre as cadeias vizinhas TeO_2 são representadas pelas linhas tracejadas) [16].

2.3. Cristalização

Formalmente, a cristalização ou a transformação de fases líquido-sólido ocorre pela combinação de dois processos: nucleação e crescimento [17-18]. A nucleação é a etapa na qual aparece pequenas regiões (aglomerados ou embriões) com arranjo ordenado de átomos (no caso de metais) ou de moléculas (para outros materiais), dispersas no líquido fundido. O tamanho destes embriões sofrem flutuações contínuas e são criados ou destruídos de acordo com flutuações térmicas. Eles tornam-se estáveis apenas quando atingem um certo tamanho crítico, a partir do qual são formados os núcleos [14]. Uma vez estabilizados, os núcleos crescem formando os cristais. Para se obter um vidro, a partir da fase líquida, é necessário evitar a cristalização e, para tanto,

deve ser aplicada uma taxa de resfriamento rápida o suficiente para evitar a formação dos núcleos.

A cristalização é controlada basicamente por dois fatores, a taxa de nucleação, isto é, o número de núcleos formados por unidade de volume e de tempo, e a velocidade de crescimento dos cristais [14]. Se a cristalização ocorre por núcleos dispersos por todo o líquido fundido do vidro, esta é denominada cristalização de volume, que pode ser homogênea ou heterogênea. Se os núcleos se dispersarem apenas na superfície tem-se a cristalização superficial, que será sempre heterogênea e ocorre devido a presença de imperfeições estruturais e impurezas.

Na figura 7 estão representadas a taxa de nucleação (I) e a taxa de crescimento (u). T_f representa a temperatura de fusão, acima da qual a temperatura do líquido permanece em fase estável. Quando o líquido é rapidamente resfriado abaixo de T_f , teoricamente é possível que ocorra o crescimento de cristais entre T_f e T_2 . Entretanto, os núcleos começam a se formarem entre T_1 e T_3 , que é um evento que antecede o processo de crescimento dos cristais. Assim, para que o crescimento ocorra é necessário que exista uma região crítica entre T_1 e T_2 , ou seja, a existência de uma região de superposição das curvas I e u [13] é condição necessária para que o processo de crescimento ocorra. Caso a região entre T_1 e T_2 for pequena não haverá cristalização perceptível. Por outro lado, se a superposição é ampla haverá grande probabilidade de ocorrer a cristalização. Se no intervalo T_1 - T_2 a taxa I for pequena e u grande, ocorrerá a cristalização de um pequeno número de cristais no interior da fase amorfa. Se I for grande e u pequena resultará em um material parcialmente cristalino com grãos muito pequenos [13].

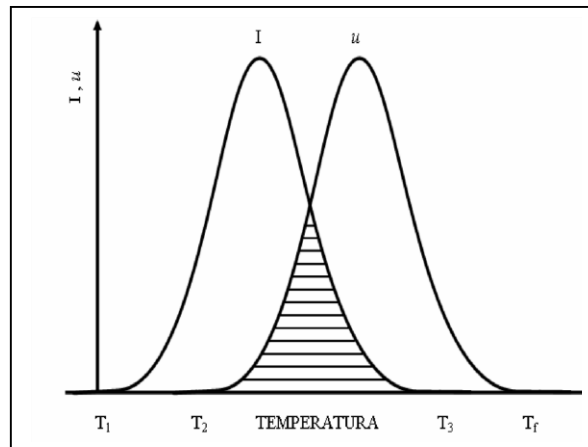


Figura 7: Variação da taxa de nucleação (I) e taxa de crescimento (u) em função da temperatura [13].

A figura 8 mostra um termograma que evidencia a ocorrência de processos endo e exotérmicos, onde T_g é a temperatura de transição vítrea caracterizada como transição de segunda ordem representada por uma mudança na linha base da curva; T_x e T_c são, respectivamente, as temperaturas de início da e de cristalização e; T_m e T_f são as temperaturas de início da e de fusão, respectivamente. Os picos de cristalização e de fusão são caracterizados como transição de primeira ordem.

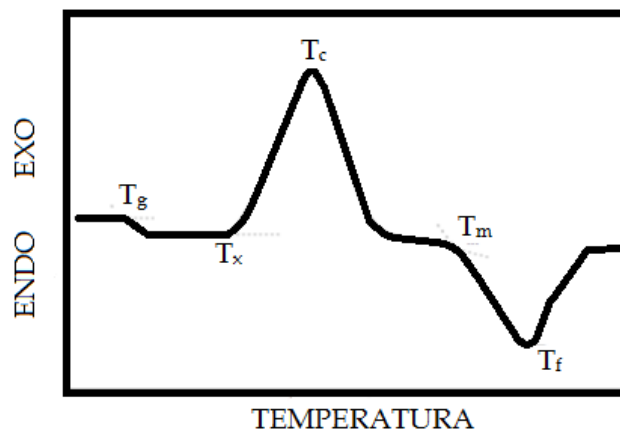


Figura 8: Curva típica de DTA para um sistema vítreo com as temperaturas características: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de início de fusão (T_m) e temperatura de fusão (T_f).
[Adaptado: <http://www.conteudojuridico.com.br/pdf/cj030456.pdf>].

A diferença entre as temperaturas de início da cristalização e de transição vítrea ($\Delta T = T_x - T_g$) é geralmente utilizada para estimar a estabilidade dos vidros e, quanto menor for o valor de ΔT , maior é a probabilidade do vidro cristalizar [13].

No processo de nucleação existem duas barreiras envolvidas na formação de núcleos esféricos:

(i) Barreira de potencial termodinâmico, envolvendo a energia livre para mudanças no sistema quando os núcleos são formados;

(ii) Barreira de potencial cinético, que aparece da tensão interfacial entre as fases cristalinas e líquida [9-14].

Os principais tipos de nucleação que podem ocorrer durante a cristalização de volume são:

I) Nucleação homogênea

A nucleação homogênea ocorre quando os núcleos são formados apenas pelos constituintes da matriz. É um processo arbitrário que ocorre por todo o líquido fundido, sem preferência por sítios para a formação dos núcleos [9].

A teoria clássica de nucleação descreve o fenômeno de transição de fase de primeira ordem, sendo esta a teoria utilizada para descrever o primeiro estágio da formação dos embriões. A diferença de energia livre entre as duas fases existentes, cristal e líquido super-resfriado, em condições de pressão e temperatura constante, é negativa e é dada por:

$$W = \Delta G = G_l - G_c \quad (1)$$

com G_l sendo a energia livre de Gibbs da fase líquida e G_c da fase sólida.

Como consequência da nucleação, ocorre a formação de uma interface entre as fases e também uma variação de energia livre por unidade de volume (ΔG_V). A mudança na energia livre total (W) na formação de um embrião esférico de raio r é dada pela expressão [9-14]:

$$W = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \quad (2)$$

onde γ é a energia livre por unidade de área na interface. W é relacionada à barreira de potencial termodinâmico e ΔG_V à barreira de potencial cinético entre o cristal e o líquido [9].

O ponto de equilíbrio ocorre quando o embrião atinge um raio crítico (r^*), que é determinado igualando a zero a derivada de W [9-16] com respeito a r , i.e.

$$\frac{dW}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_V + 8\pi r \gamma = 0 \quad (3)$$

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (4)$$

Embriões com raios menores que r^* tendem a se contrair uma vez que W é positivo pelo fato da energia interfacial predominar, levando a uma condição de instabilidade. Por outro lado, W atinge valor negativo para raios maiores que r^* , alcançando a condição de estabilidade e, conseqüentemente, favorecendo a formação do núcleo.

Substituindo a equação (4) na equação (2) é possível determinar a energia livre de núcleos de raios críticos, que é a barreira termodinâmica para a nucleação^[9].

$$W^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_V^2} \quad (5)$$

A taxa de formação de núcleos (I) é determinada por:

$$I = n_v v \exp \left[-\left(\frac{\Delta G_D + W^*}{kT} \right) \right] \quad (6)$$

onde n_v é o número de átomos adjacentes à interface que estão numa posição para se anexarem ao embrião; $v = kT/h$, sendo h a constante de Planck; ΔG_D é o potencial de transporte através da interface núcleo-líquido e W^* é a energia necessária para a formação de um núcleo [9-17]. Convencionalmente, o transporte através da interface é relacionado em termos de coeficiente de difusão através da expressão:

$$D = v\lambda^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right) \quad (7)$$

onde λ é a distância percorrida, da ordem das dimensões atômicas. D pode ser relacionado com a viscosidade (η) através da equação de Stokes-Einstein, ou seja

$$D = \frac{kT}{3\pi\lambda\eta} \quad (8)$$

Assim, substituindo as equações (8) e (9), obtém-se,

$$I = \frac{n_v kT}{3\pi\lambda^3 \eta} \exp\left[-\frac{W^*}{kT}\right] \quad (9)$$

que pode ser reescrita da seguinte forma:

$$I = A \exp\left[-\frac{W^*}{kT}\right] \quad (10)$$

onde $A = \frac{n_v kT}{3\pi\lambda^3 \eta}$ é um parâmetro independente do tempo relacionado com o número e tamanhos dos núcleos inicialmente formados. O trabalho W^* depende fundamentalmente da tensão interfacial entre o núcleo e sua vizinhança e da diferença de pressão entre o interior do núcleo e a fase que o circunda, força motriz da nucleação [9].

II) Nucleação heterogênea:

A nucleação heterogênea ocorre sobre superfície existente no material fundido, podendo ser as do recipiente que contém o fundido ou de partículas de impurezas presentes no material fundido [10]. Envolve a formação de núcleos de uma nova fase na superfície de contorno de uma fase já existente. A presença de partículas estranhas proporciona uma superfície que facilita a formação de núcleos [9].

Na prática, a nucleação heterogênea sobre superfícies ocorre com muito maior frequência do que a nucleação homogênea. Nesse caso, um raio de curvatura maior do

que o raio crítico pode ser obtido com uma energia interfacial menor do que para a nucleação homogênea. Conseqüentemente, a energia associada à formação desta superfície é também consideravelmente menor [19]. Assim, são necessários um número menor de átomos ou moléculas para a formação de um núcleo com tamanho mínimo para o crescimento.

A seguir são apresentados alguns modelos que são usados na análise de processos de cristalização.

2.4. O modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK).

O modelo para crescimento de cristais com tratamento isotérmico, também definido como teoria de Avrami, foi desenvolvido assumindo que os núcleos são distribuídos de maneira aleatória pela matriz. Além disso, considera-se que a taxa de crescimento é dependente da temperatura, quando esta é mantida constante. Entretanto, há de se considerar que os ensaios realizados para DSC/DTA possuem caráter não-isotérmico. Johnson-Mehl-Avrami desenvolveram este modelo para interpretar a cinética de cristalização a partir do crescimento de núcleos, ou seja, formação de novas fases.

A dependência temporal da fração cristalizada, x , pode ser relacionada por meio da equação:

$$x(t) = 1 - e^{(-kt)^n} \quad (11)$$

sendo t é o tempo efetivo, n o coeficiente de Avrami (descreve o mecanismo de cristalização e fornece informação qualitativa sobre a natureza dos processos de nucleação e crescimento dos cristais) e k a taxa de reação efetiva, que está relacionada com a energia de ativação (E) e o fator de frequência (k_0) da seguinte forma:

$$k = k_0 e^{(-E/RT)} \quad (12)$$

onde k_0 é uma constante, R a constante dos gases ($8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) e T é a temperatura em kelvin. É possível, a uma dada temperatura, determinar os valores de n e k por meio de um gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln t$, aplicando-se o logaritmo neperiano de tal modo a obter:

$$\ln[-\ln(1-x)] = \ln k + n \ln t \quad (13)$$

As constantes serão, respectivamente, os coeficientes angular e linear da reta obtida. Outra grandeza extremamente importante no estudo do mecanismo de cristalização é energia de ativação (E) [9-17], que é determinada facilmente pelo método de Kissinger apresentado no próximo subcapítulo.

A curva da fração cristalizada (Fig. 8) em função do tempo possui uma forma sigmoidal (forma de "S"), que é característica de mudanças de fase em sistemas super-resfriados. Avrami observou que, mantendo-se a temperatura de um sistema ligeiramente abaixo do ponto de equilíbrio de transformação, permanecendo constantes as condições externas, a nova fase começa a surgir, inicialmente com uma taxa reduzida, devido ao processo de incubação. Nesse processo, pequenas partículas com a estrutura da nova fase começam a aparecer na antiga fase, como se pode observar na região entre a parte inicial da curva até a região de t_a (Fig. 9). Em seguida o número máximo de núcleos é atingido e começam a crescer provocando um aumento na velocidade de transformação, processo que pode ser observado, na região entre t_a e t_b , com no coeficiente angular da curva.

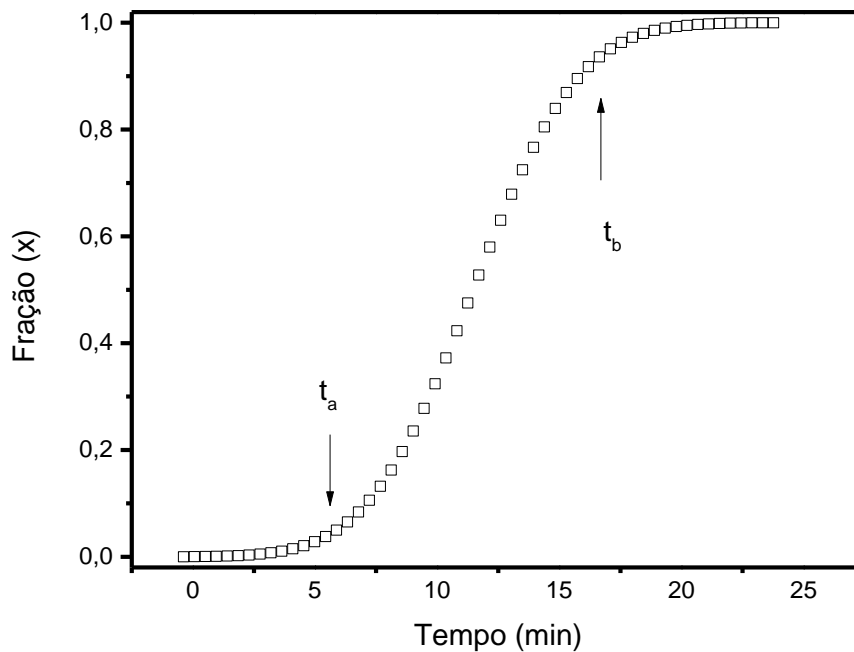


Figura 9. Curva genérica para a fração cristalizada em função do tempo.
 Fonte: Próprio autor.

A curva da fração cristalizada em função do tempo pode ser obtida a partir dos picos de cristalização obtidos com DSC/DTA, cujos valores da fração cristalizada podem ser determinados pela seguinte equação:

$$x_c(t) = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{dH_c}{dt}\right) dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} \left(\frac{dH_c}{dt}\right) dt} = \frac{A_0}{A_\infty} \quad (14)$$

onde t_0 e t_∞ representam os tempos de início e término da cristalização e t um tempo intermediário; A_0 e A_∞ são as áreas parcial e total sob a curva de cristalização do termograma DSC/DTA (Fig. 10), compreendidas entre t_0 e t e entre t_0 e t_∞ , respectivamente. Calculando-se áreas parciais e aumentando-se gradativamente até a área total é possível obter a fração cristalizada através do quociente dos valores da área parcial pelo valor da área total.

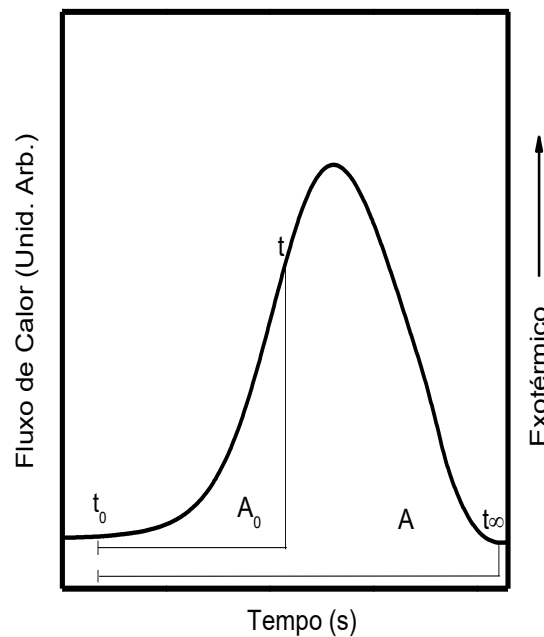


Figura 10. Ilustração do cálculo da fração cristalizada a partir do pico de cristalização [10].

2.5. O método de Kissinger

Para crescimento não-isotérmicos geralmente utiliza-se o método de Kissinger, que considera que o aumento da taxa de aquecimento nos ensaios de DSC/DTA acarreta num aumento na altura do pico de cristalização deslocando-o para temperaturas mais elevadas [20]. Este método permite determinar a energia de ativação, que é a energia mínima necessária para iniciar o processo de cristalização.

Para análise desse método deve-se considerar, inicialmente, que a cristalização é uma transição de primeira ordem, ou seja,

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_T = k(1-x), \quad (15)$$

sendo x a fração do material transformado e $k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ (equação de Arrhenius) a velocidade de reação, na qual R é a constante dos gases ideais, T a temperatura absoluta, E a energia de ativação e A é o fator de frequência, que mede a probabilidade que uma molécula, com energia E , participará da reação.

Este modelo possui um padrão não-isotérmico, de modo que quando a temperatura variar com o tempo, a taxa de reação será dada pela expressão:

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{dx}{dt}\right)_T + \left(\frac{dx}{dT}\right)_t \frac{dT}{dt} \quad (16)$$

De acordo com o desenvolvimento de Kissinger, a variação da taxa de crescimento com a temperatura para um determinado tempo (t) fixo é zero. Assim o segundo termo da equação (16) é nulo, de modo que a taxa de reação pode ser expressada da seguinte forma:

$$\frac{dx}{dt} = A (1 - x)e^{(-E/RT)} \quad (17)$$

Essa expressão é válida para qualquer valor de T quando x e T são medidos simultaneamente. Quando a taxa de reação é máxima, sua derivada em relação ao tempo se anula, ou seja,

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{d}{dt} [A(1 - x)e^{(-E/RT)}] = 0 \quad (18)$$

$$\frac{dx}{dt} \left[-A e^{-\frac{E}{RT}} + \frac{E}{RT^2} \frac{dT}{dt}\right] = 0 \quad (19)$$

Resolvendo a equação 19, o máximo valor de dx/dt ocorre a uma temperatura T_p dada por:

$$\frac{E}{RT_p^2} \frac{dT}{dt} = A e^{(-E/RT_p)} \quad (20)$$

sendo dT/dt a taxa de aquecimento (ϕ). Aplicando o logaritmo neperiano na equação (20) obtém-se:

$$\ln \left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) = \frac{E}{RT_p} + \ln \left(\frac{E}{R}\right) - \ln (A) \quad (21)$$

ou, de modo simplificado:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) = \frac{E}{RT_p} + cte \quad (22)$$

Nas curvas obtidas nas medidas de DTA, T_p é a temperatura do pico de cristalização. A energia de ativação é obtida do coeficiente angular da regressão linear da curva $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1/T_p$.

2.6. Método de Ozawa

O método de Kissinger pressupõe que a taxa de máxima reação ocorra na temperatura do pico da cristalização. Entretanto, em trabalhos recentes, pesquisadores consideram essa informação como incorreta para DTA/DSC, pois, se a taxa máxima de reação ocorre a valores de temperatura inferior a esse pico, não se pode atribuir um ponto específico de uma curva.

Ozawa [21] foi o primeiro a mostrar que o método de Kissinger não era válido, pelo menos de modo geral, para todas as curvas de DTA/DSC. Estudando materiais poliméricos, Ozawa apresentou a seguinte equação simplificada para o cálculo de E

$$\ln\phi = -\frac{E}{RT_p} + cte. \quad (23)$$

Através desta equação espera-se que a curva de $\ln(\phi)$ versus $1/T_p$ seja linear e forneça o valor da energia de ativação. Portanto, ambos os métodos vêm sendo amplamente aplicados tanto com dados obtidos em DTA quanto em DSC.

2.7. Método de Matusita

Embora muitos autores utilizam os métodos de Kissinger e de Osawa para analisar a cinética de cristalização de materiais amorfos, eles não são adequados para tal. Um método alternativo para análise de cinética de cristalização não isotérmica com base em processos de nucleação e crescimento, foi proposto por Matusita e Sakka [22], que foi revisto com maior rigor por Matusita et al [23].

Inicialmente é bom lembrar que a taxa de nucleação em vidros atinge seu máximo em temperatura um pouco maior do que a transição vítrea e, então, diminui rapidamente com o aumento de temperatura [23-24]. Por outro lado, a taxa de cristalização alcança seu máximo a uma temperatura muito maior do que a temperatura na qual a taxa de nucleação é máxima [23].

No método, é considerado que para vidros resfriados rapidamente não contendo núcleos, o número (N) de núcleos formados por unidade de volume durante o processo de aquecimento desde a temperatura ambiente, T_r , até uma temperatura T é inversamente proporcional a taxa de aquecimento ($\phi = \frac{dT}{dt}$). Por outro lado, vidros que tem sido tratados termicamente a uma temperatura na qual a taxa de nucleação é máxima, por um período suficientemente longo, um grande número de núcleos já existe e que o mesmo não depende da taxa de aquecimento.

Com a equação da taxa de crescimento de cristais $U = U_o \exp(-E/RT)$, Matusita obteve a seguinte expressão para o raio

$$r = \int_{T_R}^T \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] dT \quad (24)$$

onde T_R é a temperatura ambiente. Esta integral foi avaliada por aproximação usando a função p de Doyle [22-23]

$$p(y) = \int_y^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy. \quad (25)$$

Esta função foi tabulada numericamente e se y for maior que 20, eles demonstraram que esta função pode ser aproximada a

$$\log[p(y)] = -2,315 - 0,4567y. \quad (26)$$

Substituindo $y=E/RT$, e a equação 25 pode ser escrita como

$$p\left(\frac{E}{RT}\right) = \frac{R}{E} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (27)$$

Das equações 24, 26 e 27 eles obtiveram a seguinte expressão para o raio do cristal:

$$r = \frac{c}{\phi} \exp \left[-1,052 \frac{E}{RT} \right]. \quad (28)$$

Quando as partículas cristalinas crescem tridimensionalmente, a variação temporal da fração volumétrica (x) é expressa por

$$\frac{dx}{dt} = (1 - x) N 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} \quad (29)$$

sendo $(1-x)$ um fator de correção, o mesmo utilizado para derivação da equação de JMA [23-24-25]. A substituição da equação 28 no resultado da integração da equação 30 e, para o caso de vidros resfriados, sem núcleos, obtém-se

$$-\ln(1 - x) = C_o N_o \phi^{-4} \exp \left(-1,052 \times 3 \frac{E}{RT} \right). \quad (30)$$

Esta equação pode ser estendida para uma expressão mais geral, ou seja

$$-\ln(1 - x) = K \phi^{-n} \exp \left(-1,052 \times m \frac{E}{RT} \right) \quad (31)$$

ou

$$\ln(-\ln(1 - x)) = -n \ln \phi - 1,052 m \frac{E}{RT} + cte \quad (32)$$

com $n = m + 1$ para vidros resfriados rapidamente sem núcleos e $n = m$ para vidros contendo um número suficientemente grande de núcleos. Para crescimento tridimensional das partículas cristalinas, o valor de m é igual a 3; para crescimento superficial $m = 2$ e; $m = 1$ corresponde a crescimento unidimensional. Teoricamente o valor máximo de n é 4 e o mínimo 1. Assim, por exemplo, quando $n = 3$, o valor de m poderá ser 3 ou 2, dependendo da relação entre n e m . Uma forma de saber qual é a relação entre eles é observar se o valor de n muda quando a amostra é submetida a um

processo de aquecimento na temperatura que favorece a nucleação. O valor de n é obtido da curva $\ln(-\ln(1-x)) \times \ln\phi$ [23-26]. Se o valor de n não muda, na comparação entre amostras resfriada rapidamente e submetida a tratamento térmico (recozimento), significa que já existia um grande número de núcleos no vidro e, neste caso, $n = m$; se n diminuir com o tratamento térmico, significa que não existia núcleos na amostra resfriada rapidamente e, neste caso, $m < n \leq m+1$ antes do tratamento e $n = m$ após o tratamento.

Para obter o valor da energia de ativação basta levantar uma curva de $\ln\phi \times 1000/RT$, na temperatura em que a fração cristalizada alcança um valor específico. A energia de ativação é obtida do coeficiente angular da reta obtida, mas desde que a razão m/n seja conhecida.

Aqui, foi utilizado o método não isotérmico de Kissinger para determinar a energia de ativação e os parâmetros m e n foram determinados usando o método não isotérmico discutido nesta seção.

3. Materiais e métodos experimentais

3.1 Preparo dos vidros

Os vidros foram preparados misturando dióxido de telúrio (TeO_2) e trióxido de tungstênio (WO_3) (ambos da *Sigma-Aldrich* com pureza $>99\%$), com medidas estequiométricas previamente calculadas na proporção de 80 mol% de TeO_2 e 20 mol% de WO_3 ($80\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3$). Dois lotes de 10 g da mistura foram preparados usando balança analítica de precisão 10^{-4} g. Após pesagem as massas foram homogeneizadas em almofariz de ágata, em seguida colocadas em cadinhos de platina e levadas ao forno para a fusão. Para isso utilizou-se forno de atmosfera controlada (Forno a vácuo, modelo CPU - 10P - LCD - MULT - RAMPAS da EDG Equipamentos) (Fig. 11).



Figura 11: Forno a vácuo CPU - 10P - LCD - MULT - RAMPAS
Fonte: próprio autor

Uma das amostras, denominada TW-Amb, foi preparada em atmosfera ambiente e, a segunda, denominada TW- O_2 , preparada em atmosfera rica em oxigênio. A primeira amostra foi preparada inicialmente misturando os óxidos, colocando a mistura em cadinho de platina e em seguida levando ao forno aquecido com taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $880\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. No preparo da segunda amostra, inicialmente foi feito vácuo na câmara do forno. Para isso, a bomba de vácuo foi ligada enquanto a temperatura do forno aumentava com taxa de 10

°C/min até atingir 400 °C, permanecendo neste patamar por 30 minutos com intuito de eliminar toda água presente na matéria-prima. Em seguida, foi injetado O₂ até atingir a pressão de 1 atm e a mistura foi mantida na temperatura de 880 °C durante 1 hora. Após esse período a massa fundida foi vertida em um molde de aço previamente aquecido a 340 °C (pouco abaixo da T_g), permanecendo por 2 horas, a fim de eliminar as tensões internas do vidro, seguido de um resfriamento lento até a temperatura ambiente. Este último procedimento foi feito também para a primeira amostra.

A Figura (12) ilustra fotos das amostras do vidro TW-Amb e TW-O₂, respectivamente.



Figura 12: fotos das amostras do vidro TW preparado em atmosfera ambiente e rica em O₂
 Fonte: próprio autor

Para o estudo da cinética de cristalização, através da técnica DTA, amostras do vidro foram pulverizadas e peneiradas de modo a obter os seguintes tamanhos de partículas: < 38, 38-45, 45-63 e 63-75 μm , sendo as mesmas submetidas a ensaios com diferentes taxas de aquecimento (2,5; 5; 7,5 e 10 °C/min). Para as análises DRX e Raman, somente amostras com tamanhos de partículas <38 e 63-75 μm foram utilizadas. Para ambos os tamanhos, um primeiro conjunto de amostra foi submetido ao tratamento a 400 °C por diferentes tempos de permanência no forno (5, 10, 25, 35 e 65 min). No segundo conjunto, foi mantido o tempo de tratamento em 5 min, para amostras com partículas <38 variou-se a temperatura (400, 410, 425, 445, 483 e 503 °C) e para amostras com tamanho 63-75 μm , nas temperaturas 450, 460, 470, 480, 490 e 525 °C.

3.2. Métodos

3.2.1. Análise Térmica Diferencial

As propriedades térmicas do vidro foram investigadas através da técnica DTA. Nesta técnica é medida a diferença de temperatura entre a amostra e a referência quando ambas são aquecidas ou resfriadas em condições semelhantes [27]. As amostras são submetidas à mesma programação de aquecimento e monitorada por sensores de temperatura [27]. Durante o processo de análise as temperaturas da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração química ou física. Se ocorrer uma reação exotérmica, a temperatura da amostra ficará mais alta do a temperatura da referência por um curto período de tempo, caso contrário, a temperatura da amostra será temporariamente menor que a temperatura da referência [27]. Essas transformações são registradas sob a forma de picos e a capacidade calorífica é registrada como uma mudança na linha base da curva. A diferença de temperatura (ΔT), a um determinado tempo, é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo de calor [27].

As medidas foram realizadas em um equipamento da *TA Instruments DTA SDT Q600* (precisão de $\pm 2\%$). Em cada medida, foram utilizadas aproximadamente 10 mg de pó, que foi contida em cadinhos de platina com fluxo de nitrogênio. Como referência foi utilizado 10 mg de pó de alumina.

As medidas de DTA foram realizadas em amostras com diferentes tamanhos de partículas, (<38 e 63-75) para TW-Amb, (<38, 38-45, 45-63 e 63-75 μm) para TW-O₂ e em diferentes taxas de aquecimento (2,5; 5; 7,5 e 10 °C/min). Estes dados foram utilizados para determinar os parâmetros T_g , T_x e T_p , sendo ainda usados para calcular a energia de ativação (E) pelo método de Kissinger (equação 24). Para tanto, foram feitos ajustes lineares das curvas obtidas nos gráficos de $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1/T_p$. As temperaturas T_p foram obtidas através de ajustes gaussianos nas curvas dos termogramas.

3.2.2. Difração de raios-X (DRX)

As medidas de DRX foram feitas apenas nas amostras com tamanhos de partículas $<38 \mu\text{m}$ e $63\text{-}75 \mu\text{m}$ do vidro TW-O₂. Para os tratamentos térmicos as amostras foram colocadas em cadinho de platina e em seguida levadas ao forno marca W-One. As medidas de difração foram realizadas com difratômetro de raios-X de marca *Rigaku Rotaflex RU200B* de radiação $\text{CuK}\alpha$, no intervalo de varredura 2θ , entre 20 e 60 graus.

A difração é um fenômeno que ocorre devido ao espalhamento de uma radiação por um conjunto regular de centros de difusão, cujo espaçamento é da ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação [28]. Esta técnica consiste na interação entre o feixe de raios-X incidente, que são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda da ordem de 1\AA (um Ângstron) e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente [29].

Em um material onde os átomos dispostos em arranjos periódicos (característica das estruturas cristalinas) o fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento satisfazendo a Lei de Bragg $n\lambda=2d\text{sen}\theta$ [28], onde λ é o comprimento de onda da radiação, θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, d é o espaçamento entre os planos cristalinos adjacentes e n a ordem de difração [29]. A Figura 13 representa a difração em um cristal.

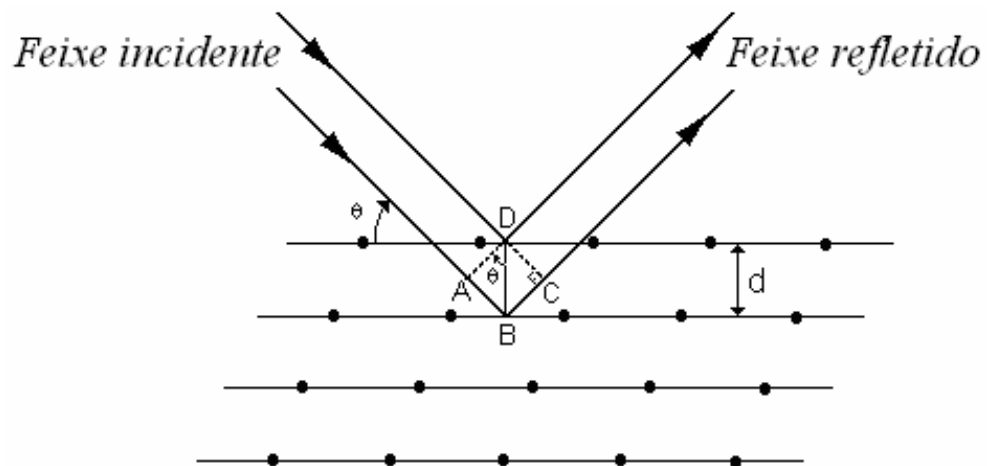


Figura 13: Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg) [29]

3.2.3. Espectroscopia Raman

Para complementar os resultados obtidos com DRX, foram feitas análises utilizando a técnica de Espectroscopia Raman através da qual é possível identificar as fases cristalinas existentes devido aos processos de tratamentos térmicos.

A espectroscopia Raman consiste no espalhamento inelástico de luz pela matéria irradiada por luz monocromática [30]. No espalhamento Raman uma radiação, geralmente no visível ou no ultravioleta, interage com a molécula e é espalhada com frequência ligeiramente modificada [30]. Quando irradiada pela luz monocromática de frequência ν_0 (chamada de radiação Rayleigh), a amostra não apenas espalha a radiação com esta frequência, como também dá origem à radiação espalhada com frequências diferentes $\nu_0 \pm \nu_i$ (radiação inelástica ou Raman), sendo ν_i uma frequência vibracional da espécie em estudo.

Nesta técnica, um feixe de radiação laser é focalizado no objeto investigado pela objetiva de um microscópio óptico. A interação da energia do laser com a matéria produz uma transição vibracional que é traduzida em espectros.

Para análises Raman foram usadas as mesmas amostras empregadas para o DRX, sendo utilizado um equipamento Raman Confocal BX51-Voyage™ (785 nm de excitação laser), com varredura no intervalo espectral de 200 a 1000 cm^{-1} , Microscópio Nikon® eclipse 80i.

4. Resultados

4.1. Propriedades estruturais: Difração de raios-X

A Figura 14 ilustra os difratogramas obtidos para amostras com partículas $<38 \mu\text{m}$, com tratamento a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes tempos (5, 10, 25, 35 e 65 min) (Fig. 14a) e com tratamento em diferentes temperaturas (400, 410, 425, 445, 483 e $503 \text{ }^\circ\text{C}$) fixando-se o tempo de tratamento em 5 min (Fig. 14b). A identificação dos picos de difração foi feita comparando os difratogramas padrões da base de dados CRYSTMET (fase $\gamma\text{-TeO}_2$: 192236; fase $\alpha\text{-TeO}_2$: 535002 e fase do WO_3 : 182494).

Com 5 min de tratamento térmico (Fig. 14a) não se verificou nenhuma fase cristalina, confirmando a característica amorfa do vidro. Com 10 min, observa-se dois picos característicos da fase cristalina $\gamma\text{-TeO}_2$ (fase metaestável). Acima deste tempo, as fases $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-TeO}_2$ (paratelerito) podem ser observadas. Com o procedimento da Figura 14b foi possível observar as fases $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$ a partir da temperatura de $410 \text{ }^\circ\text{C}$. A fase $\gamma\text{-TeO}_2$ desapareceu quando o tratamento foi realizado em temperaturas acima de $445 \text{ }^\circ\text{C}$, restando somente a fase estável $\alpha\text{-TeO}_2$. Acima de $425 \text{ }^\circ\text{C}$, iniciou-se a manifestação da fase do WO_3 , com seus três picos característicos e mais intensos localizados na região próximo a 24 graus.

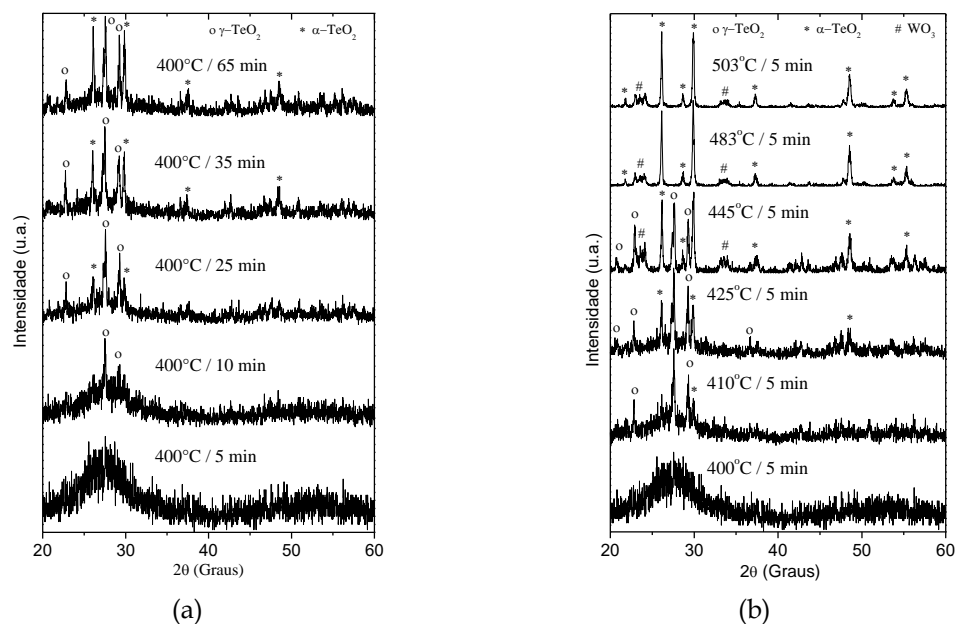


Figura 14: Difratogramas de raios-X do vidro TW-O₂ com tamanho de partícula $\leq 38 \mu\text{m}$ (a) tratados termicamente a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tempos e (b) tratado com tempo fixo de 5 minutos e diferentes temperaturas.

Fonte: próprio autor

Os difratogramas associados a amostra TW-O₂ com tamanho de partículas 63–75 μm obtidos em diferentes temperaturas com tempo de tratamento térmico de 5 min são apresentados na Figura 15. As fases α-TeO₂ e γ-TeO₂ foram observadas somente nas temperaturas maiores do que 460 °C. Na temperatura de 470 °C é possível observar melhor os picos das três fases. A fase γ-TeO₂ atinge o ápice em intensidade, que diminui conforme aumenta a temperatura de tratamento, desaparecendo completamente para temperaturas acima de 490 °C. A fase α-TeO₂ aparece com pouca intensidade, tornando-se mais intensa com o aumento da temperatura.

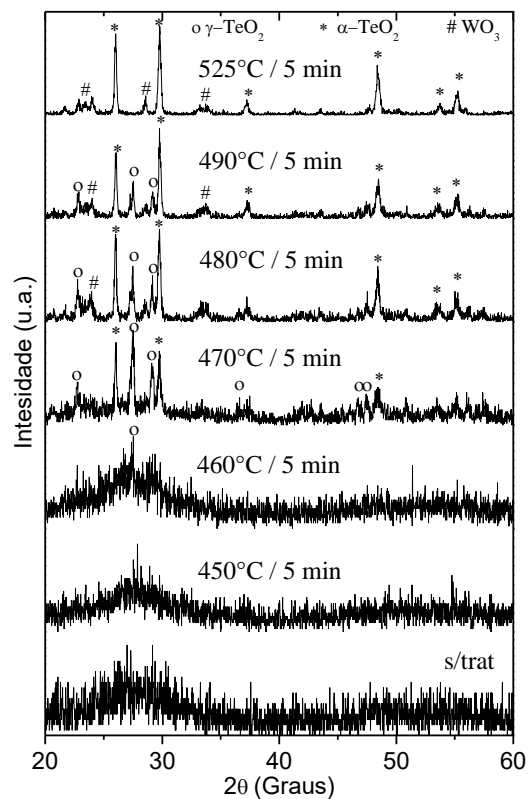


Figura 15: Difratogramas de raios-X dos vidros TW-O₂ com tamanho de partícula entre 63-75 μm e tratados termicamente a diferentes temperaturas por 5 minutos.

Fonte: próprio autor

4.2. Propriedades estruturais: Espectroscopia Raman

Os espectros Raman da amostra sem tratamento mostra uma ampla banda de absorção em 675 cm⁻¹, características dos vidros TeO₂-WO₃, associada a vibrações Te-O-W antissimétricas e estiramento da ligação W-O [31], com um ombro em ~750 cm⁻¹ correspondente as unidades TeO₃/TeO₃₊₁ (Tabela 1). A banda localizada em 930 cm⁻¹

corresponde a vibração das ligações W=O nas unidades WO_6 na fase triclinica [32]. A medida que se aumenta o tempo de tratamento (Fig. 16a) é observada uma mudança estrutural. Com 10 min, bandas de absorção características da fase $\gamma\text{-TeO}_2$ são observados em 422 e 680 cm^{-1} , relacionadas a vibrações W-O-W das ligações entre pares de seis coordenadas dos átomos de tungstênio ($2[\text{O}=\text{WO}_5]$): estiramento assimétrico W-O [31]. Acima deste tempo, aparece uma nova banda da fase $\gamma\text{-TeO}_2$ em 815 cm^{-1} e uma outra banda em 643 cm^{-1} (estiramento simétrico das pontes Te-O-Te dos poliedro TeO_4 na fase $\alpha\text{-TeO}_2$). Estes resultados concordam muito bem com aqueles obtidos da análise dos dados de DRX (Fig. 14a) discutido anteriormente.

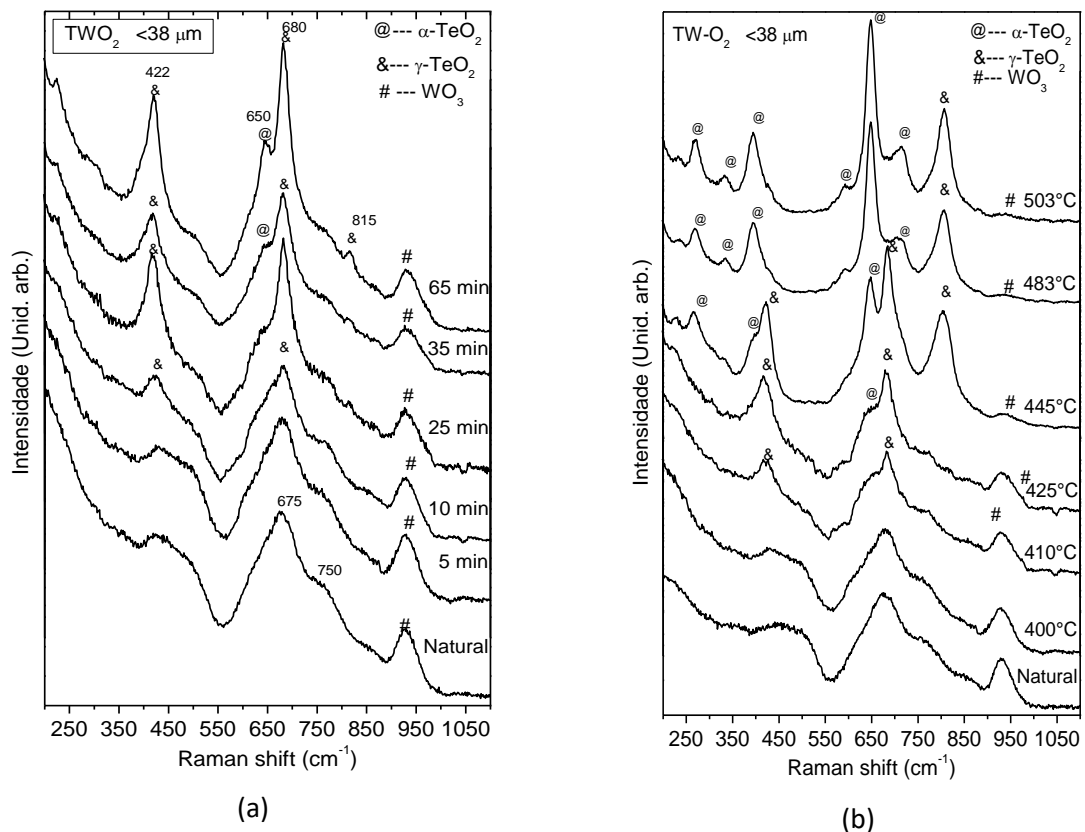


Figura 16: Espectros Raman dos vidros TW-O_2 com tamanhos de partícula $< 38\ \mu\text{m}$ (a) tratados termicamente a 400 °C por diferentes tempos e (b) tratados com tempo fixo de 5 minutos em diferentes temperaturas.

Fonte: próprio autor

Na Tabela 1 são ilustrados os valores das frequências das bandas de absorção relacionadas com as respectivas fases e estruturas.

Tabela 1: Bandas de absorção obtidas do espectro Raman para o vidro TW-O₂

Frequências de banda de absorção (cm ⁻¹)	Fases/estruturas detectadas
230	α -TeO ₂
250	α -TeO ₂
382	α -TeO ₂
405	α -TeO ₂
422	γ -TeO ₂
643	α -TeO ₂
648	α -TeO ₂
675	TeO ₄
680	γ -TeO ₂
750	TeO ₃ /TeO ₃₊₁
805	Monoclínica WO ₃
815	γ -TeO ₂
930	Triclínica WO ₃

Fonte: próprio autor.

Para determinar em quais temperaturas as fases γ e α -TeO₂ aparecem no processo de cristalização, o tempo de tratamento térmico foi fixado em 5 min e a temperatura de tratamento foi variada entre 400 e 503 °C (Fig. 14b). Na temperatura de 410 °C foi possível observar a presença somente da fase γ -TeO₂. No difratograma correspondente a mesma temperatura, foi observado um único pico de baixa intensidade da fase α -TeO₂, com predominância de picos pertencentes a fase γ -TeO₂ (Fig. 16b). A medida que se aumenta a temperatura acima de 410 °C observa-se o aparecimento de picos da fase α -TeO₂. Para temperaturas maiores do que 445 °C surge um pico em 805 cm⁻¹ característico da fase monoclínica WO₃ [8-33-]. Ao mesmo tempo, o pico em 930 cm⁻¹, associado a vibração W=O das unidades WO₆ diminui, praticamente desaparecendo na temperatura de 503 °C. Picos de difração de raios-X da fase do WO₃ também foram observados nas mesmas temperaturas (Fig. 14b).

Estes resultados concordam com as observações feitas por Tadar e colaboradores [34] que investigaram o processo de cristalização em diferentes composições do vidro TW. As pequenas concordâncias observadas podem estar associadas ao fato de que os investigadores usaram apenas duas temperaturas de tratamento, 510 e 550 °C, com tempo de 1 h.

Na Figura 17 são ilustrados os espectros Raman do vidro TW-O₂ com tamanho de partícula 63-75 µm. As fases γ -TeO₂ e α -TeO₂ apareceram somente após tratamentos acima de 450 e 460 °C, respectivamente, temperaturas essas maiores que daquelas observada para amostra com tamanho de partículas menores do que 38 µm (acima de 400 e 410 °C, respectivamente). A mudança de estrutura da fase do WO₃, citada acima, foi observada para temperaturas acima de 470 °C, temperatura maior do que aquela observada para amostra com tamanho de partículas menores do que 38 µm (acima de 425 °C).

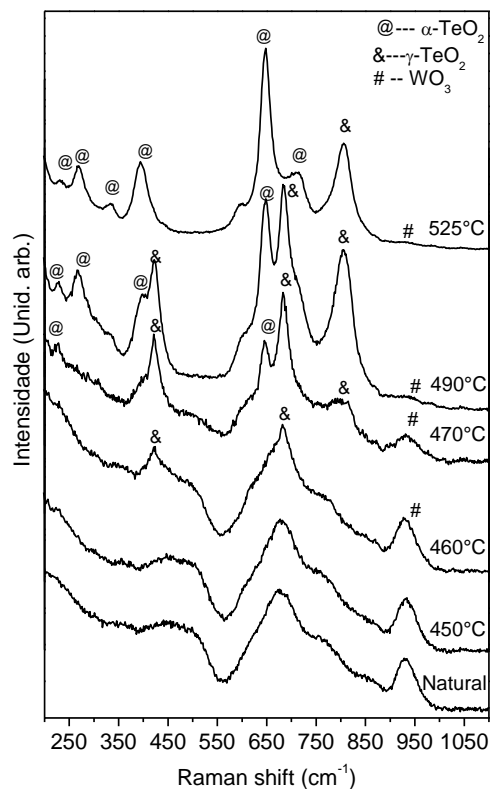


Figura 17: Espectros Raman dos vidros TW-O₂ com tamanhos de partícula entre 63-75 µm e tratados termicamente por 5 minutos a diferentes temperaturas.

Fonte: próprio autor

4.3. Propriedades térmicas

As medidas de DTA das amostras preparadas em ambas as atmosferas são apresentadas nas figuras 18 para todos os tamanhos de partículas para taxa de 10 °C/min.

A figura 18 ilustra as curvas para o vidro TW-O₂ (a) e TW-Amb (b) com diferentes tamanhos de partículas, submetido a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A T_g é observada na região onde ocorre uma mudança da linha base (ver indicação na figura), acima da qual são observados picos exotérmicos (P1, P2 e P3) correspondentes a cristalização de três fases distintas. A temperatura de cristalização (T_x) corresponde a temperatura onde inicia o primeiro pico exotérmico (como indicado na figura).

Os valores de T_g , T_x e ΔT obtidos das curvas DTA são apresentados na Tabela 2. Como citado anteriormente, o parâmetro $\Delta T = T_x - T_g$ é comumente utilizado para avaliar a estabilidade térmica do vidro [35-36-37], ou seja, mede o quanto o vidro está ou não susceptível à cristalização. Ambas as temperaturas (T_g e T_x) sofreram deslocamento para maiores valores quando a taxa de aquecimento foi aumentada, como se esperava, visto que, segundo [38], quanto maior a taxa de resfriamento mais rápido as moléculas da massa fundida perderá sua mobilidade e a T_g será, conseqüentemente, mais elevada. O mesmo pode ser observado para maiores taxas de aquecimento do vidro.

Para os vidros TW-O₂, o valor de ΔT não foi influenciado pela taxa de aquecimento, mas foi afetado pela variação dos tamanhos de partículas (74 °C para <38 µm e 96 °C para 63-75 µm). Uma amostra do vidro TW-Amb foi preparada e analisada utilizando dois tamanhos de partículas (<38 e 63-75 µm) para comparar as temperaturas de mudanças de transição com o vidro TW-O₂. Para TW-Amb, houve variação de ΔT tanto para diferentes tamanhos de partículas quanto para diferentes taxas de aquecimento. A diferença entre o ΔT dos vidros TW-Amb e TW-O₂ não é significativa, entretanto, a média dos valores deste parâmetro é menor para o TW-O₂, sugerindo que este vidro é mais facilmente cristalizado que o TW-Amb.

Tabela 2: Comparação entre T_g , T_x e ΔT (em °C) para o vidro TW-O₂ e TW-amb para os diferentes tamanhos de partículas, submetidos a diferentes taxas de aquecimento (ϕ).

Tamanho de partículas (TW-O ₂)												
ϕ (°C/min)	<38 μm			38-45 μm			45-63 μm			63-75 μm		
	T_g	T_x	ΔT	T_g	T_x	ΔT	T_g	T_x	ΔT	T_g	T_x	ΔT
10	347	421	74	347	434	87	347	442	95	347	443	96
7,5	345	419	74	345	433	88	345	440	95	345	441	96
5	343	417	74	343	424	81	343	436	93	343	439	96
2,5	341	415	74	341	420	79	341	430	89	341	437	96

Tamanho de partículas (TW-Amb)						
ϕ (°C/min)	<38 μm			63-75 μm		
	T_g	T_x	ΔT	T_g	T_x	ΔT
10	347	440	93	347	458	111
7,5	345	434	89	345	447	102
5	343	423	80	343	438	95
2,5	341	417	76	341	434	93

Fonte: próprio autor

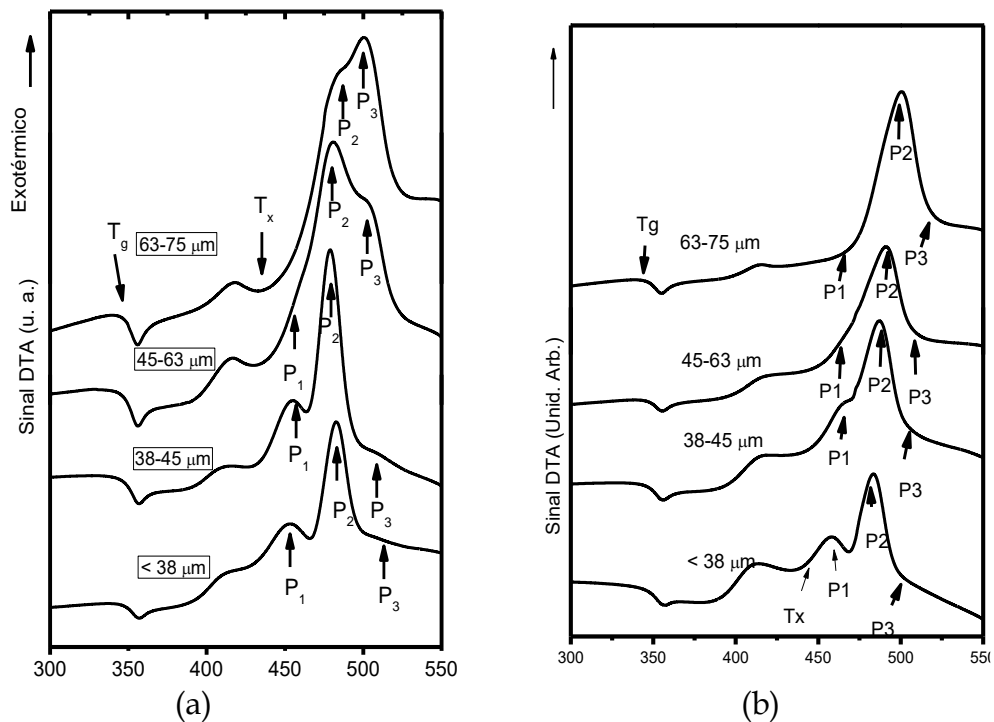


Figura 18: Curvas de DTA do vidro (a) TW-O₂ e (b) TW-Amb para diferentes tamanhos de partícula e taxa de aquecimento $\phi = 10$ °C.min⁻¹.

Fonte: próprio autor

Dos termogramas obtidos foi possível observar a existência de três fases distintas, como observados nos dados de DRX e Raman. Como os picos exotérmicos observados não estão bem definidos em todos os termogramas, devido a sobreposições dos mesmos, tornando difícil determinar o ponto máximo de cada um deles, as curvas foram ajustadas usando funções gaussianas na região de ~400 a ~550 °C para determinar as temperaturas de pico (T_p), que são apresentados na Tabela 3. A Figura 19 mostra um exemplo do ajuste realizado em cada termograma. Nela, as curvas em verde são as gaussianas utilizadas, a vermelha é a soma das três gaussianas e a preta é a curva experimental.

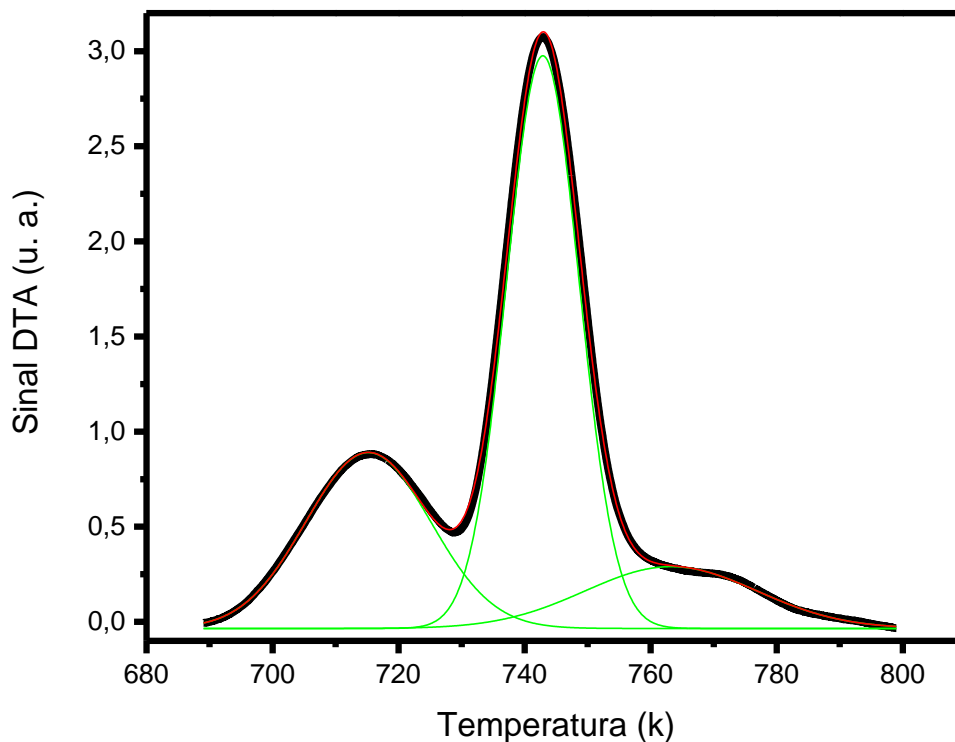


Figura 19: Ajuste gaussiano do termograma do vidro TW-O₂ com tamanhos de partículas < 38 μm e taxa de 5 °C/min.

Fonte: próprio autor

Estes resultados revelam a evolução das temperaturas T_p em ambos os vidros e a relação deste parâmetro com a definição dos picos de cristalização. Para os dois conjuntos de amostras os processos de cristalização para os três picos (P1, P2 e P3) são diferentes para os quatro tamanhos de partículas.

Para amostras com tamanhos de partículas <38 e 38-45 μm do vidro TW-O₂, pequenas diferenças são observadas nas temperaturas de pico, quando estes são comparados entre si conforme sua denominação, i.e., P1 é comparado com P1, P2 com P2 e P3 com P3. Observa-se que a intensidade dos picos é menor para a amostra com tamanho menor. Para os tamanhos de partículas 45-63 e 63-75 μm , observa-se sobreposição dos picos. Uma inversão na intensidade dos picos P1 e P2 ocorre quando o tamanho de partículas é aumentado de 45-63 μm para 63-75 μm , o que é atribuído ao fato do processo de cristalização ocorrer mais rapidamente em partículas menores. A sobreposição dos picos de cristalização das três fases sugere que as energias de ativação para as respectivas fases devem assumir valores muito próximos.

Amostras do vidro TW-Amb, quando submetidas às mesmas condições de aquecimento que o vidro TW-O₂, apresentam o mesmo valor de T_g . O mesmo não ocorre com os picos de cristalização P1, P2 e P3, que apresentam, pelo menos para os tamanhos de partículas 45-63 e 63-75 μm , comportamento diferentes (Fig. 18b). Neste caso, observa-se que P2 está bem definido para todos os tamanhos de partículas, diferentemente do que ocorre com P1 e P3. Em ambos os conjuntos de vidros é possível observar um alargamento na base dos picos para maiores tamanhos das partículas. Esse fato sugere que partículas de menores tamanhos recebem maiores quantidades de energia em menor intervalo de tempo e os picos são definidos mais facilmente, além de possuírem maior intensidade. Conseqüentemente, partículas maiores oferecem maior resistência à transferência de calor durante as medidas DTA [39].

Da Tabela 3 é possível também observar um aumento da temperatura dos picos de cristalização na medida em que aumenta o tamanho de partículas. Este fato é esperado uma vez que partículas maiores requerem maior quantidade de energia para cristalizar.

Tabela 3: Temperaturas de pico de cristalização (T_P) do vidro TW em função de diferentes tamanhos de partículas, com taxas de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Picos	T_P ($^\circ\text{C}$)							
	<38 μm		38-45 μm		45-63 μm		63-75 μm	
	O ₂	Amb	O ₂	Amb	O ₂	Amb	O ₂	Amb
P1	434	457	454	467	458	483	463	496
P2	460	483	479	489	480	492	480	503
P3	481	493	500	499	503	504	501	513

Fonte: próprio autor

Na Figura 20 são apresentadas as curvas DTA para amostras com partículas <38, 38-45, 45-63 e 63-75 μm do vidro TW-O₂ obtidas em diferentes taxas de aquecimento (2,5; 5; 7,5 e 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$). O aumento na taxa de aquecimento (de 2,5 para 10,0) provocou deslocamento na T_g (de 341 para 347 $^\circ\text{C}$, respectivamente, independentemente do tamanho de partículas) e na T_x (de 415 para 421 $^\circ\text{C}$ para partículas <38 μm e de 437 para 443 $^\circ\text{C}$ para partículas entre 63 e 75 μm). Este comportamento também foi observado em vidros 20Li₂O–80TeO₂ estudados por *Yukimitu et al* [39]. Para taxas de aquecimento maiores do que 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$, o pico P1 começa a se definir, apesar da sobreposição com P2. A assimetria observada nas curvas de cristalização correspondente às taxas 2,5 e 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ (Fig. 20 c e 20 d, respectivamente) é uma indicação da cristalização de mais de uma fase na matriz vítrea. Para partículas menores do que 38 μm foi possível observar três picos associados a três fases distintas e bem definidas.

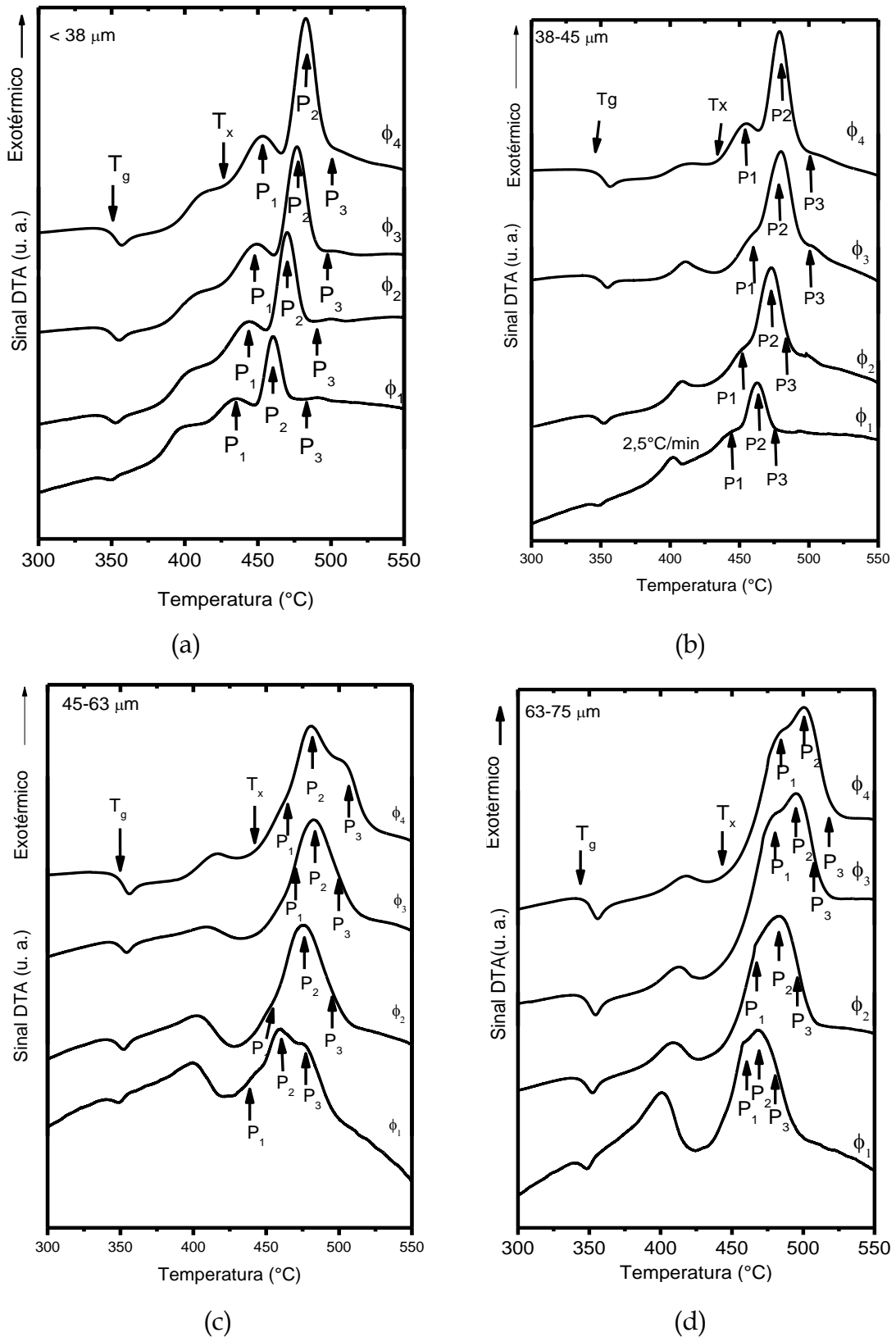


Figura 20: Curvas de DTA do vidro TW-O₂ com tamanho de partícula de (a) <38 μm, (b) 38-45 μm, (c) 45-63 μm e (d) 63-75 μm para as seguintes taxas de aquecimento: φ₁ = 2,5 °C.min⁻¹, φ₂ = 5 °C.min⁻¹, φ₃ = 7,5 °C.min⁻¹ e φ₄ = 10 °C.min⁻¹.

Fonte: próprio autor

Os valores das temperaturas associadas aos três picos de cristalização, obtidos do ajuste gaussiano das curvas da Fig. 20, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Temperaturas de pico de cristalização (T_p) em função de diferentes taxas de aquecimento (ϕ) e tamanhos de partículas do vidro TW-O₂.

Tamanhos de partícula (μm)	ϕ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$)		
		P1	P2	P3
< 38	10	452 \pm 0,020	482 \pm 0,010	501 \pm 0,300
	7,5	447 \pm 0,018	476 \pm 0,008	497 \pm 0,170
	5	442 \pm 0,014	470 \pm 0,005	490 \pm 0,137
	2,5	434 \pm 0,027	460 \pm 0,004	481 \pm 0,124
38-45	10	454 \pm 0,050	479 \pm 0,005	500 \pm 0,600
	7,5	460 \pm 0,135	479 \pm 0,029	502 \pm 0,083
	5	452 \pm 0,079	472 \pm 0,016	481 \pm 0,516
	2,5	443 \pm 0,067	463 \pm 0,015	473 \pm 0,384
45-63	10	458 \pm 0,037	480 \pm 0,032	503 \pm 0,051
	7,5	474 \pm 0,158	482 \pm 0,040	500 \pm 0,224
	5	457 \pm 2,690	475 \pm 0,054	493 \pm 0,247
	2,5	433 \pm 9,700	459 \pm 0,060	478 \pm 0,071
63-75	10	484 \pm 0,150	504 \pm 0,058	517 \pm 3,469
	7,5	478 \pm 0,059	498 \pm 0,043	503 \pm 1,533
	5	466 \pm 0,044	475 \pm 0,075	490 \pm 0,023
	2,5	433 \pm 0,599	464 \pm 0,212	478 \pm 0,182

Fonte: próprio autor

A Figura 21 ilustra as temperaturas de cristalização em função da taxa de aquecimento relacionadas aos três picos para tamanhos de partículas <38 e 63-75 μm do vidro TW-O₂. É possível observar que as temperaturas de pico aumentam a medida que se aumenta a taxa de aquecimento.

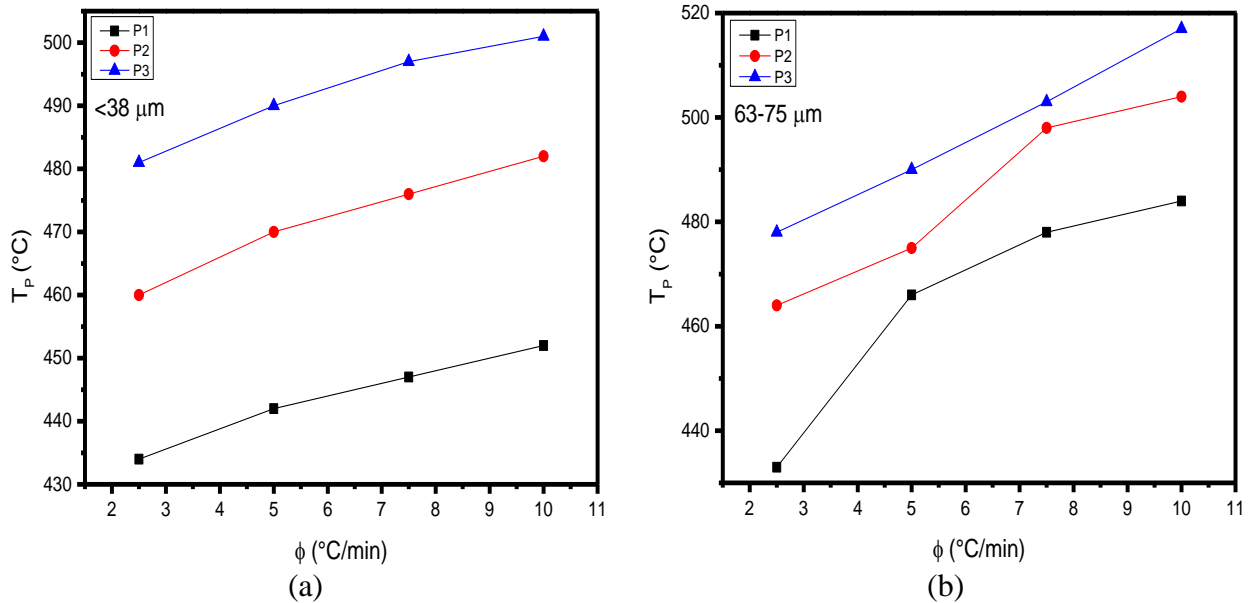


Figura 21: Temperatura de pico de cristalização (T_p) em função da taxa de aquecimento para os tamanhos de partículas < 38 (a) e 63-75 μm (b).

Fonte: próprio autor

Com os valores de T_p e ϕ foi possível determinar a energia de ativação para a nucleação, pelo método de Kissinger (equação 21, p. 29), tomando o coeficiente angular da curva $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1/T_p$ (Fig. 22). As energias de ativação das fases relacionadas aos picos P1, P2 e P3 estão representadas por E_1 , E_2 e E_3 , respectivamente, cujos valores são apresentados na Tabela 5. Dos dados DRX, apresentados anteriormente, foi possível concluir que essas energias de ativação estão associados a formação das fases $\gamma\text{-TeO}_2$, $\alpha\text{-TeO}_2$ e do WO_3 , respectivamente.

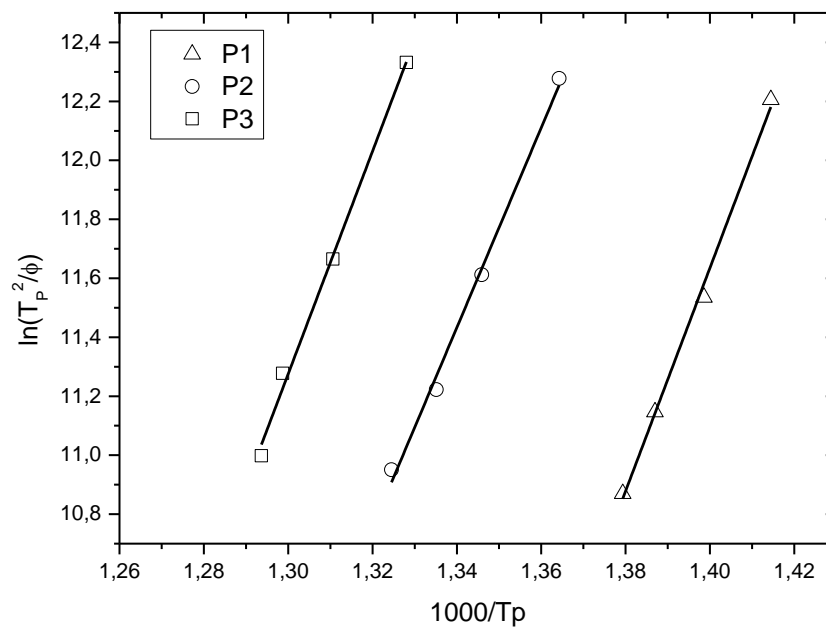


Figura 22. Gráfico de $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1000/T_p$ para o vidros TW-O₂ em função do tamanho de partícula, considerando os três picos de cristalização, para partículas menores que 38 μm .

Fonte: próprio autor

Os valores apresentados na Tabela 5 mostram que as energias de ativação são muito próximos, o que dificulta a identificação dos picos, como observado nos termogramas. Entretanto, essas diferenças, mesmo que pequenas, permitem sugerir que ocorrem transformações de fases distintas na estrutura do sistema vítreo, fato observado também em outros vidros estudados pelo grupo Vidros e Cerâmicas [ver por exemplo a ref. 39].

Tabela 5 -Energia de ativação (E) e os parâmetros m e n associados aos picos de cristalização do vidro TW-O₂.

Tamanhos de grãos (μm)	Pico 1			Pico 2			Pico 3		
	E ₁ (KJ/mol)	n	m	E ₂ (KJ/mol)	n	m	E ₃ (KJ/mol)	n	m
< 38	293 ± 8	2,3	2,3	302 ± 4	3,1	3,2	337 ± 10	1,4	1,6
38-45	295 ± 10	2,5	2,6	288 ± 3	3,5	3,6	316 ± 4	3,7	2,4
45-63	321 ± 11	2,6	2,5	328 ± 18	1,2	1	464 ± 15	1	1
63-75	202 ± 5	4,2	3	245 ± 3	3,5	3	234 ± 11	3,6	3

Fonte: próprio autor

Para determinar os parâmetros de cristalização (n e m), pelo método de Matusita [23] é necessário primeiramente determinar a fração cristalizada (x). A fração cristalizada por qualquer temperatura ou do tempo é dada por $x = A_0/A$, onde A é a área total compreendida entre a temperatura inicial e final da cristalização e A_0 é a área parcial compreendida entre a temperatura inicial e uma temperatura qualquer, que deve estar entre T_0 e T_f . A partir dos picos de cristalização, obtidos da deconvolução dos termogramas, obteve-se a fração cristalizada, associada a cada pico de cristalização, em função da temperatura para as diferentes taxas de aquecimento. Os valores de n foram obtidos a partir da curva $\ln(-\ln(1-x)) \times \ln\phi$, para uma determinada temperatura, e m da curva $\ln\phi \times 1000/RT$, para uma fração cristalizada igual a 0,3, valor também utilizado por Matusita [21], cujos valores estão informados na Tabela 5.

Para amostras com tamanhos <38 e 45-63 μm , observa-se que, como $n = m$ para todos os três picos, o tratamento realizado para eliminar as tensões mecânicas do vidro favoreceram a formação de núcleos das três fases. Para tamanhos entre 38 e 45 μm , o tratamento térmico favoreceu a formação de núcleos das duas primeiras fases e não foi o suficiente para nuclear a fase associada ao terceiro pico. Por outro lado, para tamanhos entre 63 e 75 μm , a temperatura de tratamento térmico não favoreceu a nucleação de nenhuma das três fases, uma vez que $n = m+1$.

A cristalização da primeira fase (pico 1) se deu na superfície ($m = 2$) para partículas menores e, para as maiores, predominou o crescimento volumétrico ($m = 3$). Para o pico 2, independentemente do tamanho de partículas, o crescimento predominante foi o volumétrico, exceção para as amostras com tamanhos entre 45 e 63 μm . Para partículas de dimensões neste intervalo de tamanho, a temperatura do tratamento térmico favoreceu o crescimento unidimensional.

5. Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho possibilitaram, de modo geral, associar o comportamento térmico do vidro $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3$, preparados em duas diferentes atmosferas, com mudanças estruturais observadas nos dados de DRX e Raman.

Os vidros preparados em atmosfera rica em O_2 possuem uma estabilidade térmica menor do que aqueles preparados em atmosfera ambiente. Assim, para aplicações deste vidro em fibras ópticas é vantajoso que o mesmo seja preparado em atmosfera ambiente. Outro fato observado é que a estabilidade térmica do vidro preparado em atmosfera rica em oxigênio não depende da taxa de aquecimento/resfriamento.

Dos dados de DTA, foram observados a formação de três fases cristalinas, as quais foram identificados, pelos dados de DRX e de Raman, como pertencentes as fases $\gamma\text{-TeO}_2$, $\alpha\text{-TeO}_2$ e do WO_3 . Foi possível observar, com o aumento da temperatura, o desaparecimento da fase metaestável $\gamma\text{-TeO}_2$. Além disso, dos dados de DRX e Raman, foi possível observar uma mudança estrutural do WO_3 , de triclinica para monoclinica.

As energias de ativação associadas a cada fase foram determinadas pelo método JMAK e, dos valores dos parâmetros n e m de cristalização, foi possível observar que o crescimento superficial e volumétrico predominaram.

6. Referências bibliográficas

1. H. EBENDORF-HEIDEPRIEN, et al. Extruded tellurite glass and fibers with low OH content for mid-infrared applications. **Optical Materials Express** 2 (2012) 432-442.
2. XIAN FENG, SETSUHISA TANABE, TEIICHI HANADA. Hidroxyl groups in erbium-doped germanotellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids** 281(2001) 48-54.
3. M.F. CHURBANOV, et al. Production of high-purity TeO₂-ZnO and TeO₂-WO₃ glasses with the reduce contente of OH-groups. **J. Optoeletronics and Advanced Materials** 9 (2007) 3229-3234.
4. J. MASSERA, et al. Processing of Tellurite-Based Glass with low OH Content. **Jounal of the American Ceramic Society** 94 (2011) 130-136.
5. M.D. O'DONNELL, et al. Fluorotellurite glasses with improved mid-infrared transmission. **Journal of Non-Crystalline Solids** 331 (2003) 48-57.
6. R. EL-MALLAWANY. Tellurite glasses part 1: elastic proprieties. **Materials Chemistry and Physics** 53 (1998) 93-120.
7. R. EL-MALLAWANY Tellurite glasses part 2: anelastic, phase separation, Debye temperature and termal proprieties. **Materials Chemistry and Physics** 50 (1999) 93-120.
8. A.P. MIRGORODSKY, et al. Dynamics and structure of TeO₂ polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new γ - and δ -phases. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 61 (2000) 501-509.
9. JAMES E. SHELBY. Introduction to Glass Science and Technology. New York State College of Ceramics at Alfred University, 2 Pine Street; Alfred, NY 14802, USA.
10. S.M. SIDEL. S568s. Síntese e caracterização de vidros teluritos. Ilha Solteira: [s.n.], 2011, 86 f.

11. P.K. GUPTA. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids** 195 (1996) 158-164.
12. W.H. ZACHARIASEN. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemistry Society** 54 (1932) 3841-3851.
13. E.B. ARAÚJO. Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial. **Revista Brasileira de Ensino de Física** 20 (1998) 359-362.
14. M. VLADIMIR, et al. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. **Journal of Non-Crystalline Solids** 352 (2006) 2681-2714.
15. J.E. STANWORTH. Tellurite glasses. **Nature** 169 (1952) 581-582.
16. O. NOGUERA, et al. Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of TeO₂. **Journal of Non-Crystalline Solids** 330 (2003) 50-60.
17. R. VAISH e K.B.R. VARMA. The glass transition and crystallization kinetic studies on BaNaB₉O₁₅ glasses. **Journal of Physics D: Applied Physics** 42 (2009) 015409.
18. J. SESTÁK. Use of phenomenological kinetics and the enthalpy versus temperature diagram (and its derivative - DTA) for a better understanding of transition processes in glasses. **Thermochimica Acta** 280 (1996) 175-190.
19. S. MANRICH, et al. Aplicabilidade da Teoria Clássica de Nucleação Modificada (CO-CNT) à Cristalização de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** 2 (1992) 15-20.
20. H.E. KISSINGER. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards** 57 (1956) 217-221.
21. T. OZAWA. Nonisothermal kinetics of crystal growth from pre-existing nuclei. **Bulletin of the Chemical Society of Japan** 57 (1984) 639-643.

22. K. MATUSITA AND S. SAKKA. Phys. Chem. Glasses 20 (1979) 81; **J. Non-Cryst. Solids** 38/39 (1980) 741; Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 59 (1981) 159.
23. K. MATUSITA, et al. Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials. **Journal of Materials Science** 19 (1984) 291-296.
24. S.W. LEE, et al. Activation Energy of Crystal Growth in PbTiO₃ Glass Using Differential Thermal Analysis. **Journal of Non-Crystalline Solids** 248 (1999) 127-136.
25. B. NABIL. Propriétés optiques non-linéaires de composés métastables du système TeO₂ - Bi₂O₃ : apports de la chimie quantique. **Ecole doctorale Science - Technologie - Santé Faculté des Sciences et Techniques** (2009). Thèse N°37-2009.
26. W. KIN, et al. Knetic Characterization of Thermal degradation Process for Commercial Rubbers. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** 6 (2000) 348-355.
27. M. IONASHIRO. Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial. **Editorial**, 2004.
28. SHACKELFORD, JAMES F. Introdução à ciência dos materiais para engenheiros; tradução Daniel Vieira; revisão técnica Nilson C. Cruz. - São Paulo : Pearson Prentice Hall, 2008.
29. IDALGO, ELIO. 118p. Propriedades térmicas e estruturais de vidros teluretos / Elio Idalgo. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2009. 128 f. : il.
30. SALA, OSWALDO. 1926. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho / Oswaldo Sala. - São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista. 1996. - (Ciência & Tecnologia). ISBN: 85-7139-111-4.
31. V. O. SOKOLOV. Structure of WO₃-TeO₂ Glasses. **Inorganic Materials** 43 (2007) 194-213.

32. A. G. SOUZA – FILHO, et al. Coexistence of triclinic and monoclinic phases in WO_3 ceramics. **Journal of Raman Spectroscopy** 31 (2000) 451-454.
33. S. BLANCHADIN, et al. New investigations within the TeO_2 - WO_3 system: phase equilibrium diagram and glass crystallization. **Journal of Materials Science** 34 (1999) 4285–4292.
34. D. TATAR, et al. Raman characterizations and structural properties of the binary TeO_2 - WO_3 , TeO_2 - CdF_2 and ternary TeO_2 - CdF_2 - WO_3 glasses. **Journal Raman Spectroscopy** 41 (2010) 797-807.
35. I. KABALCI, et al. Thermal study and linear optical properties of $(1-x)\text{TeO}_2$ - $(x)\text{PbF}_2$ ($x = 0.10, 0.15$ and 0.25 mol%) glasses. **Journal of Alloys and Compounds** 419 (2006) 294–298.
36. V.O. SOKOLOV, et al. On the structure of tungstate-tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids** 352 (2006) 5618-5632.
37. D. YARDIMCI, et al. Thermal and microstructural characterization and crystallization kinetic studies in the TeO_2 - B_2O_3 system. **Materials Chemistry and Physics** 137 (2013) 999e1006
38. MARTIN GOLDSTEIN. Viscous Liquids and the Glass Transition: A Potential Energy Barrier Picture. **The Journal Of Chemical Physics** 51, (1969) 9 1.
39. K. YUKIMITU, et al. DSC studies on crystallization mechanisms of tellurite glasses. **Thermochimica Acta** 426 (2005) 157–161.