

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**

**Faculdade de Ciências - Campus de Bauru**

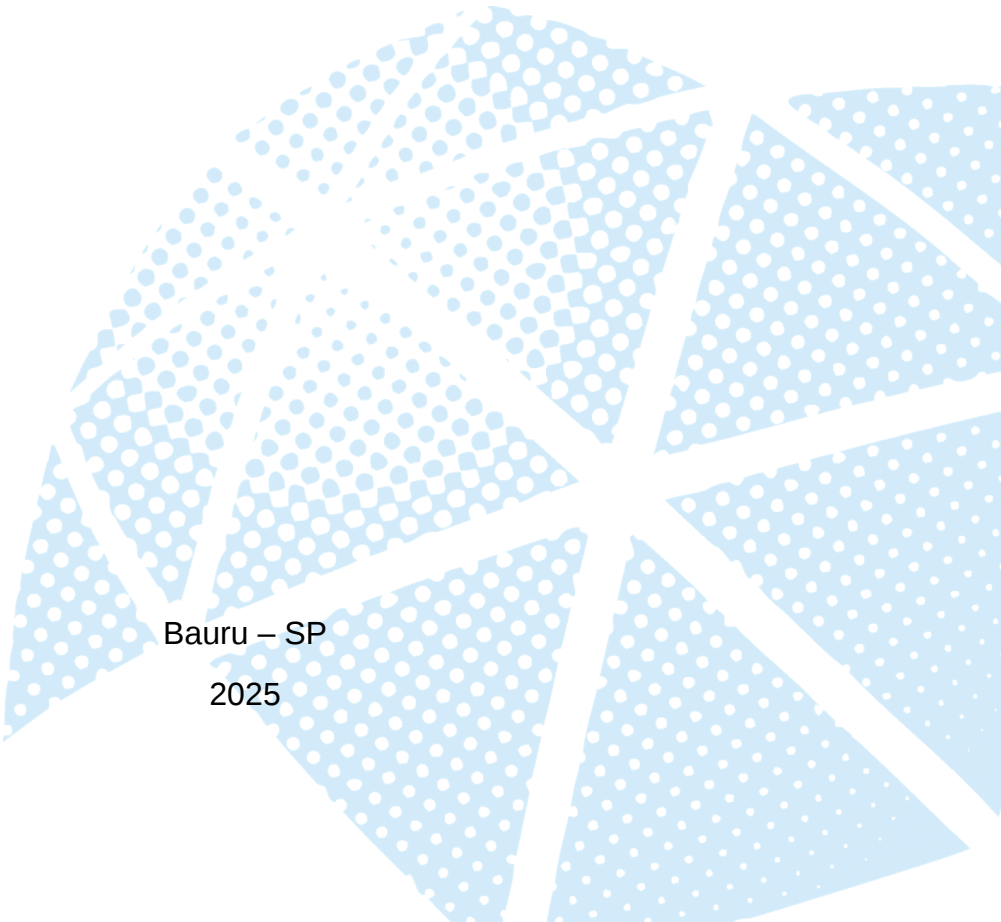
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE  
MATERIAIS (POSMAT)**

**THARIANY SANCHES LEME**

**VIDROS E VITROCERÂMICAS DO SISTEMA  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  CONTENDO  
 $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{SrTiO}_3$**

Bauru – SP

2025



**THARIANY SANCHES LEME**

**VIDROS E VITROCERÂMICAS DO SISTEMA  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  CONTENDO  
 $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{SrTiO}_3$**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Agda Eunice de Souza Albas.

Bauru – SP

2025

L551v

Leme, Thariany Sanches

Vidros e vitrocerâmicas do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  contendo  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{SrTiO}_3$  / Thariany Sanches Leme. -- Bauru, 2025  
110 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),  
Faculdade de Ciências, Bauru

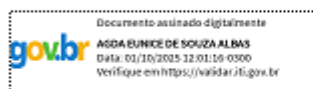
Orientadora: Agda Eunice de Souza Albas

1. Vidros. 2. Vitrocerâmica. 3. Cinética de cristalização. 4.  
Nefelina. 5. Titanatos. I. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE THARIANY SANCHES LEME, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 26 dias do mês de setembro do ano de 2025, às 9h, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de THARIANY SANCHES LEME, intitulada **Vidros e vitrocerâmicas do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  contendo  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{SrTiO}_3$** . A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Presidente Prudente, Prof. Dr. ALISSON MENDES RODRIGUES (Participação Virtual) do(a) Instituto de Engenharia, Ciência e Tecnologia (IECT) / Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP, Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP, Prof. Dr. WAGNER DA SILVEIRA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Ambiental / Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus Francisco Beltrão. Após a exposição pela doutoranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, pela saúde, força e sabedoria concedidas ao longo desses anos, permitindo-me perseverar diante dos desafios.

Aos meus pais, sou imensamente grata pelos valores e pelo alicerce que me ensinaram, pelo apoio incondicional e pelo incentivo constante para nunca desistir, independentemente das dificuldades do caminho.

A toda minha família, expresso minha gratidão pelo suporte essencial na concretização desta nova etapa.

Aos meus amigos, expresso minha profunda gratidão pelo companheirismo, pelas palavras de incentivo e pelos momentos de descontração que tornaram essa jornada mais leve e motivadora.

Em especial, agradeço a Bruno Potensa e Renata Magalhães pelo auxílio e apoio constante, pela disposição em discutir o tema, bem como pela troca de ideias e conhecimentos que tanto contribuíram para o meu crescimento.

Um agradecimento especial a Gleyson Tadeu, por toda a ajuda na fusão de vidros e pela constante disposição em colaborar e compartilhar seus conhecimentos. Sou grata por ter ao meu lado, amigos que compartilharam desafios e conquistas comigo.

À minha orientadora, Agda Eunice de Souza Albas, expresso minha profunda gratidão por todas as oportunidades, pela orientação, pelo apoio incansável, pela paciência e pela confiança depositada em mim, tornando essa jornada mais leve e enriquecedora.

Ao Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira, sou grato pela paciência, pelo compartilhamento de conhecimento e pela confiança em meu trabalho.

Aos membros da banca, agradeço por se dedicarem à leitura, correção e discussão criteriosa de cada ponto desta tese.

LEME, T. S. **VIDROS E VITROCERÂMICAS DO SISTEMA  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  CONTENDO  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{SrTiO}_3$** . 2025. 110f. Tese (Doutora em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Bauru, 2025.

## RESUMO

Neste estudo, foi desenvolvida fritas de vidro pelo processo de fusão e resfriamento, utilizando o sistema ternário  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ , com o objetivo de obter a fase cristalina da nefelina ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ). Posteriormente, três novas composições vítreas foram preparadas seguindo o mesmo processo, porém com a adição dos precursores  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  e  $\text{CaCO}_3$  à mistura, visando a formação das fases cristalinas  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{CaTiO}_3$ . As fritas foram obtidas por meio do processo de fusão e resfriamento rápido (melt-quenching), sendo fundidos nas seguintes temperaturas conforme a composição: 1500 °C para o vidro base (NEF), 1450 °C para a composição com  $\text{BaTiO}_3$  e 1400 °C para as com a presença de precursores para obtenção de  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{CaTiO}_3$ . As amostras vítreas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), para avaliar a desordem estrutural e análise térmica diferencial (DSC/DTA) para determinar as regiões associadas à transição vítrea e à temperatura máxima de cristalização. Com base nos dados obtidos por DSC/DTA, pastilhas de vidro foram produzidas e submetidas a tratamentos térmicos controlados para promover a cristalização e a obtenção das vitrocerâmicas. Esses materiais foram caracterizados por DRX, espectroscopia micro-Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microdureza Vickers e submetidos a ensaios para determinar sua porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA) e absorção de água (AA). Além disso, foi realizado um estudo de cinética de cristalização não isotérmica utilizando os métodos propostos por Kissinger, Augis-Bennett, Kazumasa Matusita e Ligerio.

**Palavras-chave:** Vidro; vitrocerâmica; nefelina;  $\text{BaTiO}_3$ ;  $\text{SrTiO}_3$ ;  $\text{CaTiO}_3$ ; cinética de cristalização.

LEME, T. S. **GLASS AND GLASS-CERAMICS OF THE  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  SYSTEM CONTAINING  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  AND  $\text{SrTiO}_3$** . 2025. 110p. Thesis (PhD in Materials Science and Technology) – UNESP, Bauru, 2025.

### ABSTRACT

In this study, glass frits were developed by the melting and quenching process using the ternary system  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ , with the objective of obtaining the crystalline phase of nepheline ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ). Subsequently, three new glass compositions were prepared following the same procedure, but with the addition of  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ , and  $\text{CaCO}_3$  precursors, aiming to form the crystalline phases  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , and  $\text{CaTiO}_3$ , respectively. The frits were obtained through a rapid melting-quenching process, with melting temperatures adjusted according to composition: 1500 °C for the base glass (NEF), 1450 °C for the composition containing  $\text{BaTiO}_3$ , and 1400 °C for those with precursors intended for the formation of  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{CaTiO}_3$ . The glass samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) to assess crystallinity and by differential thermal analysis (DSC/DTA) to determine the regions associated with the glass transition and the maximum crystallization temperature. Based on the DSC/DTA data, glass pellets were produced and subjected to controlled heat treatments to promote crystallization and obtain the glass-ceramics. These materials were further characterized by XRD, micro-Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), Vickers microhardness testing, and additional tests to determine apparent porosity (PA), apparent specific gravity (MEA), and water absorption (AA). Furthermore, a non-isothermal crystallization kinetics study was carried out using the models proposed by Kissinger, Augis–Bennett, Kazumasa Matusita, and Ligeró.

**Keywords:** Glass; glass-ceramic; nepheline;  $\text{BaTiO}_3$ ;  $\text{SrTiO}_3$ ;  $\text{CaTiO}_3$ ; crystallization kinetics.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Variação do volume específico de um material em função da temperatura.                                             | 17 |
| Figura 2 - Efeito da taxa de resfriamento em relação à transição vítrea.....                                                  | 19 |
| Figura 3 - Unidade básica estrutural de vidros de silicatos .....                                                             | 20 |
| Figura 4 - Comparação entre estrutura cristalina e modelo estrutural de Zachariasen para vidros.....                          | 22 |
| Figura 5 - Representação da rede vítrea com formadores (Si), e modificadores (Ca <sup>+2</sup> ) .....                        | 24 |
| Figura 6 - Processo de cristalização de um material vítreo .....                                                              | 25 |
| Figura 7 - Representação esquemática da energia livre de Gibbs em relação ao raio crítico .....                               | 26 |
| Figura 8 - Representação estrutural do Ti <sup>+4</sup> ocasionando a descontinuidade na rede Si <sup>4+</sup> .....          | 30 |
| Figura 9 - Processo de cristalização do vidro precursor para obter materiais vitrocerâmicos .....                             | 33 |
| Figura 10 - Diagrama de fases do sistema SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Na <sub>2</sub> O.....           | 35 |
| Figura 11 - Estrutura da Nefelina. ....                                                                                       | 36 |
| Figura 12 - A) Forno de fusão, B) amostra no cadinho de alumina, C) amostra sendo vertida.....                                | 50 |
| Figura 13 - A) Vidro I (NEF), B) Vidro II (NEF + BT), C) Vidro III (NEF + ST), D) Vidro IV (NEF + CT).....                    | 51 |
| Figura 14 - Termograma de DSC do pó de Vidro I .....                                                                          | 57 |
| Figura 15 - Termograma de DSC do pó de Vidro II .....                                                                         | 58 |
| Figura 16 - Termograma de DSC do pó de Vidro III .....                                                                        | 58 |
| Figura 17 - Termograma de DSC do pó de Vidro IV .....                                                                         | 59 |
| Figura 18 - Difratoograma de raios X dos materiais vítreos após a fusão .....                                                 | 61 |
| Figura 19 - Difratoogramas de raios X da vitrocerâmica I (NEF) com diferentes temperaturas de tratamento térmico .....        | 62 |
| Figura 20 - Difratoogramas de raios X da vitrocerâmica II (NEF + BT) com diferentes temperaturas de tratamento térmico .....  | 63 |
| Figura 21 - Difratoogramas de raios X da vitrocerâmica III (NEF + ST) com diferentes temperaturas de tratamento térmico ..... | 64 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 22 - Difrátogramas de raios X da vitrocerâmica IV (NEF + CT) com diferentes temperaturas de tratamento térmico .....                                                                                                                                                                                                                         | 65 |
| Figura 23 - Comparação dos Espectros Raman entre a vitrocerâmica de nefelina e o Espectro de referência da nefelina no Banco de dados RRUFF (ID: R060581), registrado na região espectral entre 100 e 1100 $\text{cm}^{-1}$ .....                                                                                                                   | 66 |
| Figura 24 - Espectro Raman da vitrocerâmica II (nefelina com $\text{BaTiO}_3$ ) registrado na região espectral entre 100 e 1100 $\text{cm}^{-1}$ .....                                                                                                                                                                                              | 67 |
| Figura 25 - Espectro Raman da vitrocerâmica III (nefelina com $\text{SrTiO}_3$ ) registrado na região espectral entre 80 e 1500 $\text{cm}^{-1}$ .....                                                                                                                                                                                              | 68 |
| Figura 26 - Espectros Raman da vitrocerâmica IV (nefelina com $\text{CaTiO}_3$ ), registrado na região espectral entre 800 e 1500 $\text{cm}^{-1}$ . ....                                                                                                                                                                                           | 69 |
| Figura 27 - Micrografias de MEV da pastilha vitrocerâmica I (NEF) .....                                                                                                                                                                                                                                                                             | 70 |
| Figura 28 - Espectro de EDS da pastilha da vitrocerâmica I (NEF) .....                                                                                                                                                                                                                                                                              | 71 |
| Figura 29 - Micrografias de MEV da pastilha vitrocerâmica II (nefelina + BT) .....                                                                                                                                                                                                                                                                  | 72 |
| Figura 30 - Espectro de EDS da pastilha da vitrocerâmica II (nefelina + BT) .....                                                                                                                                                                                                                                                                   | 72 |
| Figura 31 - Micrografias de MEV da pastilha vitrocerâmica III (nefelina + ST) .....                                                                                                                                                                                                                                                                 | 73 |
| Figura 32 - Espectro de EDS da pastilha da vitrocerâmica III (nefelina + ST) .....                                                                                                                                                                                                                                                                  | 74 |
| Figura 33 - Micrografia de MEV da pastilha vitrocerâmica IV (nefelina + CT) .....                                                                                                                                                                                                                                                                   | 75 |
| Figura 34 - Espectro de EDS da pastilha da vitrocerâmica IV (nefelina + CT) .....                                                                                                                                                                                                                                                                   | 75 |
| Figura 35 - DRX dos pós das fritas trituradas (Vidro I) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 79 |
| Figura 36 - DRX dos pós das fritas trituradas (Vidro II) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 80 |
| Figura 37 - DRX dos pós das fritas trituradas (Vidro III) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 80 |
| Figura 38 - DRX dos pós das fritas trituradas (Vidro IV) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 81 |
| Figura 39 - Função linear do gráfico $\ln(\phi/T_p^2)$ pelo inverso da temperatura ( $1/T_p$ ), obtido pelo método de Kissinger. (A) Vidro I - Pico 1, (B) Vidro I - Pico 2, (C) Vidro II – Pico 1, (D) Vidro II – Pico 2, (E) Vidro III – Pico 1, (F) Vidro III - Pico 2, (G) Vidro IV – Pico 1 .....                                              | 82 |
| Figura 40 - Gráfico de $\ln(\phi/T_p-300)$ em função de ( $1/T_p$ ), para determinar a energia de ativação. (A) Vidro I – Pico 1, (B) Vidro I – Pico 2, (C) Vidro II – Pico 1, (D) Vidro II – Pico 2, (E) Vidro III – Pico 1, (F) Vidro III – Pico 2, (G) Vidro IV – Pico 1. ....                                                                   | 86 |
| Figura 41 - Gráfico de $\ln(\phi)$ em função de $1/T_p$ , utilizado para determinar a energia de ativação local ( $E_a$ ) nas frações de cristalização variando de 0,2 a 0,8. (A) Vidro I – Pico 1, (B) Vidro I – Pico 2, (C) Vidro II – Pico 1, (D) Vidro II – Pico 2, (E) Vidro III – Pico 1, (F) Vidro III – Pico 2, (G) Vidro IV – Pico 1. .... | 89 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 42 - Gráfico de $\ln(-\ln(1-x))$ em função de $\ln(\phi)$ utilizado para determinar o índice de Avrami. A) Vidro I – Pico 1, (B) Vidro I – Pico 2, (C) Vidro II – Pico 1, (D) Vidro II – Pico 2, (E) Vidro III – Pico 1, (F) Vidro III – Pico 2, (G) Vidro IV – Pico 1...                                                  | 90 |
| Figura 43 - Gráfico de $\ln(-\ln(1-x))$ em função de $1/T_p$ , utilizado para determinar o m. A) Vidro I – Pico 1, (B) Vidro I – Pico 2, (C) Vidro II – Pico 1, (D) Vidro II – Pico 2, (E) Vidro III – Pico 1, (F) Vidro III – Pico 2, (G) Vidro IV – Pico 1. ....                                                                | 92 |
| Figura 44 - Variação de $\ln[K_0 f(x)]$ em função da fração cristalizada x para diferentes taxas de aquecimento (10, 15, 20, 25 e 30 °C·min <sup>-1</sup> ): A) Vidro I – Pico 1, (B) Vidro I – Pico 2, (C) Vidro II – Pico 1, (D) Vidro II – Pico 2, (E) Vidro III – Pico 1, (F) Vidro III – Pico 2, (G) Vidro IV – Pico 1. .... | 95 |
| Figura 45 - Valores de $\ln(dx/dt)$ plotados em função do $1/T_p$ , para cada vidro com seus respectivos picos: A) Vidro I – Pico 1, (B) Vidro I – Pico 2, (C) Vidro II – Pico 1, (D) Vidro II – Pico 2, (E) Vidro III – Pico 1, (F) Vidro III – Pico 2, (G) Vidro IV – Pico 1. ....                                              | 97 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Valores de n e m para diferentes mecanismos de cristalização .....                                            | 46 |
| Tabela 2 - Reagentes precursores utilizados na composição dos vidros e vitrocerâmicos .....                              | 48 |
| Tabela 3 - Composição química em %de massa e % em mol elaborada para a obtenção dos vidros. ....                         | 49 |
| Tabela 4 - Temperaturas de fusão estimadas. ....                                                                         | 50 |
| Tabela 5 - Temperaturas dos eventos térmicos dos vidros.....                                                             | 60 |
| Tabela 6 - Valores de massa específica aparente, porosidade aparente e absorção de água.....                             | 76 |
| Tabela 7 - Microdureza Vickers das vitrocerâmicas .....                                                                  | 77 |
| Tabela 8 - Valores de EK e R2 obtidos pelo método de Kissinger. ....                                                     | 85 |
| Tabela 9 - Valores da EAB, R2 e nAB obtidos pelo método de Augis-Bennett .....                                           | 88 |
| Tabela 10 - Valores de EKM,nKM e m obtidos pelo método de Matusita Kazumasa. ....                                        | 94 |
| Tabela 11 - Valores da EL e nL para os diferentes vidros e seus respectivos picos de cristalização.....                  | 98 |
| Tabela 12 - Relação $t_{(x=0,75)}/t_{(x=0,25)}$ para os diferentes vidros e seus respectivos picos de cristalização..... | 99 |

## SUMÁRIO

|                                                                                                                 |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>                                                                                      | <b>12</b> |
| <b>2. OBJETIVOS .....</b>                                                                                       | <b>14</b> |
| <b>2.1 Objetivo geral .....</b>                                                                                 | <b>14</b> |
| <b>2.2 Objetivos específicos .....</b>                                                                          | <b>14</b> |
| <b>3. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>                                                                            | <b>15</b> |
| <b>3.1 Vidro .....</b>                                                                                          | <b>15</b> |
| 3.1.1 Definição do Vidro .....                                                                                  | 16        |
| <b>3.2 Transição Vítrea .....</b>                                                                               | <b>16</b> |
| 3.2.1 A importância da transição vítrea.....                                                                    | 18        |
| <b>3.3 Estrutura dos vidros de silicatos .....</b>                                                              | <b>20</b> |
| <b>3.4 Teorias estruturais da formação de vidro .....</b>                                                       | <b>20</b> |
| <b>3.5 Óxidos na estrutura dos vidros.....</b>                                                                  | <b>22</b> |
| 3.5.1 Óxidos Formadores de Rede .....                                                                           | 23        |
| 3.5.2 Óxidos Modificadores de Rede .....                                                                        | 23        |
| <b>3.6 Processo de Cristalização .....</b>                                                                      | <b>24</b> |
| 3.6.1 Nucleação.....                                                                                            | 25        |
| 3.6.2 Crescimento.....                                                                                          | 27        |
| <b>3.7 Agentes Nucleantes.....</b>                                                                              | <b>28</b> |
| <b>3.8 Vitrocerâmicas .....</b>                                                                                 | <b>31</b> |
| 3.8.1 Definição.....                                                                                            | 31        |
| 3.8.2 Processo de Obtenção de Vitrocerâmicas.....                                                               | 32        |
| <b>3.9 Diagrama de fases ternário <math>\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}</math> .....</b> | <b>34</b> |
| 3.9.1 A estrutura cristalina da fase nefelina .....                                                             | 35        |
| 3.9.2 Vitrocerâmicas a base de nefelina .....                                                                   | 37        |
| <b>3.10 Titanatos: propriedades e aplicações .....</b>                                                          | <b>38</b> |
| 3.10.1 Vitrocerâmicas contendo titanatos .....                                                                  | 41        |
| <b>3.11 Modelos Teóricos Cinéticos .....</b>                                                                    | <b>43</b> |
| 3.11.1 Modelo de Kissinger .....                                                                                | 44        |
| 3.11.2 Modelo de Augis-Bennett .....                                                                            | 45        |
| 3.11.3 Modelo de Kazumasa Matusita .....                                                                        | 46        |
| 3.11.4 Modelo de Ligerio .....                                                                                  | 47        |

|                                                                                           |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                                        | <b>48</b>  |
| <b>4.1 Preparo das amostras vítreas .....</b>                                             | <b>48</b>  |
| <b>4.2 Preparo do material vitrocerâmico .....</b>                                        | <b>51</b>  |
| <b>4.3 Caracterizações das vitrocerâmicas .....</b>                                       | <b>52</b>  |
| 4.3.1 Caracterização térmica.....                                                         | 52         |
| 4.3.2 Caracterização estrutural .....                                                     | 52         |
| 4.3.3 Difração de raios X (DRX).....                                                      | 53         |
| 4.3.4 Espectroscopia micro-Raman .....                                                    | 53         |
| 4.3.5 Caracterização microestrutural .....                                                | 53         |
| 4.3.6 Caracterização Mecânica.....                                                        | 54         |
| 4.3.7 Caracterização física.....                                                          | 54         |
| <b>4.4 Estudo da cinética de cristalização não isotérmica .....</b>                       | <b>55</b>  |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                                                   | <b>57</b>  |
| <b>5.1 Caracterizações dos vidros .....</b>                                               | <b>57</b>  |
| 5.1.1 Análise térmica .....                                                               | 57         |
| 5.1.2 DRX dos pós das fritas vítreas.....                                                 | 60         |
| <b>5.2 Caracterizações dos materiais vitrocerâmicos .....</b>                             | <b>61</b>  |
| 5.2.1 Identificação das fases cristalinas das pastilhas tratadas termicamente ...         | 61         |
| 5.2.2 Caracterização vibracional da amostra.....                                          | 65         |
| 5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura das pastilhas vitrocerâmicas .....              | 70         |
| 5.2.4 Método de Arquimedes .....                                                          | 76         |
| 5.2.5 Microdureza de Vickers.....                                                         | 77         |
| <b>5.3 Caracterização não isotérmica – Identificação das fases cristalinas .....</b>      | <b>78</b>  |
| <b>5.4 Cinética de Cristalização não isotérmica.....</b>                                  | <b>82</b>  |
| 5.3.1 Cálculo de <i>EK</i> pelo Método de Kissinger.....                                  | 82         |
| 5.3.2 Cálculo de <i>EAB</i> e <i>nAB</i> pelo Método de Augis-Bennett .....               | 86         |
| 5.3.3 Cálculo de <i>EKM</i> , <i>m</i> e <i>nKM</i> pelo método de Kazumasa Matusita..... | 89         |
| 5.3.4 Cálculo de <i>EL</i> e <i>nL</i> n pelo método do Ligerio.....                      | 95         |
| <b>6. CONCLUSÕES.....</b>                                                                 | <b>101</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                                                   | <b>102</b> |
| <b>APÊNDICE A .....</b>                                                                   | <b>112</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais vitrocerâmicos têm se destacado como materiais de grande interesse tecnológico devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e elétricas diferenciadas. Em comparação com os vidros precursores, elas apresentam vantagens como maior resistência mecânica, maior resistência ao desgaste e melhores propriedades termofísicas, tornando-se ideais para aplicações odontológicas, revestimentos, componentes aeroespaciais entre outros (Kokubo, 2021; Tan, 2018). Sua obtenção ocorre por meio de um processo de cristalização controlada, no qual a escolha da composição química, as condições de tratamento térmico e, quando aplicável, a pressão exerce influência direta as características finais do material (Dias et., 2023).

Dentre os diversos sistemas vitrocerâmicos reportados na literatura, aqueles baseados na cristalização da fase nefelina têm despertado interesse em função das propriedades estruturais conferidas ao material. Embora a nefelina, como mineral natural, seja utilizada principalmente como matéria-prima na indústria de vidros e cerâmicas tradicionais, quando cristalizada de forma controlada em vitrocerâmicas, pode contribuir para elevada resistência química, mecânica e ao impacto. Além disso, sua presença em matrizes vitrocerâmicas abre perspectivas de aplicação em áreas avançadas, como odontologia, eletrônica e óptica, especialmente quando combinada a agentes nucleantes, como o  $\text{TiO}_2$ , que otimizam o processo de cristalização e refinam a microestrutura, resultando em propriedades finais superiores (Deceanne et al., 2022).

Entre os diversos sistemas vitrocerâmicos descritos na literatura, não foram encontrados estudos sobre vitrocerâmicas contendo fases nefelina-titanatos. Neste contexto, esta tese tem como objetivo geral obter um material vitrocerâmico a partir da cristalização de vidros contendo fases predominantes de nefelina-titanatos. Para isso, foram preparados vidros do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ , adicionando  $\text{TiO}_2$  e  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  para a formação das fases – nefelina e titanatos de bário, estrôncio e cálcio. O processo de cristalização foi conduzido por meio de tratamentos térmicos específicos e os materiais resultantes foram caracterizados quanto à sua estrutura cristalina, microestrutura e propriedades, mecânicas e físicas.

Além da caracterização estrutural, foram determinados os parâmetros cinéticos da cristalização não isotérmica utilizando modelos propostos por Kissinger, Augis-Bennett, Kazumasa Matusita e Ligerio. A comparação dos valores de energia de ativação e do índice de Avrami obtidos por diferentes métodos permitiu avaliar os mecanismos de nucleação e crescimento das fases cristalinas formadas.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Obter materiais vitrocerâmicos a partir da cristalização controlada de vidros com fases predominantes nefelina-titanatos.

### 2.2 Objetivos específicos

- Preparar vidros do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ , adicionando  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  e  $\text{CaCO}_3$  para favorecer a formação das fases  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{CaTiO}_3$ .
- Obter material vitrocerâmico mediante a tratamento térmico;
- Caracterizar o material vitrocerâmico quanto à sua estrutura cristalina formada, microestrutural, mecânicas e físicas;
- Determinar os parâmetros cinéticos da cristalização dos vidros, usando os modelos propostos por Kissinger, Augis-Bennett, Kazumasa Matusita e Ligerio;
- Comparar os valores de  $E_a$  e  $n$  obtidos por diferentes métodos.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Vidro

O vidro é um material milenar que pode ser utilizado em diferentes locais, desde aplicações simples a complexa. Diferentes composições deram origem a uma variedade de vidros e, com isso, foram divididos em grupos. Os vidros podem ser classificados como orgânicos e inorgânicos (Navarro, 2003; Zhou; Yan, 2024).

Os vidros orgânicos mais comuns são os polímeros e os copolímeros, como por exemplo, polietileno, poliestireno, poliamida, poliésteres, dentre outros (Navarro, 2003; Shelby, 2005). Por outro lado, tem-se os vidros inorgânicos subdivididos em vidros óxidos e não óxidos. O subgrupo dos vidros não óxidos contém elementos químicos como, os calcogênios e os halogênios, pertencentes, respectivamente, às famílias 6A e 7A da Tabela Periódica de Elementos. Já os vidros óxidos, popularmente conhecidos como os “verdadeiros” vidros, são compostos por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{AsO}_5$ , entre outros (Navarro, 2003; Greer; Ma, 2022). Essa denominação ocorre porque os vidros óxidos são os mais utilizados no mercado, fabricados e estudados, apresentando alta estabilidade química e térmica, além de uma estrutura vítrea bem estabelecida. Além disso, esses óxidos são classificados de acordo com sua contribuição na formação da estrutura do material, podendo ser formadores de rede, intermediários e modificadores de rede. Cada um desses grupos exerce uma função específica na propriedade do vidro e seus detalhes serão abordados em tópicos posteriores.

Dentre os vidros mencionados existem os vidros metálicos, que para alguns autores estão inseridos dentro da classificação de vidros inorgânicos não óxidos, e para outros, estes possuem uma classificação a parte dos demais vidros. Os vidros metálicos tiveram sua origem na década de sessenta com aplicações no segmento eletroeletrônico. Com o avanço tecnológico nesse setor, uma grande demanda de vidros metálicos foi desenvolvida por americanos e japoneses para suprir as indústrias eletroeletrônicas, médicas, engenharia de reatores nucleares e outras (Shelby, 2005; Castro, 2009; Greer, 2023).

### 3.1.1 Definição do Vidro

O vidro é um material historicamente desafiador para se definir, devido às suas características únicas. Segundo a ASTM C162 - American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana de Testes e Materiais), o vidro é descrito como um produto inorgânico obtido por fusão e resfriado até uma condição rígida sem que ocorra cristalização. Essa ausência de organização cristalina faz com que os vidros sejam comumente classificados como materiais “amorfos”.

Com o tempo, estudiosos perceberam que essa definição era limitada, pois o vidro apresenta propriedades híbridas: possui rigidez mecânica típica dos sólidos, mas mantém a estrutura desordenada e isotrópica dos líquidos, o que o coloca em um estado intermediário. Essa dualidade motivou a busca por definições mais precisas.

Entre as contribuições mais importantes estão:

- **Zarzycki (1991)**: definiu o vidro como um sólido não cristalino que exibe transição vítrea.
- **Shelby (1997)**: ampliou a definição ao incluir qualquer material amorfo (orgânico, inorgânico ou metálico) que apresente a região de transição vítrea.
- **Zanotto e Mauro (2017)**: propuseram a definição mais atual e aceita, descrevendo o vidro como um estado condensado da matéria, não cristalino e fora do equilíbrio termodinâmico, cuja estrutura é similar à do líquido super-resfriado e que tende, com o tempo, à cristalização.

Hoje, entende-se que o vidro pode ser obtido por diferentes métodos além do tradicional processo de fusão e resfriamento rápido (melt quenching), como sol-gel, pirólise, deposição química, entre outros). Independente da técnica utilizada, é essencial que o resfriamento seja rápido o suficiente para impedir a cristalização do material. Sua principal característica definidora é a transição vítrea ( $T_g$ ), fenômeno essencial para compreender seu comportamento físico (Shelby, 2005; Zanotto; Mauro, 2017; Alzahrani, 2022).

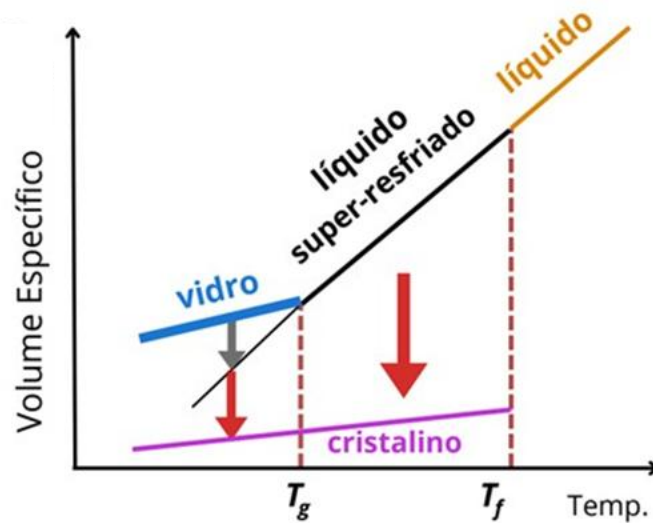
### 3.2 Transição Vítrea

Antes de definir o fenômeno de transição vítrea, é necessário exemplificar como um vidro é formado, assim como, o material cristalino de mesma composição. As

etapas apresentadas na formação destes materiais envolvem conceitos termodinâmicos e cinéticos.

Embora existam outros métodos de obtenção de vidros, tais como os processos de sol-gel, de deposição física (PVD) ou química de vapor (CVD) entre outros, o diagrama apresentado na Figura 1 ilustra o processo clássico de formação vítrea por fusão e resfriamento do líquido fundido e de um material cristalino.

Figura 1 - Variação do volume específico de um material em função da temperatura.



Fonte: Adaptado pela autora de Zanotto e Mauro (2017).

De acordo com o a Figura 1, nota-se que, acima da temperatura de fusão ( $T_f$ ) encontra-se um líquido, o qual é termodinamicamente estável. Em termos cinéticos os átomos que o compõem possuem total mobilidade, ou seja, os átomos de um líquido apresentam mobilidade vibracional, rotacional e translacional. À medida que este material é resfriado, o seu volume específico diminui, pois está relacionado a perda de mobilidade atômica e consequentemente a uma maior aproximação de conjuntos de átomos. Ao atingir  $T_f$  o material pode adquirir propriedades distintas, uma vez que, a história térmica deste material pode seguir por diferentes processos, impactando diretamente na sua forma estrutural. Em um processo em que, na  $T_f$ , ocorre uma queda brusca do volume específico (linha tracejada), que está associado ao tempo ao qual os átomos dispõem para iniciar o processo de cristalização, os átomos começam a apresentar certo ordenamento a longo alcance. Subsequente, a temperatura diminui ocasionando uma diminuição do volume específico, se comparado ao estado líquido. Nesta região tem-se um sólido onde seus átomos possuem maior ordenamento a

longo alcance, e, perda de mobilidade se comparado ao líquido, atingindo uma organização cristalina (Montazerian, 2023).

Por outro lado, ao atingir a  $T_f$ , o líquido pode não iniciar o processo de cristalização. Neste caso, a taxa de resfriamento e o tempo devem ser variáveis a serem consideradas. Após a  $T_f$ , seguindo a linha contínua preta da Figura 1, tem-se um líquido super-resfriado e este é termodinamicamente instável, ou seja, qualquer variação energética no sistema favorecerá a cristalização. Nota-se que o volume específico diminui devido ao resfriamento contínuo, conectado a uma menor mobilidade atômica. Com a diminuição da temperatura o líquido super-resfriado apresenta um aumento na viscosidade até atingir uma faixa de temperatura conhecida como  $T_g$  (temperatura de transição vítrea). Nesta região, os átomos apenas vibram na matriz vítrea. Nota-se que, abaixo de  $T_g$  tem-se um vidro, o qual não possui ordem atômica a longo alcance. Além disso, o vidro encontra-se fora do equilíbrio termodinâmico, assim como o líquido super-resfriado e, conseqüentemente, qualquer variação energética iniciará o processo de cristalização deste material. No entanto, o vidro não cristaliza de imediato, mas relaxa em direção ao líquido super-resfriado (prolongamento da linha contínua preta da Figura 1). Isso está relacionado a um maior grau de liberdade que os átomos possuem devido às alterações no sistema termodinâmico (Cassar, 2014; Zanutto; Mauro, 2017).

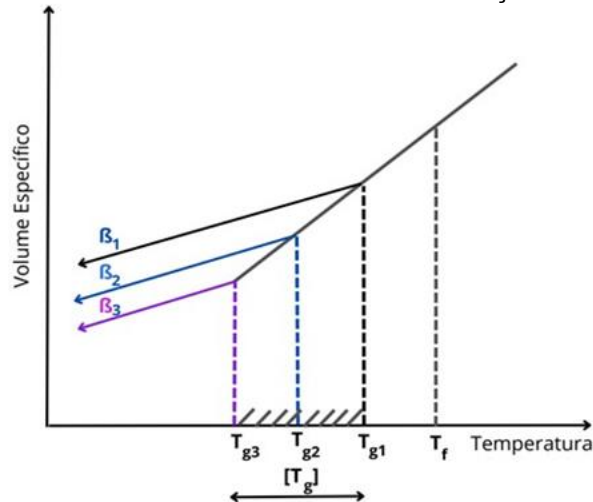
O fenômeno de transição vítrea é, portanto, a região delimitada por uma faixa de temperatura onde os átomos diminuem sua mobilidade durante o processo de resfriamento rápido e sua viscosidade aumenta, além de ocorrer mudanças estruturais. A  $T_g$  é um fenômeno observado apenas em materiais vítreos e pode exibir diferentes valores associado a composição química, taxa de resfriamento ou aquecimento do material (Cassar, 2014; Zanutto; Mauro, 2017).

### 3.2.1 A importância da transição vítrea

É importante salientar que, a  $T_g$  não é uma temperatura fixa e sim um intervalo de temperatura. Esta pode variar de acordo com a taxa de resfriamento ou aquecimento aplicada ao material. A Figura 2 mostra o efeito do resfriamento em relação à  $T_g$ . Quando a taxa de resfriamento é rápida ( $\beta_1$  e  $\beta_2$ ) os valores de  $T_g$  estão localizados em temperaturas mais elevadas ( $T_{g1}$  e  $T_{g2}$ ), o vidro apresentará um volume específico maior, pois seus átomos não tiveram tempo para se ordenar em períodos

regulares. Quando a taxa de resfriamento é relativamente lenta ( $\beta_3$ ) o oposto ocorre, a  $T_g$  apresentará valores mais baixos de temperatura  $T_{g3}$ . Neste caso, os átomos terão um tempo maior para se mover na estrutura e, com isso, o vidro apresentará regiões atômicas mais ordenadas, comparadas às anteriores (porém, não periódicas), e conseqüentemente um menor volume específico.

Figura 2 - Efeito da taxa de resfriamento em relação à transição vítrea



Fonte: Adaptado pela autora de Araujo (1997).

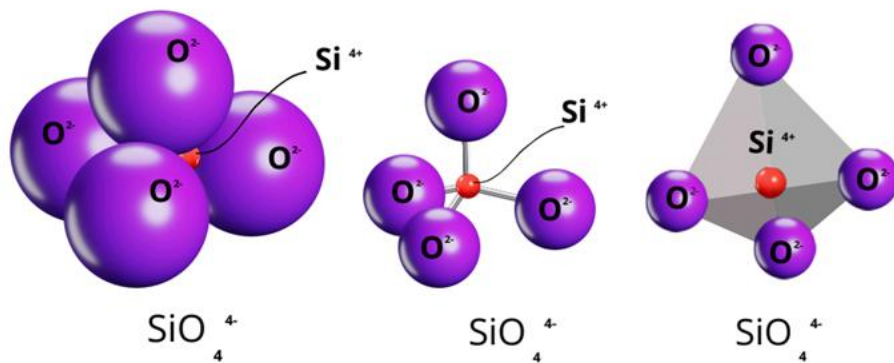
Durante o aquecimento, a  $T_g$  é observada como o ponto no qual o material começa a perder sua rigidez e adquire características viscoelásticas, fenômeno comumente observado em análises térmicas como DSC. Esse comportamento também depende da taxa de aquecimento: quanto mais rápida, maior tende a ser a  $T_g$  registrada, devido à defasagem na resposta estrutural do material. Assim, a  $T_g$  é uma propriedade dependente da história térmica do material, tanto no resfriamento quanto no aquecimento e representa um dos principais critérios para identificar e caracterizar vidros (Loretz; Loretz, 2024).

No contexto das vitrocerâmicas, a  $T_g$  possui papel importante no planejamento do tratamento térmico para promover a cristalização controlada. A nucleação de cristais ocorre tipicamente em temperaturas próximas à  $T_g$ , enquanto o crescimento cristalino se intensifica em temperaturas mais elevadas. Dessa forma, conhecer com precisão a  $T_g$  permite definir o intervalo térmico ideal para a formação de microestruturas desejadas, evitando deformações e garantindo propriedades mecânicas, ópticas e térmicas otimizadas no material final (Holland; Beal, 2012; Honma et al., 2022).

### 3.3 Estrutura dos vidros de silicatos

Historicamente, os vidros mais comumente usados derivam da sílica ( $\text{SiO}_2$ ), sendo chamados de vidros silicatos. Sua estrutura é formada por unidades básicas conectadas tridimensionalmente, conhecidas como tetraedros de silício ( $\text{SiO}_4$ ), onde um íon de silício tetravalente se encontra no centro e quatro íons de oxigênio nos vértices, conforme mostra a Figura 3 (Akerman, 2000; Jin et al., 2025).

Figura 3 - Unidade básica estrutural de vidros de silicatos



Fonte: Adaptado pela autora de Avancini (2016).

Sobretudo, a formação da estrutura desses vidros ocorre por meio dos tetraedros de silício ( $\text{SiO}_4$ ), conectados pelos vértices. Vale ressaltar que as distâncias entre os tetraedros podem variar conforme a composição química do vidro, influenciando na formação de defeitos estruturais e distorções na rede. Essas alterações decorrem da adição de diferentes componentes, como formadores, intermediários ou modificadores de rede. Além disso, a história térmica do material também exerce influência relevante na organização estrutural (Zarzycki, 1991; Hölland; Beall, 2002).

### 3.4 Teorias estruturais da formação de vidro

Teorias estruturais foram desenvolvidas para compreender a interação entre diferentes compostos na formação dos vidros, resultando no estabelecimento de diversos critérios por diferentes pesquisadores. Dentre essas teorias, destacam-se as de Goldschmidt, em 1926, e Zachariasen, em 1932.

A teoria inicial e mais simples sobre a formação de vidros foi proposta por Goldschmidt, que observou que vidros com a fórmula geral  $R_2O_3$  tendem a se formar mais facilmente quando a razão entre o raio iônico do cátion R e o íon oxigênio está entre 0,2 e 0,4. Anos depois, Zachariasen expandiu essas ideias ao tentar explicar por que certos números de coordenação poderiam favorecer a formação de vidros, contribuindo significativamente para o entendimento das estruturas vítreas. Ele notou que os cristais de silicatos que têm maior facilidade de formar vidros, em vez de recrystalizar após o derretimento e resfriamento, possuem estruturas de rede, em oposição às estruturas compactas dos cristais convencionais. Essas redes são formadas por tetraedros conectados em todos os seus vértices, como nos cristais, mas diferem dos cristais por não serem periódicas ou simétricas. As redes se estendem tridimensionalmente, resultando em propriedades isotrópicas nos vidros, ou seja, essas propriedades são as mesmas em todas as direções. Zachariasen argumentou que a capacidade de formar essas redes tridimensionais é essencial para a formação de vidros.

Segundo o autor, para que ocorra o desenvolvimento estrutural de um vidro quatro regras baseadas na geometria dos arranjos iônicos devem ser obedecidas. Além disso, as unidades tetraédricas só formam vidros se estas se conectarem originando estruturas assimétricas e sem ordem a longo alcance (Gutzow; Schmelzer, 2013; Shelby, 2005; Zachariasen, 1932).

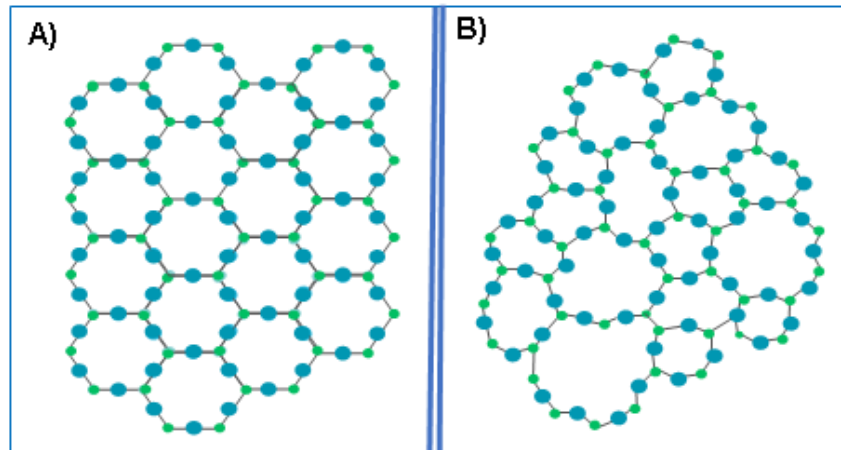
Nesse caso, as regras que envolve a formação de uma estrutura vítrea proposta por Zachariasen são:

- 1ª) O ânion oxigênio não pode se conectar com mais do que dois cátions;
- 2ª) O oxigênio deve apresentar um número de coordenação específico em relação ao cátion localizado no centro da unidade básica, sendo estes valores iguais a 4 para tetraedros e 3 para uma coordenação triangular;
- 3ª) As unidades fundamentais formadoras de estrutura compartilham apenas os vértices, as mesmas não se conectam por faces ou arestas;
- 4ª) Para que uma estrutura apresente características tridimensionais é necessário que cada unidade básica compartilhe ao menos três vértices.

Diante o exposto, a Figura 4 mostra de maneira representativa, um composto cristalino (a) e o modelo estrutural definido por Zachariasen para compostos vítreos

(b), em que as unidades tetraédricas se ligam pelos vértices, formando uma rede aleatória e sem periodicidade a longo alcance, apresentando uma estrutura tridimensional.

Figura 4 - Comparação entre estrutura cristalina e modelo estrutural de Zachariasen para vidros



Fonte: Adaptado pela autora de Lichtenstein (2012).

Os modificadores de rede são especialmente importantes nesse contexto, pois podem romper as ligações Si–O–Si entre os vértices dos tetraedros, promovendo ramificações na estrutura vítrea. Por exemplo, átomos monovalentes como o  $\text{Na}^+$  e bivalentes como o  $\text{Ca}^{2+}$  tendem a se acomodar nos espaços vazios da rede, ligando-se a um ou dois oxigênios. Essa inserção resulta em uma estrutura mais fragmentada. Vidros com sódio, por exemplo, apresentam menor viscosidade, redução na temperatura de amolecimento e perda de rigidez mecânica. Em contrapartida, vidros compostos por cátions bivalentes (alcalino-terrosos) mostram menor ruptura estrutural, pois seus íons se conectam simultaneamente a dois oxigênios (Navarro, 2003; Jin et al., 2025).

### 3.5 Óxidos na estrutura dos vidros

Estudos posteriores realizados por Warren & Biscoe (1938), com base em conceitos cristalóquímicos, identificaram que os vidros óxidos consistem em substâncias que atuam como formadoras de estrutura e modificadores de rede. Nesse contexto, os óxidos são componentes essenciais na constituição do vidro, desempenhando duas funções fundamentais dentro da rede amorfa: como formadores da rede vítrea ou como modificadores, que abrem a rede e funcionam

como agentes fundentes. Além disso, certos óxidos são classificados como intermediários, podendo atuar tanto como formadores quanto como modificadores, dependendo da composição específica do vidro.

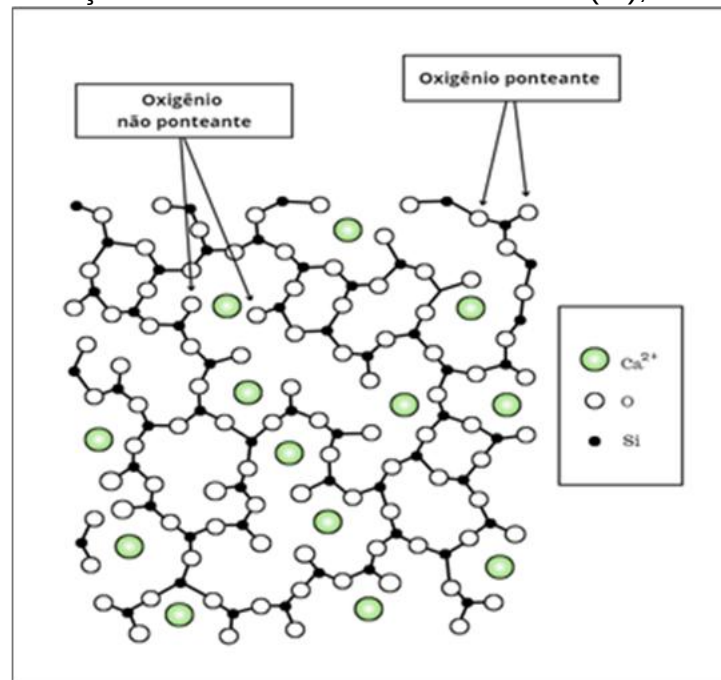
### 3.5.1 Óxidos Formadores de Rede

Formadores de rede são óxidos em que os cátions e os íons oxigênio estão ligados entre si, que ao serem incorporados à estrutura do vidro, criam a rede tridimensional essencial para a formação da matriz vítrea. Os formadores de rede contribuem para a estabilidade estrutural e determinam muitas das propriedades físicas do vidro, como a sua viscosidade e resistência química. São exemplos destes: ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) (Gutzow; Schmelzer, 1995; Alzahrani, 2022).

### 3.5.2 Óxidos Modificadores de Rede

Os óxidos modificadores de rede, ou fundentes, alteram a estrutura dos vidros formados pelos óxidos de rede, enfraquecendo as ligações Si-O-Si e introduzindo novas interações. Óxidos como  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$  interrompem a rede vítrea, reduzindo a viscosidade e modificando as propriedades térmicas e mecânicas do vidro. Sua principal função é facilitar a formação do vidro ao baixar sua temperatura de fusão. Ao serem adicionados à rede de sílica, esses óxidos causam rupturas parciais, criando oxigênios não-ponteantes que se ligam a um único átomo de silício, enfraquecendo a coesão da rede, como mostrado na Figura 5 (Navarro, 2003; Alzahrani, 2022).

Figura 5 - Representação da rede vítrea com formadores (Si), e modificadores ( $\text{Ca}^{+2}$ )



Fonte: Adaptado pela autora de Navarro (2003).

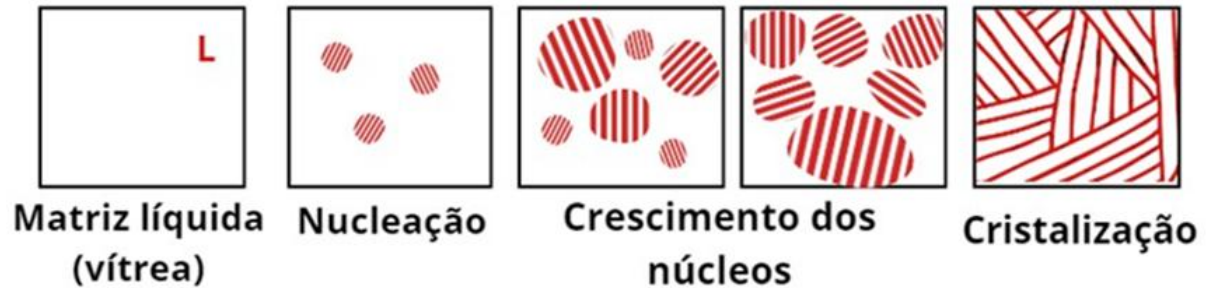
Óxidos alcalinos-terrosos e cátions divalentes também causam rupturas na rede vítrea, mas suas cargas positivas ajudam a mitigar os impactos, funcionando como pontes entre os oxigênios. A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) desempenha um papel crucial na estrutura dos vidros de silicatos, podendo atuar como modificador de rede na coordenação octaédrica  $[\text{AlO}_6]$ , ou como formador de rede na coordenação tetraédrica  $[\text{AlO}_4]$ , substituindo parcialmente o silício. A adição de alumina melhora as propriedades do vidro, reduz a desvitrificação, aumenta a temperatura de fusão, viscosidade e tensão superficial (Navarro, 2003, Alzahrani, 2022).

### 3.6 Processo de Cristalização

A cristalização é um processo de transformação de fase, no qual a estrutura atômica do material, no caso dos vidros, se reorganiza de forma ordenada e periódica a longo alcance (Navarro, 2003). No entanto, para que esta etapa se inicie, barreiras energéticas devem ser superadas e, com isso, dois subprocessos ocorrem, sendo estes a nucleação e o crescimento de uma ou mais fases cristalinas (Navarro, 2003; Nascimento, 2004; Cassar, 2014). A Figura 6 ilustra, esquematicamente, a evolução do processo de cristalização de uma matriz vítrea, passando pelo processo de

nucleação e crescimento de cristais, resultando em regiões com organização atômica, característica da cristalização. Na sequência, serão apresentados detalhes teóricos sobre estes processos.

Figura 6 - Processo de cristalização de um material vítreo

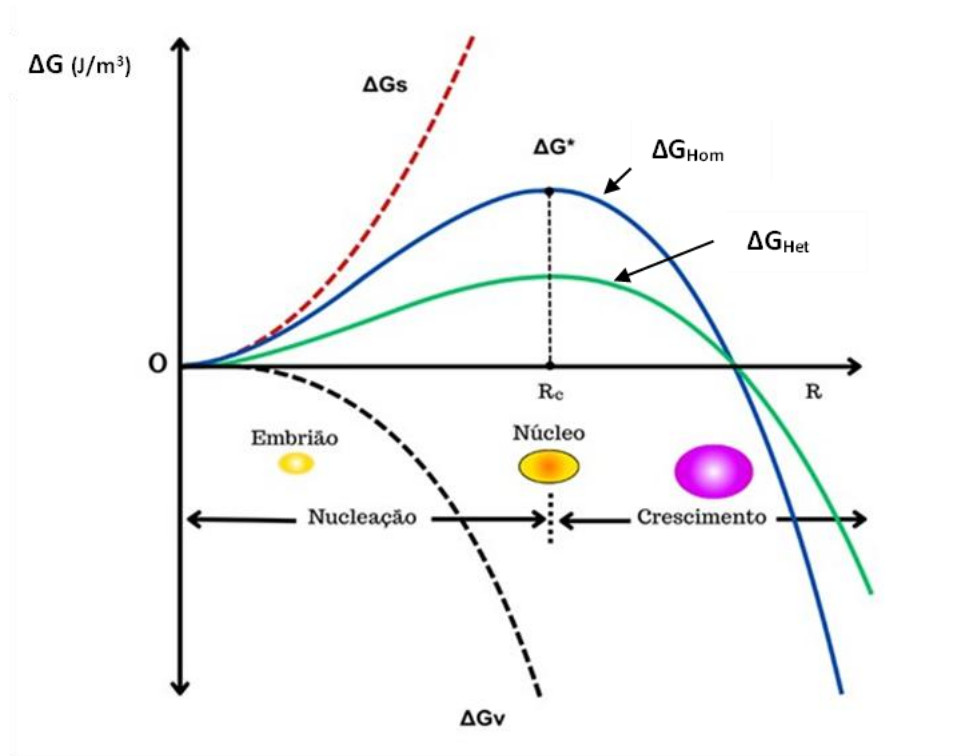


Fonte: Adaptado pela autora de Holland e Beal (2012).

### 3.6.1 Nucleação

A nucleação é a etapa inicial e fundamental para o processo de cristalização. Durante esta etapa, os átomos se aglomeram formando regiões de maior ordenamento, chamadas de embriões. No entanto, para que a nucleação ocorra, é necessário que haja variações de energias, predominantemente no volume, dentro do sistema. Além disso, o embrião se tornará termodinamicamente estável se o seu raio ( $R$ ) for superior ao raio crítico ( $R_c$ ) (Shelby, 2005; Cassar, 2014; Honma et al., 2022). A Figura 7 mostra de forma esquemática a variação da energia  $\Delta G$  em relação ao  $R_c$ , durante o processo de nucleação.

Figura 7 - Representação esquemática da energia livre de Gibbs em relação ao raio crítico



Fonte: Adaptado pela autora Taqieddin et al. (2018).

Na Figura 7, nota-se que, as curvas em azul e verde são resultantes da somatória das energias de superfície (curva tracejada vermelha) e de volume (curva tracejada cinza). Além disso, ambas as curvas (azul e verde) apresentam um ponto máximo de energia, conhecido como energia livre de Gibbs ( $\Delta G^*$ ) ou barreira termodinâmica (Adam; Gibbs, 1965; Shelby, 2005).

A formação de cristais em materiais vítreos tem início com a geração de pequenos aglomerados de átomos, denominados embriões. Cada embrião possui um raio ( $R$ ) e energias associadas ao seu volume e superfície,  $\Delta G_v$  e  $\Delta G_s$ , respectivamente. A partir dessas contribuições energéticas, define-se o raio crítico ( $r^*$ ), que corresponde ao menor raio necessário para que um embrião se torne energeticamente estável. Se o raio do embrião for menor que  $R_c$ , ele se tornará energeticamente instável, resultando na decomposição do aglomerado, liberando energia e dispersando os átomos na matriz vítrea. Caso o raio do embrião seja maior que  $R_c$ , ele se tornará um núcleo, pois a variação de energia livre do sistema diminuirá (Shelby, 2005; Costa, 2010; Cassar, 2014). Quando o embrião atinge um raio igual a  $R_c$ , duas possibilidades podem ocorrer: o aglomerado de átomos pode se decompor

na matriz ou superar a barreira termodinâmica e se transformar em um núcleo. Ambas as situações levam à redução da energia livre no sistema (Shelby, 2005; Costa, 2010; Cassar, 2014). De acordo com a teoria clássica, a nucleação é dividida em dois tipos: nucleação homogênea e nucleação heterogênea. Na nucleação homogênea, não existem regiões preferenciais para o processo e os núcleos formam cristais com a mesma composição química da matriz vítrea. Para que a nucleação homogênea ocorra, o vidro deve ser quimicamente, energeticamente e estruturalmente homogêneo (Navarro, 2003; Nascimento, 2004; Montazerian, 2023). Por outro lado, a nucleação heterogênea requer a presença de regiões preferenciais, como bolhas, trincas, contornos de grão, impurezas ou agentes de nucleação, entre outros (Nascimento, 2004; Navarro, 2003). Vale destacar que, a curva referente a energia para que a nucleação heterogênea ocorra possui uma redução da energia livre de Gibbs se comparada a curva da nucleação homogênea. Esse fato pode estar associado à facilidade de se originar núcleos por toda a matriz, uma vez que, regiões preferenciais não são necessárias. Além disso, o raio crítico é o mesmo para os dois processos de nucleação, pois a energia superficial atua em ambas (Shelby, 2005; Costa, 2010; Montazerian, 2023).

### 3.6.2 Crescimento

Após a formação de núcleos estáveis, inicia-se a etapa de crescimento dos cristais dentro da vitrocerâmica, um processo que ocorre abaixo do ponto de fusão do material. Esse crescimento acontece em duas fases principais. Primeiramente, os íons da matriz vítrea começam a se deslocar em direção às regiões nucleadas, onde encontram um ambiente energeticamente favorável. Em seguida, essas partículas se incorporam à estrutura cristalina, promovendo a expansão dos cristais ao longo do tempo (Shelby, 2005; Navarro, 2003; Alzahrani, 2022).

Diversas teorias explicam esse crescimento, cada uma abordando diferentes mecanismos envolvidos. A teoria de Gibbs-Volmer, por exemplo, propõe que os cristais crescem camada por camada, por meio de adsorção superficial. Nesse modelo, os átomos ou íons do vidro se ligam inicialmente às áreas com maior força atrativa. Quando uma camada se completa, uma nova nucleação ocorre sobre ela, dando continuidade ao crescimento em etapas sucessivas. Esse processo, conhecido como crescimento por nucleação superficial secundária (2D), resulta em uma

organização ordenada e progressiva da estrutura cristalina (Alzahrani, 2022; Nascimento, 2004; Mullin, 2001).

Outros modelos também explicam o crescimento dos cristais na vitrocerâmica. O crescimento normal ou contínuo, por exemplo, ocorre quando a interface entre a matriz vítrea e a cristalina apresenta imperfeições, permitindo que os átomos se acomodem nas regiões irregulares. Já o crescimento por discordância em espiral acontece quando a superfície cristalina é relativamente lisa, mas possui pequenos defeitos que facilitam o crescimento contínuo em um padrão espiralado (Nascimento, 2004).

A velocidade com que os cristais crescem depende de diversos fatores, como temperatura, tamanho do cristal, grau de supersaturação do sistema e sua estabilidade. Quanto maior a supersaturação, maior será a velocidade de crescimento. Da mesma forma, cristais maiores tendem a crescer mais rapidamente. Entretanto, as diferentes faces do cristal nem sempre crescem na mesma taxa, o que pode levar à sobreposição de algumas regiões (Shelby, 2005; Navarro, 2003; Alzahrani, 2022).

O ritmo de crescimento dos cristais é um aspecto crucial, pois influencia diretamente a pureza e a durabilidade do material final. Um crescimento mais lento geralmente resulta em cristais mais puros e homogêneos, impactando positivamente as propriedades da vitrocerâmica. Dessa forma, o equilíbrio entre nucleação e crescimento é determinante para a distribuição e o tamanho final dos cristais, fatores essenciais para garantir a qualidade e a aplicação adequada do produto (Mullin, 2001).

### **3.7 Agentes Nucleantes**

Os agentes nucleantes são fundamentais para o processo de cristalização controlada em materiais vítreos, especialmente na produção de vitrocerâmicas. Eles são substâncias adicionadas à composição do vidro para promover a formação de núcleos cristalinos durante o tratamento térmico, funcionando como pontos de partida para o crescimento de cristais na matriz vítrea. Isso permite a transformação do vidro em uma microestrutura parcialmente cristalina, característica das vitrocerâmicas (Navarro, 2003; Deceanne et al., 2022).

A eficácia de um agente nucleante depende de fatores termodinâmicos, cinéticos e estruturais. Em geral, ele deve ser solúvel na matriz vítrea integrando-se de forma

homogênea ao vidro fundido. Conforme a temperatura diminui, sua solubilidade deve decrescer, resultando em sua segregação e na formação de pequenas regiões ou descontinuidades na rede vítrea, que atuam como sítios de nucleação, para o início da cristalização (Holland; Beall, 2012; Deceanne et al., 2022;).

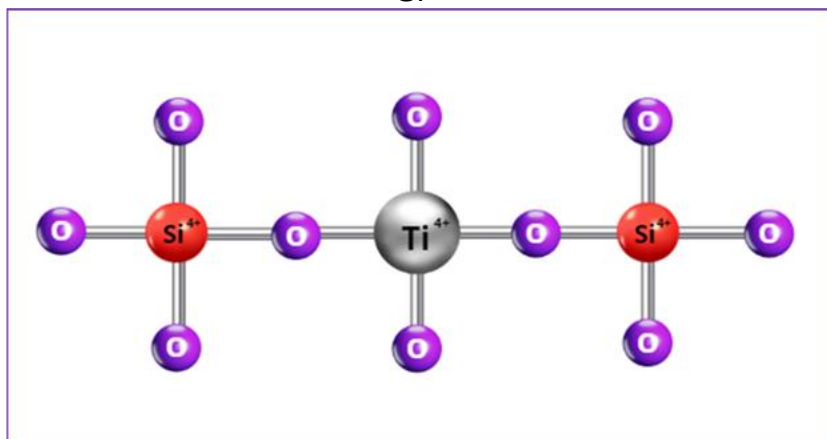
Atualmente, não há um único composto que atue de forma universal como agente nucleante eficaz em todos os sistemas vítreos. No entanto, determinados óxidos metálicos são frequentemente empregados em diferentes composições, devido à sua comprovada capacidade de promover a nucleação em contextos específicos. Entre os mais utilizados estão:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e fluoretos (Deceanne et al., 2022).

O uso do  $\text{TiO}_2$  como agente nucleante em vitrocerâmicas é amplamente reconhecido na literatura, especialmente devido aos resultados pioneiros de Stookey com composições de dissilicato de lítio. Desde então, o  $\text{TiO}_2$  tem sido empregado com sucesso em diferentes sistemas vítreos, tais como: silicato, aluminossilicato e borossilicato, promovendo taxas elevadas de nucleação. Esse reconhecimento se deve à sua eficiência em induzir a separação de fases ou gerar sítios estruturais favoráveis à nucleação, o que resulta em uma microestrutura controlada e adequada para aplicações tecnológicas diversas (Deceanne et al., 2022).

No caso específico do  $\text{TiO}_2$  em matrizes vítreas de silicatos, sua atuação ocorre rompendo ligações de oxigênio com átomos de silício. O  $\text{Ti}^{4+}$  substitui o  $\text{Si}^{4+}$  em alguns sítios da rede vítrea, promovendo a formação de defeitos estruturais ou descontinuidades. Essas descontinuidades surgem porque o  $\text{Ti}^{4+}$  pode adotar diferentes geometrias de coordenação (como tetraédrica ou octaédrica) em comparação com o  $\text{Si}^{4+}$ , criando regiões de menor estabilidade estrutural (Doremus, 1994; Shelby, 2005; Rincón, 2006).

A substituição do  $\text{Si}^{4+}$  pelo  $\text{Ti}^{4+}$ , conforme ilustrado na Figura 8, pode alterar a ligação Si–O na rede vítrea, facilitando a segregação de  $\text{TiO}_2$  e a formação de sítios nucleantes. Esse processo é importante para a nucleação de cristais na matriz vítrea, especialmente durante o resfriamento, quando a solubilidade do  $\text{TiO}_2$  diminui e sua segregação induz a cristalização ao redor desses sítios (Doremus, 1994; Rincón, 2006).

Figura 8 - Representação estrutural do  $Ti^{4+}$  ocasionando a descontinuidade na rede  $Si^{4+}$



Fonte: Adaptado pela autora de Rincón (1992).

Diversos estudos têm reforçado a eficácia do  $TiO_2$  como agente nucleante, não apenas pela sua atuação estrutural, mas também pelo impacto direto nas fases cristalinas formadas e nas propriedades finais do material. Arvind et al. (2008) investigaram o efeito da adição de  $TiO_2$ , em combinação com  $P_2O_5$ , em vidros de silicato de alumínio e lítio (LAS). Eles descobriram que a presença de  $TiO_2$  teve um impacto significativo na evolução das fases e na morfologia do material, sendo eficaz na redução da formação de quartzo e na promoção da obtenção de vitrocerâmicas com propriedades aprimoradas.

O estudo de Krzmajc, Dosler e Suvorov (2012) sobre os vidros  $MgO-B_2O_3-SiO_2$  (MBS) mostrou que os efeitos da adição de  $TiO_2$  variam de acordo com a concentração utilizada. Eles observaram que, quando a concentração de  $TiO_2$  ultrapassa 3%, há um aumento na taxa de nucleação. Além disso, o mecanismo de crescimento dos cristais muda: de controle por difusão para controle pela interface, a partir de 5% de  $TiO_2$ . Assim, a cristalização é acelerada de forma dependente da quantidade de  $TiO_2$  presente no material.

Kleebusch et al. (2018) também analisaram a influência do  $TiO_2$ , mas no sistema  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  (LAS), investigando a estrutura dos íons  $Ti^{4+}$  dentro da matriz vítrea e sua reorganização durante o tratamento térmico. Os resultados mostraram que o  $TiO_2$  não só induz a cristalização, mas também desempenha um papel fundamental no controle da microestrutura da vitrocerâmica.

Wang e Xu (2023), investigou a cristalização de vidros  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-TiO_2$  com adição de  $TiO_2$  como agente nucleante. Observou que, em teores de até 14%, o

TiO<sub>2</sub> promove a nucleação eficiente da fase wollastonita por mecanismo bidimensional, reduzindo a energia de ativação para o crescimento cristalino. Acima de 18%, porém, o TiO<sub>2</sub> passa a formar compostos ricos em titânio, dificultando a cristalização da wollastonita e favorecendo a cristalização superficial. Conclui-se que a quantidade de TiO<sub>2</sub> influencia diretamente o tipo de fase formada e a eficiência da nucleação.

### 3.8 Vitrocerâmicas

As vitrocerâmicas são um grupo de materiais relativamente novo. Descoberto, por volta de 1950, pelo químico Stanley Donald Stookey, o qual realizava experimentos precipitando partículas de prata em vidros de silicato de lítio (fotossensibilidade). No entanto, um de seus testes resultou na cristalização da matriz vítrea, originando uma nova classe de materiais, as vitrocerâmicas (*glass-ceramic*) (HÖLLAND & BEALL, 2012). Posteriormente, Stookey, em 1960, patenteou a sua pesquisa denominada “*Method of making ceramics and products thereof*” (Stookey, 1960).

#### 3.8.1 Definição

As vitrocerâmicas são materiais que contém micro ou nano cristais obtidos durante a cristalização controlada de vidros. Além disso, estes materiais possuem uma ou mais fases cristalinas inseridas em uma fase vítrea residual (Rincón, 1996; Shelby, 2005; Honma et al., 2022).

Geralmente, materiais vitrocerâmicos apresentam variações percentuais de fases cristalinas e fase vítrea. Enquanto uns possuem elevada cristalização, outros contém maior quantidade de fase não cristalina (Deubener et al., 2018). Este fato está associado aos tratamentos térmicos, variando o tempo, a pressão, a temperatura ou a taxa de aquecimento, com o intuito de controlar a nucleação e o crescimento de cristais. Com isso, pode-se obter materiais vitrocerâmicos com a mesma composição, mas com propriedades distintas (Honma et al., 2022; Holland; Beall, 2012).

Dentre as vantagens que as vitrocerâmicas, destacam-se a possibilidade de obtenção de uma ampla variedade de microestruturas, resultante da cristalização controlada de fases específicas a partir de uma matriz vítrea. Essa variabilidade

microestrutural decorre da capacidade de manipular parâmetros como tipo e quantidade de fases cristalinas, tamanho de grão, morfologia, distribuição espacial. Tais características influenciam diretamente as propriedades finais do material, permitindo o desenvolvimento de vitrocerâmicas com desempenho otimizado para aplicações específicas. A flexibilidade em projetar a microestrutura confere a esses materiais um caráter altamente funcional, sendo possível alcançar combinações únicas de propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, elétricas entre outros. (Hölland; Beall, 2012; Deubener et al., 2018; Honma et al., 2022).

### 3.8.2 Processo de Obtenção de Vitrocerâmicas

As vitrocerâmicas são materiais obtidos a partir de um vidro precursor. Vale destacar que existem diferentes processos para a fabricação do vidro base, como o tradicional processo de fusão e resfriamento, o processo sol-gel, a deposição a vapor, entre outros (Holland; Beall, 2012; Allix; Cormier, 2013). A composição do vidro precursor pode variar conforme a fase cristalina desejada ou até mesmo as diferentes fases cristalinas que se pretende formar.

A história térmica do vidro, isto é, o perfil de aquecimento e resfriamento aplicado, deve ser controlada para assegurar a formação das fases cristalinas específicas. Embora existam diversas rotas de processamento, não há restrições quanto à fonte de energia utilizada para induzir a cristalização, desde que a microestrutura resultante e as propriedades funcionais sejam adequadas à aplicação pretendida. Do mesmo modo, não se impõem limitações quanto ao tipo de nucleação (homogênea ou heterogênea), à localização dos sítios nucleantes (superficiais ou volumétricos), nem à orientação do crescimento cristalino (aleatória ou direcionada) (Deubener et al., 2018).

Em outros casos, o resfriamento rápido do vidro fundido resulta apenas no vidro base. Este, então, é submetido a um tratamento térmico controlado, onde o processo de cristalização é ajustado, seja pela nucleação e crescimento dos cristais no volume do material ou na superfície da matriz vítrea, como ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Processo de cristalização do vidro precursor para obter materiais vitrocerâmicos



Fonte: Hölland; Beall, 2012.

Diversos autores expõem em seus trabalhos a superioridade dos materiais vitrocerâmicos diante dos vidros e cerâmicas, uma vez que estes apresentam baixa porosidade, menor absorção de água e maior dureza. Outro aspecto da produção de vitrocerâmicas está na inserção de agentes nucleantes, pois promovem a cristalização volumétrica no vidro. O primeiro pesquisador a compreender este mecanismo foi Stookey quando observou que partículas de prata (Ag) iniciaram o processo de cristalização do vidro de silicatos de lítio (Hölland; Beall, 2012).

Outros elementos, sejam metálicos ou óxidos, podem favorecer a cristalização de vidros, por exemplo, Au, Ag, Pt, Pd, no estado coloidal e os óxidos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ , dentre outros (Rincón, 1992; Riaño, 2006; Allix; Cormier, 2013).

Os valores percentuais de agentes nucleantes necessários para iniciar o processo de cristalização podem variar de acordo com a composição. Entretanto, essas quantidades possuem um limite entre 2 a 10% para os óxidos e menos de 1% para as partículas metálicas (colóides) (Rincón, 1992; Riaño, 2006; Allix; Cormier, 2013).

O controle da cristalização é fundamental para a obtenção de vitrocerâmicas com diferentes propriedades, permitindo sua aplicação em diversos setores (Rincón, 1992; Riaño, 2006; Hölland; Beall, 2012; Allix; Cormier, 2013). Desde sua descoberta, esses

materiais têm sido amplamente estudados por pesquisadores em diversos países. Atualmente, algumas das principais empresas do setor que se destacam no mercado são Corning, Saint-Gobain, Schott, Nippon, Ivoclar, Neopariés e Macor. Essas companhias desenvolvem produtos que combinam diferentes propriedades conforme a necessidade do mercado consumidor, como resistência térmica, transparência, baixa expansão térmica (próxima de zero), durabilidade química, fotoindução, biocompatibilidade, isolamento elétrico, condutividade iônica, supercondutividade e elevada resistência mecânica, entre outras (Allix; Cormier, 2013; Hölland; Beall, 2012).

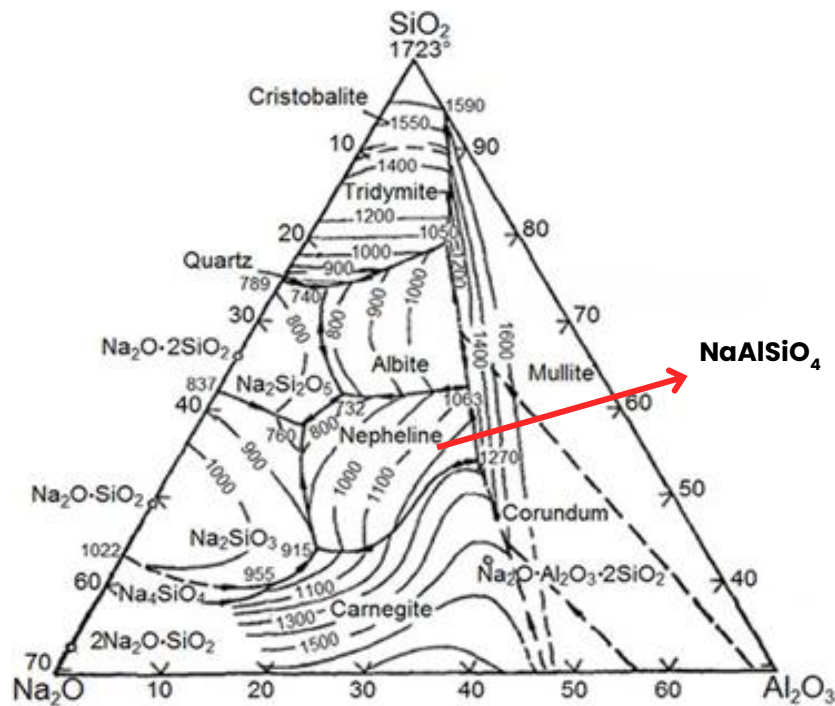
Graças a essa versatilidade, as vitrocerâmicas se destacam em relação a alguns materiais tradicionais, como cerâmica convencional, vidros comuns e polímeros (Hölland; Beall, 2012). Entre as diversas aplicações, os produtos de consumo doméstico incluem utensílios de cozinha, cooktops e sistemas de segurança, como barreiras corta-fogo (firewalls). No setor tecnológico e industrial, as vitrocerâmicas são empregados na fabricação de cones para aeronaves e mísseis (radomes) e materiais usináveis. Materiais ópticos, como espelhos telescópicos e componentes fotônicos, também fazem parte desse universo. Na área médica, destacam-se os biomateriais utilizados em próteses dentárias e cirúrgicas. Além disso, esses materiais são empregados na produção de embalagens para contenção de lixo nuclear e substratos tecnológicos, como discos magnéticos para armazenamento de memória e chips eletrônicos. Por fim, no setor da construção civil, encontram aplicação em pisos, revestimentos e componentes de vedação (Allix; Cormier, 2013; Hölland; Beall, 2012).

### 3.9 Diagrama de fases ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

A Figura 10 apresenta o diagrama ternário de fases do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ , destacando a região de estabilidade da nefelina, cuja composição ideal corresponde a aproximadamente 25 mol%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 25 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 50 mol%  $\text{SiO}_2$ . A nefelina é um feldspatoide de estrutura cristalina do tipo hexagonal, frequentemente encontrado em rochas ígneas subsaturadas em sílica. No diagrama de fases, ela aparece como uma fase estável em temperaturas elevadas, podendo formar soluções sólidas com outros feldspatoides, como a carnegieíta e a kalsilita, dependendo das condições de temperatura e da presença de cátions adicionais. Sua fórmula química geral pode ser expressa como  $(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$ , onde sódio (Na) e potássio (K) podem

substituir um ao outro na estrutura cristalina ( MCCLOY; 2015; HOLLAND & BEALL, 2012).

Figura 10 - Diagrama de fases do sistema  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Na}_2\text{O}$



Fonte: Kazmina et al., 2016.

A formação da nefelina sintética pode ser obtida por métodos como fusão seguida de resfriamento controlado ou reação no estado sólido a partir de precursores de alta pureza, como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . Essa fase tem ampla aplicação na indústria cerâmica e na formulação de vidros e vitrocerâmicos, pois reduz a viscosidade da fase líquida durante o processamento e pode atuar na promoção da cristalização controlada em materiais vitrocerâmicos. Assim, os diagramas de fase do sistema  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$  fornecem subsídios relevantes para compreender a estabilidade e os mecanismos de transformação de fase associados à nefelina em matrizes alumino-silicáticas (She et al., 2023; Holland; Beall, 2012).

### 3.9.1 A estrutura cristalina da fase nefelina

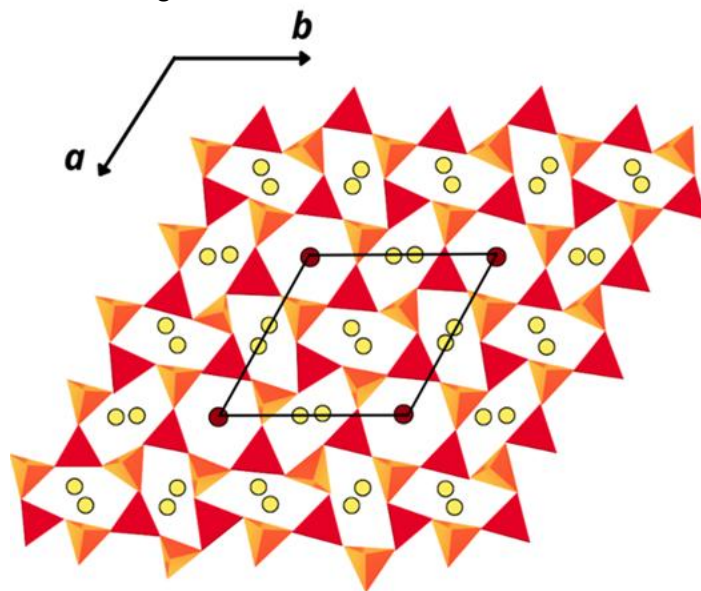
A Nefelina é um mineral aluminossilicato de sódio e potássio, cuja estrutura é composta por uma rede tridimensional de tetraedros  $(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4$  conectados pelos vértices. Essa estrutura pode ser considerada uma variação preenchida da tridimita

(SiO<sub>2</sub>). Dois tipos distintos de anéis de seis membros formados por tetraedros estão dispostos de forma paralela. O maior deles apresenta uma forma quase hexagonal regular, enquanto o menor possui um formato pseudo-ortorrômbico e assume uma configuração oval (Marcial et al.; 2016).

A estrutura cristalina da nefelina foi identificada inicialmente por Buerger (1954) e posteriormente refinada por Hahn e Buerger (1955). Desde então, diversos estudos foram realizados, tanto em amostras naturais quanto sintéticas, resultando em refinamentos contínuos do seu modelo estrutural. Pesquisas aprofundadas sobre amostras de nefelina pura e sintética consolidaram a compreensão de que esse mineral é, de fato, um derivado preenchido da tridimita (Holland; Beall, 2012; Mikhailova, 2022).

Na representação estrutural da nefelina, os tetraedros ao redor do Si são destacados em vermelho, enquanto aqueles ao redor do Al aparecem em laranja. Os átomos de Na, localizados no canal menor e oval, são representados em amarelo, enquanto os cátions (K, Na, Ca) presentes no canal maior, pseudo-hexagonal, são ilustrados em vermelho na Figura 11.

Figura 11 - Estrutura da Nefelina.



Fonte: Adaptado pela autora de Marcial et al. (2016).

Embora, o sódio e o potássio sejam encontrados em nefelinas de ocorrência natural, é possível sintetizar as nefelinas contendo sódio ou apenas potássio. Para a nefelina sódica, a composição é NaAlSiO<sub>4</sub>, enquanto para a nefelina potássica, é

$\text{KAlSiO}_4$ . Já para a Nefelina de origem mineral, sua composição pode ser representada por  $(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$ , onde " $(\text{Na},\text{K})$ " indica a presença de sódio e/ou potássio como cátions monovalentes nas lacunas, para contrabalancear a carga do tetraédrico de alumínio (She et al, 2023).

### 3.9.2 Vitrocerâmicas a base de nefelina

No campo da ciência dos materiais, as vitrocerâmicas baseadas na composição  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  ganharam atenção durante a década de 1960, quando uma louça baseada em uma formulação de vitrocerâmica à base de nefelina com esmalte foi comercializada pela Corning Glass Works sob a marca Centuras (Holland; Beall, 2012). Desde então, as vitrocerâmicas à base de nefelina têm sido exploradas para várias aplicações tecnológicas devido às suas elevadas resistência química e mecânica, e, expansão térmica adequada. Além disso, o processo de troca iônica  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  resulta em uma expansão volumétrica de aproximadamente 10% e um aumento significativo na resistência do material. Estas propriedades tornam as vitrocerâmicas de nefelina interessantes para várias aplicações, como em fornos de micro-ondas e em odontologia (Duke, et al., 1967; She et al, 2023).

Recentemente, estudos como o de Alzahrani (Alzahrani, 2023) têm destacado o potencial promissor das vitrocerâmicas de nefelina em aplicações odontológicas. O material desenvolvido apresenta características que indicam ser uma alternativa viável para o aprimoramento da durabilidade e da qualidade das restaurações dentárias. Hamzawy (2008) e El-Meliegy (2008) também alcançaram a produção de vitrocerâmicas contendo nefelina com uma microestrutura uniforme e fina, a partir de uma composição de vidro situada entre a nefelina e a anortita, com o propósito de serem utilizadas na fabricação de coroas dentárias.

Além disso, Monisha et al. (2023) investigaram as propriedades ópticas e espectroscópicas de vitrocerâmicas com a fase cristalina hexagonal  $\text{NaAlSiO}_4$  dopada com íons  $\text{Eu}^{3+}$ , revelando intensas emissões vermelhas e maior eficiência quântica. Esses resultados indicam grande potencial para aplicações em LEDs e dispositivos a laser devido às suas propriedades ópticas aprimoradas. Lee e Chung (2022) sintetizaram vitrocerâmicas  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$  dopadas com  $\text{Eu}^{2+}$  como conversores eficientes de cor para LEDs UV de 400 nm. Após o tratamento térmico, o

vidro apresentou uma mudança significativa no pico de emissão, deslocando-se para o amarelo esverdeado, com aumento na intensidade da emissão e deslocamento da coordenada de cor para o amarelo. Essas vitrocerâmicas demonstraram alta eficiência de conversão de cor, mostrando grande viabilidade como conversores de cor para LEDs UV.

### 3.10 Titanatos: propriedades e aplicações

Os titanatos são compostos químicos amplamente utilizados como materiais cerâmicos devido à sua alta resistência e estabilidade térmica. Sua fórmula geral é representada como  $ATiO_3$ , onde A é um cátion metálico, Ti é o titânio e O representa o oxigênio. Esses materiais possuem aplicações diversas, especialmente em dispositivos eletrônicos, como capacitores cerâmicos, devido à sua eficiência no armazenamento de energia elétrica. Além disso, revestimentos cerâmicos à base de titanatos são desenvolvidos devido à sua elevada resistência à corrosão (Rao, 2003; Tayari et al., 2025).

Certas composições de titanatos apresentam a capacidade de absorver e emitir luz, o que impulsionou seu uso em dispositivos ópticos, como filtros de luz. Essa propriedade permite a modificação da cor (radiação eletromagnética) que atravessa o filtro, tornando-os materiais promissores para aplicações em fotocatalise e células solares (Magalhães, 2016; Yang; You, 2017).

Os titanatos pertencem à subclasse dos óxidos com estrutura tipo perovskita, caracterizada por diferentes composições e, conseqüentemente, uma ampla gama de propriedades (Souza, 2011). A estrutura perovskita foi descrita há mais de um século, desde a descoberta do mineral  $CaTiO_3$  por Gustav Rouse em 1839. Seu nome homenageia o mineralogista russo Count Lev Alexevich von Perovski (Souza, 2011). Em 1926, Goldschmidt sintetizou as primeiras perovskitas na Universidade de Oslo, e desde então, esse termo passou a designar uma classe de materiais com fórmula geral  $ABX_3$ , onde:

- **A:** Cátion monovalente, bivalente ou trivalente;
- **B:** Cátion tetravalente ou pentavalente;
- **X:** Ânion, geralmente oxigênio, garantindo a neutralidade estrutural (ASSIREY, 2019; BHALLA et al., 2000).

A estrutura cristalina cúbica ideal das perovskitas é composta por camadas alternadas de átomos A e O, intercaladas com camadas de átomos B e O. No centro da estrutura, os átomos B – geralmente metais de transição – formam octaedros regulares coordenados por átomos de oxigênio. As camadas de átomos A, geralmente metais alcalinos, alcalino-terrosos ou lantanídeos, ocupam os espaços intersticiais entre os octaedros, conferindo diversidade química e eletrônica ao material (Tejuca et al., 1989; Zhang et al., 2007).

A estrutura perovskita pode apresentar diferentes simetrias, pois sua composição é altamente adaptável. Variações nos cátions A e B, bem como em suas proporções, resultam em uma ampla diversidade de perovskitas com propriedades ajustáveis (Souza, 2011; Moure; Pena, 2015).

Entre os principais titanatos com estrutura perovskita, destacam-se:

- **BaTiO<sub>3</sub>** (titanato de bário)
- **CaTiO<sub>3</sub>** (titanato de cálcio)
- **SrTiO<sub>3</sub>** (titanato de estrôncio)

Nessas estruturas, os átomos de Ti estão coordenados por seis oxigênios, formando clusters octaédricos (TiO<sub>6</sub>). Esses octaedros compartilham átomos de oxigênio com unidades cubo-octaédricas (AO<sub>12</sub>), resultando em uma forte ligação entre as unidades estruturais (Souza, 2011).

A subclasse dos óxidos perovskitas (AmBnO<sub>3</sub>) destaca-se pela ampla variedade de elementos químicos que podem compor sua estrutura. Geralmente, o cátion A pertence à família dos metais alcalinos ou alcalino-terrosos, enquanto o cátion B é um metal de transição, como o titânio. Essa composição garante estabilidade estrutural e propriedades funcionais ideais para diversas aplicações tecnológicas (Huang et al., 2013; Magalhães et al., 2017).

Os titanatos são materiais que apresentam diferentes estruturas cristalinas, dependendo de sua composição química e condições de síntese (Randall et al., 1990; Holland; Beall, 2012). Entre eles, o Titanato de Bário (BaTiO<sub>3</sub>) é um dos mais estudados e pode existir em três formas cristalinas mais estáveis: cúbica, tetragonal e hexagonal. Ele foi o primeiro material cerâmico descoberto a apresentar ferroeletricidade, uma propriedade que permite sua polarização por um campo elétrico externo, mantendo essa polarização mesmo após a remoção do campo. Essa

característica é essencial para aplicações como capacitores ferroelétricos, que conseguem armazenar carga elétrica de maneira eficiente (Randall et al., 1990; Tewatia et al., 2021; Mewada, 2022).

O  $\text{BaTiO}_3$  apresenta estrutura perovskita tetragonal à temperatura ambiente e sofre uma transição para a fase cúbica na temperatura de Curie ( $T_C$ ), por volta de 120 °C. Essa transição de fase está diretamente associada às propriedades ferroelétricas do material, influenciando sua resposta às variações de temperatura (Souza, 2011; Cho, 1998; Chiang et al., 1997). Além disso, o  $\text{BaTiO}_3$  possui uma alta constante dielétrica, o que possibilita o armazenamento de grandes quantidades de energia elétrica em um pequeno volume, sendo fundamental para capacitores de alta potência e dispositivos de armazenamento de energia. Suas excelentes propriedades mecânicas, como alta resistência e dureza, também ampliam suas aplicações tecnológicas (Cho, 1998; Zhu et al., 2008; Dong et al., 2011; Sarkar, 2011; Souza, 2011).

Outro material de destaque é o titanato de estrôncio ( $\text{SrTiO}_3$ ), que possui estrutura cúbica à temperatura ambiente e se transforma em estrutura tetragonal em temperaturas abaixo de 105 K (Chiang et al., 1997; Demirörs, 2009). Ele se caracteriza por uma alta constante dielétrica e apresenta propriedades piezoelétricas e parelétricas. Em temperaturas extremamente baixas, exibe comportamento supercondutor, permitindo a condução de eletricidade sem resistência. Além disso, o  $\text{SrTiO}_3$  possui excelente estabilidade térmica, tornando-se ideal para aplicações que envolvem grandes variações de temperatura. Sua polarização elétrica pode ser induzida por um campo elétrico externo, mesmo sem dipolos permanentes, o que amplia seu uso em dispositivos eletroeletrônicos (Trach et al., 2005; Wu et al., 2008).

O titanato de estrôncio tem aplicações em dispositivos eletrônicos avançados, incluindo varistores para controle de tensão e filmes finos para filtros de micro-ondas, supercondutores ajustáveis em altas temperaturas (Souza, 2011; Rabuffetti et al., 2008; Teme et al., 2007; banerjee et al., 2006). As vitrocerâmicas baseadas em  $\text{SrTiO}_3$  também são amplamente exploradas, sendo empregadas em sensores de temperatura criogênica, termômetros de capacitância e bolômetros dielétricos. Essas propriedades tornam esse material essencial para o desenvolvimento de tecnologias que requerem alta estabilidade e precisão (Lawless, 1974; Yadav; Gautam, 2014).

Por fim, o titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) exibe uma variedade de estruturas cristalinas, como cúbica, monoclínica, tetragonal ou ortorrômbica, dependendo das

condições de síntese, temperatura e dopagem (Moreira, 2010; Souza, 2011). A estrutura cúbica é a forma mais estável em temperaturas elevadas, enquanto a introdução de dopantes pode induzir transições para as fases tetragonal e ortorrômbica, influenciando diretamente suas propriedades ferroelétricas e capacidade de interação com outros materiais (Souza, 2011). Esse material se destaca por sua alta constante dielétrica ( $\epsilon_r > 10$ ), o que o torna relevante para aplicações em micro-ondas e dispositivos eletrônicos.

O  $\text{CaTiO}_3$  é amplamente empregado em sensores e eletrônicos de alta performance (Zheng et al., 2003; Souza et al., 2012;). Além disso, suas propriedades o tornam adequado para aplicações biomédicas, como revestimentos de próteses de titânio e também como fotocatalisador na degradação de corantes orgânicos, reforçando sua relevância em processos sustentáveis (Gralik, 2020; García-Mendoza, 2023).

Em resumo, os titanatos, em especial os de bário, estrôncio e cálcio, desempenham um papel fundamental no avanço da tecnologia devido às suas notáveis propriedades ferroelétricas, dielétricas e mecânicas. Sua versatilidade possibilita aplicações em dispositivos eletrônicos, sensores, armazenamento de energia e até mesmo em biomedicina, consolidando-os como materiais-chave para inovações tecnológicas futuras.

### 3.10.1 Vitrocerâmicas contendo titanatos

Nos últimos anos, os materiais vitrocerâmicos contendo titanatos em sua composição têm despertado grande interesse devido às suas propriedades únicas e ao vasto leque de aplicações possíveis. Pesquisadores têm se concentrado em explorar as propriedades dielétricas, mecânicas e químicas desses materiais, visando desenvolver soluções inovadoras para setores como a eletrônica, óptico-eletrônica e biomateriais. A capacidade de controlar a cristalização de fases ferroelétricas na matriz vítrea permite a criação de materiais com alta constante dielétrica, baixa perda dielétrica e alta resistência elétrica, tornando-os ideais para dispositivos avançados. Estudos têm investigado as vitrocerâmicas perovskitas com fases cristalinas de  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{CaTiO}_3$  e suas variantes dopadas, revelando seu potencial para aplicações em capacitores, sensores e dispositivos de comunicação (Chen et al., 2009; Zhu et al., 2015; Yadav et al., 2016).

A vitrocerâmica de titanato de bário foi a primeira perovskita ferroelétrica desenvolvida. Kokubo (1969) estudou a variação da microestrutura de um material vitrocerâmico contendo  $\text{BaTiO}_3$ . Conforme variava a composição do vidro no sistema  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--TiO}_2$  ele observou que a constante dielétrica diminuía à medida que aumentava a razão molar  $\text{SiO}_2:(\text{BaO.TiO}_2)$ , enquanto mantinham constante o teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Com o intuito de obter novas aplicações McCauley et al. (1998) realizaram estudos sobre vitrocerâmicas de  $\text{BaTiO}_3$ , focando particularmente na precipitação de cristais de tamanho nanométrico dentro da matriz vítrea. Os autores investigaram as propriedades dielétricas desses materiais, buscando entender como as características estruturais afetam o comportamento elétrico e dielétrico. Além disso, exploraram como os campos de despolarização influenciam a polarizabilidade dos cristais de  $\text{BaTiO}_3$ . Esses estudos visavam otimizar as propriedades elétricas desses materiais para aplicações em dispositivos eletrônicos, particularmente capacitores ferroelétricos e outros dispositivos sensíveis à polarização elétrica.

Yadav e Gautam (2014) investigaram as propriedades dielétricas do  $\text{BaTiO}_3$  em diversos sistemas vitrocerâmicos, analisando diferentes composições de vidro e condições de sinterização. O estudo mostrou que, a constante dielétrica aumentava com a temperatura de sinterização e que a diminuição dos grãos do  $\text{BaTiO}_3$ , reduzia a constante dielétrica, porém melhorava a estabilidade térmica. Concluíram que, o  $\text{BaTiO}_3$  é ideal para capacitores de barreira e multicamadas devido à sua alta constante dielétrica e baixa perda dielétrica, contribuindo para a otimização de materiais vitrocerâmicos para aplicações eletrônicas avançadas.

Outro trabalho, envolvendo vitrocerâmica com titanato, foi desenvolvido por Lawless (1974). O pesquisador verificou que as propriedades dielétricas e estruturais de materiais vítreos contendo cristais de  $\text{SrTiO}_3$  alterava-se devido ao estresse induzido. Com isso o autor propôs duas aplicações. Na primeira um termômetro de capacitância de baixa temperatura e insensível a campo magnético; e a segunda um detector infravermelho sensível de baixa temperatura.

Já Swartz e Bhalla (1988) apresentou um estudo sob a influência da temperatura de cristalização e tempo de tratamento térmico, sobre as propriedades dielétricas de um material vitrocerâmico contendo  $\text{SrTiO}_3$ . O estudo identificou picos na constante dielétrica e perdas significativas em baixas temperaturas, influenciados pela interação entre  $\text{SrTiO}_3$  e a matriz vítrea, além de efeitos ferroelétricos em

cristalitos de  $\text{SrTiO}_3$ . Em relação ao tempo de cristalização, observou-se um aumento da quantidade e no tamanho dos cristais formados e, também, na constante dielétrica, especialmente devido ao aumento na quantidade de  $\text{SrTiO}_3$  na matriz vítrea.

Em 2012, Yadav et al. investigaram o sistema vítreo  $[(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3]_x\text{--}[\text{2SiO}_2\text{--}\text{B}_2\text{O}_3]_{1-x}\text{--}[\text{K}_2\text{O}]\text{--}\text{La}_2\text{O}_3$ , preparado pelo método de fusão e resfriamento. A análise de DRX evidenciou a formação da fase principal  $\text{BaTiO}_3$  (perovskita), acompanhada das fases secundárias  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  (BTS) e  $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{B}_2\text{O}_9$  (BTB). Posteriormente, em 2019, Zhu et al. demonstraram que, por meio da aplicação de diferentes tempos e tratamentos térmicos, foi possível controlar a cristalização até alcançar a formação da fase de interesse, o  $\text{SrTiO}_3$ , como fase única e desejada.

Já em 2021, Silveira et al. identificaram, além da fase de interesse em seu material vitrocerâmico, a presença de  $\text{CaSiO}_3$  (wollastonita) e  $\text{CaTiO}_3$  (titanato de cálcio), bem como múltiplas fases adicionais, como  $\text{CaTiSiO}_5$  (titanita) e  $\text{Ca}_8\text{Si}_5\text{O}_{18}$  (silicato de cálcio). Segundo os autores, as nanoestruturas de titanato de cálcio na matriz vítrea promoveram alterações nas propriedades elétricas e mecânicas em função do tratamento térmico, permitindo aplicações em dispositivos eletroeletrônicos e como biomateriais.

Mais recentemente, em 2025, Harizanova et al. exploraram vitrocerâmicas no sistema  $\text{Na}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--ZrO}_2\text{--TiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ , preparadas por fusão e cristalização controlada. O DRX revelou a precipitação simultânea de  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  (fresnoíta) e  $\text{BaTiO}_3$ , sendo que este último provavelmente forma solução sólida  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ .

Apesar da ampla investigação sobre vitrocerâmicas contendo fases de titanatos, como  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{CaTiO}_3$ , até o momento não foram encontrados estudos que combinem essas fases com nefelina na matriz vítrea. A presente pesquisa, portanto, propõe uma nova rota composicional envolvendo o sistema alumino-sódico-silicato, com formação simultânea de nefelina e fases perovskitas, ampliando as possibilidades de aplicação e contribuindo com novos conhecimentos à área.

### 3.11 Modelos Teóricos Cinéticos

No estudo das propriedades cinéticas, especialmente nos processos de cristalização e nucleação de materiais vítreos, técnicas de análise térmica são amplamente empregadas. Entre elas, destacam-se a análise térmica diferencial (DTA

– Differential Thermal Analysis), que mede a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência e a calorimetria exploratória diferencial (DSC – Differential Scanning Calorimetry), que avalia a variação de energia absorvida ou liberada pela amostra em relação ao material de referência (Teixeira, 2010; Wang, 2024).

A obtenção dos parâmetros que regem a cinética da cristalização pode ser realizada por meio de dois métodos principais: isotérmico e não-isotérmico. Embora as análises isotérmicas geralmente forneçam resultados mais precisos, os métodos não-isotérmicos apresentam vantagens significativas, como a possibilidade de obtenção de dados em um amplo intervalo de temperaturas e a redução do tempo de análise (Vazquez, 2006; Wang, 2024).

Para interpretar os dados experimentais obtidos por essas técnicas, é essencial recorrer a modelos matemáticos baseados na Teoria Formal da Transformação de Fases (Avrami, 1939; Fanfoni; Tomellini, 1998). Diversos modelos têm sido desenvolvidos e aplicados para descrever quantitativamente os mecanismos de cristalização, permitindo não apenas determinar parâmetros cinéticos, como energia de ativação ( $E_a$ ), índice de Avrami ( $n$ ) e o mecanismo de cristalização ( $m$ ), mas também prever o comportamento da cristalização sob diferentes condições térmicas.

A seguir, são apresentados os principais modelos cinéticos utilizados neste estudo para a determinação dos parâmetros mencionados.

### 3.11.1 Modelo de Kissinger

O modelo de Kissinger é considerado um dos modelos mais simples e mais utilizados na literatura para determinar a energia de ativação da cristalização, por necessitar apenas os dados da temperatura do pico de cristalização e das taxas de aquecimento (Kissinger, 1957; 1956). Esse modelo baseia-se na cinética da cristalização, descrita pela Equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK). Supondo que a cristalização siga uma reação de primeira ordem, a energia de cristalização pode ser obtida pela Equação (1):

$$\ln \left( \frac{\phi}{T_p^2} \right) = - \frac{E_K}{R \cdot T_p} \quad (1)$$

Onde  $T_p$  é a temperatura correspondente ao pico de cristalização,  $\phi$  é a taxa de aquecimento e  $R$  é a constante universal dos gases. Da inclinação dos gráficos de  $1/T_p$  em função  $\ln \left( \frac{\phi}{T_p^2} \right)$ , pode-se estimar a energia de ativação ( $E_K$ ) para cristalização.

### 3.11.2 Modelo de Augis-Bennett

O modelo de Augis-Bennett (Augis et al., 1978) também é um modelo amplamente utilizado para analisar processos de cristalização, permitindo a determinação da energia de ativação e do índice de Avrami ( $n$ ).

A energia de ativação é calculada por meio da Equação (2), que estabelece uma relação entre a taxa de aquecimento ( $\phi$ ), a temperatura de pico da cristalização ( $T_p$ ) e uma temperatura de referência (geralmente 300 K):

$$\ln \left( \frac{\phi}{T_p - 300} \right) = - \frac{E_{AB}}{R \cdot T_p} \quad (2)$$

O valor de  $E_{AB}$  é obtido a partir do coeficiente angular da reta resultante dessa relação.

O índice de Avrami ( $n$ ) é calculado considerando três parâmetros fundamentais: a temperatura de pico da cristalização ( $T_p$ ), a largura a meia altura do pico ( $\Delta T$ ) e a energia de ativação ( $E_{AB}$ ). A Equação (3) expressa essa relação:

$$n = \frac{2,5}{\Delta T} \cdot \frac{T_p^2}{\left( \frac{E_{AB}}{R} \right)} \quad (3)$$

O índice  $n$  é um parâmetro relevante para a interpretação do mecanismo de cristalização. Quando a nucleação ocorre no volume, valores de  $n$  podem indicar diferentes geometrias de crescimento cristalino:  $n \approx 1$  corresponde a crescimento unidimensional,  $n \approx 2$  a crescimento bidimensional e  $n \approx 3$  a crescimento tridimensional. Valores  $n \geq 4$  sugerem crescimento tridimensional com nucleação contínua, isto é, o número de núcleos aumenta ao longo do processo. Além disso, valores reduzidos de  $n$  podem estar associados à nucleação superficial ou crescimento controlado por interface (Sidel, 2018).

### 3.11.3 Modelo de Kazumasa Matusita

Kazumasa Matusita (Matusita et al., 1984) propõe um modelo para determinar os valores do índice de Avrami ( $n$ ) e da dimensionalidade ( $m$ ) do cristal a partir da seguinte Equação (4):

$$\ln[-\ln(1-x)] = -n \cdot \ln\phi - 1.052m \frac{E_{KM}}{R \cdot T} \quad (4)$$

Nesse modelo, a determinação do índice de Avrami ( $n$ ) é baseada em uma modificação mais rigorosa da Equação de Osawa e Matusita-Sakka. O método considera a relação entre a fração cristalizada ( $x$ ) e a taxa de aquecimento ( $\phi$ ) em uma mesma temperatura, proporcionando uma abordagem mais precisa para a análise cinética do processo de cristalização.

Ao plotar o termo  $\ln(-\ln(1-x))$  em função de  $\ln \phi$ , obtém-se uma reta, cuja inclinação fornece o valor absoluto que representa numericamente o índice  $n$ . Teoricamente, esse índice pode variar de 1 a 4, indicando diferentes mecanismos de crescimento cristalino no material.

Para determinar o valor do  $m$ , plota-se  $1/T_p$  de cada fração de cristalização em função de  $\ln(-\ln(1-x))$ . A inclinação da reta resultante permite obter os valores de  $m$  para cada fração, fornecendo informações sobre a dimensionalidade do crescimento cristalino.

Quando os núcleos são formados durante o processo de aquecimento, a relação de  $n$  e  $m$  é  $n = m + 1$ . Mas, se os núcleos são formados antes do processo, a relação de  $n$  e  $m$  é  $n = m$  (Matusita et al., 1984). A Tabela 1 mostra valores de  $n$  e  $m$  para diferentes mecanismos de cristalização. Dependendo da morfologia dos cristais e do mecanismo preferencial de cristalização, ( $n$ ) e ( $m$ ) podem assumir diferentes valores, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de  $n$  e  $m$  para diferentes mecanismos de cristalização

| Mecanismo de Cristalização                                                 | $n$ | $m$ |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|-----|
| <b>Cristalização com número fixo de núcleos (Controlado por interface)</b> |     |     |
| Crescimento de cristais tridimensionais                                    | 3   | 3   |
| Crescimento de cristais bidimensionais                                     | 2   | 2   |
| Crescimento de cristais unidimensionais                                    | 1   | 1   |

| <b>Cristalização com número fixo de núcleos (Controlado por difusão)</b>        |     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|
| Crescimento de cristais tridimensionais                                         | 1,5 | 1,5 |
| Crescimento de cristais bidimensionais                                          | 1   | 1   |
| Crescimentos de cristais unidimensionais                                        | 0,5 | 0,5 |
| <b>Cristalização com número crescente de núcleos (Controlado por interface)</b> |     |     |
| Crescimento de cristais tridimensionais                                         | 4   | 3   |
| Crescimento de cristais bidimensionais                                          | 3   | 2   |
| Crescimentos de cristais unidimensionais                                        | 2   | 1   |
| <b>Cristalização com número crescente de núcleos (Controlado por difusão)</b>   |     |     |
| Crescimento de cristais tridimensionais                                         | 2,5 | 1,5 |
| Crescimento de cristais bidimensionais                                          | 2   | 1   |
| Crescimentos de cristais unidimensionais                                        | 1,5 | 0,5 |
| Cristalização superficial                                                       | 1   | 1   |

Fonte: Adaptado pela autora de Donald (2004).

Com os valores de  $n$  e  $m$  determinados, é possível plotar  $\ln(\phi)$  em função de  $1/T_p$  e, a partir da Equação (4), calcular a energia de ativação da cristalização ( $E_a$ ).

#### 3.11.4 Modelo de Ligeró

O modelo proposto por Ligeró (Ligeró et al., 1991) foi inicialmente aplicado ao estudo da cinética de cristalização em ligas metálicas amorfas. Esse modelo tem como objetivo determinar os parâmetros cinéticos de cristalização, como a energia de ativação ( $E_L$ ) e o índice de Avrami ( $n_L$ ) a partir da Equação (5) de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK).

$$\ln \frac{dx}{dt} = \ln[k_0 \cdot f(x)] - \frac{E_L}{R \cdot T} \quad (5)$$

Para que seja possível calcular a energia de ativação ( $E_L$ ) com precisão, é necessário identificar um intervalo de valores em que  $k_0[f(x)]$  se mantenha constante. Nessas condições,  $E_L$  pode ser determinada a partir da inclinação da reta obtida no gráfico  $\ln(dx/dt)$  em função de  $1/T$ .

Já a determinação do índice de Avrami ( $n_L$ ) requer a identificação de pares de frações cristalizadas ( $x_1, x_2$ ) que possuam valores equivalentes e atendam ao critério de constância de  $\ln[k_0 \cdot f(x)]$ . Dessa forma,  $n$  pode ser obtido a partir da Equação 6:

$$n_L = \frac{\ln[\ln(1-x_2)/\ln(1-x_1)]}{\ln[(1-x_2) \cdot \ln(1-x_2)/(1-x_1) \ln(1-x_1)]} \quad (6)$$

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Preparo das amostras vítreas

Os reagentes precursores utilizados neste trabalho para o desenvolvimento das amostras vítreas pelo método fusão-resfriamento (melt-quenching) estão listados na Tabela 2. Os reagentes precursores foram fundidos em temperaturas variáveis, entre 1400 °C a 1500 °C por 1 hora conforme a composição de cada amostra, e posteriormente resfriados rapidamente em água destilada à temperatura ambiente. As composições utilizadas estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes precursores utilizados na composição dos vidros e vitrocerâmicos

| Reagentes              | Marca         | Fórmula química                               | Pureza (%) |
|------------------------|---------------|-----------------------------------------------|------------|
| Sílica gel branca      | Synth         | SiO <sub>2</sub>                              | 98         |
| Óxido de alumínio      | -             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 98         |
| Carbonato de sódio     | Cinética      | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>               | 99         |
| Carbonato de Bário     | Cinética      | BaCO <sub>3</sub>                             | 99         |
| Carbonato de Estrôncio | Cinética      | SrCO <sub>3</sub>                             | 98         |
| Carbonato de Cálcio    | Cinética      | CaCO <sub>3</sub>                             | 99         |
| Óxido de Titânio       | Sigma-Aldrich | TiO <sub>2</sub>                              | 99         |
| Tetraborato de Lítio   | PGM Vectra    | Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | 100        |

Fonte: Autoria própria.

Foram elaboradas quatro composições no sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O (NAS), resultando nos seguintes vidros: Vidro I (NAS, formulado como referência, visando posteriormente à obtenção de uma vitrocerâmica com fase cristalina nefelina/NaAlSiO<sub>4</sub>); Vidro II (NAS + BaCO<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>); Vidro III (NAS + SrCO<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>); e Vidro IV (NAS + CaCO<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>).

A composição química do Vidro I, foi calculada utilizando o sistema ternário SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O, uma combinação de óxidos de sódio, alumínio e silício, visando obter a fase cristalina da nefelina sódica, NaAlSiO<sub>4</sub>. A composição do vidro II, III e IV

foi calculada excedendo em 100% a composição da nefelina adicionando 50% em mol de precursores para formação de titanatos. As proporções dessas composições são descritas em termos de % de massa e mol na Tabela 3, proporcionando uma visão abrangente das diferentes formulações utilizadas no processo.

Para padronização e clareza, serão empregadas as seguintes designações: Vidro I – NEF (nefelina), Vidro II – NEF+BT (nefelina + BaTiO<sub>3</sub>), Vidro III – NEF+ST (nefelina + SrTiO<sub>3</sub>) e Vidro IV – NEF+CT (nefelina + CaTiO<sub>3</sub>).

Tabela 3 - Composição química em %de massa e % em mol elaborada para a obtenção dos vidros.

| Vidro             |          | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | BaO  | SrO  | CaO  | TiO <sub>2</sub> | Total |
|-------------------|----------|------------------|--------------------------------|-------------------|------|------|------|------------------|-------|
| <b>Vidro I</b>    | (%massa) | 42,7             | 35,5                           | 21,8              | -    | -    | -    | -                |       |
| <b>(NEF)</b>      | (%mol)   | 50               | 25                             | 25                | -    | -    | -    | -                | 100   |
| <b>Vidro II</b>   | (%massa) | 35,4             | 29,4                           | 18,1              | 44,1 | -    | -    | 23               |       |
| <b>(NEF + BT)</b> | (%mol)   | 50               | 25                             | 25                | 25   | -    | -    | 25               | 150   |
| <b>Vidro III</b>  | (%massa) | 39,1             | 32,5                           | 19,9              | -    | 32,9 | -    | 25,4             |       |
| <b>(NEF+ST)</b>   | %mol     | 50               | 25                             | 25                | -    | 25   | -    | 25               | 150   |
| <b>Vidro IV</b>   | (%massa) | 43,5             | 36,2                           | 22,2              | -    | -    | 19,8 | 28,2             |       |
| <b>(NEF + CT)</b> | (%mol)   | 50               | 25                             | 25                | -    | -    | 25   | 25               | 150   |

Fonte: Autoria própria.

Para cada composição de vidro, os reagentes foram cuidadosamente separados, secos e pesados em balança analítica. Em seguida, colocados em um misturador rotativo por um período de 4 horas, garantindo uma homogeneização adequada. Posteriormente, a mistura resultante foi transferida para cadinhos de alumina com dimensões de 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura. Os cadinhos foram então levados separadamente ao forno (modelo SFM220605, marca SERVIFOR-1700°C) para o processo de fusão. Essa etapa é essencial para a formação dos vidros desejados, permitindo que os reagentes se combinem e reajam sob altas temperaturas, resultando na obtenção dos vidros desejados. Além disso, para cada composição de vidro a temperatura de fusão foi estimada utilizando o método de Wang Chengyu e Ying (1983), o qual é aplicável somente a vidros de silicatos. Esse método oferece uma expressão empírica, que possibilita a determinação da temperatura de

fusão para a composição específica, levando em consideração as porcentagens de massa dos óxidos presentes.

O processo de fusão de cada vidro foi realizado a partir da temperatura ambiente, utilizando taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura estimada e mantido por uma hora, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4 - Temperaturas de fusão estimadas.

| Vidro         | Temperatura de fusão (T <sub>f</sub> ) |
|---------------|----------------------------------------|
| I- NEF        | 1500°C                                 |
| II- NEF + CT  | 1450°C                                 |
| III- NEF + ST | 1400°C                                 |
| IV- NEF + BT  | 1400°C                                 |

Fonte: Própria autoria.

Após o processo de fusão, o cadinho de alumina foi retirado do forno e o líquido foi rapidamente vertido em um recipiente contendo água destilada, para promover o resfriamento rápido do vidro, conforme visto na Figura 12 (C), evitando assim qualquer processo de cristalização. O material obtido, com aparência fragmentada, é denominado frita vítrea, conforme ilustrado na Figura 12.

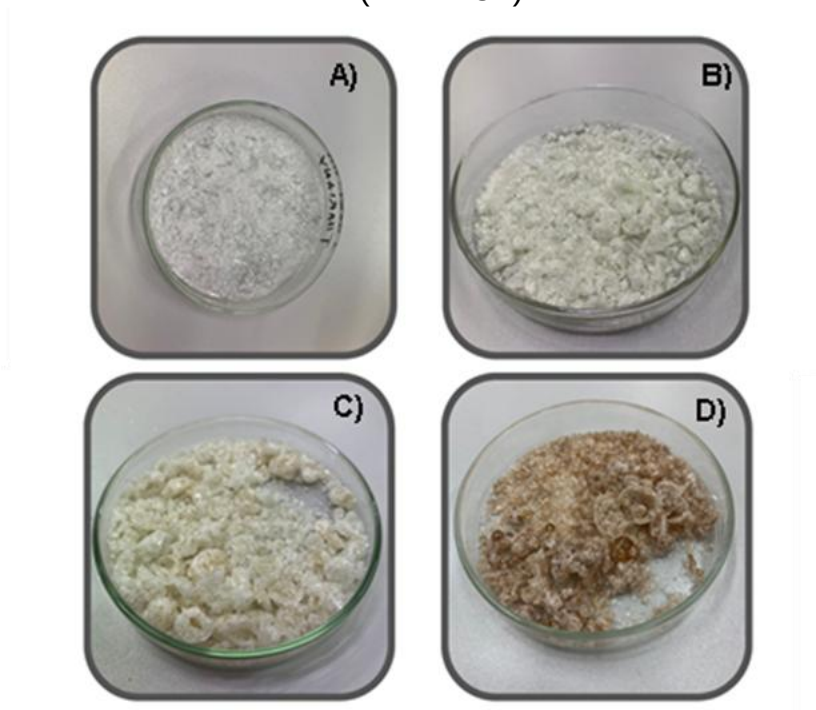
Figura 12 - A) Forno de fusão, B) amostra no cadinho de alumina, C) amostra sendo vertida



Fonte: Autoria própria.

Esse método de resfriamento rápido é conhecido como "processo melt-quenching". A Figura 13 mostra as fritas do vidro obtidas, que foram, posteriormente, colocadas em uma estufa a 100°C por um período de 24 horas, para secagem.

Figura 13 - A) Vidro I (NEF), B) Vidro II (NEF + BT), C) Vidro III (NEF + ST), D) Vidro IV (NEF + CT)



Fonte: Autoria própria.

Após secagem em estufa, os vidros foram submetidos à pulverização em um moinho equipado com panelas e discos de alumina. O processo de moagem foi realizado utilizando uma agitação orbital com o equipamento da marca Marconi, modelo MA 360, durante cerca de 5 minutos. Em seguida, os materiais foram peneirados com abertura de 0,090 mm (170 mesh) e caracterizados por DRX e DTA/DSC.

#### 4.2 Preparo do material vitrocerâmico

Os materiais vitrocerâmicos foram preparados seguindo o método tradicional de tratamento térmico controlado dos vidros. Para isso, uma parte do vidro pulverizado foi utilizado para produzir pastilhas de 1 cm de diâmetro, com massa de 0,5 g e 1 gota de etilenoglicol como aglutinante. A confecção dessas pastilhas foi realizada usando

uma prensa manual uniaxial da marca Shimadzu, aplicando-se 40 kN de força por 1 minuto. As pastilhas foram submetidas a um tratamento térmico em diferentes temperaturas (850°C, 900°C, 950°C, 1000°C e 1050°C). Esse aquecimento foi realizado no forno mufla marca EDG, modelo 2000, com uma taxa de 10°C por minuto, seguido de uma permanência de 1 hora, permitindo a obtenção do material vitrocerâmico desejado.

### **4.3 Caracterizações das vitrocerâmicas**

As vitrocerâmicas obtidas foram caracterizadas em relação às suas propriedades térmicas, estruturais, microestruturais, mecânicas e físicas.

#### **4.3.1 Caracterização térmica**

A análise térmica engloba um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância é monitorada em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. O objetivo dessa análise é observar os eventos térmicos do material, como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a determinação da temperatura de cristalização ( $T_c$ ), com o intuito de definir o tratamento térmico adequado para as pastilhas do material vitrocerâmico, garantindo que a cristalização seja alcançada na temperatura correta. As análises foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, modelo SDT Q600, sob fluxo de ar atmosférico de 50 mL/min. Aproximadamente 15 mg do pó de vidro foram colocados em um cadinho de alumina, utilizando um cadinho vazio como referência. A varredura foi realizada desde a temperatura ambiente até 1200°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar de 50 mL/min.

#### **4.3.2 Caracterização estrutural**

As caracterizações estruturais dos materiais foram realizadas utilizando duas técnicas principais: difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman, com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes e obter informações detalhadas sobre a estrutura do material.

#### 4.3.3 Difração de raios X (DRX)

A técnica empregada visou avaliar tanto a estrutura amorfa do vidro quanto a estrutura cristalina dos materiais vitrocerâmicos obtidos. As análises de DRX foram realizadas utilizando um equipamento Shimadzu, modelo XRD6000, com radiação  $\text{CuK}\alpha 1$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) e  $\text{CuK}\alpha 2$  ( $\lambda = 1.5444 \text{ \AA}$ ). O equipamento operou a uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A varredura foi realizada em uma faixa de ângulos ( $2\theta$ ) de  $5^\circ$  a  $90^\circ$ , com fendas de divergência e recepção de  $1^\circ$  no modo contínuo. O passo de varredura foi ajustado para  $0,02^\circ$  e a velocidade de varredura foi de  $2^\circ/\text{min}$ .

Foram analisadas amostras na forma de pastilhas vitrocerâmicas sinterizadas, bem como pós obtidos a partir da moagem das fritas vítreas. A identificação das fases cristalinas foi realizada com base na comparação dos difratogramas obtidos com os padrões disponíveis no banco de dados do software utilizado para análise. Todas as análises foram realizadas em temperatura ambiente, nos laboratórios de pesquisa LCGRS e LaMaC da FCT/UNESP.

#### 4.3.4 Espectroscopia micro-Raman

A espectroscopia micro-Raman foi empregada para investigar as características estruturais e químicas dos materiais vitrocerâmicos. As análises foram realizadas em amostras na forma de pastilhas sinterizadas, previamente tratadas termicamente a  $950^\circ\text{C}$  por 1 hora. Os espectros foram obtidos com um espectrômetro micro-Raman Renishaw, modelo inVia, acoplado a um microscópio Leica com objetiva de  $50\times$ , permitindo resolução espacial de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$ . A excitação foi realizada com um laser de 514 nm, operando com 10% da potência, tempo de acumulação de 10 segundos e faixa espectral entre 100 e  $3200 \text{ cm}^{-1}$ . Todas as medições foram conduzidas à temperatura ambiente.

#### 4.3.5 Caracterização microestrutural

Esta técnica foi utilizada para observar a região vítrea e identificar a morfologia da fase cristalina do material vitrocerâmico. Para isso, as pastilhas do material vitrocerâmico foram lixadas e submetidas a ataque químico com solução aquosa de 5% de ácido fluorídrico preparada a partir de HF concentrado (48%), por um período

de 5 minutos. Posteriormente, a superfície das pastilhas foi submetida a uma deposição via sputtering de uma fina camada de Au sobre e, após isso, foi posicionada sobre a fita condutora de dupla face de carbono no stub (porta-amostra). As micrografias dos materiais vitrocerâmicos foram obtidas por meio de um equipamento da marca Carl Zeiss, modelo EVO LS, operando a 15kV, do Laboratório Multiusuário de Microscopia da FCT/Unesp. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

#### 4.3.6 Caracterização Mecânica

O ensaio de microdureza Vickers foi realizado para verificar as propriedades mecânicas dos materiais vitrocerâmicos. As pastilhas vitrocerâmicas foram coladas em um suporte de aço usando cera. Em seguida, o suporte contendo as pastilhas foi acoplado a uma politriz para um processo de lixamento, usando lixas de granulação 320, 600 e 1000 com o objetivo de nivelar a superfície a ser analisada.

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados usando um equipamento Shimadzu HMV 2000, com um microindentador de diamante com base piramidal para teste de dureza Vickers. As medições foram conduzidas aplicando uma carga de 4,903 N (equivalente a 0,5 kgf), com tempo de permanência de com tempo de penetração de 10 segundos. Em cada pastilha vitrocerâmica, foram efetuadas dez indentações em regiões distintas da superfície polida, a fim de obter uma média representativa da microdureza do material. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos da Faculdade de Engenharia da Unesp, campus de Iha Solteira, SP.

#### 4.3.7 Caracterização física

Na caracterização física de materiais, o ensaio de Arquimedes é amplamente utilizado para determinar a densidade de sólidos, sendo especialmente eficaz para materiais porosos ou de formas irregulares. Baseado no princípio de Arquimedes, esse método mede a variação da massa do material quando submerso em um fluido (geralmente água), o que permite calcular seu volume e, conseqüentemente, sua densidade. No caso das pastilhas vitrocerâmicas, o ensaio de Arquimedes foi empregado para determinar a massa específica (MEA), porosidade aparente (PA) e absorção de água (AA), conforme descrito na norma ASTM C373–18.

Para isso, foram utilizadas três pastilhas tratadas termicamente a 950 °C por 1 hora. Essas pastilhas foram então imersas em 250 mL de água destilada em ebulição por um período de 2 horas. Após esse tempo, a chapa de aquecimento foi desligada, mas as pastilhas permaneceram submersas na água por mais 22 horas, até atingirem a temperatura ambiente, totalizando 24 horas de imersão. Após esse período, as pastilhas foram retiradas da água, então, foram medidos a massa saturada e a massa seca, utilizando uma balança analítica. Inicialmente, foi registrado a massa seca das pastilhas. A partir desses valores, foi possível calcular a porosidade aparente, densidade aparente e massa específica aparente das pastilhas vitrocerâmicas.

#### **4.4 Estudo da cinética de cristalização não isotérmica**

Existem diversos métodos e modelos cinéticos empregados para estudar a cinética de cristalização, sendo os métodos não isotérmicos amplamente utilizados na literatura. Estes métodos são particularmente úteis em estudos que visam compreender o comportamento dos materiais sob diferentes taxas de aquecimento. Ao contrário dos métodos isotérmicos, nos quais a amostra é mantida a uma temperatura constante por um período determinado, nos métodos não isotérmicos a temperatura do material é aumentada continuamente.

Para a determinação dos parâmetros cinéticos, foram aplicados os modelos de Kissinger, Augis-Bennett, Kazumasa Matusita e Ligerio para o cálculo da energia de ativação ( $E_a$ ). Já o índice de Avrami ( $n$ ), que descreve a natureza da nucleação e do crescimento cristalino durante a cristalização, foi obtido a partir dos modelos de Augis-Bennett, Kazumasa Matusita e Ligerio. Além disso, o modelo de Kazumasa Matusita também permitiu a determinação do parâmetro  $m$ , associado à dimensionalidade do crescimento cristalino.

Para o estudo da cinética de cristalização, foi utilizado o equipamento de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), marca TA Instruments, modelo SDT Q600. Aproximadamente 15 mg de pó de cada material vítreo foram analisados, empregando um porta amostras de alumina e um cadinho vazio, também de alumina, como referência. As amostras foram submetidas a varreduras com diferentes taxas de aquecimento (10, 15, 20, 25 e 30 °C/min) para estudar a cinética de cristalização. Posteriormente, foram realizadas varreduras a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, até que cada material alcançasse a temperatura correspondente ao final do pico de

cristalização ( $T_{p1}$  e  $T_{p2}$ ), previamente observada durante as varreduras anteriores. Após esse aquecimento, os materiais foram resfriados rapidamente a  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , também sob fluxo de ar atmosférico. Após esse procedimento, os materiais analisados pelo DSC foram submetidos à Difração de Raios X (DRX) para a identificação das fases cristalinas formadas.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

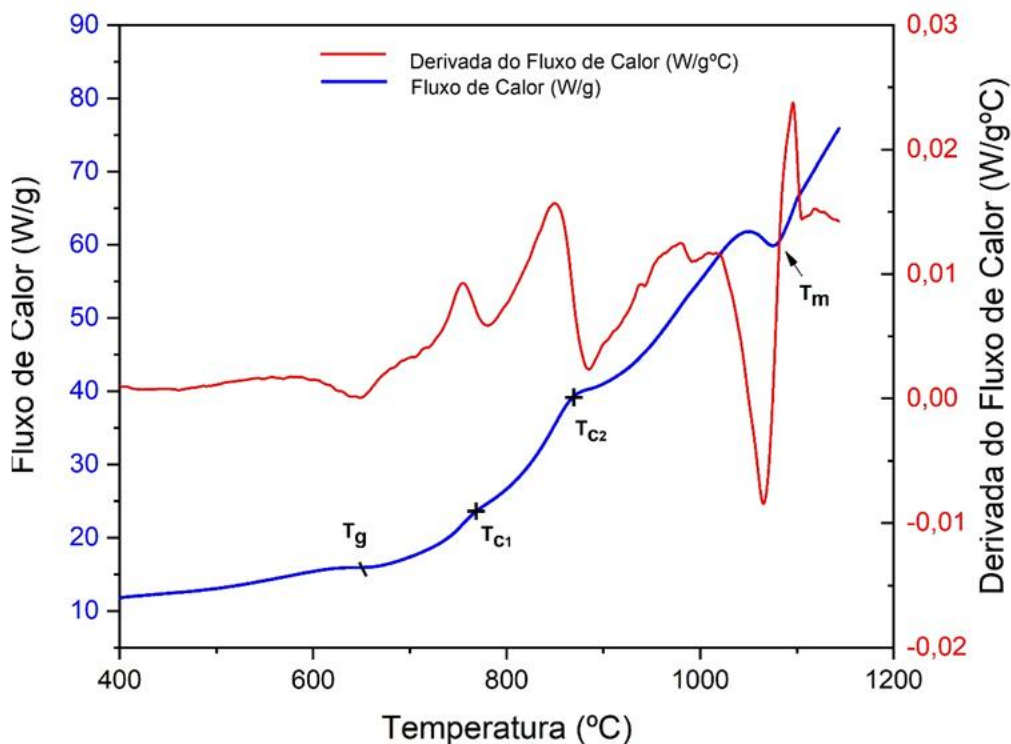
Nesta seção, serão expostos os resultados decorrentes das análises realizadas tanto nos vidros quanto nas vitrocerâmicas. Estes resultados serão apresentados na sequência, começando pelo Vidro I, seguido pelos Vidros II, III e IV, e posteriormente, serão abordados os resultados das caracterizações realizadas com as vitrocerâmicas obtidas, respectivamente. Nessa seção também será abordado os resultados da cinética.

### 5.1 Caracterizações dos vidros

#### 5.1.1 Análise térmica

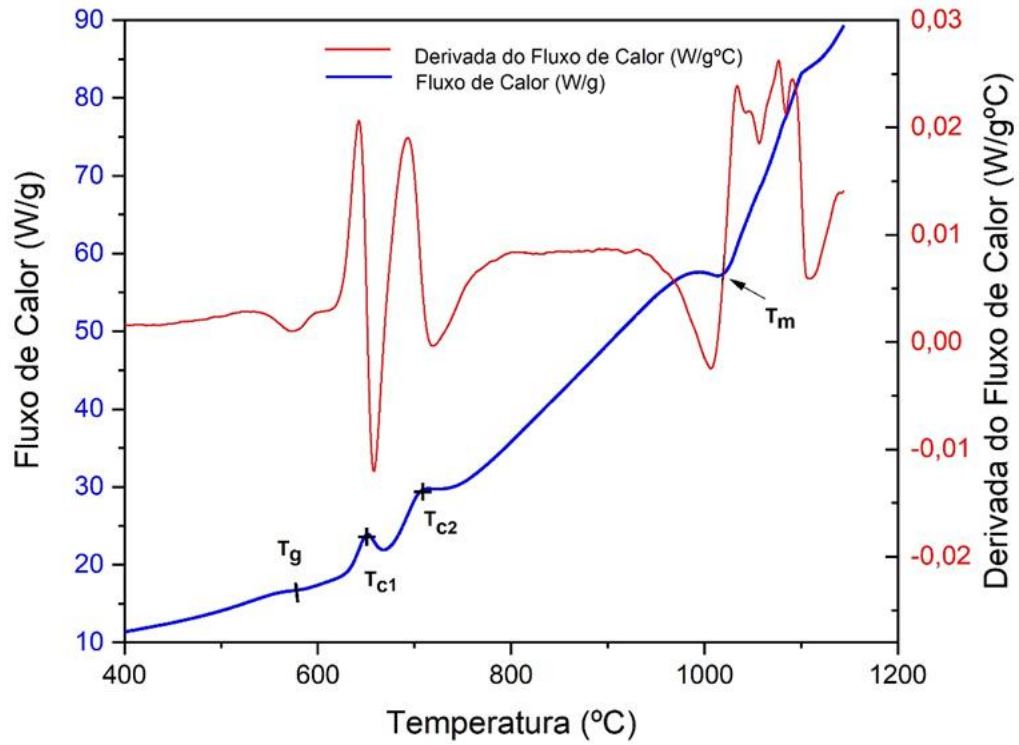
Figuras 14 a 17 mostram os dados de DSC para os pós de vidros utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 1100°C.

Figura 14 - Termograma de DSC do pó de Vidro I



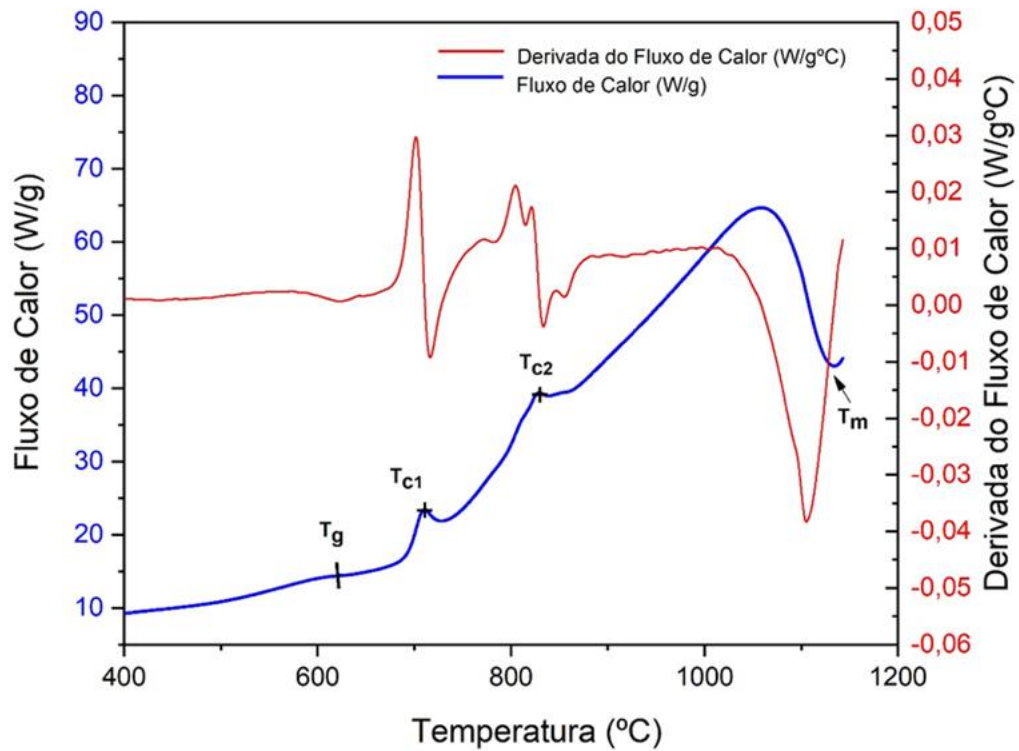
Fonte: Autoria própria.

Figura 15 - Termograma de DSC do pó de Vidro II

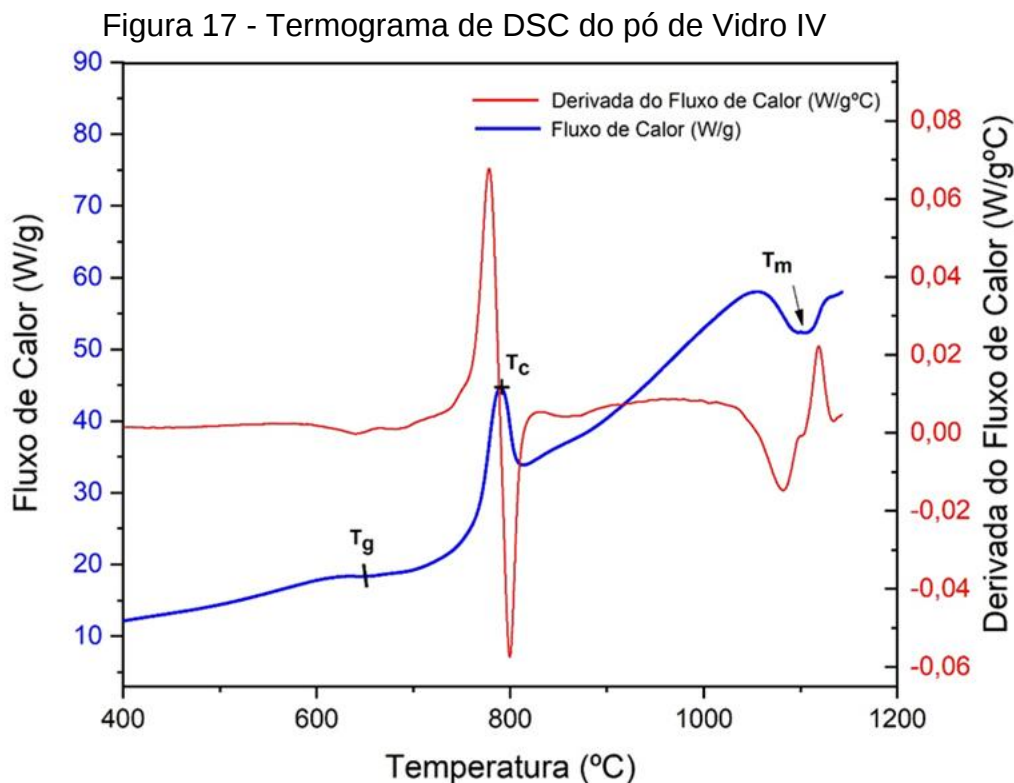


Fonte: Autoria própria.

Figura 16 - Termograma de DSC do pó de Vidro III



Fonte: Autoria própria.



Fonte: Autoria própria.

As temperaturas dos eventos térmicos dos vidros, obtidas a partir da calorimetria exploratória diferencial (DSC), são apresentadas na Tabela 5. Nela, foram identificados os picos de cristalização ( $T_c$ ), assim como os valores das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão ( $T_m$ ). A  $T_g$  foi determinada com base no ponto de inflexão da curva de DSC, utilizando o método da derivada.

O Vidro I apresenta  $T_g$ , mudança da linha base em  $650^\circ\text{C}$ , enquanto no Vidro II, a  $T_g$  foi observada em  $570^\circ\text{C}$ . Os Vidros III e IV têm  $T_g$  em  $620$  e  $649^\circ\text{C}$ , respectivamente. Essa redução na temperatura de transição vítrea nos vidros contendo óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) pode ser atribuída ao seu papel como modificador de rede, reduzindo a conectividade da estrutura vítrea. O  $\text{TiO}_2$  pode romper ligações fortes, como as de Si-O-Si, e formar ligações mais fracas, como Ti-O ou Ti-O-Si, o que facilita a mobilidade atômica e diminui a energia necessária para a transição vítrea (RINCON, 1992).

Além disso, dois picos exotérmicos são observados nos Vidros I, II e III, relacionados com a temperatura de cristalização. No Vidro I, o primeiro pico de cristalização ocorre em  $766^\circ\text{C}$  e o segundo em  $868^\circ\text{C}$ . No Vidro II, o primeiro pico ocorre em  $650^\circ\text{C}$  e o segundo em  $706^\circ\text{C}$ . Já no Vidro III, o primeiro pico ocorre em

708°C e o segundo em 829°C. O Vidro IV apresentou apenas um pico de cristalização em torno de 790°C. A presença do  $\text{TiO}_2$  nesses vidros pode ter influenciado diretamente as temperaturas de cristalização, reduzindo-as devido ao seu papel como agente nucleante. A adição de  $\text{TiO}_2$  corrobora a ideia de que esse óxido facilita o processo de cristalização, como também é evidenciado na literatura (Takav, 2018; Kim; Kim, 2024). O  $\text{TiO}_2$  facilita a formação de núcleos cristalinos ao reduzir a energia de ativação necessária para a nucleação, o que justifica os valores mais baixos de  $T_c$  nos vidros que contêm esse óxido (Kim; Kim, 2024; Wei et al., 2024).

A temperatura de fusão, indicada por picos endotérmicos, foi observada em diferentes valores para cada vidro. No Vidro I, a fusão ocorreu à 1079°C, enquanto no Vidro II foi à 1019°C e no Vidro III foi à 1136°C. No Vidro IV, foi observada a temperatura de fusão em 1104°C. A diminuição na temperatura de fusão no Vidro II também pode ser associada ao efeito do  $\text{TiO}_2$  em reduzir a viscosidade da matriz vítrea a altas temperaturas, facilitando a fusão. Por outro lado, nos vidros III e IV, o aumento na temperatura de fusão pode ser explicado pela formação de fases cristalinas mais estáveis induzidas pelo  $\text{TiO}_2$ , que aumentam a estabilidade térmica do material.

Tabela 5 - Temperaturas dos eventos térmicos dos vidros

| Vidro         | $T_g$ °C | $T_c$ (1) °C | $T_c$ (2) °C | $T_m$ °C |
|---------------|----------|--------------|--------------|----------|
| I- NEF        | 650      | 766          | 868          | 1079     |
| II- NEF + CT  | 570      | 650          | 706          | 1019     |
| III- NEF + ST | 620      | 708          | 829          | 1136     |
| IV- NEF + BT  | 649      | 790          | ----         | 1104     |

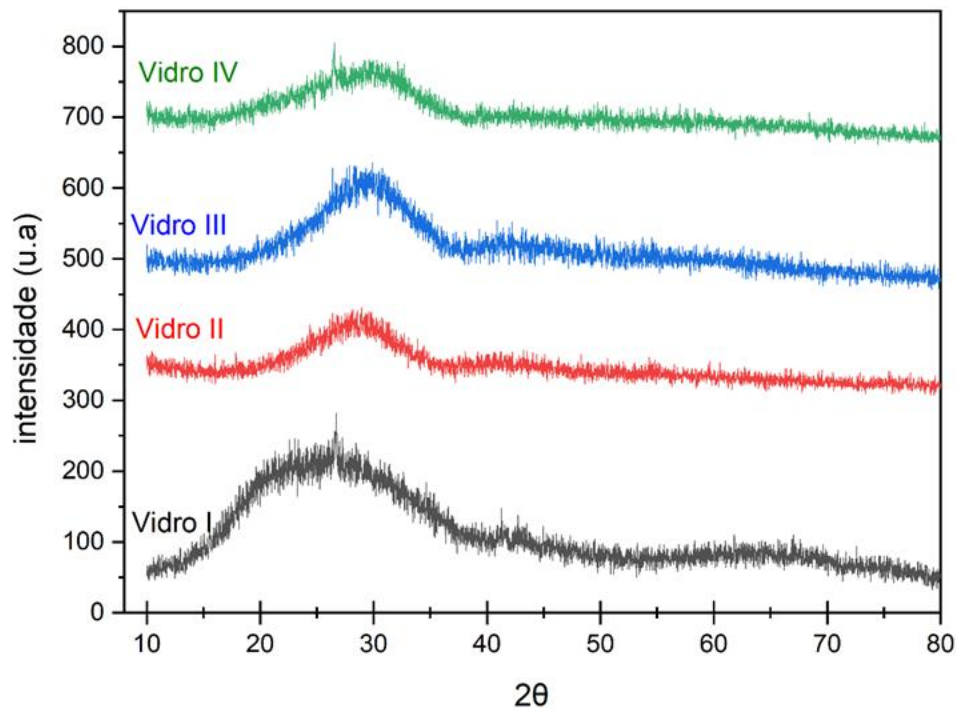
Nota: \*--- Ausência de pico correspondente à segunda temperatura de cristalização ( $T_c$  (2) °C) para o Vidro IV.

Fonte: Autoria própria.

### 5.1.2 DRX dos pós das fritas vítreas

Na Figura 18, são apresentados os difratogramas dos materiais vítreos obtidos, nos quais se podem identificar características típicas de materiais amorfos. Essas características se tornam aparente devido à ausência de picos de difração e a formação de um halo dentro da faixa de ângulos  $2\theta$  entre 20° e 40°, evidenciando a ausência de estruturas cristalinas ou ordem de longo alcance no material em estudo.

Figura 18 - Difratoograma de raios X dos materiais vítreos após a fusão



Fonte: Autoria própria.

## 5.2 Caracterizações dos materiais vitrocerâmicos

### 5.2.1 Identificação das fases cristalinas das pastilhas tratadas termicamente

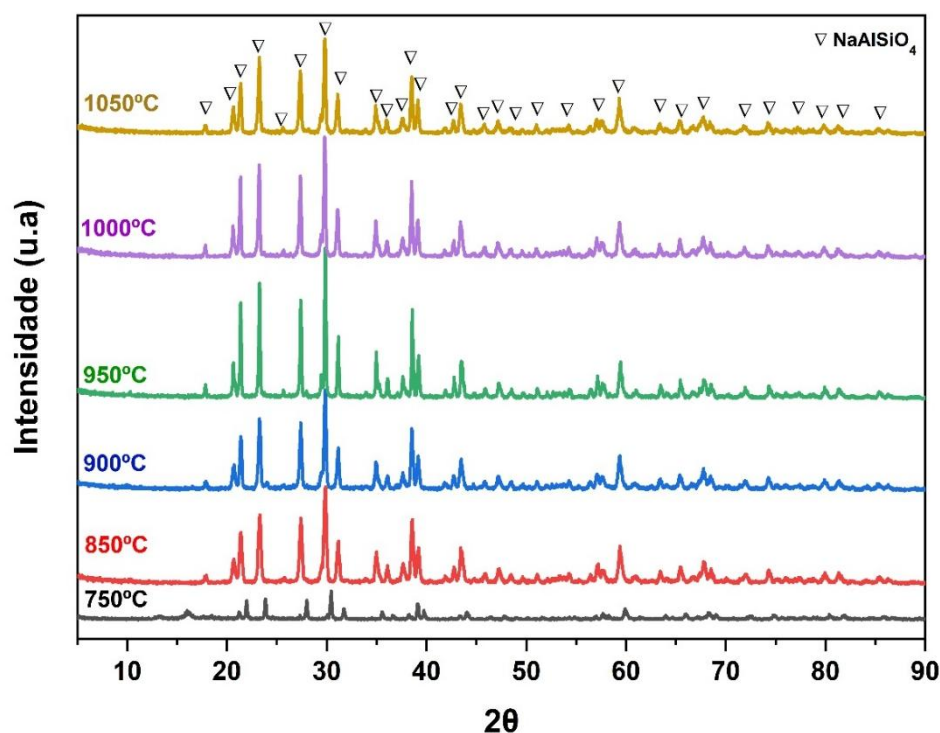
Todas as pastilhas foram tratadas termicamente em seis diferentes temperaturas (750°C, 850°C, 900°C, 950°C, 1000°C e 1050°C) com o objetivo de acompanhar a evolução das fases cristalinas formadas. As temperaturas de 750°C e 850°C foram selecionadas por estarem próximas, respectivamente, do primeiro e do segundo pico de cristalização observados nas curvas de DSC, possibilitando correlacionar os resultados de difração com os eventos térmicos detectados. As demais temperaturas, 900°C, 950°C, 1000°C e 1050°C foram escolhidas com variações de 50°C entre as etapas de tratamento, a fim de acompanhar progressivamente o desenvolvimento e a estabilidade das fases cristalinas até temperaturas próximas da fusão ( $T_f$ ) do material.

A Figura 19 apresenta os difratogramas das amostras tratadas nas seis temperaturas mencionadas. Pode-se notar que todas as temperaturas do tratamento térmico favoreceram a formação da fase nefelina com estrutura cristalina hexagonal

( $\text{NaAlSiO}_4$ ), identificada pela ficha JPCDF 35-424. Foi observado que os picos de difração aumentam suas intensidades conforme a temperatura varia para patamares maiores. Este evento mostra uma maior cristalinidade em função da temperatura de tratamento térmico da amostra, que está associado ao aumento no número de planos difratados em mesmo ângulo de difração, resultando em uma estrutura cristalina mais organizada.

No difratograma correspondente à temperatura de  $1050^\circ\text{C}$  foi observada uma redução na intensidade dos picos em comparação com as demais. Essa diminuição pode ser atribuída ao início da fusão do material, o que foi identificado ao retirar a amostra do mufla, quando se constatou que ela estava aderida à barquinha de cerâmica. Vale ressaltar que essa temperatura é próxima da  $T_f$  do vidro I (Tabela 5).

Figura 19 - Difratogramas de raios X da vitrocerâmica I (NEF) com diferentes temperaturas de tratamento térmico

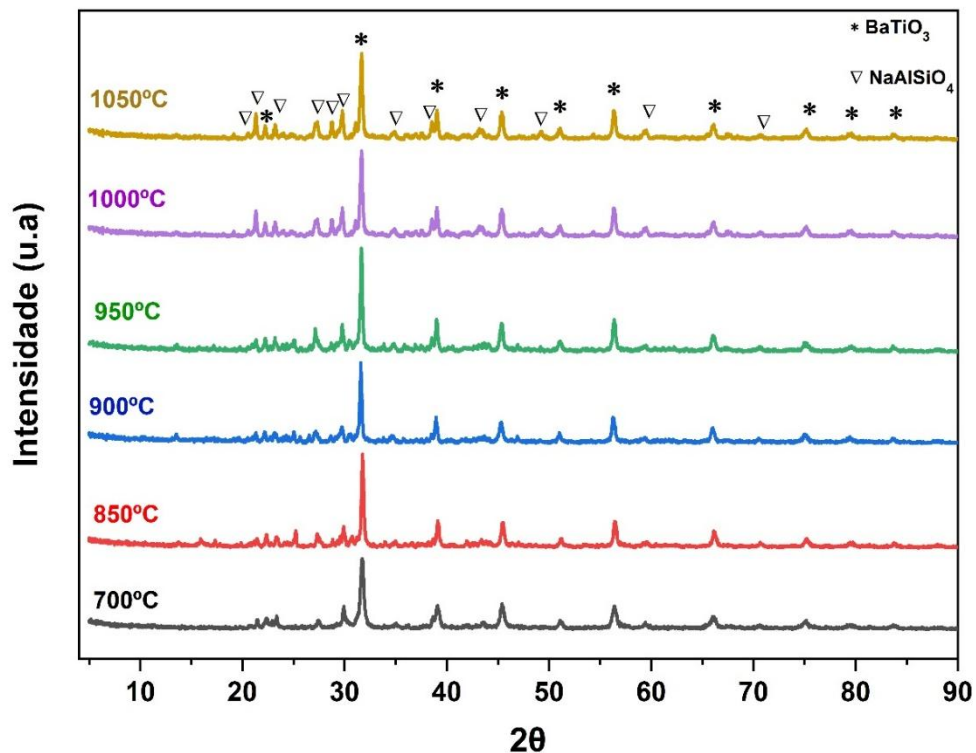


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 20, são mostrados os difratogramas do material vitrocerâmico referente a composição II, (NEF + BT), submetidos aos tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. A amostra tratada a  $700^\circ\text{C}$  foi aquecida à temperatura correspondente ao primeiro pico de cristalização, conforme indicado na Tabela 05. Nessa temperatura, já se observa a presença de picos de difração correspondentes

aos planos cristalográficos das fases de titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) e nefelina ( $\text{NaAlSiO}_4$ ). Não foram observados picos de difração referentes à outras fases, confirmando a formação do material de interesse (nefelina+BT). Os picos de difração referente a fase cristalina de  $\text{BaTiO}_3$  foram identificados pela ficha JCPDF 75-2122, indicando uma simetria cúbica. Os picos de difração da fase cristalina nefelina de simetria hexagonal foram identificadas pela ficha JCPDF 35-424.

Figura 20 - Difratomogramas de raios X da vitrocerâmica II (NEF + BT) com diferentes temperaturas de tratamento térmico

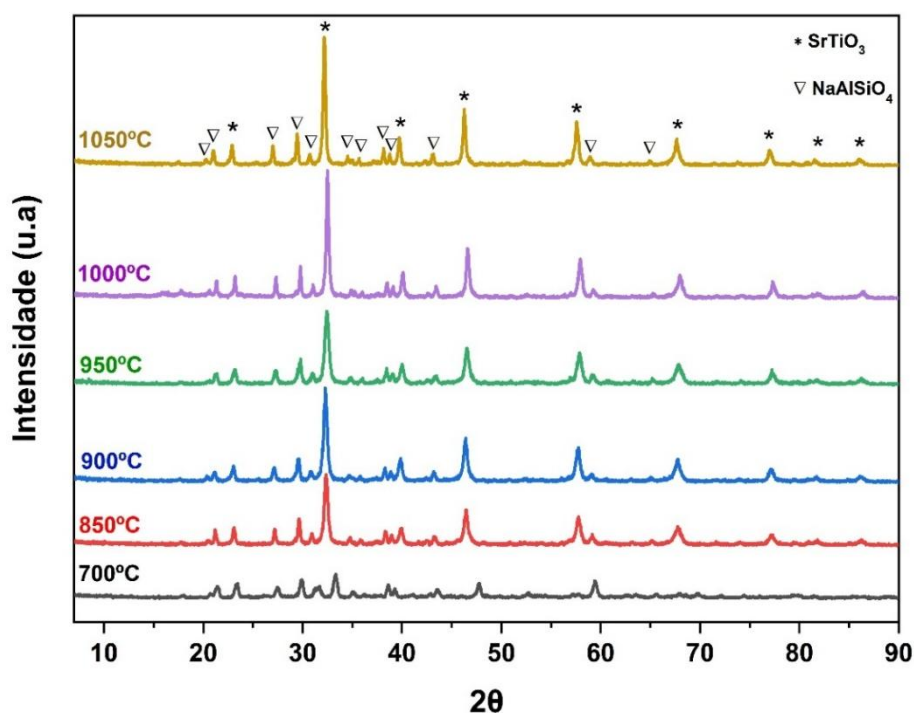


Fonte: Autoria própria.

Nota-se também, que os picos associados ao  $\text{BaTiO}_3$  possuem maior intensidade em relação aos da fase nefelina. Como o  $\text{TiO}_2$  é um agente nucleante, e, quando inserido em composições a fim de obter materiais vitrocerâmicos, poderá favorecer a nucleação de fases, pois provoca uma descontinuidade na estrutura do material. Considerando esse fato, a nucleação e crescimento dos cristais (cristalização) da fase  $\text{BaTiO}_3$  será preferencial na matriz vítrea, considerando a composição e história térmica do material em estudo. Os íons  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Ti}^{2+}$  possuem uma maior mobilidade atômica na matriz vítrea, enquanto o silício permanece com menor grau de liberdade, devido à sua contribuição como formador de estrutura (Magalhães, 2023; Rincón, 1992; Allix, 2013).

A Figura 21 mostra os difratogramas obtidos a partir da vitrocerâmica III (NEF + ST). A amostra tratada a 700°C foi aquecida à temperatura correspondente ao primeiro pico de cristalização e a amostra tratada a 850°C foi aquecida próximo ao segundo pico de cristalização, conforme indicado no DSC. Foi observado a presença de picos de difração referente aos planos cristalográficos das fases de titanato de estrôncio ( $\text{SrTiO}_3$ ) e de  $\text{NaAlSiO}_4$ , desde a temperatura correspondente ao primeiro pico de cristalização (700°C). Não foram observados picos de difração referentes à outras fases, confirmando a formação do material de interesse (nefelina +  $\text{SrTiO}_3$ ). Os picos de difração referente a fase cristalina de  $\text{SrTiO}_3$  foi identificada pela ficha JCPDF 84-443, de simetria cúbica. Já os picos de difração da fase cristalina hexagonal de nefelina foi identificada pela ficha JCPDF 35-424.

Figura 21 - Difratogramas de raios X da vitrocerâmica III (NEF + ST) com diferentes temperaturas de tratamento térmico

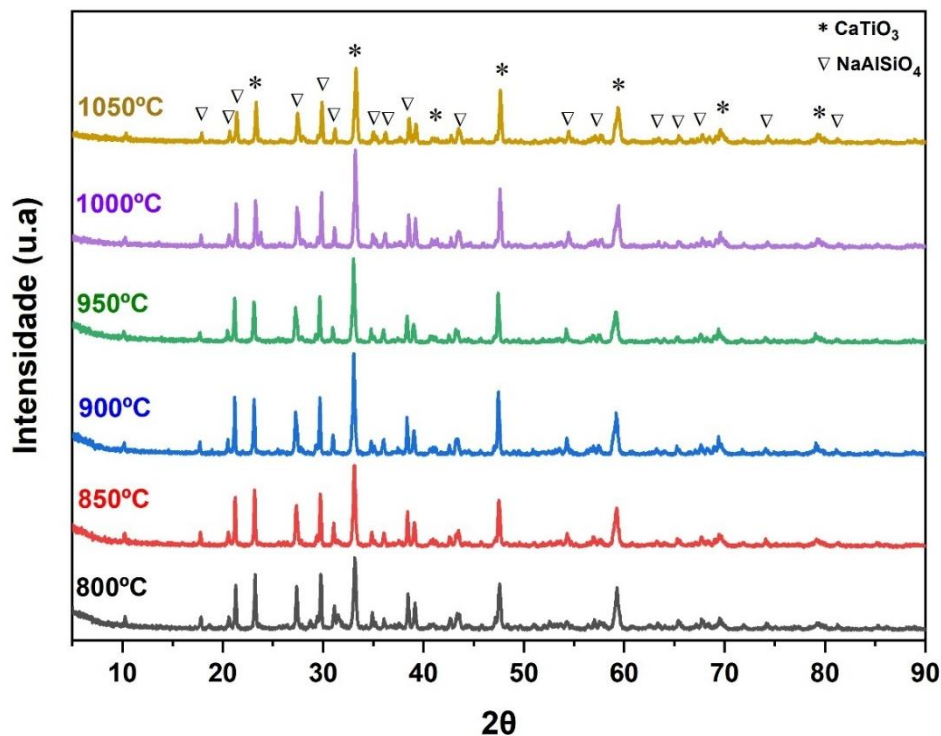


Fonte: Autoria própria.

A Figura 22 apresenta os difratogramas de raios X da vitrocerâmica IV (NEF + CT). Nele, é possível observar apenas a presença de picos de difração referente aos planos cristalográficos das fases de  $\text{CaTiO}_3$ , indicando uma estrutura de simetria ortorrômbica e de  $\text{NaAlSiO}_4$ , caracterizando a formação da vitrocerâmica de interesse (nefelina +  $\text{CaTiO}_3$ ). Os picos de difração referente a fase cristalina de  $\text{CaTiO}_3$  foi identificada pela ficha JCPDF 42-423 e os picos de difração da fase cristalina de

nefelina foi identificada pela ficha JCPDF 35-424, como nas demais amostras já discutidas.

Figura 22 - Difratomogramas de raios X da vitrocerâmica IV (NEF + CT) com diferentes temperaturas de tratamento térmico

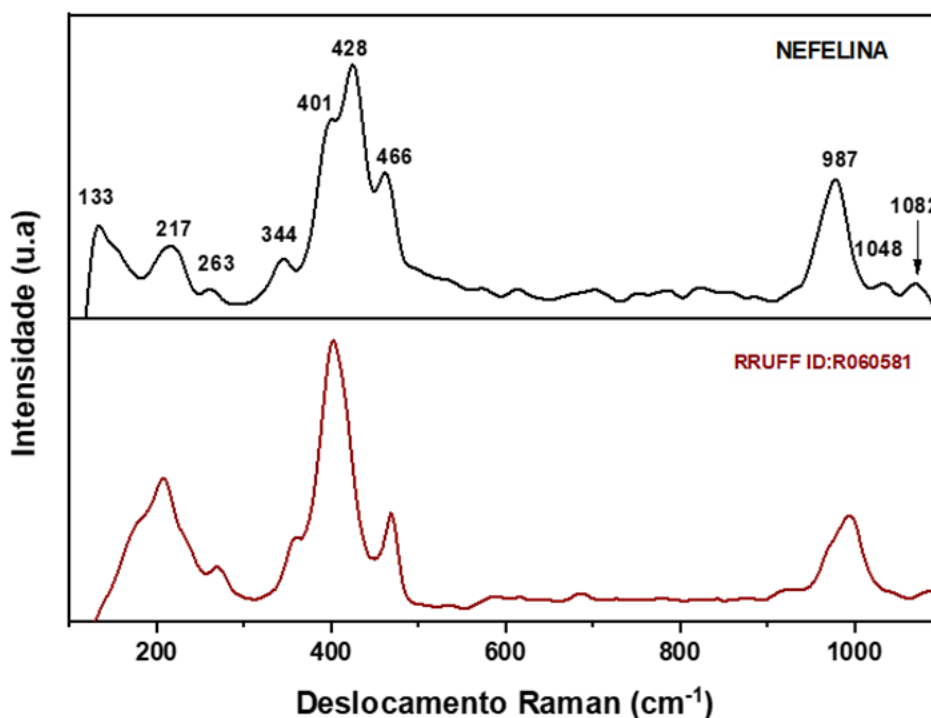


Fonte: Autoria própria.

### 5.2.2 Caracterização vibracional da amostra

Na Figura 23, são apresentados os espectros Raman da vitrocerâmica I e do espectro de referência da nefelina disponível no Banco de Dados RRUFF (ID: R060581). Foi observada uma semelhança entre os picos principais do espectro da vitrocerâmica de nefelina e aquele do registro do Banco de Dados RRUFF (ID: R060581).

Figura 23 - Comparação dos Espectros Raman entre a vitrocerâmica de nefelina e o Espectro de referência da nefelina no Banco de dados RRUFF (ID: R060581), registrado na região espectral entre 100 e 1100  $\text{cm}^{-1}$

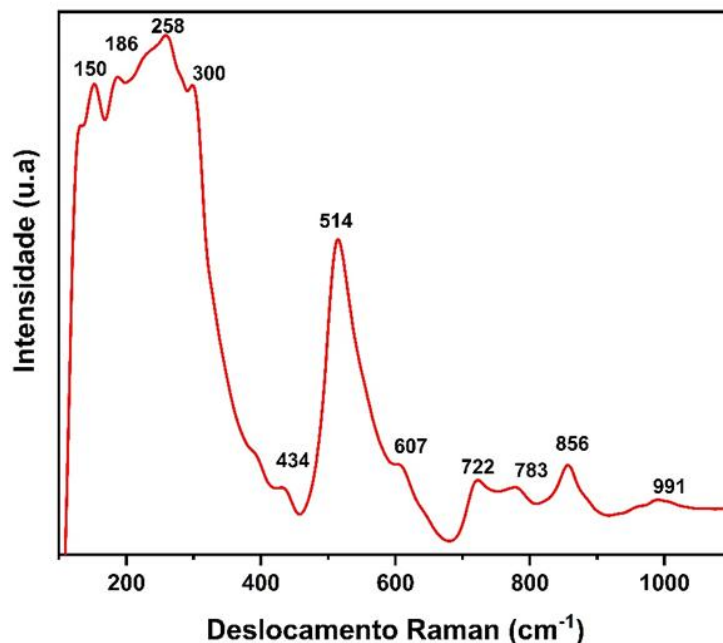


Fonte: Autoria própria.

Pode-se notar que espectro de Raman da Nefelina mostrado na Figura 22 apresenta uma série de bandas, sendo possível dividir o espectro em três regiões principais. A primeira região abaixo de 200  $\text{cm}^{-1}$ , pode estar relacionada a vibrações das unidades poliédricas dos formadores de rede. A segunda região de média frequência de 200 a 500  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído as vibrações intertetraédricas (Al-O-Si), que são constituídas de unidades tetraédricas ( $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ ). A terceira região de alta frequência está localizada 900 a 1100  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído às vibrações de alongamento de Na-O nas unidades poliédricas que constroem a rede da estrutura cristalina (Matson, 1986; Nienhuis et al., 2020).

Na Figura 24, é apresentado o espectro de Raman da vitrocerâmica contendo  $\text{BaTiO}_3$  como fase cristalina, revelando três regiões distintas de bandas que caracterizam os modos vibracionais das fases formadas.

Figura 24 - Espectro Raman da vitrocerâmica II (nefelina com BaTiO<sub>3</sub>) registrado na região espectral entre 100 e 1100 cm<sup>-1</sup>



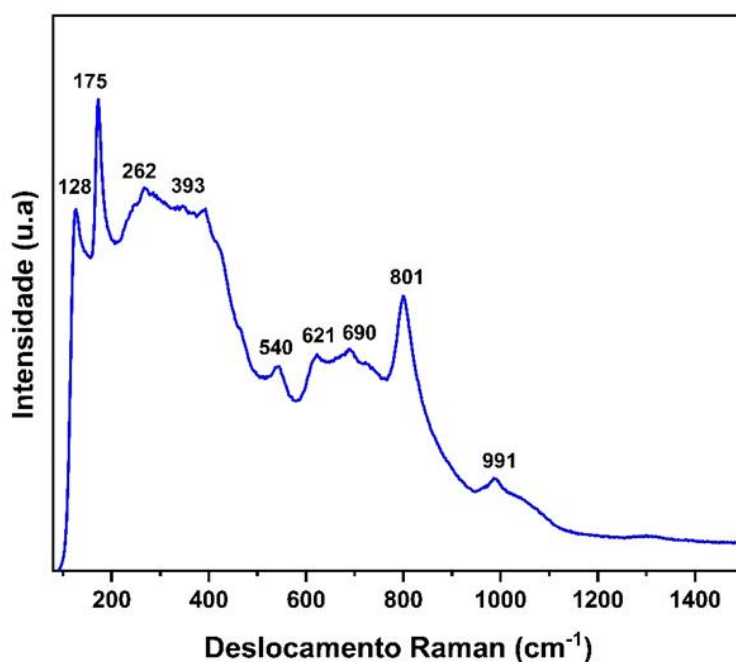
Fonte: Autoria própria.

Na primeira região, a banda em 150 cm<sup>-1</sup> pode estar relacionada a vibrações das unidades poliédricas dos formadores de rede da fase nefelina, como também é evidenciado no espectro da Nefelina (Figura 22). As demais bandas caracterizam modos vibracionais associados à fase BaTiO<sub>3</sub>. Em 186 cm<sup>-1</sup>, pode estar associada à presença de impurezas ou defeitos na rede, os quais podem ocasionar pequenos deslocamentos na posição, especialmente em partículas com dimensões na ordem de poucos nanômetros (Souza, 2011; Veerapandiyan et al., 2020). As bandas centradas do Raman em 258 cm<sup>-1</sup>, 300 cm<sup>-1</sup>, ainda na primeira região e 514 cm<sup>-1</sup> na segunda e 722 cm<sup>-1</sup> na terceira região, correspondem a diferentes modos vibracionais da estrutura cristalina do BaTiO<sub>3</sub>. A banda em 258 cm<sup>-1</sup>, por exemplo, pode estar associada a modos de translação ou oscilações de rede (T) (Venkateswaran, 1998). A banda em 305 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída a modos de sobreposição dos modos transversal e longitudinal, juntamente com um modo unidimensional. A banda em 514 cm<sup>-1</sup> pode ser associada a modos transversais ativos, e a banda em 722 cm<sup>-1</sup> pode estar associada a modos de estiramento ou flexão do octaedro covalente. As bandas, em 300, 514 e 722 cm<sup>-1</sup>, sugerem uma assimetria nos octaedros [TiO<sub>6</sub>] da fase BaTiO<sub>3</sub>, que são características da estrutura perovskita e da fase tetragonal do BaTiO<sub>3</sub> (Tsuzuku, 2012; Badapanda, 2013; Veerapandiyan, 2020). Vale destacar que o

BaTiO<sub>3</sub> foi identificado com estrutura cúbica no difratograma de Raios X (Figura 19). Essa aparente discrepância pode ser atribuída à pequena diferença existente entre os parâmetros de rede das fases cúbica e tetragonal. No DRX, tal diferença é sutil e insuficiente para gerar o desdobramento ou deslocamento perceptível dos picos de difração, resultando na indexação à fase cúbica. Por outro lado, a espectroscopia Raman, altamente sensível a distorções locais e simetria estrutural, é capaz de detectar tais variações, confirmando a tetragonalidade da estrutura, evidenciada pelos modos em ~300 e 514 cm<sup>-1</sup>.

O espectro de Raman da vitocerâmica nefelina contendo SrTiO<sub>3</sub> como fase cristalina é apresentado na Figura 25.

Figura 25 - Espectro Raman da vitrocerâmica III (nefelina com SrTiO<sub>3</sub>) registrado na região espectral entre 80 e 1500 cm<sup>-1</sup>



Fonte: Autoria própria.

No espectro da Figura 25, notam-se duas bandas largas na região de 200-450 e 600-800 cm<sup>-1</sup>, típica da estrutura cúbica do SrTiO<sub>3</sub>, conforme indicado pela literatura (Souza, 2012). Essas bandas são representativas da estrutura cristalina do material.

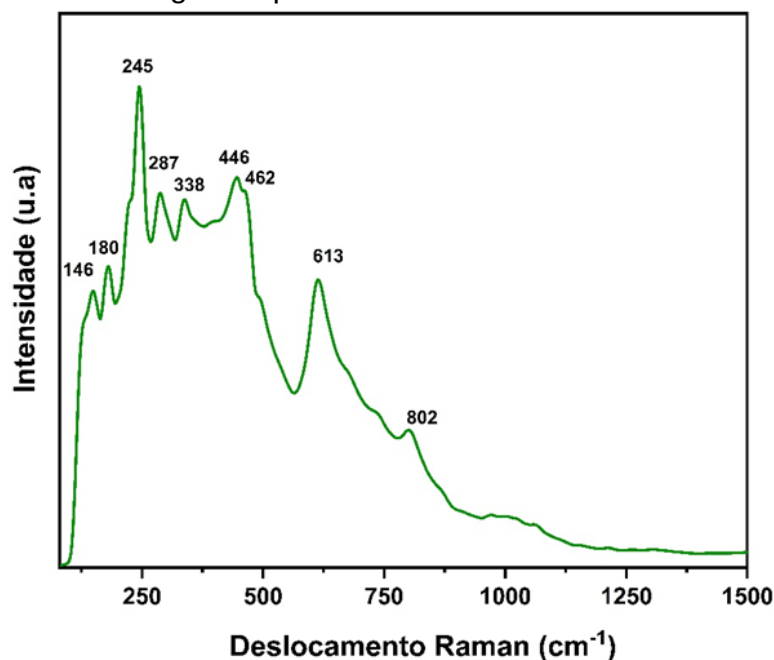
Os modos vibracionais TO<sub>2</sub> e TO<sub>4</sub>, associados às bandas em 175 e 540 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, são considerados modos polares. Esses modos vibracionais são fundamentais para a caracterização das propriedades do material. Além disso, a banda em 801 cm<sup>-1</sup>, correspondente ao modo vibracional LO, que indica a presença

de modos ópticos de alta frequência longitudinal. Esses modos possuem simetria A1 em relação ao octaedro  $[\text{TiO}_6]$  (Nilsen; Skinner, 1968; Souza, 2012).

Os demais modos vibracionais estão associados às ligações da fase nefelina ( $\text{NaAlSiO}_4$ ), já discutidos anteriormente. Os suaves deslocamentos desses modos vibracionais podem ser influenciados tanto pelo compartilhamento de diferentes estruturas cristalinas em um mesmo material, quanto à presença de átomos de impurezas que podem provocar alterações nas distâncias interatômicas destas estruturas.

Na Figura 26, é apresentado o espectro de Raman da vitrocerâmica nefelina contendo  $\text{CaTiO}_3$  como fase cristalina.

Figura 26 - Espectros Raman da vitrocerâmica IV (nefelina com  $\text{CaTiO}_3$ ), registrado na região espectral entre 800 e  $1500 \text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Autoria própria.

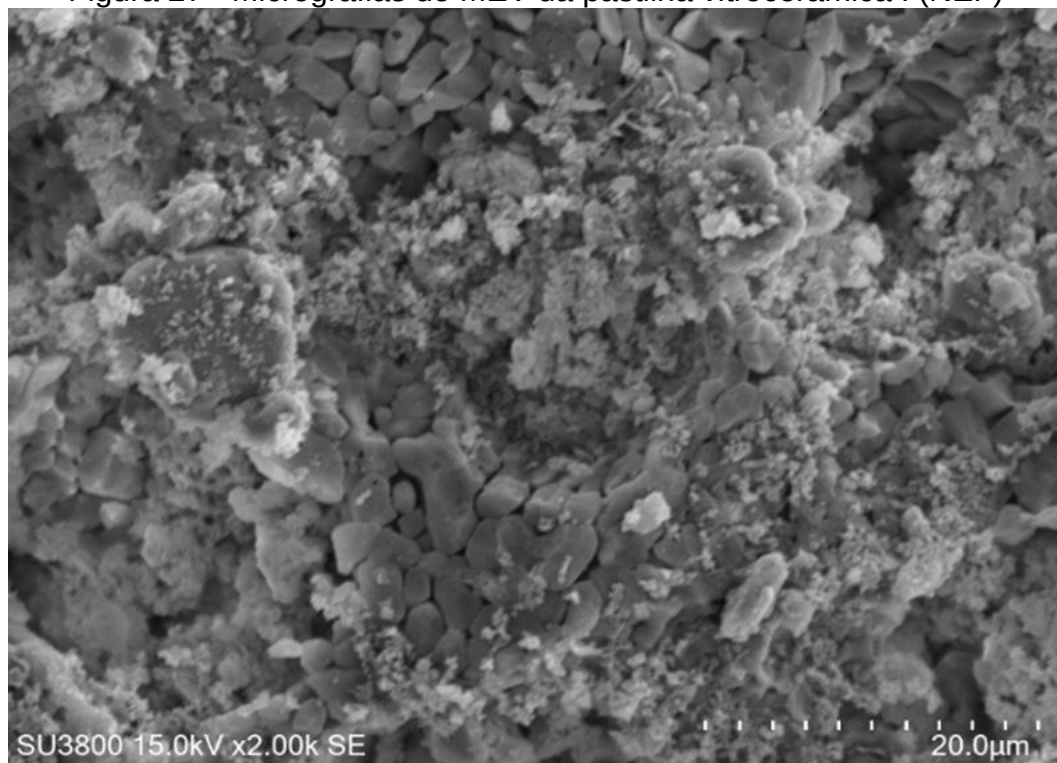
No espectro Raman, mostrado na Figura 26, são identificadas 9 bandas (146 a  $802 \text{ cm}^{-1}$ ), que são típicas da fase  $\text{CaTiO}_3$  e atribuídas à sua estrutura ortorrômbica, conforme relatado na literatura. As bandas em 180, 245, 287 e  $338 \text{ cm}^{-1}$  são associadas aos modos de flexão O-Ti-O. As bandas entre 245 e  $338 \text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas a modos que envolvem a rotação da cadeia de átomos de oxigênio. A banda localizada em  $446 \text{ cm}^{-1}$  refere-se ao modo de torção Ti-O (flexão interna ou vibração da cadeia de oxigênio), enquanto a banda em  $613 \text{ cm}^{-1}$  está associada à

vibração de estiramento simétrico de Ti–O, indicando uma possível distorção dos octaedros de titânio na estrutura perovskita do  $\text{CaTiO}_3$  (Cuzzati et al., 2024; Hinostroza et al., 2024).

### 5. 2.3 Microscopia eletrônica de varredura das pastilhas vitrocerâmicas

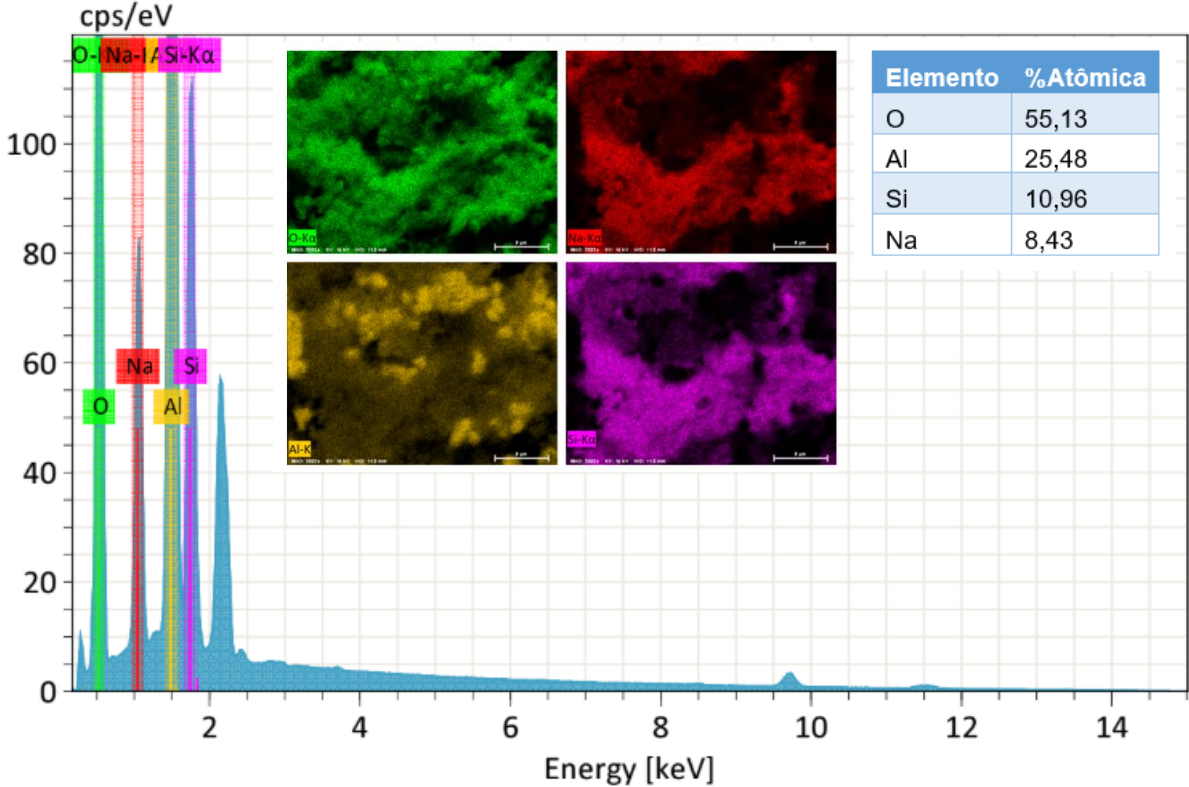
As Figuras 27 a 34 apresentam as micrografias de MEV e as análises EDS das pastilhas vitrocerâmicas tratadas termicamente a 950° C por 1 hora.

Figura 27 - Micrografias de MEV da pastilha vitrocerâmica I (NEF)



Fonte: Autoria própria.

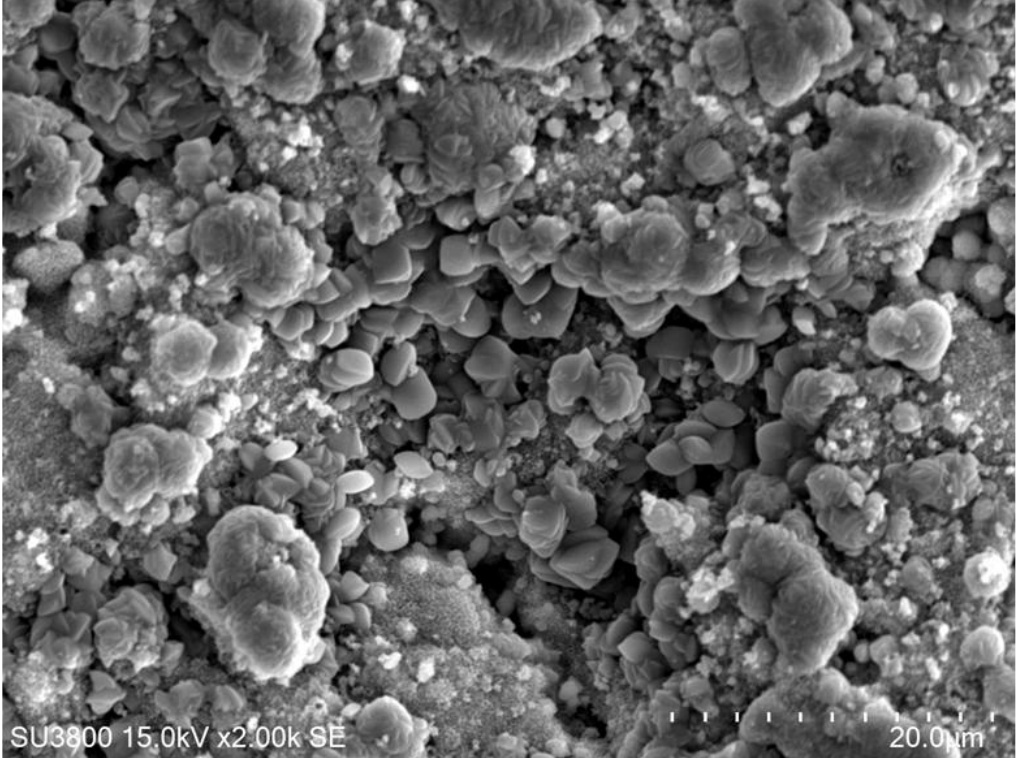
Figura 28 - Espectro de EDS da pastilha da vitrocerâmica I (NEF)



Fonte: Autoria própria.

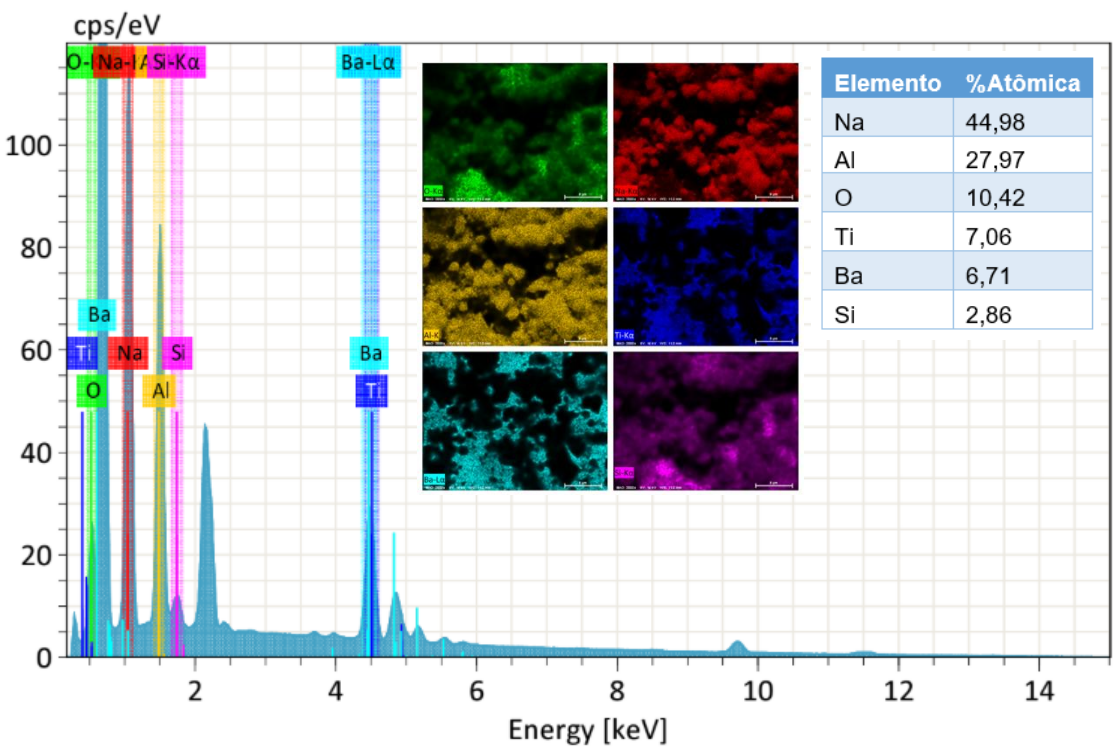
Nota-se, na Figura 27 que a microestrutura da pastilha composta apenas por nefelina ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) exibe cristais bem definidos, de morfologia prismática/facetada, por vezes angular, distribuídos de forma relativamente homogênea na matriz. Essa característica microestrutural é típica da fase nefelina e está em consonância com a literatura, incluindo o estudo de Padilla et al. (2022) no qual mostra morfologia semelhante. A análise por EDS (Figura 28) confirma a predominância de O, Al, Si e Na, em conformidade com a composição estequiométrica da nefelina.

Figura 29 - Micrografias de MEV da pastilha vitrocerâmica II (nefelina + BT)



Fonte: Autoria própria.

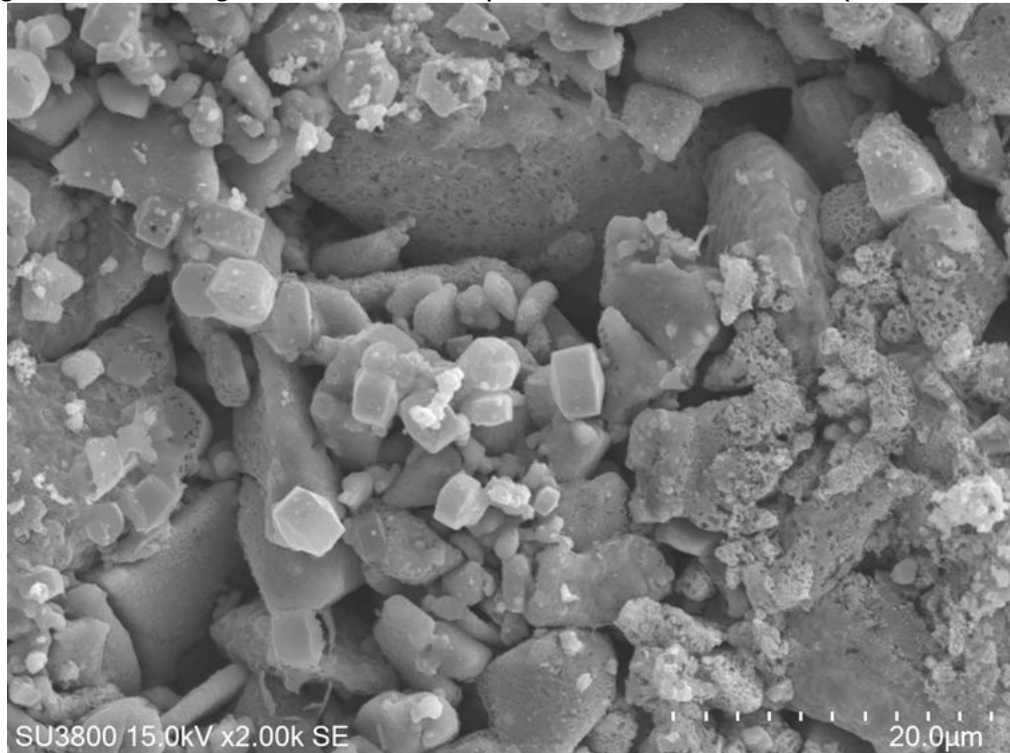
Figura 30 - Espectro de EDS da pastilha da vitrocerâmica II (nefelina + BT)



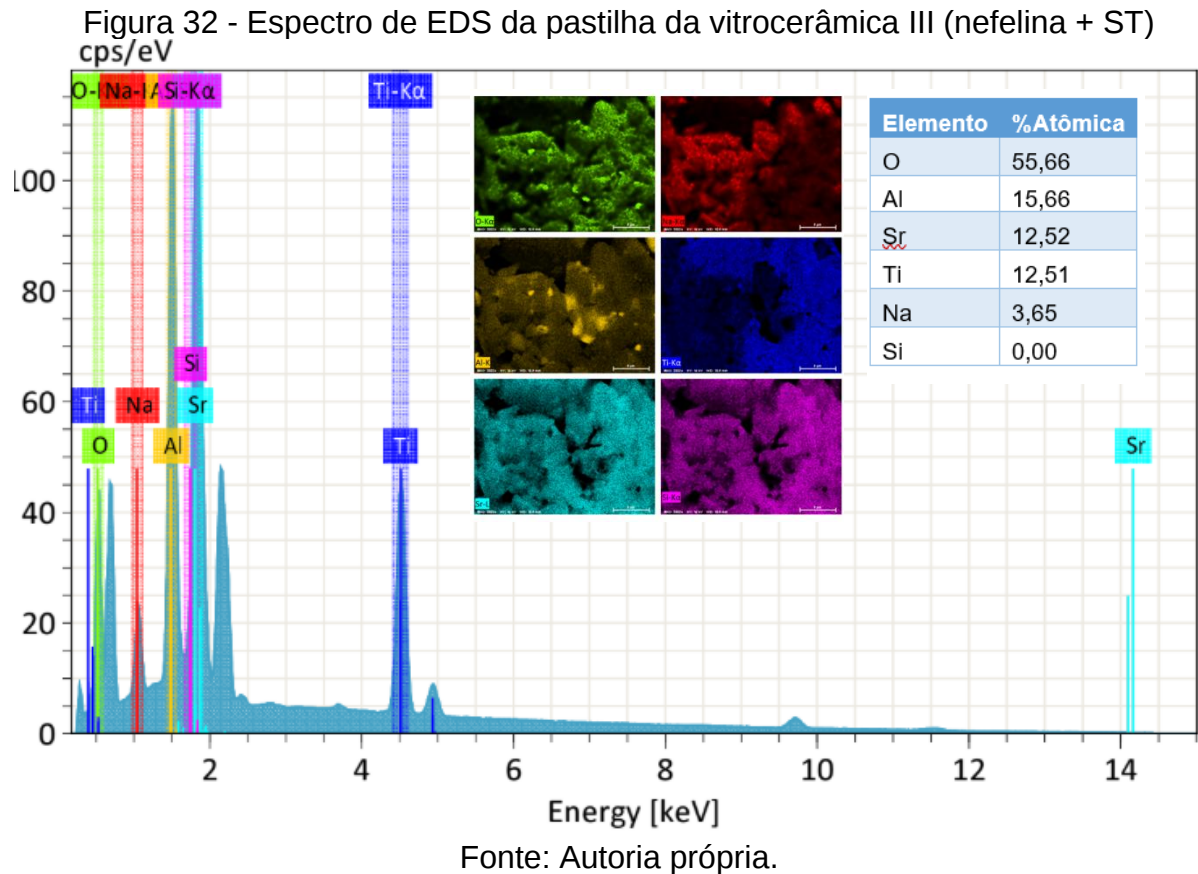
Fonte: Autoria própria.

As análises de MEV da vitrocerâmica II (NEF + BT) (Figura 29) evidenciam regiões mais heterogêneas, com grãos densamente aglomerados em relação à pastilha de nefelina pura, resultando em maior compacidade local. O espectro e a tabela de EDS (Figura 30) evidenciam a presença de Ba e Ti, bem como dos elementos característicos da nefelina (Na, Al, Si e O). Esse conjunto de dados corrobora os resultados de DRX, confirmando a coexistência das fases cristalinas de  $\text{BaTiO}_3$  e nefelina no material.

Figura 31 - Micrografias de MEV da pastilha vitrocerâmica III (nefelina + ST)

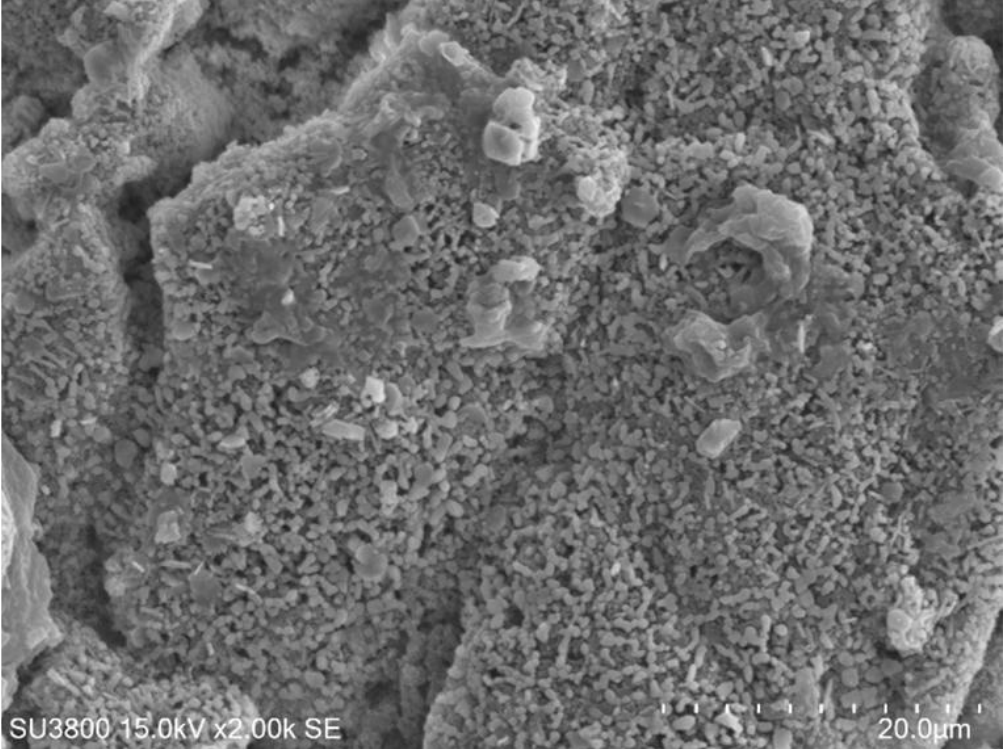


Fonte: Autoria própria.



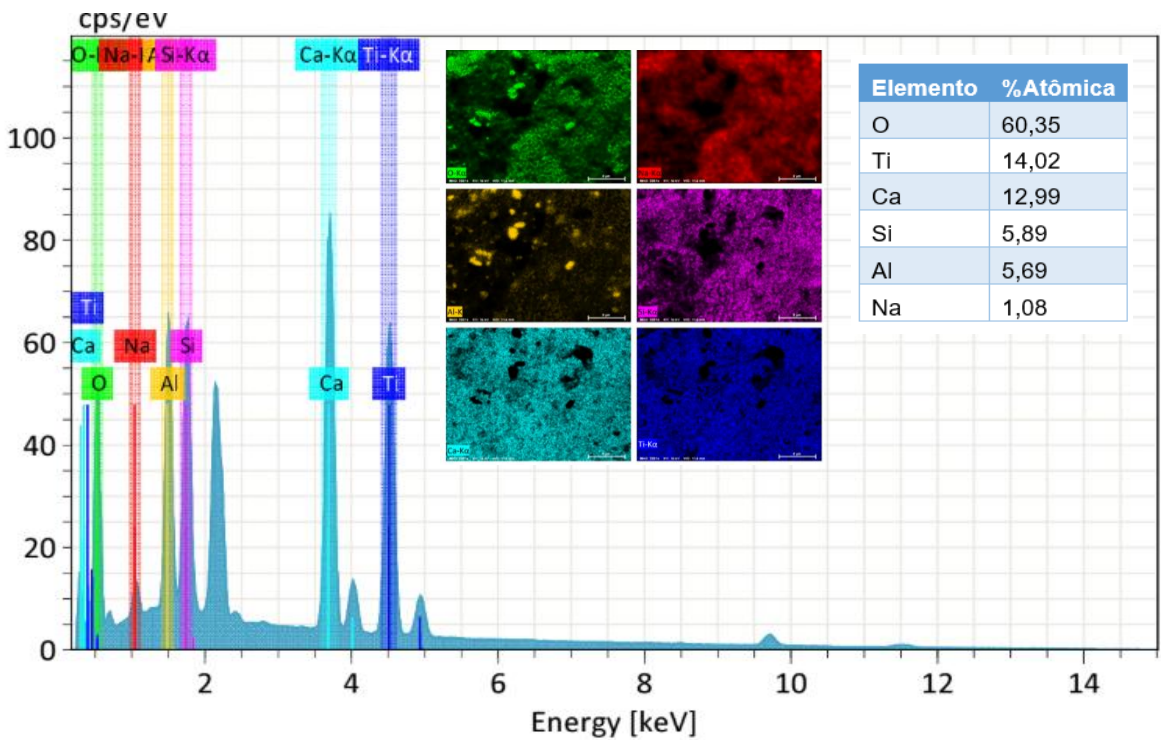
A Figura 31 apresenta a micrografia da vitrocerâmica III (NEF + ST). Em relação a vitrocerâmica II (NEF + BT), observa-se uma microestrutura distinta, com placas maiores, crescimento mais irregular e superfície mais rugosa. No espectro de EDS (Figura 32) correspondente surgem picos de Sr e Ti (compatíveis com  $\text{SrTiO}_3$ ) juntamente com Na, Al e O; entretanto, o pico de Si não foi detectado nesse campo específico (provável abaixo do limite de detecção, heterogeneidade local e/ou sobreposição parcial de linhas —  $\text{Si K}\alpha \approx 1,74 \text{ keV}$  e  $\text{Sr L}\alpha \approx 1,81 \text{ keV}$ ). Assim, o EDS local aponta  $\text{SrTiO}_3$  e regiões Na–Al–O, enquanto o DRX (Figura 21) confirma, de forma independente, a presença simultânea das duas fases cristalinas,  $\text{SrTiO}_3$  e nefelina ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) no material.

Figura 33 - Micrografia de MEV da pastilha vitrocerâmica IV (nefelina + CT)



Fonte: Autoria própria.

Figura 34 - Espectro de EDS da pastilha da vitrocerâmica IV (nefelina + CT)



Fonte: Autoria própria.

Conforme a Figura 33, observa-se a micrografia da vitrocerâmica IV (NEF + CT). A morfologia no MEV é marcada por partículas arredondadas, frequentemente aglomeradas, em contraste com as formas prismáticas/angulares típicas da nefelina, conforme visto na Figura (26). A análise de EDS (Figura 34) confirma a presença de Ca e Ti juntamente com os elementos que compõem a nefelina (Na, Al, Si e O); os mapas evidenciam co-localização Ca–Ti em diversos pontos e boa dispersão do cálcio na matriz, ainda que com tendência a aglomerações localizadas, compatíveis com a formação de  $\text{CaTiO}_3$  em coexistência com nefelina.

#### 5.2.4 Método de Arquimedes

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e massa específica (MEA) dos materiais vitrocerâmicos submetidos a tratamento térmico a  $1000^\circ\text{C}$  por 1 hora, conforme determinado pelo método de Arquimedes.

Tabela 6 - Valores de massa específica aparente, porosidade aparente e absorção de água

| Material vitrocerâmico | AA (%) | PA (%) | MEA ( $\text{g/cm}^3$ ) |
|------------------------|--------|--------|-------------------------|
| I- NEF                 | 0      | 0,12   | 2,50                    |
| II- NEF + CT           | 1,78   | 4,70   | 2,70                    |
| III- NEF + ST          | 1,68   | 4,50   | 2,71                    |
| IV- NEF + BT           | 0,23   | 0,67   | 2,97                    |

Fonte: Autoria própria.

É possível perceber uma relação entre os valores de porosidade aparente (PA) e absorção de água (AA) em todos as vitrocerâmicas caracterizados. Observa-se que, quanto maior o percentual de PA, maiores são os valores de AA, como esperado.

No material vitrocerâmico contendo nefelina como fase cristalina, observa-se que o material não absorveu água. Por outro lado, os materiais vitrocerâmicos de nefelina contendo titanatos cristalizados in situ apresentaram valores variando de 0,23% a 1,78% de absorção de água. No caso específico do material vitrocerâmico de Nefelina com presença de  $\text{BaTiO}_3$ , observa-se uma baixa absorção de água e

porosidade. Isso pode ser atribuído ao tratamento térmico das pastilhas a 1000° C, temperatura próxima à temperatura de fusão do BaTiO<sub>3</sub>, o que pode ter resultado no fechamento dos poros devido à sinterização.

A porosidade aparente é a fração de volume de poros em relação ao volume total do material. Nota-se que a porosidade aparente é maior nas vitrocerâmicas com a presença dos titanatos do que na vitrocerâmica nefelina. Os valores variam de 0,12% para a nefelina e 0,67% a 4,70% para as vitrocerâmicas com titanatos. Isso pode indicar que a formação dos titanatos in situ favoreceu ao aumento da porosidade das vitrocerâmicas. No caso da nefelina, o valor da porosidade aparente obtido neste estudo foi de 0,12%, com 0% de absorção de água. Em comparação, Silva (2024) reporta uma porosidade aparente de 0,41% e uma absorção de água de 0,10%.

A massa específica aparente (MEA) é a massa do material por unidade de volume total, incluindo os poros. Nota-se que a MEA varia entre os diferentes materiais vitrocerâmicos, mas permanece dentro da faixa de 2,34 g/cm<sup>3</sup> a 2,97 g/cm<sup>3</sup>. No caso da nefelina, o valor de densidade obtido em nosso estudo mostrou-se próximo dos valores reportados na literatura para a nefelina mineral, que variam entre 2,55g/cm<sup>3</sup> – 2,76 g/cm<sup>3</sup> (Wypych, 2021).

#### 5.2.5 Microdureza de Vickers

A determinação da microdureza Vickers foi realizada para os materiais vitrocerâmicos I, II e IV, cujos resultados estão apresentados na Tabela 7. No entanto, não foi possível obter um valor preciso para a microdureza da pastilha vitrocerâmica III, devido ao grande tamanho dos cristais presentes. As medições das indentações foram realizadas considerando dez regiões distintas de cada material. Para os testes, foi aplicada uma carga de 4,903 N, sendo todos os materiais vitrocerâmicos previamente submetidos a tratamento térmico a 950°C por 1 hora. O valor apresentado na Tabela 7 corresponde à média dos valores registrados nas dez regiões analisadas.

Tabela 7 - Microdureza Vickers das vitrocerâmicas

| Material vitrocerâmico | Dureza em HV | Dureza em GPa |
|------------------------|--------------|---------------|
| I - (NEF)              | 440          | 4,3 ± 0,2     |

|                        |     |           |
|------------------------|-----|-----------|
| <b>II - (NEF + BT)</b> | 466 | 4,6 ± 0,2 |
| <b>IV - (NEF + CT)</b> | 392 | 3,8 ± 0,3 |

Fonte: Autoria própria.

A microdureza Vickers da nefelina apresentou um valor médio de 4,3 GPa, inferior aos valores reportados para a nefelina mineral na literatura, que variam entre 5,5 e 6,0 GPa. Além disso, os resultados deste estudo também ficaram abaixo dos obtidos por Teixeira et al (2014) e Silva (2024), que registraram valores de 5,6 GPa e 5,9 GPa, respectivamente. Vale ressaltar que os resultados encontrados por Teixeira (2014) e Silva (2024) referem-se a vitrocerâmicas contendo a fase cristalina nefelina, além de outras duas fases presentes.

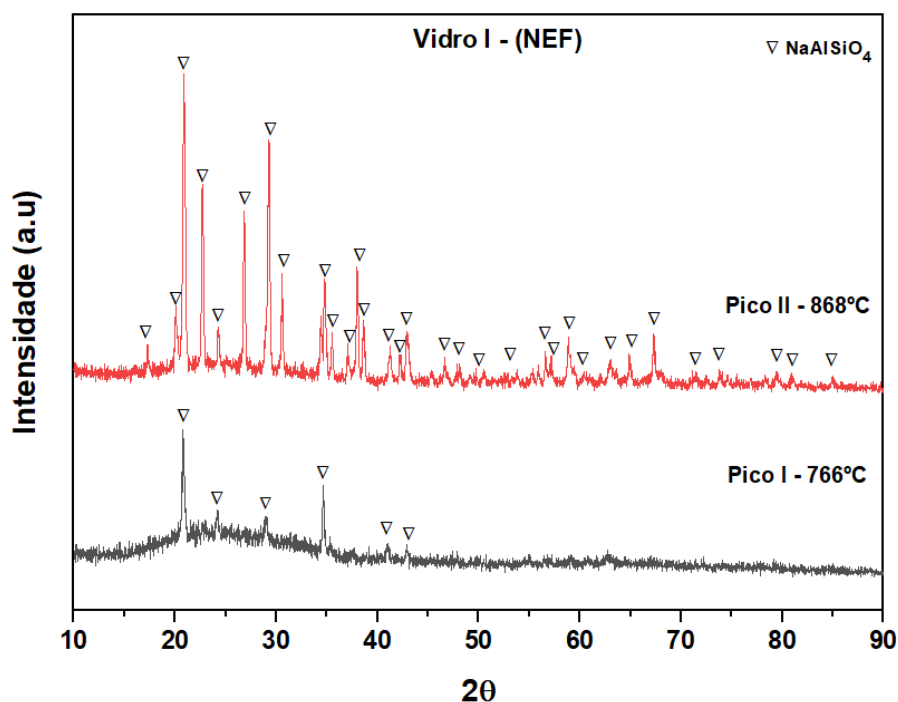
Para os materiais vitrocerâmicos contendo Titanatos de bário e cálcio, os valores da dureza obtidos foram 4,6 GPa para o BaTiO<sub>3</sub> e 3,8 GPa para o CaTiO<sub>3</sub>. Esses valores são inferiores reportados por Silveira (2021), que também investigou materiais vitrocerâmicos contendo fases de titanatos. O autor obteve durezas de 5,5 GPa para o BaTiO<sub>3</sub> após 30 minutos de tratamento térmico a 960°C e 7,11 GPa após 6 horas de tratamento. Para o CaTiO<sub>3</sub>, o autor registrou durezas de 8,47 GPa após 30 minutos e 8,87 GPa após 6 horas. Essas diferenças podem ser atribuídas a vários fatores. Primeiramente, os tempos de tratamento térmico utilizados no estudo de Silveira (2021) foram mais longos (30 minutos e 6 horas) em comparação com o tempo de tratamento aplicado neste estudo, o que pode ter contribuído para a maior cristalinidade e, conseqüentemente, para o aumento da dureza observada. Além disso, a composição exata, as fases cristalinas formadas e o processo de cristalização da vitrocerâmica podem influenciar esses resultados. Portanto, enquanto os valores de dureza obtidos no presente estudo são mais baixos do que os encontrados na literatura, as diferenças podem ser explicadas por variações nas condições de processamento, como o tempo de tratamento térmico e a microestrutura resultante.

### 5.3 Caracterização não isotérmica – Identificação das fases cristalinas

Foi realizada a análise de DRX dos pós obtidos a partir das fritas vítreas, previamente submetidas às varreduras térmicas por DSC até as temperaturas correspondentes aos picos de cristalização ( $T_{p1}$  e  $T_{p2}$ ), conforme descrito no tópico

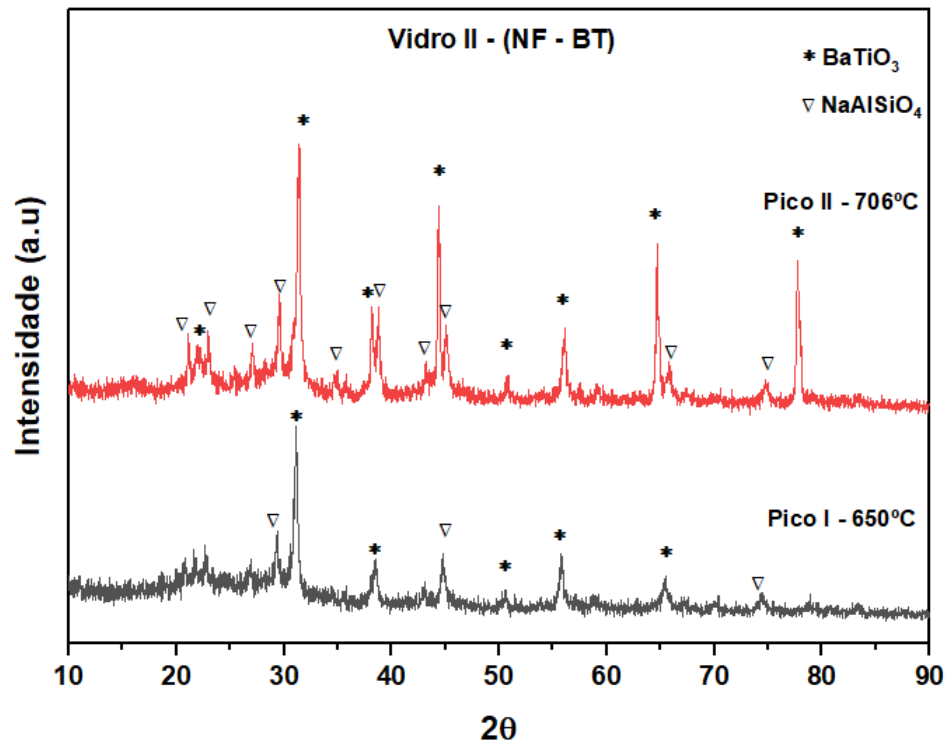
4.4. Em seguida, as amostras foram rapidamente resfriadas a 50 °C/min até a temperatura ambiente, para identificar as fases formadas em cada pico de cristalização. A caracterização por DRX permitiu identificar as fases cristalinas formadas após o aquecimento não isotérmico, viabilizando a correlação entre os eventos térmicos observados nas curvas de DSC e as fases efetivamente cristalizadas. As Figuras 35 a 38 apresentam os difratogramas dos materiais obtidos após o tratamento térmico descrito.

Figura 35 - DRX dos pós das fritas trituradas (Vidro I)



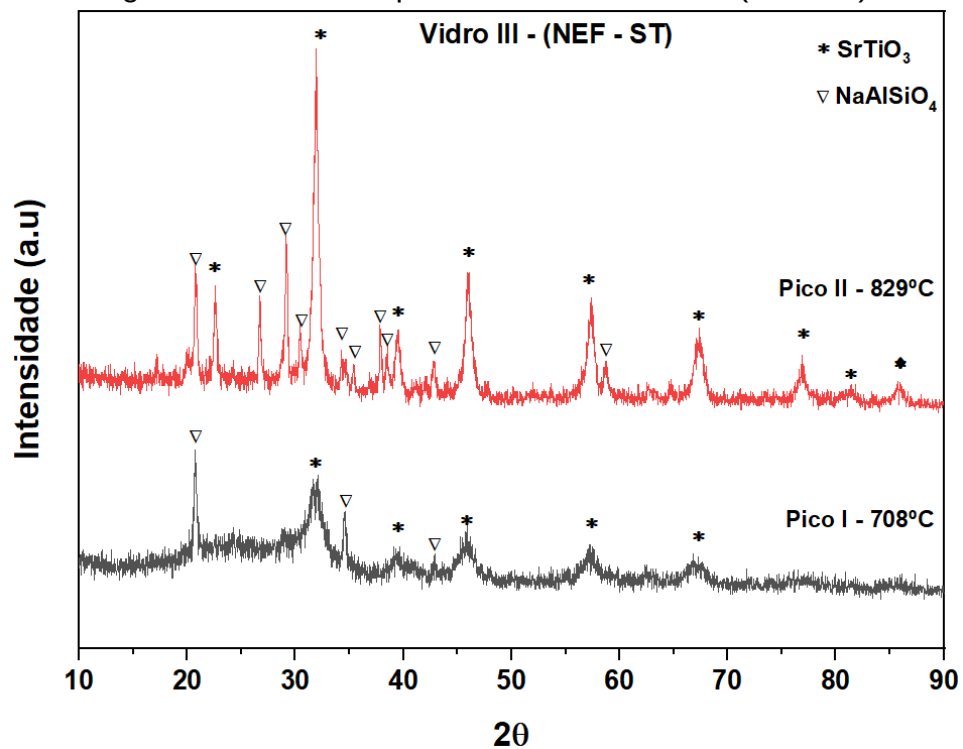
Fonte: Autoria própria.

Figura 36 - DRX dos pós das fritas trituradas (Vidro II)



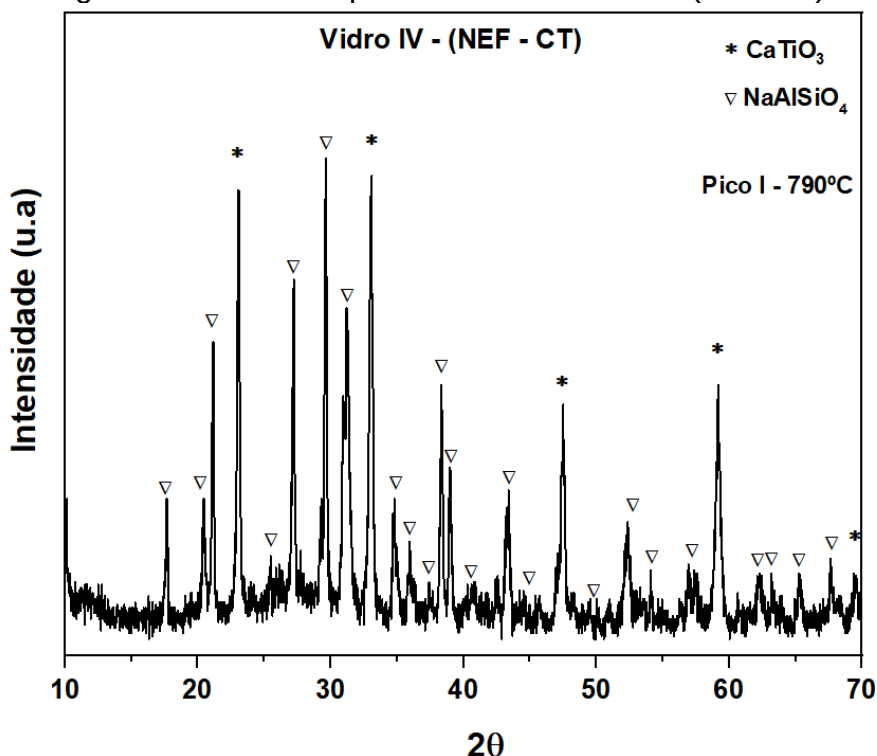
Fonte: Autoria própria.

Figura 37 - DRX dos pós das fritas trituradas (Vidro III)



Fonte: Autoria própria.

Figura 38 - DRX dos pós das fritas trituradas (Vidro IV)



Fonte: Autoria própria.

Com base nos difratogramas, observa-se que, no vidro I (composição NEF), a cristalização tem início na temperatura do primeiro pico (766 °C), evidenciada pela presença de alguns picos de difração bem definidos, atribuídos a fase nefelina ( $\text{NaAlSiO}_4$ ). Ao atingir a temperatura correspondente ao segundo pico (868 °C), esses picos se tornam ainda mais intensos, indicando que os cristais formados anteriormente continuam a crescer com o aumento da temperatura. Esse aumento na intensidade dos sinais sugere uma cristalização progressiva, à medida que a temperatura aumenta, houve a formação completa da fase nefelina, identificado pela ficha JCPDF 35-424.

No caso do vidro II (NEF–BT), o tratamento até a temperatura do Pico I (650 °C), aparecem a formação de alguns picos de difração associados à fase  $\text{BaTiO}_3$  (JCPDF 75-2122) e a fase nefelina (JCPDF 35-424) ainda que com intensidades relativamente moderadas. Quando o material é tratado até o Pico II (706 °C), os picos se tornam consideravelmente mais intensos e definidos, confirmando o crescimento da fase cristalina de titanato de bário e nefelina ao mesmo tempo.

Para o vidro III (observa-se que, após o tratamento térmico no Pico I (708 °C), já é possível identificar o início da formação das fases  $\text{SrTiO}_3$  (JCPDF 84-443) e

nefelina (JCPDF 35-424). No tratamento térmico realizado até o Pico II (829 °C), observa-se um aumento expressivo na intensidade e definição dos picos, indicando o crescimento das fases cristalinas e o aumento do grau de cristalinidade. Assim como no vidro com titanato de bário, o vidro III (NEF–ST), mostra formação concomitante de nefelina e titanato de estrôncio desde o primeiro pico, com evolução conjunta dessas fases à medida que a temperatura se eleva. O vidro IV (NEF–CT) tratado até o Pico I (790 °C) mostra difração intensa relacionada às formações das fases  $\text{CaTiO}_3$  (JCPDF 42-423) e nefelina (JCPDF 35-424) com picos nítidos e bem definidos. Apesar de o vidro IV apresentar apenas um pico de cristalização nas curvas de DSC, os difratogramas revelam a formação simultânea das fases cristalinas de nefelina e  $\text{CaTiO}_3$  já nessa etapa. A presença de picos intensos e bem definidos indica que ambas as fases se desenvolveram de forma concomitante, sugerindo que a nucleação e o crescimento ocorreram de maneira eficiente em um único evento térmico.

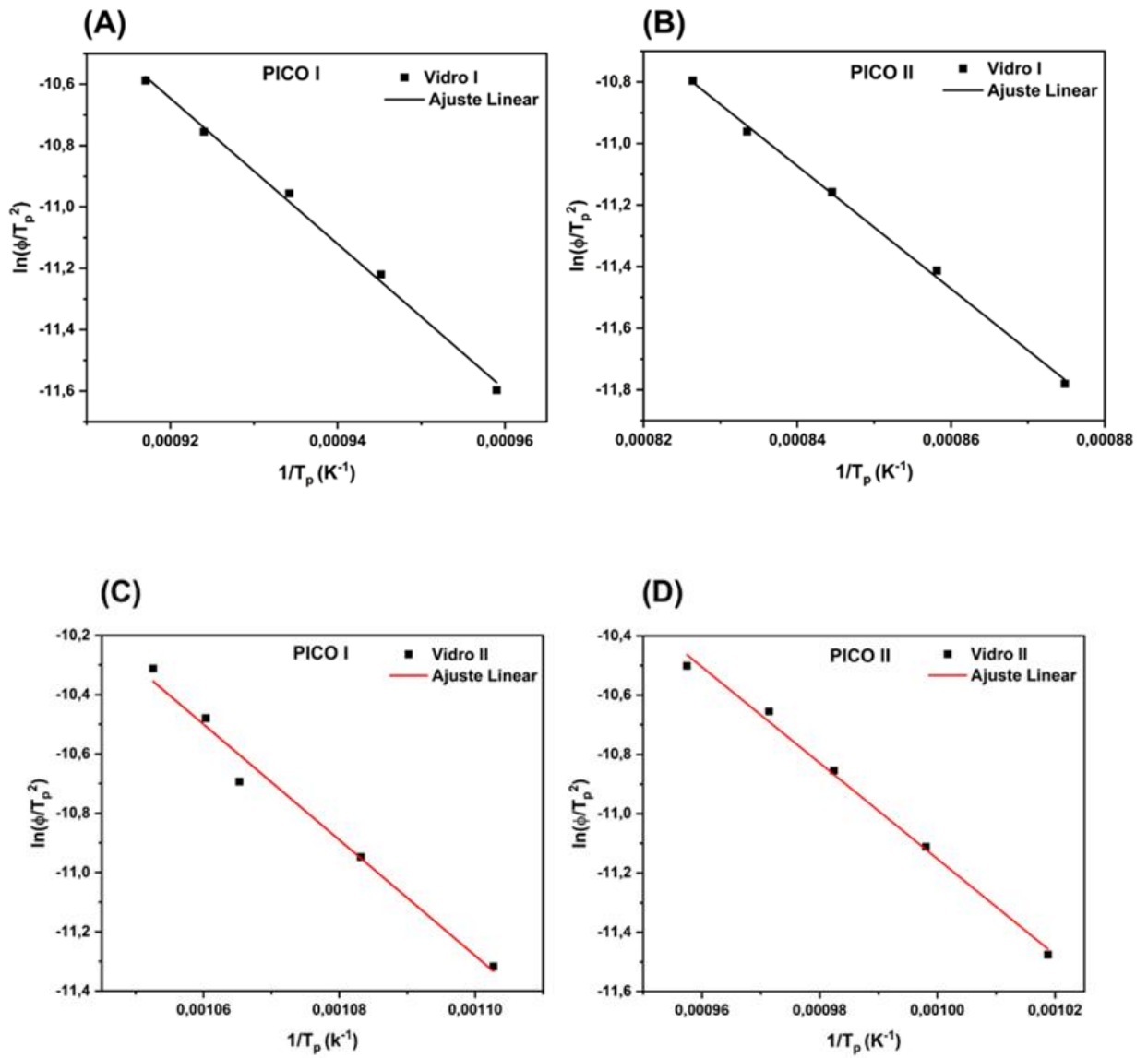
## 5.4 Cinética de Cristalização não isotérmica

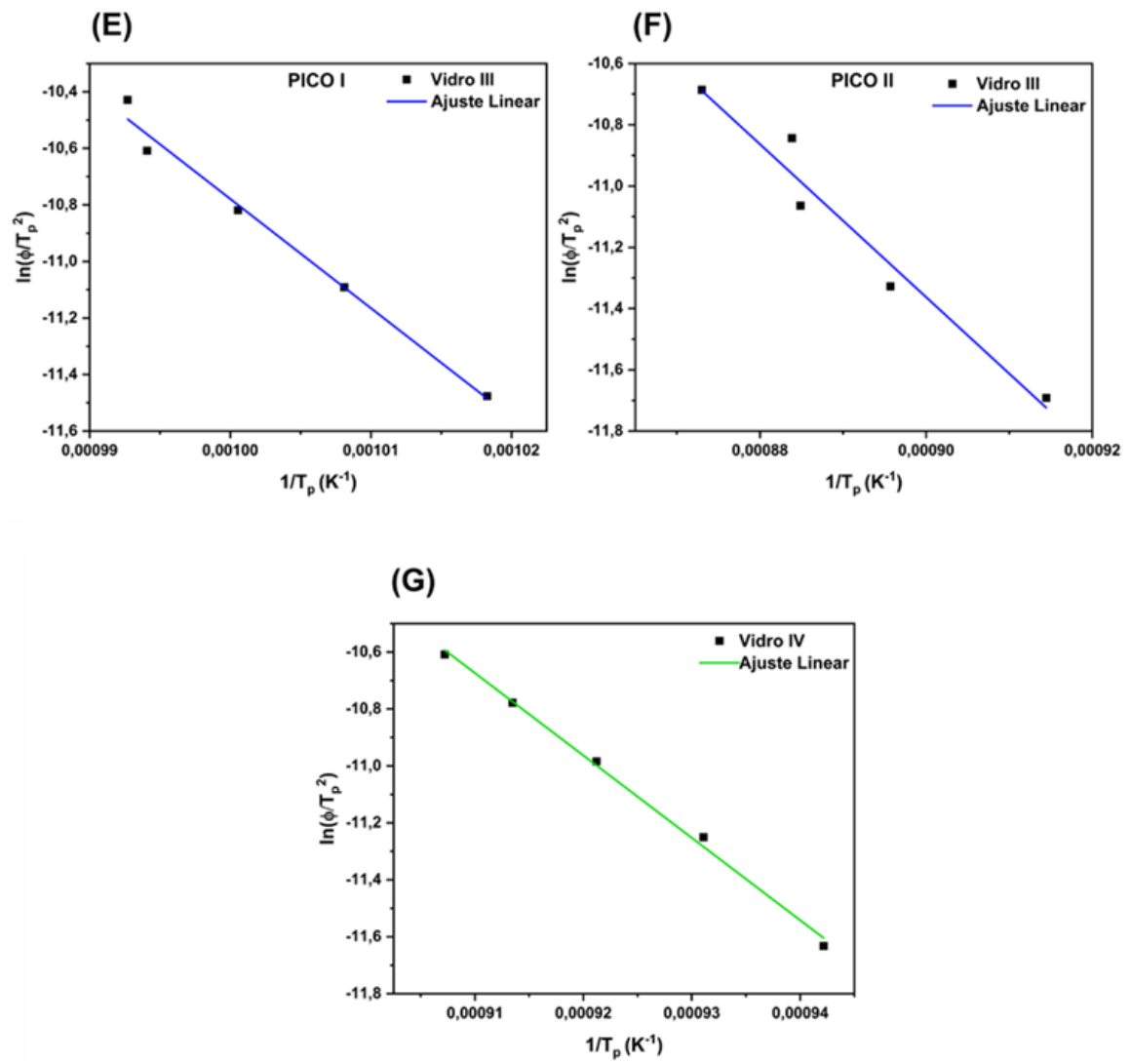
### 5.3.1 Cálculo de $E_K$ pelo Método de Kissinger

A energia de ativação ( $E_K$ ) foi determinada com base na Equação (3). Utilizando as temperaturas correspondentes aos picos de cristalização ( $T_p$ ), nas diferentes taxas de aquecimento (10, 15, 20, 25 e 30 °C/min), foram plotados os gráficos de  $\ln(\phi/T_p^2)$  em função de  $(1/T_p)$  para os diferentes vidros e para seus respectivos picos de cristalização. A Figura (39) apresenta o ajuste linear obtida por este método, onde a  $E_K$  é determinada a partir do coeficiente angular.

Figura 39 - Função linear do gráfico  $\ln(\phi/T_p^2)$  pelo inverso da temperatura ( $1/T_p$ ), obtido pelo método de Kissinger. (A) Vidro I - Pico 1, (B) Vidro I - Pico 2, (C) Vidro II

– Pico 1, (D) Vidro II – Pico 2, (E) Vidro III – Pico 1, (F) Vidro III - Pico 2, (G) Vidro IV – Pico 1





Fonte: Autoria própria.

A Tabela 8, apresenta os valores da energia de ativação ( $E_K$ ) para cada vidro nos diferentes picos de cristalização. Esses valores são acompanhados pelos respectivos coeficientes de correlação ( $R^2$ ), que indicam a qualidade do ajuste linear dos dados analisados.

Tabela 8 - Valores de  $E_K$  e  $R^2$  obtidos pelo método de Kissinger.

| Vidro | Pico I                        |       | Pico II                       |       |
|-------|-------------------------------|-------|-------------------------------|-------|
|       | $E_K$ (kJ/mol <sup>-1</sup> ) | $R^2$ | $E_K$ (kJ/mol <sup>-1</sup> ) | $R^2$ |
| I     | 191 ± 3,97                    | 0,99  | 166 ± 3,9                     | 0,99  |
| II    | 162 ± 12,5                    | 0,98  | 134 ± 5,7                     | 0,99  |
| III   | 321 ± 20,7                    | 0,98  | 241 ± 24,6                    | 0,95  |
| IV    | 240 ± 8,3                     | 0,99  | --                            | --    |

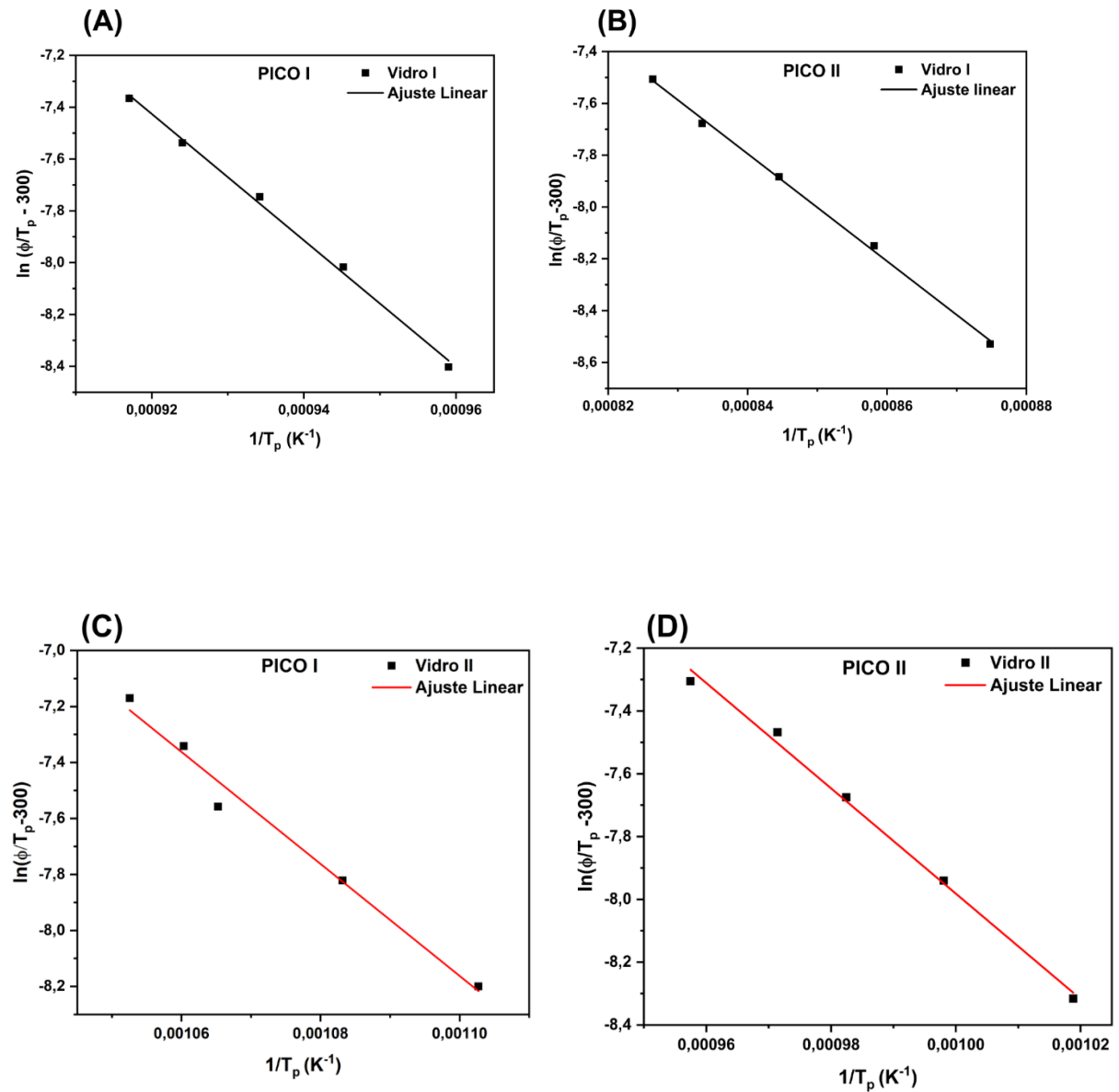
Fonte: Autoria própria.

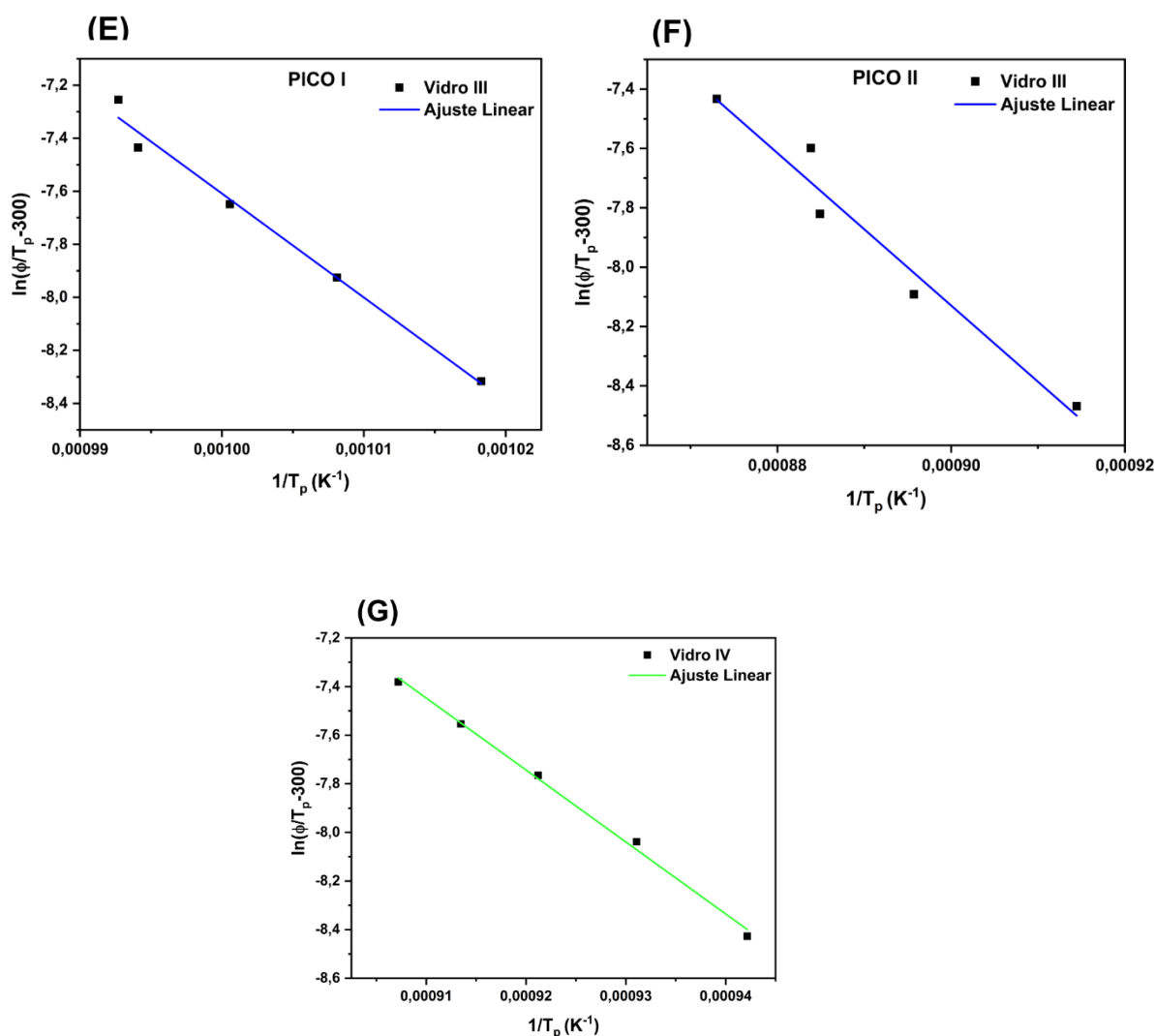
Considerando os valores obtidos para as energias de ativação, observa-se que o vidro III apresenta os maiores valores de  $E_K$  no Pico I (321 ± 20,7 kJ/mol) e no Pico II (241 ± 24,6 kJ/mol). Esses resultados sugerem que o processo de cristalização nesse vidro é mais difícil ou energeticamente mais exigente em comparação com os demais, indicando uma maior barreira energética para a reorganização estrutural. Por outro lado, o vidro II apresenta os menores valores de  $E_K$  para ambos os picos, o que evidencia uma cristalização mais facilitada. Essa característica está em concordância com o fato de o vidro II possuir o menor valor de  $T_g$  entre os demais, possivelmente devido à presença de componentes que reduzem a energia necessária para a reorganização estrutural durante o processo de cristalização. Os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) apresentam valores elevados na maioria dos vidros, próximos a 0,99, indicando um excelente ajuste dos dados ao modelo proposto. Além disso, o  $R^2$ , que mostra o quanto as variáveis estão relacionadas de forma linear, confirma uma forte conexão entre elas, sendo considerado ideal quando está próximo de 1. No entanto, o valor de  $R^2$  para o Pico II no vidro III é ligeiramente mais baixo (0,95), o que pode indicar maior variabilidade nos dados ou uma possível influência de mecanismos de cristalização mais complexos.

### 5.3.2 Cálculo de $E_{AB}$ e $n_{AB}$ pelo Método de Augis-Bennett

A energia de ativação ( $E_{AB}$ ) para os diferentes vidros foi determinada com base na Equação (2). A partir do coeficiente angular da reta obtida no gráfico  $\ln(\phi(T_p - 300))$  em função ( $1/T_p$ ), (Figura 40), e utilizando a constante universal dos gases, foi possível determinar os valores de energias de ativação para os diferentes vidros e seus respectivos picos de cristalização.

Figura 40 - Gráfico de  $\ln(\phi/T_p - 300)$  em função de ( $1/T_p$ ), para determinar a energia de ativação. (A) Vidro I – Pico 1, (B) Vidro I – Pico 2, (C) Vidro II – Pico 1, (D) Vidro II – Pico 2, (E) Vidro III – Pico 1, (F) Vidro III – Pico 2, (G) Vidro IV – Pico 1.





Fonte: Autoria própria.

Outro parâmetro cinético que pôde ser calculado utilizando o método de Augis-Bennett foi o índice de Avrami ( $n_{AB}$ ). De acordo com a Equação (3), esse índice permitiu a determinação do mecanismo de cristalização, fornecendo informações sobre o tipo de crescimento cristalino envolvido no processo. A Tabela 9 apresenta os valores obtidos para a energia de ativação, coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e o  $n_{AB}$  conforme o método de Augis-Bennett para os diferentes vidros e picos de cristalização.

Tabela 9 - Valores da  $E_{AB}$ ,  $R^2$  e  $n_{AB}$  obtidos pelo método de Augis-Bennett

| Vidro | Pico I                           |       |          | Pico II                          |       |          |
|-------|----------------------------------|-------|----------|----------------------------------|-------|----------|
|       | $E_{AB}$ (kJ/mol <sup>-1</sup> ) | $R^2$ | $n_{AB}$ | $E_{AB}$ (kJ/mol <sup>-1</sup> ) | $R^2$ | $n_{AB}$ |
| I     | 203 ± 6,5                        | 0,99  | 3,5      | 172 ± 3,9                        | 0,99  | 3,0      |
| II    | 166 ± 12,5                       | 0,98  | 5,0      | 137 ± 5,7                        | 0,99  | 3,0      |
| III   | 326 ± 20,7                       | 0,98  | 2,5      | 214 ± 24,6                       | 0,96  | 3,0      |
| IV    | 246 ± 8,3                        | 0,99  | 4,0      | --                               | --    | --       |

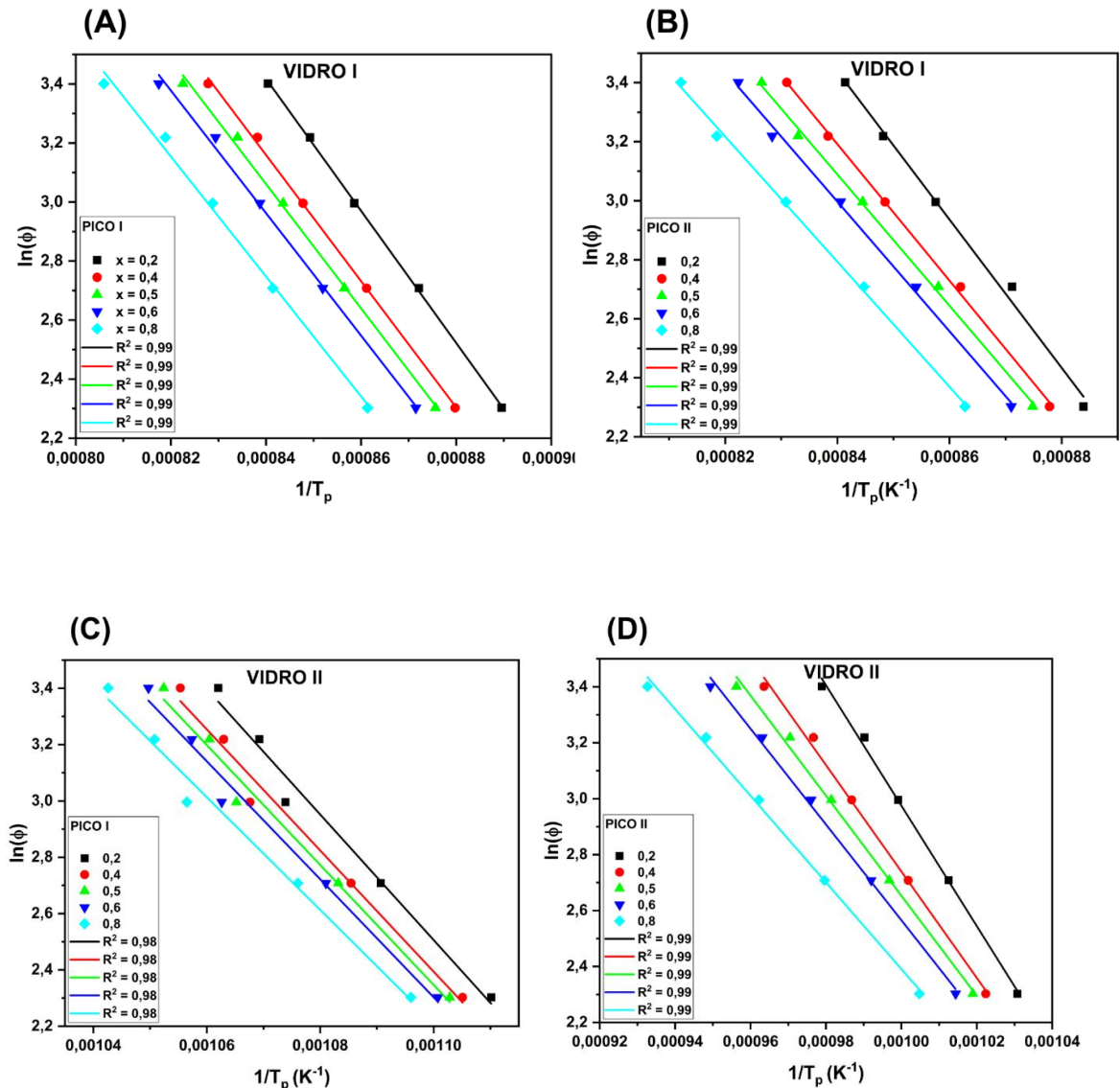
Fonte: Autoria própria.

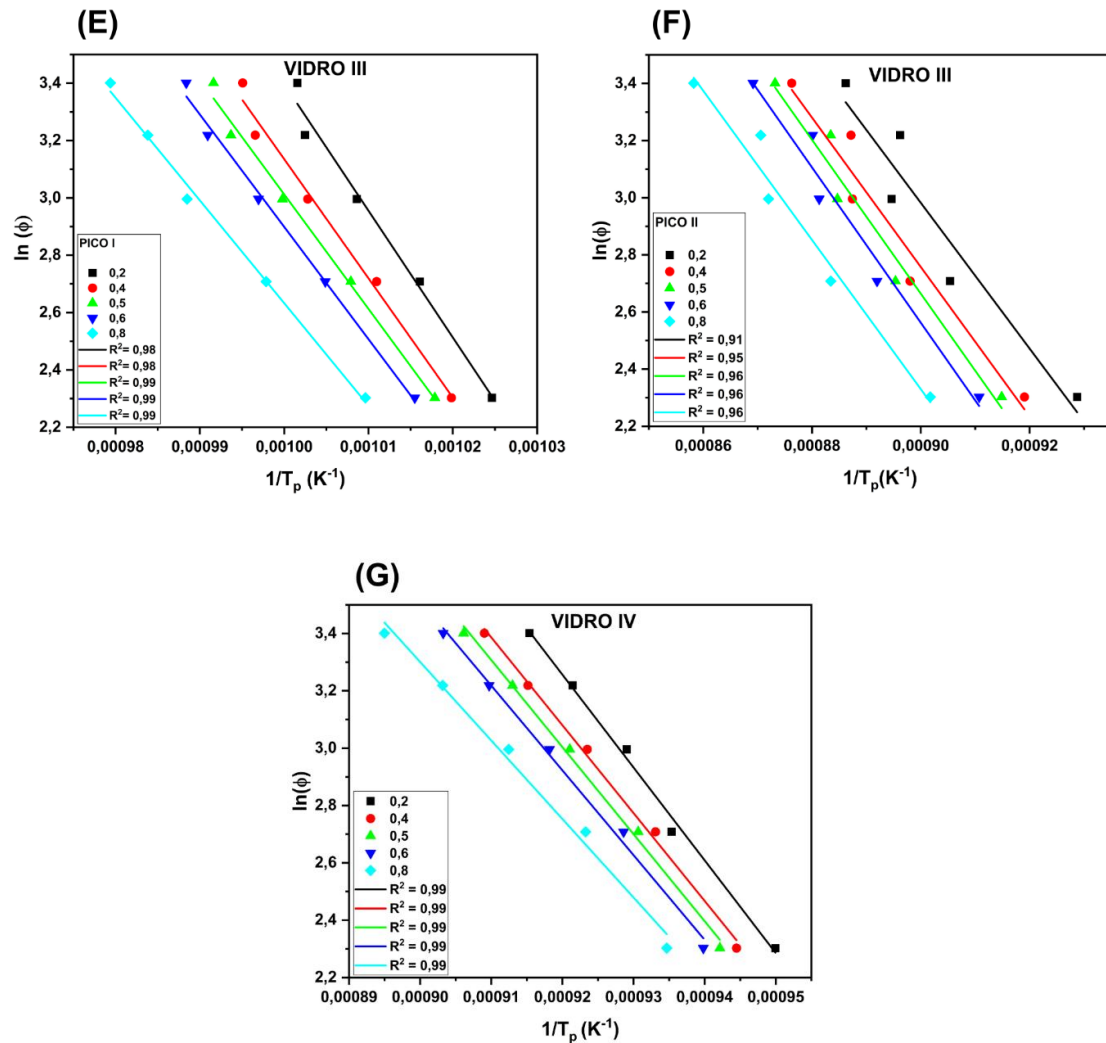
Os valores das energias de ativação e o fator de correlação obtidos pelo método de Augis-Bennett mostram uma boa concordância com os resultados do método de Kissinger, discutido anteriormente, considerando os limites do erro experimental. Já o parâmetro  $n$  variou entre 2,5 e 5,0, revelando diferentes mecanismos de cristalização nos vidros analisados. No caso do Vidro I, os valores de  $n$  foram 3,5 no Pico I e 3,0 no Pico II. De acordo com a literatura, um valor de 3,5 indica um crescimento controlado por interface, mas com taxa de nucleação decrescente, ou seja, os núcleos se formam inicialmente em grande quantidade, mas essa taxa diminui ao longo do tempo (Henderson, 1979). No segundo evento,  $n$  com o valor 3,0 sugere que os sítios de nucleação atingiram um limite, estabilizando-se sem a formação significativa de novos núcleos. Já no Vidro II, observa-se um comportamento diferente. No Pico I, o valor de  $n=5,0$  acima de 4, indica um crescimento também controlado por interface, mas com taxa de nucleação crescente, sugerindo que novos sítios continuam a se formar, favorecendo a cristalização. No Pico II, o valor de 3,0 retorna ao padrão de saturação dos sítios de nucleação, semelhante ao observado no Vidro I. O Vidro III apresenta um cenário mais próximo do crescimento controlado por difusão. No Pico I,  $n=2,5$  indica um regime de nucleação constante, no qual o transporte de matéria se torna o fator determinante para a evolução dos cristais. No Pico II, o aumento para  $n=3,0$  sugere uma transição para um crescimento por interface, mas já em um estágio de saturação dos sítios de nucleação. O Vidro IV apresenta um valor de  $n=4,0$  no Pico I, indicando crescimento por interface com nucleação constante, ou seja, os núcleos cristalinos crescem de maneira equilibrada, sem um aumento expressivo na taxa de formação de novos sítios (Henderson, 1979).

### 5.3.3 Cálculo de $E_{KM}$ , $m$ e $n_{KM}$ pelo método de Kazumasa Matusita

A partir da Equação (4), a energia de ativação local ( $E_{KM}$ ) foi determinada com base na temperatura do pico de cristalização nas frações de cristalização que variaram de 0,2 a 0,8. O cálculo foi realizado a partir do coeficiente angular da reta obtida no gráfico de  $\ln(\phi)$  em função de  $1/T_p$ , obtendo-se um valor de energia para cada fração (Figura 41). Posteriormente, foi calculada a média desses valores, obtendo apenas uma única energia representativa para cada pico de cristalização.

Figura 41 - Gráfico de  $\ln(\phi)$  em função de  $1/T_p$ , utilizado para determinar a energia de ativação local ( $E_a$ ) nas frações de cristalização variando de 0,2 a 0,8. (A) Vidro I – Pico 1, (B) Vidro I – Pico 2, (C) Vidro II – Pico 1, (D) Vidro II – Pico 2, (E) Vidro III – Pico 1, (F) Vidro III – Pico 2, (G) Vidro IV – Pico 1.

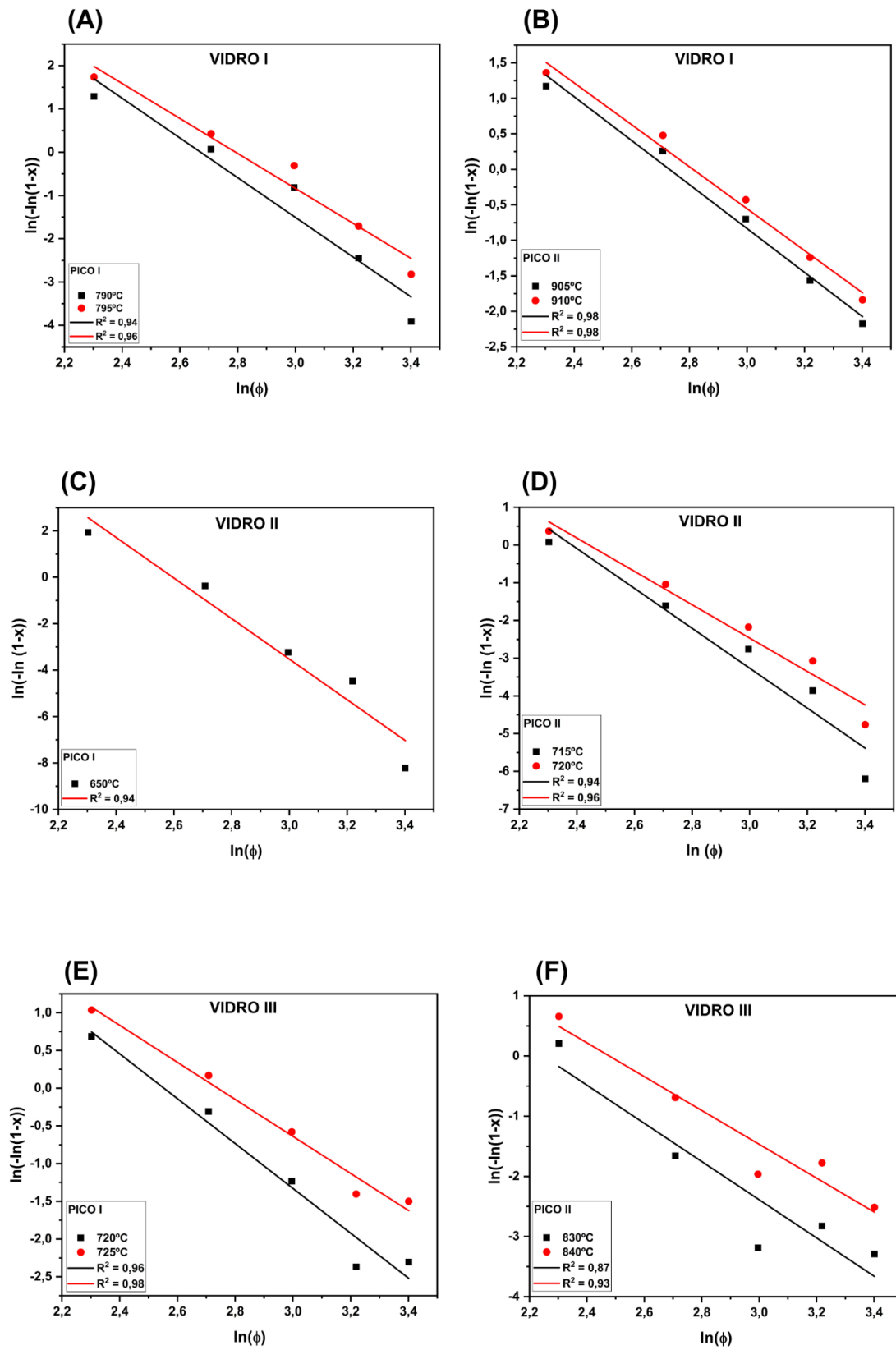


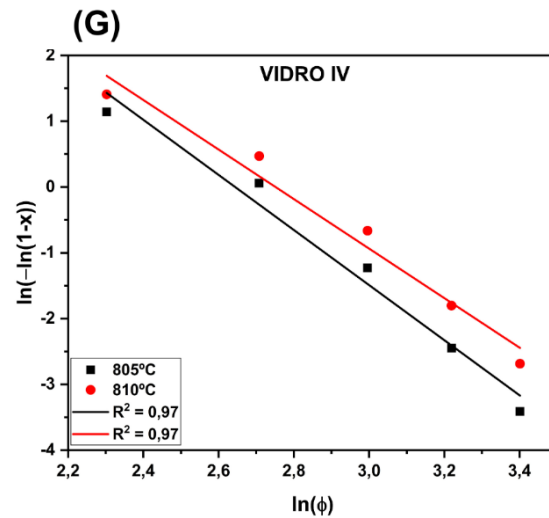


Fonte: Autoria própria.

O índice de Avrami ( $n_{KM}$ ) foi determinado a partir do gráfico  $\ln(-\ln(1-x))$  em função de  $\ln(\phi)$  utilizando temperaturas que englobam todas as taxas de aquecimento, conforme mostrado na Figura (42). Para cada uma dessas taxas, calculou-se a fração de cristalização, permitindo a obtenção do valor de  $n_{KM}$ .

Figura 42 - Gráfico de  $\ln(-\ln(1-x))$  em função de  $\ln(\phi)$  utilizado para determinar o índice de Avrami. A) Vidro I – Pico 1, (B) Vidro I – Pico 2, (C) Vidro II – Pico 1, (D) Vidro II – Pico 2, (E) Vidro III – Pico 1, (F) Vidro III – Pico 2, (G) Vidro IV – Pico 1.

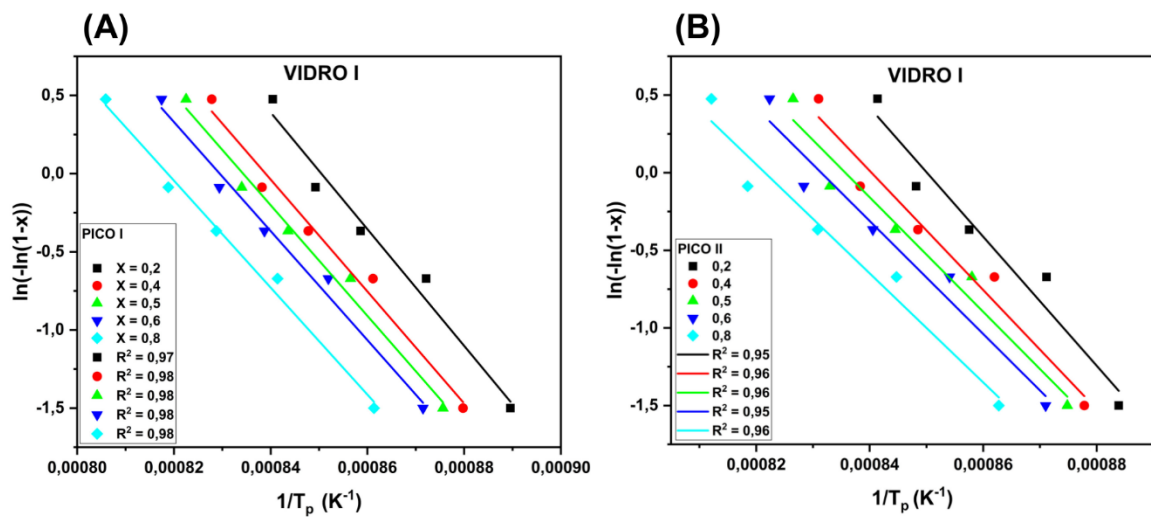


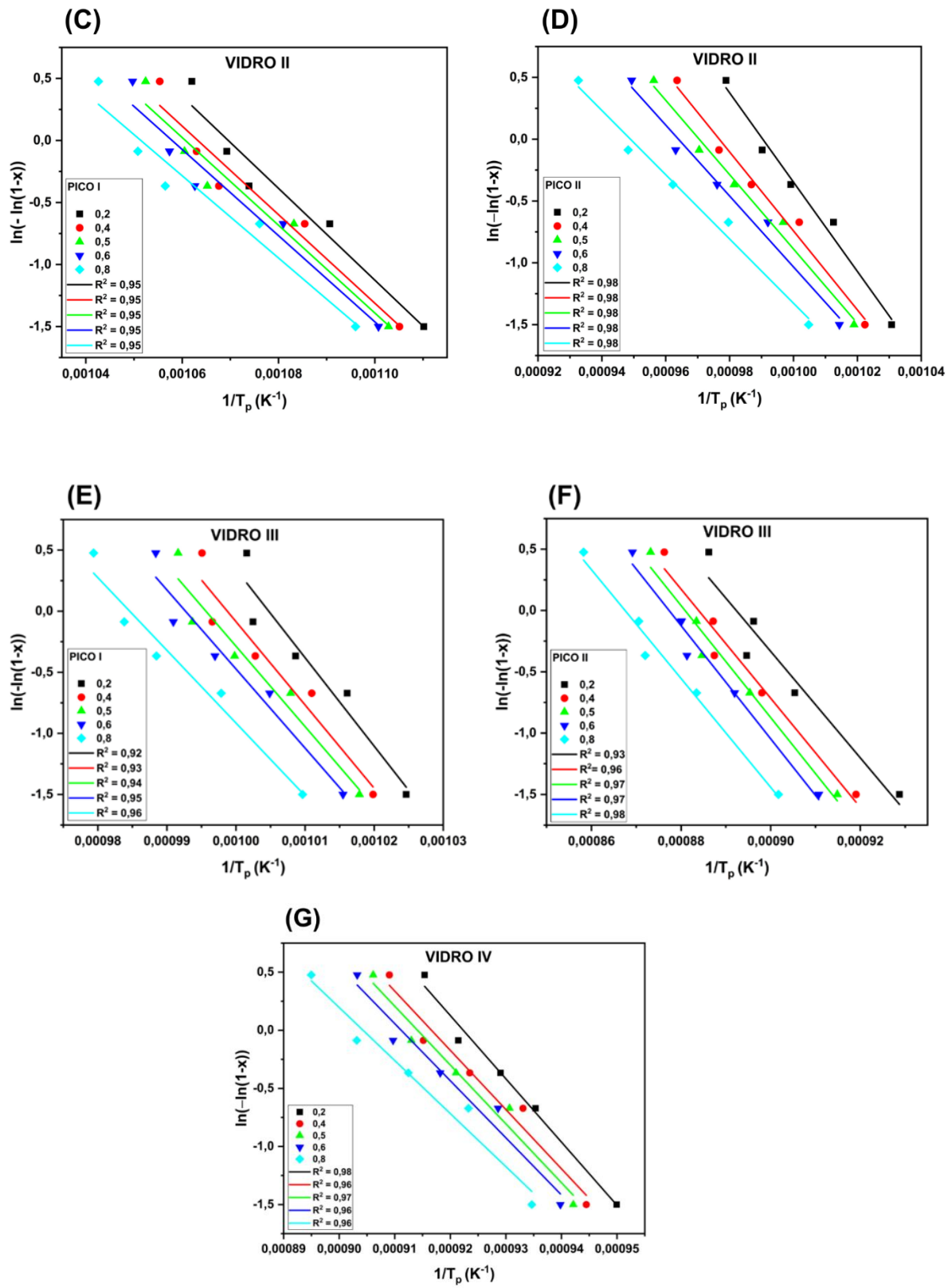


Fonte: Autoria própria.

Para determinar o índice  $m$ , foram construídos gráficos de  $\ln(-\ln(1-x))$  em função de  $1/T_p$  para as diferentes frações de cristalização. Os ajustes lineares correspondentes são apresentados na Figura 43.

Figura 43 - Gráfico de  $\ln(-\ln(1-x))$  em função de  $1/T_p$ , utilizado para determinar o  $m$ . A) Vidro I – Pico 1, (B) Vidro I – Pico 2, (C) Vidro II – Pico 1, (D) Vidro II – Pico 2, (E) Vidro III – Pico 1, (F) Vidro III – Pico 2, (G) Vidro IV – Pico 1.





Fonte: Autoria própria.

Os valores de  $m$  foram calculados com base na Equação (4) e estão resumidos na Tabela 10, acompanhados pelos valores da energia de ativação e do índice de Avrami.

Tabela 10 - Valores de  $E_{KM}$ ,  $n_{KM}$  e  $m$  obtidos pelo método de Matusita Kazumasa.

| Vidro | Pico I                           |          |     | Pico II                          |          |     |
|-------|----------------------------------|----------|-----|----------------------------------|----------|-----|
|       | $E_{KM}$ (kJ/mol <sup>-1</sup> ) | $n_{KM}$ | $m$ | $E_{KM}$ (kJ/mol <sup>-1</sup> ) | $n_{KM}$ | $m$ |
| I     | 187 ± 3,0                        | 3,5      | 1,8 | 120 ± 3,5                        | 3,4      | 1,7 |
| II    | 112 ± 8,0                        | 3,0      | 1,6 | 96 ± 3,0                         | 3,4      | 1,6 |
| III   | 215,5 ± 11,5                     | 2,7      | 1,8 | 139 ± 17                         | 3,0      | 1,7 |
| IV    | 158,5 ± 6,5                      | 3,5      | 1,7 | --                               | --       | --  |

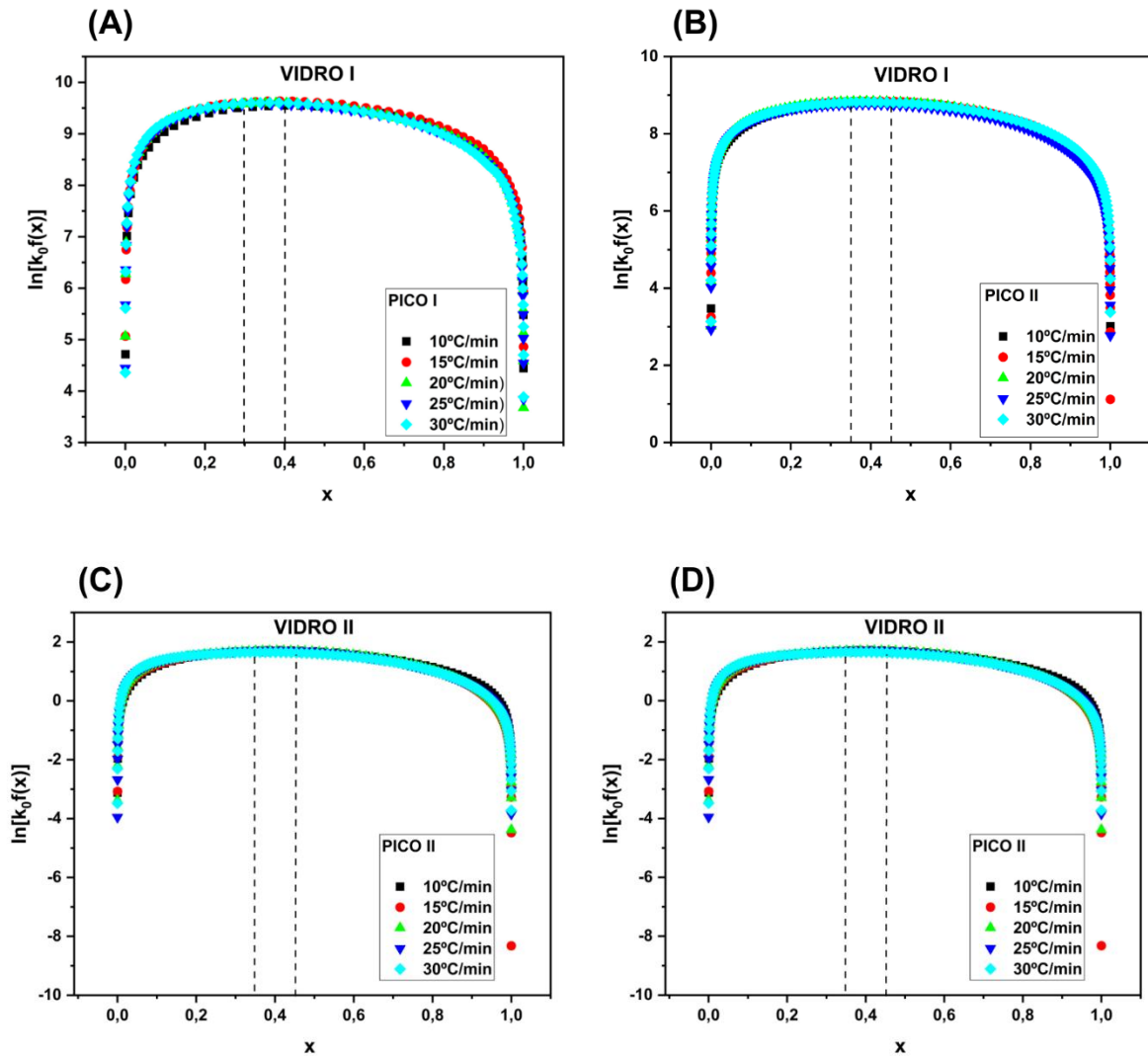
Fonte: Autoria própria.

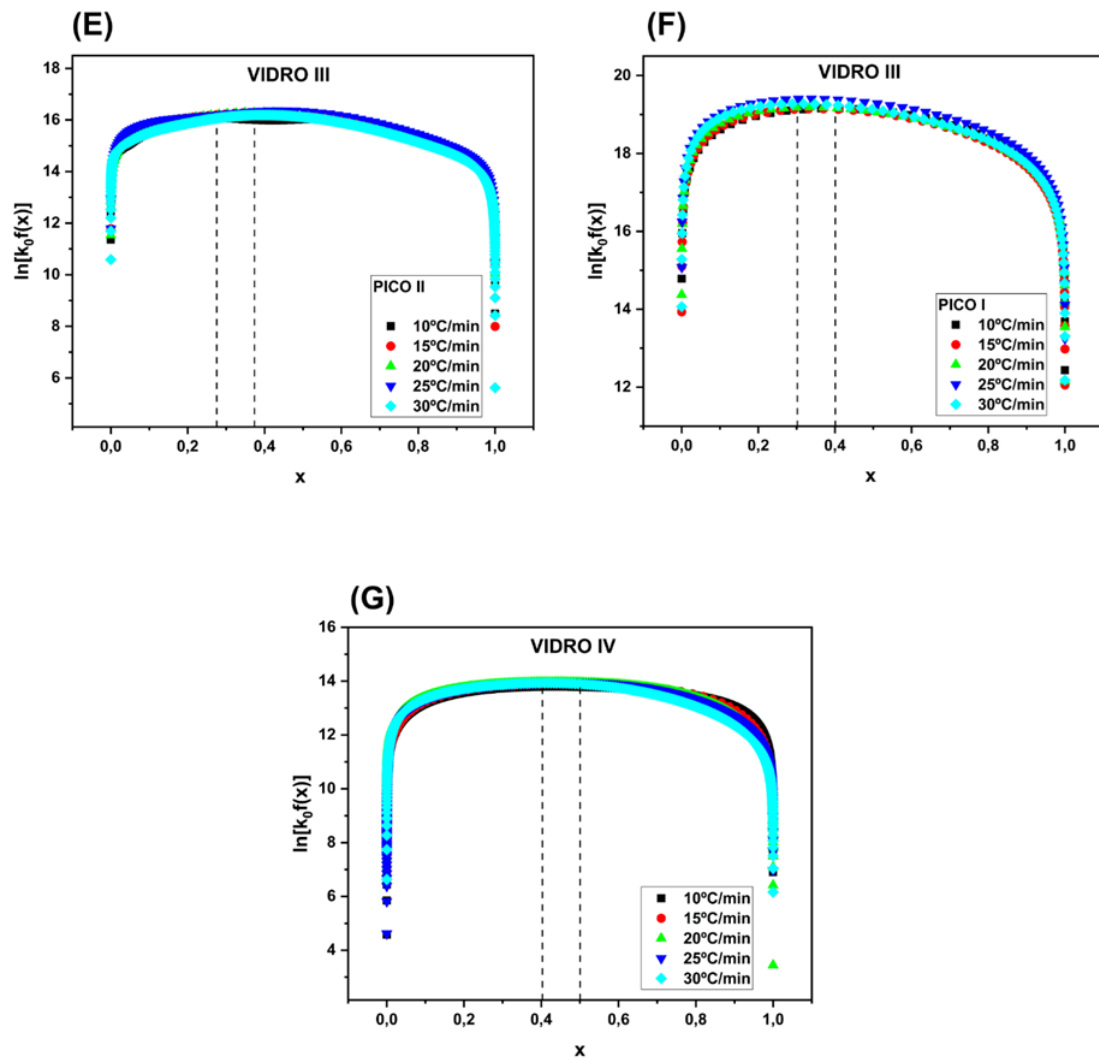
Ao comparar os valores de energia de ativação obtidos com aqueles calculados pelos métodos de Kissinger e Augis-Bennett, observa-se, de modo geral, uma boa correspondência entre os resultados, dentro dos limites do erro experimental. Assim como nos demais métodos, o Vidro II continua apresentando a menor energia de ativação, enquanto o Vidro III se destaca com os valores mais elevados. No entanto, uma exceção foi identificada no Pico II do Vidro II, onde a energia obtida por esse método foi 99 kJ/mol, significativamente menor que os valores calculados por Kissinger (162 kJ/mol) e Augis-Bennett (166 kJ/mol). Em relação ao índice de Avrami, os valores obtidos mostraram-se bastante próximos daqueles calculados pelo método de Augis-Bennett, com algumas exceções. No Pico II do Vidro I e no Vidro II, o valor de  $n=3,4$  foi encontrado, sugerindo, de acordo com a literatura, uma taxa de nucleação decrescente. No entanto, o Pico I do Vidro II apresentou inicialmente  $n=5,0$  superior àquele determinado pelo método de Matusita, cujo foi obtido um valor de  $n=3,0$ , indicando uma taxa de nucleação controlada por interface. Já no Pico IV, o índice  $n=4$  obtido pelo método de Augis-Bennett foi comparado ao valor  $n=3,5$  do método de Matusita, ambos indicando uma taxa de nucleação decrescente. Além disso, os valores de  $m$  ficaram próximos de 2,0, o que, de acordo com a Tabela 1, sugere um mecanismo de cristalização bidimensional.

#### 5.3.4 Cálculo de $E_L$ e $n_L$ n pelo método do Ligerio

A energia de ativação ( $E_L$ ) foi determinada a partir da análise do comportamento de  $\ln[K_0 f(x)]$  em função de  $x$ , identificando-se uma faixa de frações cristalizadas ( $x$ ) na qual  $\ln[K_0 f(x)]$  permanecia aproximadamente constante (Figura 44).

Figura 44 - Variação de  $\ln[K_0 f(x)]$  em função da fração cristalizada  $x$  para diferentes taxas de aquecimento (10, 15, 20, 25 e 30 °C·min<sup>-1</sup>): A) Vidro I – Pico 1, (B) Vidro I – Pico 2, (C) Vidro II – Pico 1, (D) Vidro II – Pico 2, (E) Vidro III – Pico 1, (F) Vidro III – Pico 2, (G) Vidro IV – Pico 1.

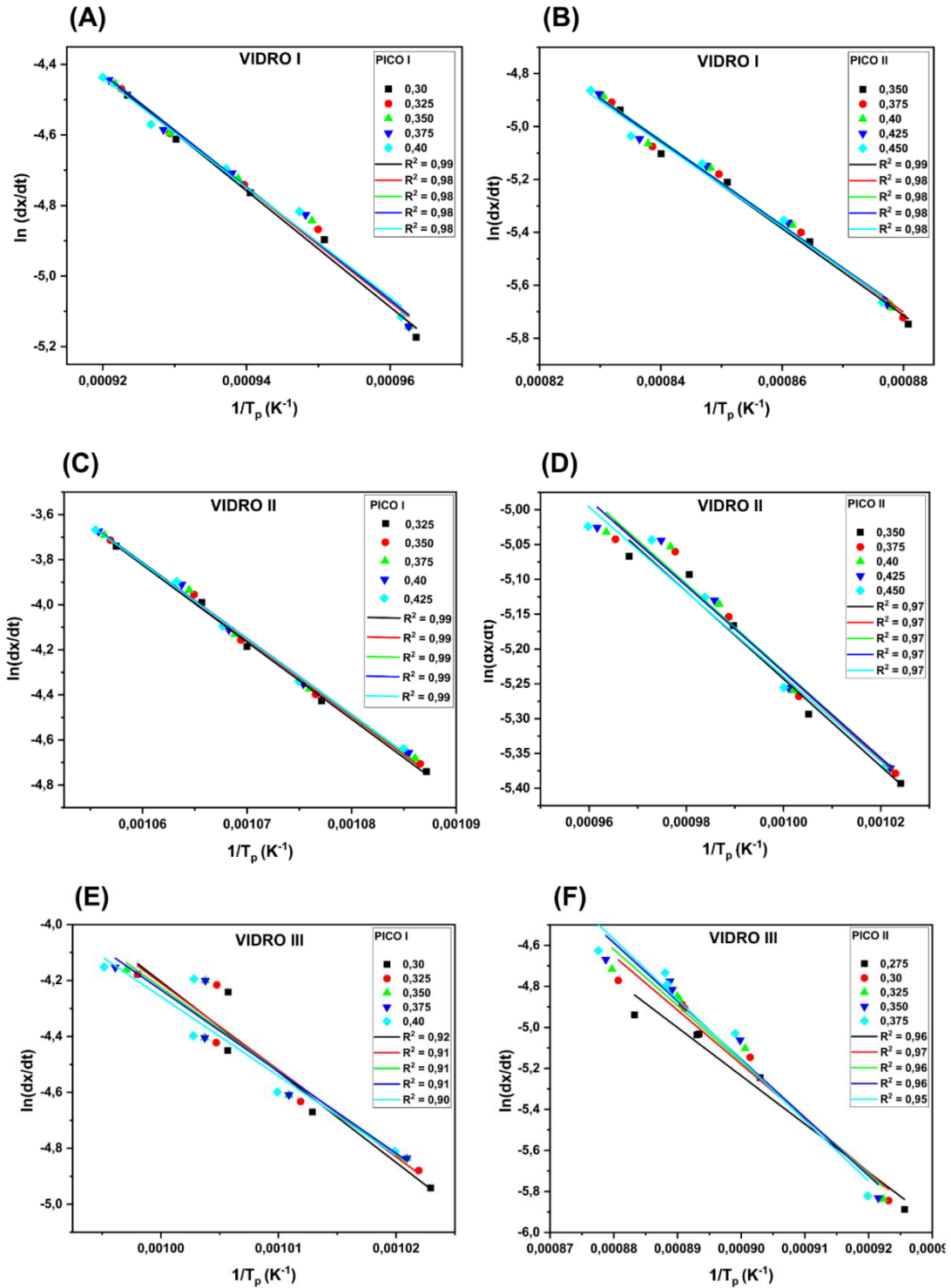


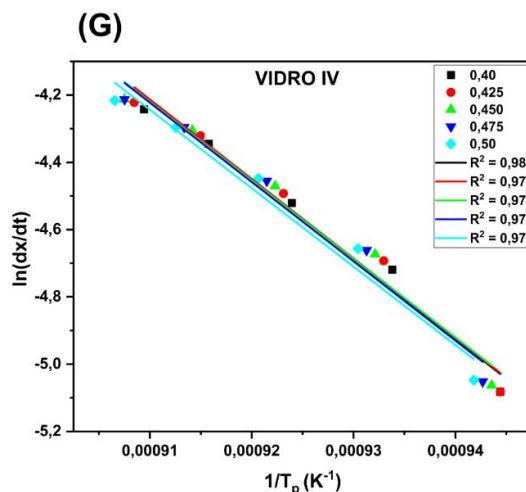


Fonte: Autoria própria.

Com base nessa faixa, foram considerados os valores de  $\ln(dx/dt)$  e o inverso da temperatura de pico ( $1/T_p$ ) para determinar a energia de ativação. O coeficiente angular da reta obtida no ajuste linear foi utilizado para calcular o valor da  $E_L$ , conforme representado na Figura (45).

Figura 45 - Valores de  $\ln(dx/dt)$  plotados em função do  $1/T_p$ , para cada vidro com seus respectivos picos: A) Vidro I – Pico 1, (B) Vidro I – Pico 2, (C) Vidro II – Pico 1, (D) Vidro II – Pico 2, (E) Vidro III – Pico 1, (F) Vidro III – Pico 2, (G) Vidro IV – Pico 1.





Fonte: Autoria própria.

Para determinar o parâmetro  $n$ , conhecido como expoente de Avrami, foi necessário identificar pares de valores de  $x$  que atendam à condição de que  $\ln[k_0.f(x)]$ , sendo igual para ambos. Assim, selecionam-se pares  $x_1$  e  $x_2$  que satisfaçam esse critério. A partir desses pares, o parâmetro  $n_L$  foi calculado utilizando a Equação 6. A Tabela 11, apresenta os valores da energia de ativação correspondentes a cada pico de cristalização para os diferentes vidros, assim como o valor médio do expoente de Avrami.

Tabela 11 - Valores da  $E_L$  e  $n_L$  para os diferentes vidros e seus respectivos picos de cristalização

| Vidro | Pico I                        |       | Pico II                       |       |
|-------|-------------------------------|-------|-------------------------------|-------|
|       | $E_L$ (kJ/mol <sup>-1</sup> ) | $n_L$ | $E_L$ (kJ/mol <sup>-1</sup> ) | $n_L$ |
| I     | $137 \pm 8,8$                 | 2,0   | $134 \pm 8,2$                 | 2,0   |
| II    | $281 \pm 9,0$                 | 2,0   | $52 \pm 4,7$                  | 2,0   |
| III   | $321 \pm 20,7$                | 1,8   | $225 \pm 24$                  | 1,9   |
| IV    | $195 \pm 17,5$                | 2,0   | --                            | --    |

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que, para o Vidro I, tanto o Pico I quanto o Pico II apresentaram valores de energia menores em comparação com os outros métodos. No caso do Vidro II, o Pico I apresentou a maior energia, enquanto o Pico II registrou o menor valor por esse método. Já para o Vidro III, os valores de energia dos Picos I e II foram semelhantes aos obtidos pelos outros métodos, considerando a margem de erro. Por

fim, no Vidro IV, esse método foi o que mais se aproximou do valor de energia obtido pelo método de Kazusama Matusita.

Os índices de Avrami para todos os vidros analisados ficaram próximos de 2,0, diferentes dos valores obtidos pelo método de Augis-Bennett. De acordo com a literatura (Donald, 2004; Matusita; Sakka, 1980), esse valor sugere um crescimento bidimensional, caracterizado pela formação de placas.

Ao associar o valor de  $m$ , obtido pelo método de Kazusama Matusita, ao valor de  $n$ , determinado pelo método de Ligeró, e considerando a Tabela 1, os resultados sugerem um mecanismo de cristalização em massa com número constante de núcleos e crescimento bidimensional dos cristais para os quatro vidros analisados.

Para facilitar a visualização comparativa entre os valores de  $E_a$  e  $n$  obtidos pelos quatro métodos cinéticos, foi inserida uma tabela no Apêndice A.

A morfologia do crescimento cristalino também pode ser determinada por um outro método considerando a relação entre os tempos em que uma certa fração cristalizada é alcançada. Um índice representativo conveniente é a razão entre os tempos para a transformação de 75% e 25%, de modo que:  $2,20 \leq t_{0.75}/t_{0.25} \leq 4,82$  indica crescimento unidimensional (agulhas);  $1,69 \leq t_{0.75}/t_{0.25} \leq 2,20$  indica crescimento bidimensional (placas);  $1,48 \leq t_{0.75}/t_{0.25} \leq 1,69$  indica crescimento tridimensional (poliedros) (CAMPOS, et al., 2002; AVRAMI, 1940). A tabela 11, apresenta os valores determinados de  $t_{(x=0,75)}/t_{(x=0,25)}$  para os diferentes vidros e picos de cristalização.

Tabela 12 - Relação  $t_{(x=0,75)}/t_{(x=0,25)}$  para os diferentes vidros e seus respectivos picos de cristalização.

| PICO II |                             | PICO II                     |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|
| Vidro   | $t_{(x=0,75)}/t_{(x=0,25)}$ | $t_{(x=0,75)}/t_{(x=0,25)}$ |
| I       | 1,80                        | 1,67                        |
| II      | 1,62                        | 1,88                        |
| III     | 1,82                        | 1,65                        |
| IV      | 1,48                        | -                           |

Fonte: Autoria própria.

Conforme apresentado na Tabela 12, os valores médios do índice  $t_{(x=0,75)}/t_{(x=0,25)}$  indicam que o mecanismo de crescimento variou entre os picos I e II para os vidros I, II e III. Para os vidros citados anteriormente, apresentou mecanismos diferentes para os seus respectivos picos de cristalização. O Vidro I apresentou valores de 1,80 e 1,67, sugerindo um crescimento bidimensional (placas) e tridimensional (poliedros),

respectivamente. No Vidro II, os valores de 1,62 e 1,88 indicam um crescimento tridimensional no primeiro pico e bidimensional no segundo. Já o Vidro III, com índices de 1,82 e 1,65, também mostra essa alternância entre os mecanismos de crescimento. Em contrapartida, o Vidro IV exibiu um índice médio de 1,48, sugerindo predominantemente um crescimento tridimensional.

## 6. CONCLUSÕES

Nesta tese, foi possível obter um material vitrocerâmico a partir da cristalização de vidros com fases predominantes de nefelina-titanatos. A preparação dos vidros do sistema  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ , contendo  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{TiO}_2$  como precursores, permitiu a formação das fases cristalinas  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{CaTiO}_3$  juntamente com a nefelina ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) na matriz vitrocerâmica, como esperado. As vitrocerâmicas apresentaram microdureza da ordem de 4 GPa, com algumas variações naquelas contendo titanatos. Não foi possível medir a microdureza da vitrocerâmica contendo nefelina- $\text{SrTiO}_3$  devido ao crescimento dos grãos na matriz vítrea. A porosidade aparente das vitrocerâmicas contendo nefelina e nefelina- $\text{BaTiO}_3$  foram próximas de 0%, enquanto aquelas contendo  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{CaTiO}_3$  apresentaram porosidade da ordem de 4,5%. A massa específica aparente das vitrocerâmicas ficou em torno de  $2,7 \text{ g/cm}^3$ .

Os estudos cinéticos realizados com base nos modelos não isotérmicos de Kissinger, Augis-Bennett, Kazusama Matusita e Liger permitiram a determinação dos parâmetros de ativação da cristalização. De modo geral, observou-se uma boa correspondência entre os valores de energia de ativação ( $E_a$ ) obtidos pelos diferentes modelos cinéticos. Embora tenham ocorrido pequenas diferenças nos valores absolutos, todos os métodos apresentaram a mesma tendência hierárquica entre as amostras: a composição do vidro IV exibiu as menores energias de ativação, situadas na faixa de 96 a  $166 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; a amostra do vidro I apresentou valores médios, entre 150 e  $190 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; a amostra do vidro II mostrou valores intermediários, próximos de  $240 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; e, já, a amostra do vidro III exibiu os maiores valores de  $E_a$ , em torno de  $320 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . De modo geral, os diferentes métodos cinéticos forneceram valores distintos de  $n$ , o que já era esperado devido às aproximações matemáticas e às hipóteses específicas de cada modelo. Apesar dessas diferenças numéricas, todos os resultados situaram  $n$  na faixa de 2 a 5, o que indica mecanismos de cristalização heterogêneos, envolvendo nucleação em volume e crescimento bidimensional ou tridimensional. Assim, mais importante que o valor absoluto obtido por cada método é a coerência na interpretação global do processo, validando a confiabilidade dos modelos empregados.

## REFERÊNCIAS

- ADAM, G.; GIBBS, J. H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. **Journal of Chemical Physics**, v. 43, p. 139–146, 1965.
- AKERMAN, M. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**. CETEV, 2000. (Apostila – Centro Técnico de Elaboração do Vidro).
- ALLIX, M.; CORMIER, L. Structure and crystallization of oxide glasses. **Comptes Rendus Chimie**, v. 16, n. 6, p. 623–634, 2013.
- ALZHRANI, A. S. A review of glass and crystallizations of glass-ceramics. **Advances in Materials Physics and Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 265–277, 2022.
- ARAÚJO, E. B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 325–329, 1997.
- ARVIND, A. et al. The effect of  $\text{TiO}_2$  addition on the crystallization and phase formation in lithium aluminum silicate (LAS) glasses nucleated by  $\text{P}_2\text{O}_5$ . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 11, p. 2622–2627, nov. 2008.
- ASSIREY, E. A. R. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 27, p. 817–829, 2019.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM C373-18 – Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products**. West Conshohocken: ASTM International, 2018. Disponível em: <https://www.astm.org/c0373-18.html>. Acesso em: 9 nov. 2025.
- ASTM INTERNATIONAL. **Standard Terminology of Glass and Glass Products**. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 1945.
- AUGIS, J. A.; BENNETT, J. E. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. **Journal of Thermal Analysis**, v. 13, p. 283–292, 1978.
- AVANCINI, T. G. **Reciclagem de garrafas de vidro transparentes sob forma de frita cerâmica**. 2016. 36 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I. General theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, n. 12, p. 1103–1112, 1939.
- BADAPANDA, T. et al. Diffuse phase transition behavior of dysprosium doped barium titanate ceramic. **Journal of Electroceramics**, 2013. DOI: 10.1007/s10832-013-9808-X.

BANERJEE, S. et al. Observation of Fano asymmetry in Raman spectra of  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  perovskite nanocubes. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 223130-1–3, 2006.

BHALLA, A. S.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, v. 4, p. 3–26, 2000.

CAMPOS, A. L. et al. Crystallization kinetics of orthorhombic mullite from diphasic gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 304, p. 19–24, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)00995-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)00995-5).

CASSAR, D. R. **Nucleação, crescimento de cristais, relaxação e escoamento viscoso em vidros de diopsídio e diborato de lítio**. 2014. 222 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

CASTRO, W. B.; LUCIANO, B. A. Vidros metálicos: uma nova classe de materiais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, n. 2, p. 20–25, 2009.

CHEN, J. et al. Effect of the Ba/Ti ratio on the microstructures and dielectric properties of Ba-titanate-based glass ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, p. 1350–1353, 2009.

CHENGYU, W.; YING, T. Calculation of the melting temperatures of silicate glasses. **Glass Technology**, v. 24, n. 5, p. 278–282, 1983.

CHIANG, Y.-M.; BIRNIE, D. III; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1997. cap. 1, p. 1–95.

CHO, W. S. Structural evolution and characterization of  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles synthesized from polymeric precursor. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 59, p. 659–666, 1998.

COSTA, F. B. **Resolução de sobreposição de picos de cristalização, pelo método de Kurajica, caso não-isotérmico, em vidros teluretos e fosfatos**. 2010. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.

CUZZATI, F. L. et al.  $\text{CaTiO}_3$ : Influence of Ag doping on photocatalytic activity for application in Rhodamine B dye removal. **Materials Research**, v. 27, supl. 2, p. e20240201, 2024.

DECEANNE, A. V. et al. Examining the role of nucleating agents within glass-ceramic systems. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 591, p. 121714, 2022.

DEMIRÖRS, A. F.; IMHOF, A.  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ , and  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  particles: A general approach for monodisperse colloidal perovskites. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 3002–3007, 2009.

DEUBENER, J. et al. Updated definition of glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 501, p. 3–10, 2018.

DIAS, et al. Glass-ceramic: Controlled crystallization of glasses obtained from biomass ash. **International Journal of Ceramic Engineering and Science**, 2023.

DOREMUS, R. H. **Glass Science**. 2. ed. New York: Wiley, 1994.

DONALD, I. W. Crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 345–346, p. 120–126, 2004.

DONG, W. et al. General approach to well-defined perovskite  $\text{MTiO}_3$  (M = Ba, Sr, Ca, Mg) nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 3918–3925, 2011.

DUKE, D. A.; MACDOWELL, J. F.; KARSTETTER, B. R. Crystallization and chemical strengthening of nepheline glass-ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 50, p. 67–74, 1967.

FANFONI, M.; TOMELLINI, M. The Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov model: a brief review. **Il Nuovo Cimento D**, v. 20, n. 7–8, p. 1171–1182, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03185542>.

GARCÍA-MENDOZA, M. F. et al.  $\text{CaTiO}_3$  perovskite synthesized by chemical route at low temperatures for application as a photocatalyst for the degradation of methylene blue. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 2023.

GOLDSCHMIDT, V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. **Skrifter Norske Videnskaps-Matematisk-Naturwiss. Akad.**, p. 67, 1926.

GRALIK, G. Quantification of Calcium Titanate ( $\text{CaTiO}_3$ ) by the Rietveld Method in different molar proportions. **Revista Processos Químicos**, jul./dez. 2020.

GREER, A. L.; MA, E. Glass as a state of matter — The “newer” glass families from organic, metallic, ionic to non-silicate oxide and non-oxide glasses. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 87, n. 1, p. 1039–1088, maio 2022.

GREER, A. L.; COSTA, M. B.; HOUGHTON, O. S. Metallic glasses. **MRS Bulletin**, v. 48, p. 1054–1061, 2023.

GUTZOW, I.; SCHMELZER, J. **The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization**. Berlin: Springer, 1995.

HAMZAWY, E. M. A.; EL-MELIEGY, E. A. M. Preparation of nepheline glass-ceramics for dental applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, n. 2, p. 432–435, 2008.

HARIZANOVA, R. et al. Barium titanate-based glass–ceramics crystallized from multicomponent oxide glasses: phase composition and microstructure. **Materials**, v. 18, n. 3783, 2025. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma18103783>.

HENDERSON, D. W. Experimental analysis of non-isothermal transformations involving nucleation and growth. **Journal of Thermal Analysis**, v. 15, p. 325–331, 1979.

HINOSTROZA, J. J. et al. Synthesis and characterization of calcium titanate ( $\text{CaTiO}_3$ ) as a potential electrochemical sensor of organic pollutants in aqueous solution. **Revista de Ciencias Tecnológicas (RECIT)**, v. 7, n. 1, p. e312, 2024. ISSN 2594-1925.

HÖLAND, W.; BEALL, G. **Glass-Ceramic Technology**. 2. ed. Westerville, OH: The American Ceramic Society, 2012.

HONMA, T.; MAEDA, K.; NAKANE, S.; SHINOZAKI, K. Unique properties and potential of glass-ceramics. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 130, n. 8, p. 545–551, 2022.

HUANG, K.; YUAN, L.; FENG, S. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 2, p. 965, 2013.

JIN, Z. et al. From window panes to bone regeneration: structure, viscosity and bioactivity of soda-lime silicate glasses. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 13, p. 3448–3459, 2025.

KAZMINA, O. V.; TOKAREVA, A. Y.; VERESHCHAGIN, V. I. Using quartzofeldspathic waste to obtain foamed glass material. **Resource-Efficient Technologies**, v. 2, n. 1, p. 23–29, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.05.001>.

KIM, D.; KIM, K. Effect of complex nucleating agents on crystallization behavior of  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$  glass-ceramics. **International Journal of Applied Glass Science**, 2024.

KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 57, n. 4, p. 217–221, 1956.

KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 29, n. 11, p. 1702–1706, 1957.

KLEEBUSCH, E. et al. The effect of  $\text{TiO}_2$  on nucleation and crystallization of a  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass investigated by XANES and STEM. **Scientific Reports**, v. 8, n. 2929, 2018.

KOKUBO, T. Crystallization of  $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  glasses and dielectric properties of their crystallized products. **Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University**, v. 47, p. 572–583, 1969.

KOKUBO, T.; YAMAGUCHI, S. Development of novel glass-ceramics for dental applications by the Höland group. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 558, p. 120656, 2021.

KRZMAJC, M.; DOSLER, U.; SUVOROV, D. Effect of a  $\text{TiO}_2$  nucleating agent on the nucleation and crystallization behavior of  $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 1, p. 1–7, 2012.

LAWLESS, N. W. Some low-temperature properties and applications of  $\text{SrTiO}_3$  crystallized from glass. **Ferroelectrics**, v. 7, p. 379–381, 1974.

LEE, H.; CHUNG, W. J. Eu-doped oxyfluoride glass-ceramic with nepheline as an efficient 400 nm UV-LED color converter. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 105, n. 10, p. 6412–6423, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.18477>.

LICHTENSTEIN, L.; HEYDE, M.; FREUND, H.-J. Atomic arrangement in two-dimensional silica: from crystalline to vitreous structures. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 38, p. 20426–20432, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp3062866>.

LIGERO, R. A.; VAZQUEZ, J.; VILLARES, P.; JIMÉNEZ-GARAY, R. A study of the crystallization kinetics of some Cu-As-Te glasses. **Journal of Materials Science**, v. 26, p. 211–215, 1991.

LORETZ, R. A.; LORETZ, T. J. Corrections to theoretical glass transition temperature models and interpretations with application examples to chalcogenide glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 628, p. 122845, 2024.

MAGALHÃES, R. S. et al. Síntese de  $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{SrTiO}_3$  pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas utilizando anatase como precursor de titânio. **Química Nova**, v. 40, n. 2, p. 166–170, 2017.

MAGALHÃES, R. S. **Desenvolvimento e caracterização de material vitrocerâmico através de vitrificação e cristalização controlada de areia descartada de fundição e calcário**. 2023. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, FCT, Presidente Prudente, 2023.

MARCIAL, J.; CRUM, J.; NEILL, O.; MCCLOY, J. Crystal structure of nepheline: analysis of ring configurations and framework distortions. **American Mineralogist**, no prelo, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.2138/am-2016-5370>. Acesso em: 9 nov. 2025.

MATSON, D. W.; SNYDER, S. K.; FERGUSON, J. A. Raman spectra of some tectosilicates and of glasses along the orthoclase–anorthite and nepheline–anorthite joins. **American Mineralogist**, v. 71, p. 694–704, 1986.

MATUSITA, K.; SAKKA, S. Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal analysis: criterion on application of Kissinger plot. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 38–39, p. 741–746, 1980.

MATUSITA, K.; KOMATSU, T.; YOKOTA, R. Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials. **Journal of Materials Science**, v. 19, p. 291–296, 1984.

MCCAULEY, D.; NEWNHAM, R. E.; RANDALL, C. A. Intrinsic size effects in a  $\text{BaTiO}_3$  glass ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, p. 979–987, 1998.

MCCLOY, J. S. et al. Nepheline crystallization in boron-rich aluminosilicate glasses as investigated by multi-nuclear NMR, Raman, and Mössbauer spectroscopies. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 409, p. 149–165, 2015.

MEWADA, D. Barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ): A study of structural, optical and dielectric properties. **Materials Today: Proceedings**, v. 54, p. 923–926, 2022.

MIKHAILOVA, J. et al. Iron in nepheline: crystal chemical features and petrological applications. **Minerals**, v. 12, n. 10, p. 1257, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/min12101257>.

MONTAZERIAN, M. et al. Glass-ceramics in dentistry: fundamentals, technologies, experimental techniques, applications, and open issues. **Progress in Materials Science**, v. 132, p. 101023, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101023>.

MOURE, C.; PENA, O. Recent advances in perovskites: processing and properties. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 43, n. 4, p. 123–148, 2015.

MULLIN, J. W. **Crystallization**. 4. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001. 594 p.

NASCIMENTO, M. L. F.; FERREIRA, E. B.; ZANOTTO, E. D. Kinetics and mechanisms of crystal growth and diffusion in a glass-forming liquid. **Journal of Chemical Physics**, v. 121, p. 8924–8928, 2004.

NAVARRO, J. M. F. **El vidrio**. 3. ed. Madrid: Colección Textos Universitarios, 2003.

NIENHUIS, E. T. et al. Effect of  $\text{Ti}^{4+}$  on the structure of nepheline ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) glass. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 290, p. 333–351, 2020. DOI: [10.1016/j.gca.2020.09.015](https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.09.015).

NILSEN, W. G.; SKINNER, J. G. Raman spectrum of strontium titanate. **Journal of Chemical Physics**, v. 48, p. 2240–2248, 1968. DOI: [10.1063/1.1669418](https://doi.org/10.1063/1.1669418).

PADILLA, I.; LÓPEZ-DELGADO, A.; ROMERO, M. Kinetic study of the transformation of sodalite to nepheline. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 105, n. 6, p. 4336–4347, 2022. DOI: [10.1111/jace.18365](https://doi.org/10.1111/jace.18365).

RABUFFETTI, F. A. et al. Synthesis-dependent first-order Raman scattering in  $\text{SrTiO}_3$  nanocubes at room temperature. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 5628–5635, 2008.

RAO, C. N. R. Perovskites. In: MEYERS, R. A. (ed.). **Encyclopedia of Physical Science and Technology**. 3. ed. Amsterdam: Academic Press, 2003. p. 707–714.

RIAÑO, S. M.; RINCÓN, J. M. Vidrios y vitrocerámicos en sistemas aluminosilicatos modificados con óxidos nucleantes. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 45, n. 4, p. 188–196, 2006.

RINCON, J. Ma. Principles of nucleation and controlled crystallization of glasses. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 31, p. 309–357, 1992.

RINCÓN, J. M. **Principles of Nucleation and Controlled Crystallization of Glasses**. Arganda del Rey, Madrid: Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, 2006.

SARKAR, D. Synthesis and properties of BaTiO<sub>3</sub> nanopowders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, p. 213–217, 2011.

SHE, W. et al. Microstructure and crystallization behavior of Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass-ceramics with MgO additions. **Ceramics International**, v. 49, n. 14 (Parte A), p. 22644–22653, 15 jul. 2023.

SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005.

SIDEL, S. M.; IDALGO, E.; SANTOS, F. A. et al. Expoente de Avrami pela equação de JMAK para método não-isotérmico de análise térmica. JETI. **Journal of Engineering and Technology Innovations**, v. 1, n. 2, 2018.

SILVA, F. B. da. **Cinética de cristalização de vidro produzido com areia descartada de fundição**: abordagem não-isotérmica e obtenção da fase nefelina. 2024. 126f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2024.

SILVEIRA, W. da. **Desenvolvimento e caracterização de vitrocerâmicas com nanopartículas de titanatos de cálcio e bário**. 2021. 311f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2021.

SILVEIRA, W. et al. Crystallization kinetics and structure refinement of CaTiO<sub>3</sub> glass-ceramics produced by melt-quenching technique. **Materials Research**, v. 24, supl. 1, p. e20210027, 2021.

SOUZA, A. E. **Fotoluminescência e mecanismo de crescimento em titanatos nanoestruturados**. 2011.154f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2011.

STOOKEY, S. D. **Method of making ceramics and products thereof**. U.S. Patent 2,920,971, 12 jan. 1960.

SWARTZ, S. L.; BHALLA, A. S. Dielectric properties of SrTiO<sub>3</sub> glass-ceramics. **Ferroelectrics**, v. 87, p. 141–154, 1988.

TAQIEDDIN, A.; ALLSHOUSE, M. R.; ALSHAWABKEH, A. N. Review—Mathematical formulations of electrochemically gas-evolving systems. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 13, p. E694–E711, 2018. DOI: 10.1149/2.1431813jes.

TAYARI, F.; TEIXEIRA, S. S.; GRAÇA, M. F.; NASSAR, K. I. A comprehensive review of recent advances in perovskite materials: electrical, dielectric, and magnetic properties. **Inorganics**, v. 13, n. 3, p. 67, 2025.

TAKAV, P. et al. Influence of  $\text{TiO}_2$  content on phase evolution, microstructure and properties of fluorcanasite glass-ceramics prepared through sintering procedure for dental restoration applications. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 7057–7066, 15 abr. 2018.

TAN, Y.; ZHU, Z.; XIANG, Q. **Glass ceramic as well as preparation method and application thereof**. 2018.

TEME, D. A. et al. Raman study of oxygen-reduced and re-oxidized strontium titanate. **Physical Review B**, v. 76, p. 024303-1–7, 2007.

TEIXEIRA, S. R. et al. Characterization of a wollastonite glass-ceramic material prepared using sugar cane bagasse ash (SCBA) as one of the raw materials. **Materials Characterization**, v. 98, p. 209–214, 2014.

TEIXEIRA, S. R.; ROMERO, M.; RINCÓN, J. M. Crystallization of  $\text{SiO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O}$  glass using sugarcane bagasse ash as silica source. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 2, p. 450–455, 2010.

TEJUCA, L. G.; BELTRÁN, A. M.; WEWERS, M. Structure and reactivity of perovskites. In: TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L. G. (eds.). **Catalysis by Ceramics**. Amsterdam: Elsevier, 1989. p. 341–383.

TEWATIA, K.; SHARMA, A.; SHARMA, M. Factors affecting morphological and electrical properties of barium titanate: a brief review. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, p. 4548–4556, 2021.

TRACH, A.; VALARINHO, P. M.; SENOS, A. M. R.; KHOLKIN, A. L. Effect of nonstoichiometry on the microstructure and dielectric properties of strontium titanate ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 2769–2772, 2005.

TSUZUKU, K.; COUZI, M. In situ investigation of chemical reactions between  $\text{BaCO}_3$  and anatase or rutile  $\text{TiO}_2$ . **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 4481–4487, 2012. DOI: 10.1007/s10853-012-6310-9.

VÁZQUEZ, J. et al. An alternative method for analyzing the non-isothermal glass-crystal transformation kinetics: application to the crystallization of some alloys of Ge-Sb-Se and Sb-As-Se glassy systems. **Journal of Alloys and Compounds**, 2006.

VEERAPANDIYAN, V. K. et al. **Dielectric and structural studies of ferroelectric phase evolution in dipole pair substituted barium titanate ceramics**. 2020. Disponível em: <https://arxiv.org/abs/2011.07872>. Acesso em: 9 nov. 2025.

VENKATESWARAN, U. D.; NAIK, V. M.; NAIK, R. High-pressure Raman studies of polycrystalline  $\text{BaTiO}_3$ . **Physical Review B**, v. 58, n. 21, p. 14256–14264, 1998.

WARREN, B. E.; BISCOE, J. The structure of glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 21, n. 7, p. 259–265, 1938.

WANG, Z.; XU, R. A kinetic study on crystallization in  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$  glass under nucleation saturation conditions for the high value-added utilization of  $\text{CaO--SiO}_2$ -based solid wastes. **Materials** (Basel), v. 16, n. 11, p. 4165, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma16114165>.

WANG, Z.; XU, R. Effects of particle size on the crystallization kinetics characterization in  $\text{CaO--SiO}_2$ -based glass. Part 1: in a simple crystallization process with only one crystal phase. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 12, n. 2, 2024.

WEI, Y. et al. Influence of high field strength ions on the crystallization characteristics and properties of slag glass-ceramics. **Ceramics International**, v. 50, p. 39516–39527, 2024.

WU, X. W.; WU, D. J.; LIU, X. J. Negative pressure effects in  $\text{SrTiO}_3$  nanoparticles investigated by Raman spectroscopy. **Solid State Communications**, v. 145, p. 255–258, 2008.

WYPYCH, G. Fillers – Origin, chemical composition, properties, and morphology. In: WYPYCH, G. **Handbook of Fillers**. 5. ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2021.

YADAV, A. K.; GAUTAM, C. R.; SINGH, P. Effect of donor and acceptor dopants on crystallization, microstructural and dielectric behaviors of barium strontium titanate glass-ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 672, p. 52–58, 2016.

YADAV, A. K.; GAUTAM, C. R. A review on crystallisation behaviour of perovskite glass-ceramics. **Advances in Applied Ceramics**, v. 113, n. 4, 2014.

YANG, Y.; YOU, J. Make perovskite solar cells stable. **Nature**, v. 544, n. 7649, p. 155–156, 2017.

ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, p. 3841–3851, 1932.

ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 1–6, 2017.

ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. New York: Cambridge University Press, 1991.

ZHANG, Y.; CHEN, X.; LIU, H.; LI, B.; ZHAO, Y. Structures and electronic properties of perovskite oxides: a review. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 6, p. 1891–1906, 2007.

ZHENG, H. et al. Raman spectroscopy and microwave properties of  $\text{CaTiO}_3$ -based ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 94, p. 2948–2956, 2003.

ZHOU, B.; YAN, D. Glassy inorganic-organic hybrid materials for photonic applications. **Matter**, v. 7, p. 1950–1976, 5 jun. 2024.

ZHU, X.; WANG, J.; ZHANG, Z.; ZHU, J.; ZHOU, S.; LIU, Z.; MING, N. Perovskite nanoparticles and nanowires: microwave-hydrothermal synthesis and structural characterization by high-resolution transmission electron microscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, p. 2683–2689, 2008.

ZHU, J. et al. Dependence of crystallization behavior on particle size in barium strontium titanate glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, 2015.

ZHU, X. et al. Preparation and characterization of glass-ceramics containing  $\text{SrTiO}_3$ . **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 678, 2019. DOI: 10.1088/1757-899X/678/1/012132.

## APÊNDICE A

Tabela A.1 – Valores de energia de ativação ( $E_a$ ) e índice de Avrami ( $n$ ) obtidos por diferentes métodos cinéticos.

| Kissinger |          |                   | Augis-Bennett        |     | K. Matusita          |     | Ligero            |     |
|-----------|----------|-------------------|----------------------|-----|----------------------|-----|-------------------|-----|
| Vidros    | Pico     | $E_K$<br>[kJ/mol] | $E_{AB}$<br>[kJ/mol] | $n$ | $E_{KM}$<br>[kJ/mol] | $n$ | $E_L$<br>[kJ/mol] | $n$ |
| Vidro I   | $T_{p1}$ | $191 \pm 3,97$    | $203 \pm 6,5$        | 3,5 | $187 \pm 3,0$        | 3,5 | $137 \pm 8,8$     | 2,0 |
|           | $T_{p2}$ | $166 \pm 3,9$     | $172 \pm 3,9$        | 3,0 | $120 \pm 3,5$        | 3,4 | $134 \pm 8,2$     | 2,0 |
| Vidro II  | $T_{p1}$ | $162 \pm 12,5$    | $166 \pm 12,5$       | 5,0 | $112 \pm 8,0$        | 3,0 | $281 \pm 9,0$     | 2,0 |
|           | $T_{p2}$ | $134 \pm 5,7$     | $137 \pm 5,7$        | 3,0 | $96 \pm 3,0$         | 3,4 | $52 \pm 4,7$      | 2,0 |
| Vidro III | $T_{p1}$ | $321 \pm 20,7$    | $326 \pm 20,7$       | 2,5 | $215,5 \pm 11,5$     | 2,7 | $321 \pm 20,7$    | 1,8 |
|           | $T_{p2}$ | $241 \pm 24,6$    | $214 \pm 24,6$       | 3,0 | $139 \pm 17$         | 3,0 | $225 \pm 24$      | 1,9 |
| Vidro IV  | $T_{p1}$ | $240 \pm 8,3$     | $246 \pm 8,3$        | 4,0 | $158,5 \pm 6,5$      | 3,5 | $195 \pm 17,5$    | 2,0 |