



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“Síntese e caracterização dos vidros teluretos do
sistema $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$ ”**

SALMO MOREIRA SIDEL

Orientador: Prof. Dr. Keizo Yukimitu

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia, UNESP - Campus de Ilha Solteira, Departamento de Física e Química, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Ilha Solteira-SP

Dezembro/2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação - Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

| | |
|-------|---|
| S568s | Sidel, Salmo Moreira Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$ / Salmo Moreira Sidel. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2006 92 p. : il. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2006 Orientador: Keizo Yukimitu Bibliografia: p. 78-83 1. Vidros óticos. 2. Cristalização. 3. Análise térmica. 4. Raios X - Difração. 5. Vidros teluretos. 6. Fourier, Espectroscopia de infravermelho por transformada de. |
|-------|---|

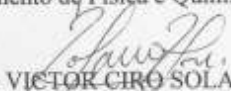
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO


TÍTULO: Síntese e Caracterização dos Vidros Teluretos do Sistema $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$

AUTOR: SALMO MOREIRA SIDEL
ORIENTADOR: PROF. DR. KEIZO YUKIMITU

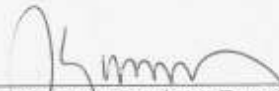
Aprovada com parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira


Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira


Prof. Dr. SANDRO MÁRCIO LIMA
Departamento de Física / Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul

Data da realização: 14 de dezembro de 2006.



Presidente da Comissão Examinadora
Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU

Aos meus pais José S. Sidel e M^a
Madalena M. Sidel, meus irmãos Stênio
J. M. Sidel e Mariana M. Sidel pelo
amor, carinho, paciência e incentivo
prestados nos momentos mais difíceis.

Agradecimentos

Ao professor Dr. Keizo Yukimitu pela atenção, amizade e principalmente pela dedicação como orientador, que não mediu esforços em indicar quais caminhos seguir para que este trabalho pudesse ser concluído.

A todos os professores do Departamento de Física e Química, e em especial aos professores Cláudio Luiz Carvalho, Darcy Hiroe Fujii Kanda, Edinilton Moraes Cavalcante, Eudes Borges Araújo, Haroldo Naoyuki Nagashima, Hermes Adolfo de Aquino, João Carlos Silos Moraes, José Antônio Malmonge, Laércio Caetano, Luiz Francisco Malmonge, Newton Luis Dias Filho, Victor Ciro Solano Reynoso, Walter Katsumi Sakamoto, que de um modo ou outro contribuíram para a realização deste trabalho, estando sempre dispostos a ajudar.

A minha namorada M^a Carolina de Paula E. D'Oliveira que esteve sempre ao meu lado durante o mestrado incentivando e apoiando.

Às secretárias do Departamento de Física e Química, Nancy de Fátima Villela Torres e Rosemary Galana Gerlin, à servidora Elza Coletti dos Santos e ao oficial administrativo Mario Antônio Pereira pela gentileza e carinho.

Às secretárias da seção de Pós-Graduação, Adelaide Amaral dos Santos Passipieri, Maria de Fátima Sabino e Onilda de Oliveira Akasaki, pela atenção.

Aos servidores administrativos da biblioteca, João Josué Barbosa, Cleide Maria da Silva Ferreira, Neide Aparecida Palombo da Silva e Terezinha Alves de Souza, pelo atendimento e atenção.

Aos técnicos de laboratório Gilberto Antônio de Brito, Mário Pinto Carneiro Júnior e Levi Jacinto Vieira Júnior, que não pouparam esforços para ajudar no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do Departamento de Física e Química: Alaílson, Aline, Anderson Cabelo, Anderson Maurity, Antônio Rafael, Augusto, Cícero, Cleber, Cristiano, Denise, Élio, Eliza, Elton, Érick, Fabiane, Fabrícia, Fernanda P., Geovanna, Gilberto, Guilherme, Idalci, João, Joelson, Léa, Leonardo, Lívia, Michela, Nylcinéia, Rafael, Raphael, Reginaldo, Renato, Rodolfo, Rudi, Sibelí, Sílvia, Simone, Vabson, Willian e Wilson. Muito obrigado pelo auxílio, carinho e momentos felizes compartilhados na convivência diária.

Aos amigos e colegas de república Bacus, César, Emerson, Eurípedes, Fábio e Mateus, pelo companheirismo nestes anos.

Aos meus amigos Márcio e Roberto que me apoiaram desde a graduação.

Aos amigos que fiz durante o curso de Física na Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul, em especial a minha amiga Adriana que sempre me ajudou e apoiou durante a graduação.

Aos meus amigos e colegas de longos anos de Aparecida do Taboado–MS, em especial aos CX's.

Aos ex-professores de graduação, em especial aos professores Carlos Henrique Portezani, Edmilson de Souza e Paulo Souza da Silva pelo apoio e incentivo, e por sempre confiarem em meu potencial.

Aos meus avôs e avós, tios e tias, primos e primas, que sempre me apoiaram, incentivaram e me deram apóio para continuar estudando.

Aos demais familiares e amigos, que mesmo distantes contribuíram para o meu sucesso.

E a todos que de maneira direta ou indireta me ajudaram a dar esse passo muito importante na minha vida.

Resumo

Neste trabalho foram estudados os vidros teluretos do sistema $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$ com diferentes valores de x . Os resultados das medidas de DRX dos vidros como preparados confirmaram o comportamento amorfo das matrizes vítreas, e para os vidros tratados termicamente em diferentes temperaturas, acima de T_g , evidenciou-se a formação das fases cristalinas durante o processo de cristalização. No vidro com $x=0$ (TL) foi observado a presença das fases cristalinas $\alpha\text{-TeO}_2$, $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, e para os vidros com $x=5$ e 10 (TLW-5 e TLW-10) foi observado somente as duas primeiras fases cristalinas. Esse resultado sugere que o WO_3 entra na estrutura como formador vítreo e inibe o crescimento da fase cristalina $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$. Os parâmetros térmicos, como a T_g , T_x e T_p , e o processo de cristalização dos vidros foram estudados por meio das medidas de DSC, e foram calculados os valores da energia de ativação (E) e do parâmetro de Avrami. As curvas de DSC foram obtidas para taxas de aquecimento entre 2.5 e $12.5 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}$ e partículas com tamanho $45\text{-}63 \mu\text{m}$. A energia de ativação e o índice de Avrami foram calculados para cada fase cristalina e os picos de DSC foram ajustados utilizando funções gaussianas. As curvas de DSC das amostras tratadas termicamente apresentaram os picos de cristalização, referentes a cada fase cristalina, separadamente. Nas curvas de DSC do vidro TLW-5 foram observados três picos de cristalização, embora as medidas de DRX tenham apresentado apenas duas fases cristalinas. Deste modo, a existência deste terceiro pico de cristalização nas curvas de DSC do vidro TLW-5 confirmam o processo de transformação da fase $\gamma\text{-TeO}_2$ em $\alpha\text{-TeO}_2$, conforme sugerido pelos dados de DRX e também pelos espectros de FT-IR. Nos espectros de infravermelho das três matrizes vítreas foram verificadas as bandas de absorção referentes às vibrações das unidades tetragonais TeO_4 e as bandas referentes às ligações W-O.

Palavras-chave: Vidros teluretos, cristalização, DSC, DRX, FTIR, energia de ativação.

Abstract

In this work the tellurite glasses of the system $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$ with different x values were studied. The results of the XRD measurements for glasses as quenched confirmed the amorphous behavior of the glass matrix, and for the glasses thermally treated at different temperatures above T_g evidenced the phases crystalline formed during the crystallization process. In the glass with $x=0$ (TL) the presence of the $\alpha\text{-TeO}_2$, $\gamma\text{-TeO}_2$ and $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ crystalline phases was observed and for the glasses with $x=5$ and 10 (TLW-5 and TLW-10) were observed only the first two crystalline phases. This result suggests that WO_3 enters in the structure as glass former and it inhibits the growth of the crystalline phase $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$. The thermal parameters, as T_g , T_x and T_p , and the crystallization process of the glasses were studied through the DSC measurements, the values of the activation energy (E) and the Avrami's parameter were calculated. The DSC curves were obtained for heating rates between 2.5 and $12.5 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}$, and $45\text{-}63 \mu\text{m}$ particles size. The activation energy and the Avrami's parameter were calculated for each crystalline phase and the peaks of DSC were fitted using Gaussian functions. The DSC curves of the samples thermally treated showed the crystallization peaks, regarding each crystalline phase, separately. In the DSC curves of TLW-5 glass three crystallization peaks were observed, although the measurements of XRD have presented only two crystalline phases. In this way the existence of this third crystallization peak in the DSC curves of the glass TLW-5 confirms the process of transformation of the phase $\gamma\text{-TeO}_2$ in $\alpha\text{-TeO}_2$, as suggested by XRD data and also for the FT-IR spectra. In the infrared spectra of the three glass matrix the absorption bands regarding the vibrations of the tetragonal units TeO_4 and the bands regarding the connections W-O were observed.

Key-words: tellurite glasses, crystallization, DSC, XRD, FTIR, activation energy.

Sumário

| | |
|--|-----------|
| I. Introdução..... | 9 |
| I-1 Vidros: um breve histórico..... | 9 |
| I.2 Definição de vidro..... | 11 |
| I.3 Transição vítrea..... | 14 |
| I.4 Vitrificação e processos de cristalização..... | 16 |
| <i>I.4.1 Teorias estruturais</i> | <i>17</i> |
| <i>I.4.2 Teoria cinética</i> | <i>20</i> |
| <i>I.4.3 A cristalização em vidros</i> | <i>26</i> |
| <i>I.4.4 Cinética de cristalização</i> | <i>27</i> |
| I.5 Vidros teluretos..... | 29 |
| <i>I.5.1 Estrutura dos vidros teluretos</i> | <i>31</i> |
| II. Materiais e métodos experimentais | 36 |
| II.1 Síntese das matrizes vítreas do sistema $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$ | 36 |
| II.2 Métodos de caracterização dos vidros | 38 |
| <i>II.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i> | <i>39</i> |
| <i>II.2.2 Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)</i> | <i>40</i> |
| <i>II.2.3 Difração de Raios-X (DRX)</i> | <i>41</i> |
| III. Resultados e discussões..... | 43 |
| III.1 Estudo estrutural dos vidros por difração de raios-X..... | 43 |
| III.2 Espectroscopia no infravermelho dos vidros teluretos..... | 48 |
| III.3 Estudo das propriedades térmicas por DSC..... | 53 |
| IV. Conclusão | 76 |
| Referências | 78 |
| Apêndice | 84 |
| A. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) | 84 |
| B. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) | 87 |
| C. Difração de Raios-X (DRX) | 91 |

I. Introdução

O amplo desenvolvimento científico e tecnológico das últimas décadas motivou também pesquisas em materiais vítreos, particularmente em vidros óticos. Em aplicações no campo de interesse científico e tecnológico os vidros clássicos mais utilizados, até então, eram os silicatos e boratos. No entanto, no decorrer dos anos os vidros teluretos têm despertado maior interesse entre os pesquisadores. Os vidros a base de TeO_2 muitas vezes são empregado como material fotônico não-linear. Com a evolução das comunicações, devido à utilização de dispositivos óticos, as pesquisas têm-se concentrado no estudo de novos materiais a partir de vidros modificados, procurando otimizar propriedades já estabelecidas. Todavia, a aplicação de vidros teluretos a campos específicos da tecnologia depende do estudo detalhado de suas propriedades térmicas e estruturais.

No presente trabalho o objetivo é sintetizar matrizes vítreas a base de telúrio do sistema $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$ com x igual a 0, 5 e 10 mol% e caracterizá-las utilizando as técnicas combinadas: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR). A caracterização pela técnica de DSC tem como intuito estudar as propriedades térmicas e a cinética de cristalização dos vidros teluretos. Por outro lado, têm-se também como objetivo caracterizar as amostras pelas técnicas de DRX e FT-IR, e juntamente com os dados de DSC analisar as fases cristalinas formadas durante o processo de cristalização.

Os vidros teluretos têm gerado maior interesse junto à comunidade científica por apresentarem vantagens em relação aos vidros clássicos (silicatos e boratos). Os vidros teluretos quando comparados com os silicatos apresentam maiores valores de transmissão no infravermelho, índice de refração linear e não-linear, estabilidade térmica e constante dielétrica. Além disso, esses vidros são tecnologicamente importantes por apresentarem baixa temperatura de transição vítrea e de fusão, alta transparência e alta durabilidade química e térmica, que facilita a fabricação de fibras óticas e guias de onda.

I-1 Vidros: um breve histórico

O vidro, do latim *vitrum*, constitui um fascinante grupo de materiais, tanto do ponto de vista fundamental quanto de suas aplicações. Na história humana, os vidros estão entre os

materiais mais antigos já estudados, contudo, o conhecimento de sua estrutura ainda não é completo. Os vidros pertencem ao grupo de materiais amorfos, cuja principal característica é a falta de simetria na distribuição dos constituintes moleculares e a não periodicidade da estrutura a longo alcance^{1, 2}.

Utilizando evidências arqueológicas acredita-se que o homem primitivo servia-se de objetos fabricados com os vidros naturais, as *obsidianas*, para defesa dos ataques de outros animais e para a caça. Os vidros naturais são formados quando alguns tipos de rochas fundem a elevadas temperaturas e, em seguida, sofrem a solidificação, situação característica de erupções vulcânicas. Imagina-se que os primeiros objetos de vidro fabricados pelo homem, utilizando as *obsidianas*, tiveram sua confecção por volta de 7000 a.C. e foram encontrados no Egito e na Mesopotâmia^{2, 3}.

A obtenção dos vidros é atribuída aos fenícios, que ao improvisarem fogões sobre a areia da praia observaram que, passado algum tempo sob fogo vivo, escorria uma substância líquida e brilhante que se solidificava rapidamente. Acredita-se que os fenícios tenham dedicado muito tempo à reprodução de tal fenômeno, chegando a desenvolver objetos utilizáveis⁴. Para Shelby⁵ esse fenômeno ocorreu por causa da combinação de sal marinho (NaCl- cloreto de sódio), e talvez ossos (CaO- óxido de cálcio) usados juntamente com a madeira para fazer fogo sobre a areia da praia (SiO₂- óxido de silício), na beira da água salgada do mar, reduzindo assim o ponto de fusão do óxido de silício, de tal modo que um vidro bruto de baixa qualidade pôde se formar.

Os vidros foram receber maiores destaque por volta do século XVII com o desenvolvimento de instrumentos ópticos como o telescópio. Entretanto, a obtenção de vidros apropriados para fins ópticos era extremamente difícil e não seguia as necessidades específicas para utilização em telescópios. A produção desses instrumentos dependia muito da sorte de alguma vidraria produzir um pedaço de vidro que tivesse qualidade adequada. Essa situação só mudou no século XIX quando Joseph Fraunhofer (1787-1826) e Carl Zeiss (1816-1888), trabalhando independentemente um do outro, iniciaram no campo da óptica uma cooperação sistemática entre ciência e artesanato com impressionante sucesso⁶.

Na história moderna dos vidros também se destacaram como colaboradores⁷, o cientista e industrial alemão Otto Schott (1851-1935) e Ernst Abbe (1840-1905), professor da Universidade de Jena, que juntamente com Zeiss promoveram grandes avanços no desenvolvimento da óptica e da ciência dos vidros.

Ultimamente os vidros têm despertado grande interesse entre os pesquisadores, particularmente os chamados vidros óticos, sendo muitas vezes empregados como material

para fibras fotônicas e na óptica não linear. Com a evolução das comunicações por meio de dispositivos óticos, os esforços tem-se concentrado no estudo de novos materiais a partir de vidros modificados, buscando melhorar suas propriedades^{8,9}. No início os vidros eram usados como objetos de corte e armamento. Em seguida passaram a ser utilizados como objetos ornamentais, utensílios domésticos, lentes e finalmente aplicações tecnológicas na fabricação de fibras ópticas e guias de onda¹⁰.

1.2 Definição de vidro

Cientificamente, há muita controvérsia quanto à definição dos vidros. No entanto, uma definição clássica muito usada classifica o vidro como um sólido amorfo, não cristalino, que exhibe o fenômeno da transição vítrea ou de transformação vítrea (T_g), determinando em qual região de temperatura o material líquido passa para o estado vítreo, propriedade que diferencia o vidro de um cristal. Por vezes, esse material é referido como líquido *super-resfriado*. Um material é chamado de amorfo quando não possui simetria a longo alcance. Por outro lado, entende-se por sólido todo material rígido que não *escoa* quando é sujeito a forças moderadas^{1,9}.

Basicamente, as primeiras pesquisas sobre vidros foram realizadas por Michael Faraday, por volta de 1830, que estudou a eletrólise e a condutividade de fusão de várias composições vítreas^{4,6}. Segundo Faraday, definiam-se os vidros como sendo “materiais mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”.

De maneira geral, inicialmente as definições sobre vidros baseavam-se no conceito da viscosidade de sólidos, tendo em vista que até então, eles eram preparados unicamente por fusão-resfriamento⁴. Pelo critério de viscosidade^{2,6} define-se sólido como material rígido e que mesmo sob a ação de forças moderadas não escoam, e quantitativamente, sólido é material com viscosidade maior do que 10^{15} poises (1 poise é igual a 10^{-1} N/m².s⁻¹ ou 10^{-1} Pa.s).

Buscando explicar e entender a estrutura dos vidros¹¹, Zachariasen, em 1932, publicou o artigo *The Atomic Arrangement in Glass (O Arranjo Atômico em Vidros)*, no qual firma como base estrutural para a formação de vidros o processo de fusão-resfriamento. Zachariasen propôs que o “arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade”. Segundo o pesquisador¹¹, a presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional é o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro. A Figura 1 ilustra o exemplo do arranjo

cristalino simétrico e periódico de um cristal e a rede desordenada de um vidro, onde é possível observar a ausência de simetria e periodicidade a longo alcance.

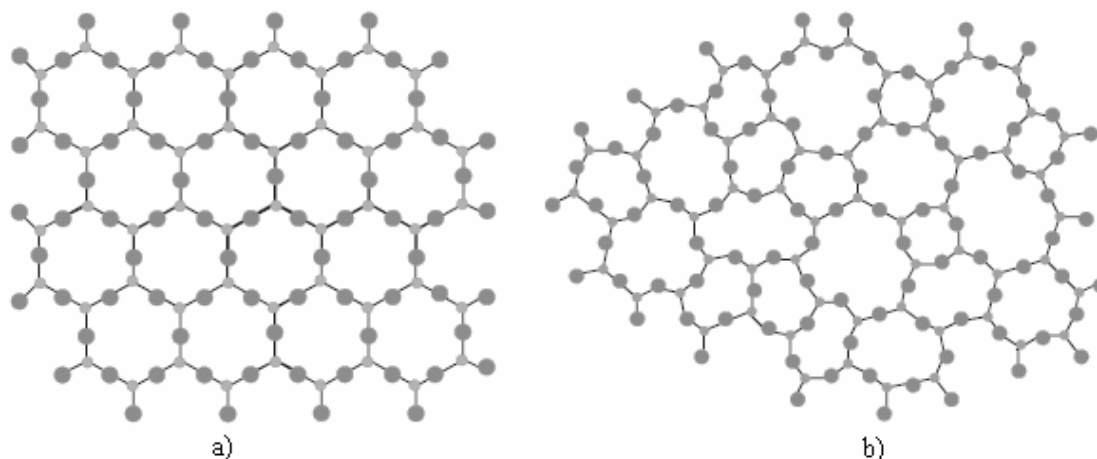


Figura 1-Representação bidimensional⁴. a) Arranjo simétrico e periódico de um cristal, b) representação da rede desordenada de um vidro sem periodicidade e simetria.

Pelo conceito de vidro aceito na época da publicação de Zachariasen sobre a “hipótese da rede aleatória”, tem-se a seguinte definição^{4, 11}: “vidro é um produto inorgânico fundido, baseado principalmente em sílica, o qual foi resfriado para uma condição rígida sem cristalização, formando uma rede tridimensional com ausência de simetria e periodicidade”.

Desde então, muitos pesquisadores buscam por uma definição rigorosa para os vidros, no entanto, ainda não há uma ao menos que seja unânime entre os pesquisadores. Muitos insistem no critério⁹ de que “o vidro é um produto inorgânico, proveniente de uma fusão, enrijecido por resfriamento, sem cristalização”. Na realidade, há duas definições que explicam melhor o comportamento de um vidro¹, que são:

- Operacional: “Um vidro é um sólido obtido pelo resfriamento de um líquido sem cristalização”;
- Estrutural: “Vidro é um sólido não cristalino”.

Essas definições são muito usadas, porém nenhuma delas é completamente satisfatória. A definição estrutural, aparentemente simples, é de caráter geral. Embora o vidro seja verdadeiramente um sólido não-cristalino, nem todo sólido não-cristalino é necessariamente um vidro, como é o caso do gel¹, que às vezes pode ser levado à condição vítrea por um tratamento apropriado.

A definição operacional exige uma pequena ajuda no que diz respeito a sua origem ou modo de preparação do material. Além disso, alguns materiais não-cristalinos não podem ser produzidos pelo processo de resfriamento rápido (*quenching*) de um líquido, os quais necessitam de métodos de preparação especial¹.

Em definições modernas de vidros encontramos as seguintes expressões usadas frequentemente: sólido não-cristalino, sólido amorfo, material vítreo e vidro. Estas expressões são usadas como sinônimas. A Tabela 1 mostra algumas das definições para vidros encontradas na literatura. De acordo com Gupta¹², em seu artigo *Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids* (Sólidos não-cristalinos: vidros e sólidos amorfos), cada uma das expressões implicam num conceito específico, sendo assim, não podem ser tomadas como sinônimas. Para Gupta, um sólido não-cristalino pode ser dividido, do ponto de vista termodinâmico, em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos. Sólidos não-cristalinos seriam todos os materiais que apresentassem uma rede tridimensional estendida e aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade translacional. Conforme esses aspectos um sólido não-cristalino seria um vidro quando apresentasse o fenômeno da transição vítrea, e seria um sólido amorfo quando não apresentasse tal fenômeno^{4, 6, 12}.

Tabela 1-Definições de vidros encontrados em publicações recentes¹².

| <i>Autor</i> | <i>Ano</i> | <i>Definição</i> |
|------------------|------------|--|
| <i>Elliott</i> | (1990) | “Vidros são materiais amorfos, que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea”. |
| <i>Zarzycki</i> | (1991) | “Vidro é um sólido não-cristalino que exibe o fenômeno de transição vítrea”. |
| <i>Varshneya</i> | (1994) | “Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido não-cristalino ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X”. |
| <i>Doremus</i> | (1994) | “Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo”. |
| <i>Shelby</i> | (1997) | “Vidro é um sólido amorfo, com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro”. |

O conjunto de definições para vidros existentes na literatura tem como origem a fundamentação das definições estruturais e operacionais. Este fato pode ser observado nas definições que são apresentadas na Tabela 1, as quais assumem que os vidros são sólidos não-cristalinos, que possuem ausência de simetria e periodicidade translacional a longo alcance e exibem o fenômeno de transição vítrea.

I.3 Transição vítrea

A maneira tradicional de produzir vidros consiste em resfriar um líquido rapidamente, de modo que não haja tempo para ocorrer a cristalização. À medida que a temperatura diminui, o aumento contínuo da viscosidade resulta no congelamento progressivo do líquido até a solidificação final¹. Conforme ocorre o resfriamento, a mobilidade em nível atômico, dentro do líquido, diminui e os átomos tendem a se fixar espacialmente. Este fenômeno ocorre numa faixa de temperatura conhecida como região de transformação ou de transição vítrea. Explicitamente, pode-se compreender a transição vítrea como o intervalo de temperaturas no qual tem início a chamada relaxação estrutural, onde algumas propriedades como capacidade calorífica, viscosidade e expansão térmica começam a manifestar um comportamento diferente do padrão até então verificado^{1,6}.

As variações de quantidades derivadas sugerem que a transição vítrea é uma manifestação de transição de fase de segunda ordem. Outro aspecto muito típico da transição vítrea é que a temperatura (ou faixa de temperatura) na qual a mesma ocorre depende do método de medida e para um mesmo método (como, por exemplo, Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC) depende das condições cuja medida está sendo realizada⁶.

No esquema da Figura 2 está representado os possíveis fenômenos que podem ocorrer quando um líquido é resfriado a partir de T_f (temperatura de fusão). Com o resfriamento do líquido o material pode assumir dois estados: um vítreo e outro cristalino; e para o material vítreo é possível definir também a temperatura de transição vítrea (T_g).

Considerando o material no estado líquido (L) e a temperatura decrescendo gradativamente até atingir T_f (temperatura de fusão ou de solidificação), dois fenômenos podem ocorrer: a cristalização do material, passando por uma descontinuidade no volume específico ΔV_f , que está associada à contração volumétrica do material; ou a cristalização é evitada e o líquido passa para o estado de líquido super-resfriado (LS) sem ocorrer descontinuidade no volume específico do material, quando passar pela região de temperatura

T_f . Nesse caso, a taxa de contração no volume do líquido super-resfriado é igual à taxa de contração inicial^{1,9}.

À medida que a temperatura decresce há um aumento contínuo da viscosidade e para uma determinada temperatura T_g (o que corresponde a uma viscosidade de $\approx 10^{13}$ dPa.s) ocorre uma mudança de fase de segunda ordem (o líquido super-resfriado passa ao estado vítreo). Por isso a T_g é definida como sendo a temperatura de transição vítrea⁹.

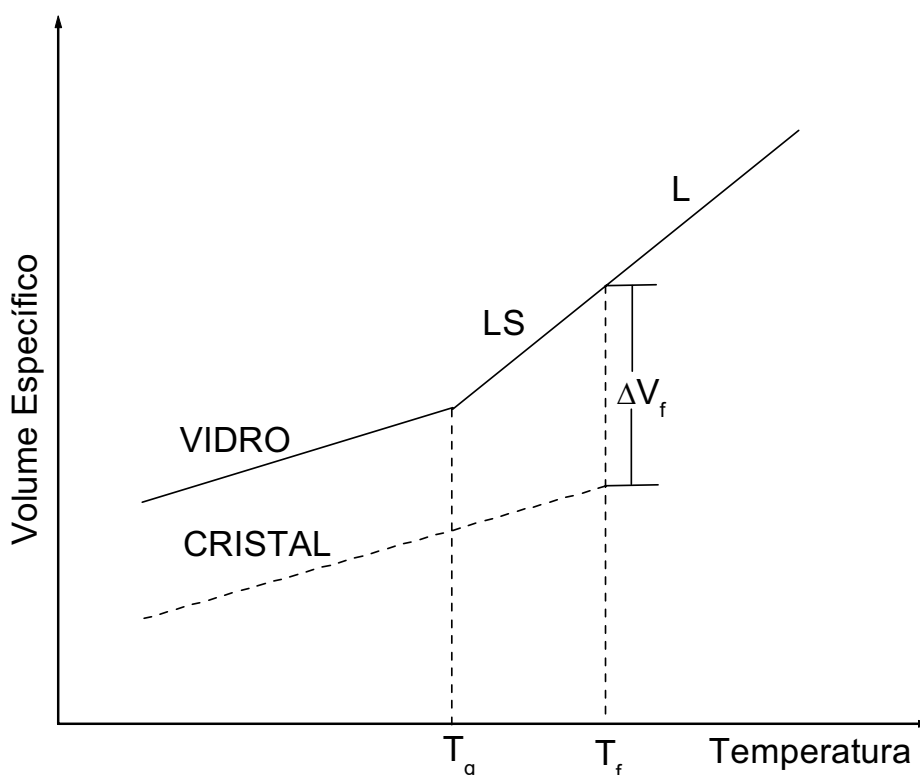


Figura 2-Definição da temperatura de transição vítrea¹³ (L: líquido, LS: líquido super-resfriado).

A Figura 3 ilustra a influência da taxa de resfriamento (β) quanto à posição do ponto de transição vítrea T_g . Os valores de T_g obtidos dependem dos tipos de experimentos dos quais são extraídos, podendo sofrer pequenas variações. Portanto, deve ser completamente rigoroso quando se referir ao valor de T_g , pois é necessário indicar o método usado e as condições no qual foram obtidos¹.

Para pressão constante, a posição do ponto da temperatura de transição vítrea (T_g) não é tão bem definida como a temperatura de fusão (T_f), variando ligeiramente com a taxa de resfriamento (β) sofrida pelo líquido. Um resfriamento rápido desloca a T_g para altas temperaturas, enquanto um resfriamento mais lento desloca a T_g para baixas temperaturas¹³.

Por essa razão é preferível substituir o conceito de T_g por intervalo de transição vítrea ou intervalo de transformação vítrea $[T_g]$, onde os limites inferior e superior são definidos respectivamente por uma taxa de resfriamento¹ alta e baixa usadas para determinar a T_g .

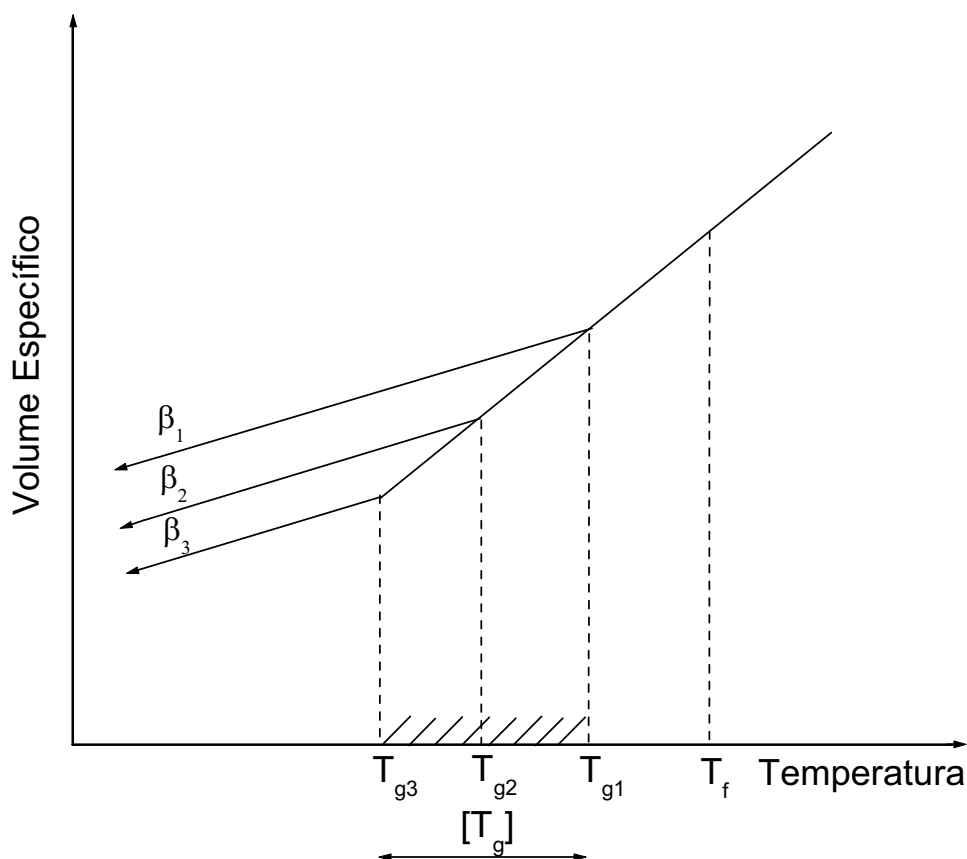


Figura 3—Influência da taxa de resfriamento na posição do ponto de transição¹³, (T_g). β é a taxa de resfriamento, onde $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$. Porção hachurada: intervalo de transição $[T_g]$.

I.4 Vitrificação e processos de cristalização

A vitrificação é o processo que determina as condições nas quais são obtidos os vidros a partir da fase líquida de um material puro ou composto. A grande dificuldade na obtenção dos vidros é evitar a cristalização do material fundido, isso por que, dependendo das taxas de resfriamento empregadas, o material terá tempo suficiente para formar regiões estáveis (núcleos), que conseqüentemente irão crescer formando um material cristalino. A cristalização envolve os processos de nucleação e crescimento de cristais, no entanto, a maioria dos estudos da cristalização em vidros concentra-se na cinética de cristalização, que é

descrita quantitativamente pelo modelo de Kolmogorov (1937), Johnson, Melh (1939) e Avrami (1939-1941), usualmente chamado de modelo JMAK¹⁴. Esse modelo estabelece que a cristalinidade desenvolvida por um material aquecido em regime isotérmico, por um tempo pode ser correlacionada com o tipo de nucleação e crescimento de cristais¹⁵.

O estudo sistemático das substâncias que formam os vidros resultou em critérios que estabeleceram as condições sob as quais a vitrificação ocorre. Essa sistematização provém de razões empíricas⁹. Ao longo dos anos, surgiram teorias na tentativa de explicar o processo de formação dos materiais vítreos, onde duas abordagens distintas governaram o estabelecimento dessas teorias⁶: a primeira busca dar conta da capacidade de formação vítrea a partir de características químicas e estruturais (teorias estruturais), e a segunda refere-se à formação vítrea como sendo a capacidade de um material evitar a cristalização (teorias cinéticas).

1.4.1 Teorias estruturais

Dada a grande diversidade de substâncias formadoras de vidros, é difícil encontrar critérios que possam ser aplicados em todos os casos¹. Para descrever os fatores químicos determinantes da tendência a formar um vidro com maior facilidade, o ponto de partida das teorias estruturais passa pela descrição da estrutura vítrea de suas unidades formadoras, como resultante de pequenas variações em ângulos e comprimento das ligações químicas. Atribuindo um caráter não-cristalino ao vidro, o que se diz na verdade é que o material não apresenta ordenamento periódico a média e longa distância, apresentando apenas ordenamento a curta distância⁴.

As teorias estruturais mais difundidas são aquelas que conseguem explicar e prever, com maior sucesso, a formação dos vidros óxidos. A mais simples e mais antiga teoria de formação vítrea baseou-se nas observações de Goldschmidt¹ (1926) sobre os vidros com estequiometria A_mO_n . Empiricamente, Goldschmidt sugeriu o critério de formação vítrea sendo a razão dos raios iônicos do cátion e do oxigênio, r_a/r_o , onde para os óxidos formadores vítreos essa razão seria de 0.2 a 0.4. Sua motivação estava no fato das razões na faixa de 0.2 a 0.4 produzirem cátions circundados por quatro átomos de oxigênio, em uma configuração tetraédrica, característica comum em todos os vidros conhecidos até aquela época⁴.

No entanto, um exame mais completo demonstra que o critério de Goldschmidt para diferentes casos é inadequado, como por exemplo, o óxido de berílio (BeO) que satisfaz o critério, porém não se vitrifica¹.

A primeira tentativa de sucesso em caracterizar os materiais entre formadores e não-formadores vítreos, foi proposta por Zachariasen¹¹ em 1932. Reconsiderando o trabalho de Goldschmidt, e também por raciocínio empírico¹, estabeleceu um conjunto de regras que causou impacto substancial nas pesquisas de vidros, pois era capaz de explicar por que o SiO₂ era formador de rede e o Na₂O não formador, e ainda, o motivo pelo qual quando combinados formavam sistemas vítreos⁶. Essa análise de Zachariasen teve as seguintes considerações^{1, 11}:

- As forças de ligação interatômicas em vidros e cristais devem ser similares, devido às propriedades mecânicas similares dos dois tipos de sólidos.
- Assim como os cristais, os vidros consistem uma “estrutura” tridimensional estendida, mas a característica difusa do espectro de difração de raios-X mostra que a estrutura não é simétrica e periódica como nos cristais.

Entretanto, é importante salientar que embora o difratograma de raios-X indique a ausência de cristalização na matriz vítrea, essa técnica não oferece resolução quanto à presença de cristalitos com dimensões interatômicas menores⁹.

A estrutura pode ser analisada em termos de poliedros de coordenação dos cátions envolvidos por um número variado de íons de oxigênio, onde no caso dos óxidos cristalinos os poliedros podem ter vértices, arestas ou faces comuns¹. Zachariasen¹¹ admitiu que os poliedros de oxigênio (triangulares, tetraédricos ou octaédricos) encontrados em cristais deveriam também ocorrer nos vidros, com a única diferença de que as orientações relativas dos poliedros deveriam ser variáveis⁶. No caso de diferentes formas cristalinas do SiO₂ (cristobalita, quartzo, tridimita, etc.), a estrutura é formada por tetraedros SiO₄ unidos pelos vértices, e no caso do SiO₂ vítreo, a estrutura é formada com os mesmos SiO₄ unidos também pelos vértices, porém variando a orientação mútua dos tetraedros consecutivos¹.

A análise detalhada de estruturas formadas por diferentes coordenações levou Zachariasen a estabelecer as seguintes regras para a formação vítrea⁹:

1. Os átomos metálicos devem ter um número de oxidação reduzido.
2. Nenhum dos oxigênios pode ser compartilhado por mais de dois cátions.
3. Os poliedros devem ligar-se pelos vértices, não pelas arestas ou faces.
4. Pelo menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros.

As regras 2, 3 e 4 são satisfeitas para óxidos do tipo A_2O_3 quando os oxigênios formam triângulos em torno do átomo A, para os óxidos AO_2 e A_2O_5 quando os oxigênios formam um tetraedro e para os óxidos AO_3 e A_2O_7 quando os oxigênios estiverem dispostos na forma octaédrica⁹.

Após Zachariasen foram introduzidos os termos formadores para designar os óxidos que participam da estrutura vítrea, e modificadores (ou deformadores) para os óxidos que não participam diretamente dessa estrutura. Aos cátions que, por si só, não formam vidros com facilidade, mas que quando misturados aos formadores típicos, podem substituí-los na rede, deu-se o nome de intermediários⁶. Os óxidos clássicos formadores e modificadores de estruturas estão relacionados na Tabela 2.

Tabela 2—Óxidos clássicos formadores e modificadores segundo Zachariasen¹.

| <i>Formadores</i> | <i>Modificadores</i> | <i>Intermediários</i> |
|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|
| SiO ₂ | Li ₂ O | Al ₂ O ₃ |
| GeO ₂ | Na ₂ O | PbO |
| B ₂ O ₃ | K ₂ O | ZnO |
| P ₂ O ₅ | CaO | CdO |
| As ₂ O ₃ | BaO | TiO ₂ |
| As ₂ O ₅ | | |
| V ₂ O ₅ | | |

Para o entendimento da ação do modificador na rede estrutural de um vidro, pode-se usar como exemplo a atuação do Na₂O sobre a matriz SiO₂ durante a formação do vidro SiO₂-Na₂O (“Soda”-silicato), conforme ilustrado na Figura 4. A ação do modificador na cadeia do sistema SiO₂-Na₂O causa uma ruptura da ponte de oxigênio, entre os tetraedros, nas ligações Si-O-Si, formando com isso duas ligações Si-O⁻. As cargas negativas O⁻ são compensadas pela presença do par de cátions Na⁺, que restabelece a neutralidade eletrostática requerida pelo conjunto. Zachariasen sugeriu que os cátions modificadores ocupam as vacâncias que se formam na estrutura vítrea e que os mesmos se distribuem ao acaso⁹.

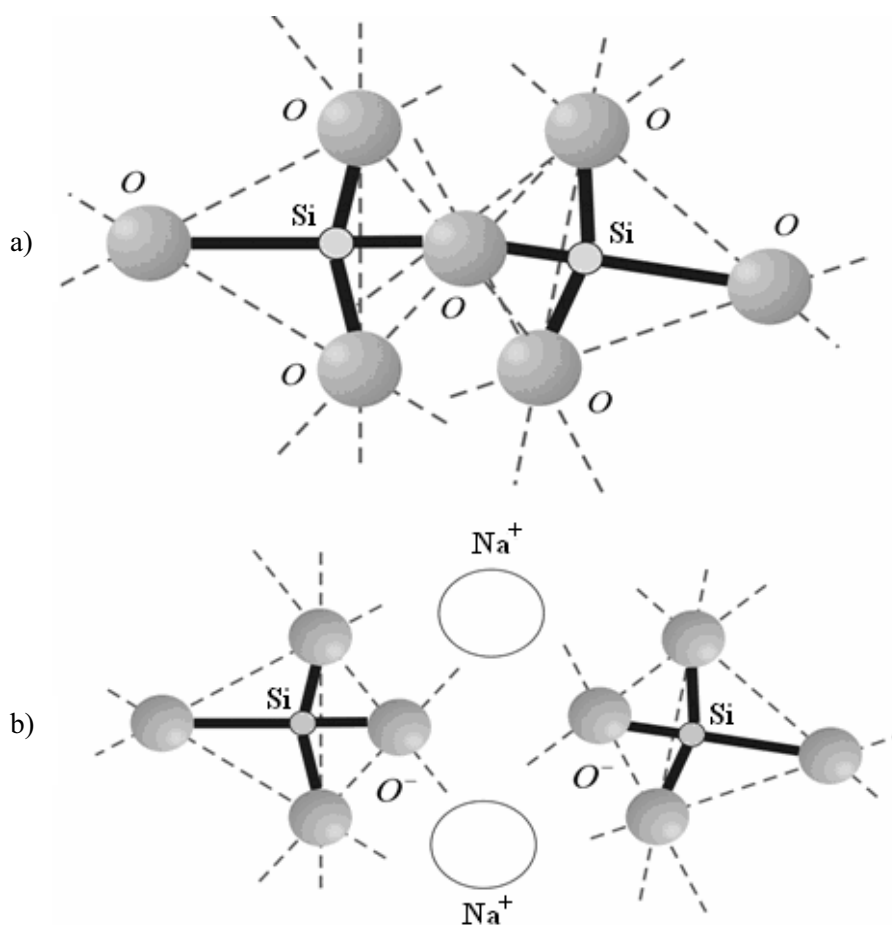


Figura 4—Quebra da ligação¹ Si-O-Si devido ao modificador Na_2O , a) cadeia sem sofrer ação do modificador e b) formação do par de oxigênios não ligados Si-O⁻.

1.4.2 Teoria cinética

Do ponto de vista cinético, a habilidade para formação vítrea pode ser admitida como sendo a resistência do sistema em sofrer a cristalização, durante o resfriamento, a partir do material no estado líquido. Assim, a formação vítrea é considerada em termos da competição entre as velocidades de cristalização e de resfriamento⁴.

Formalmente, a cristalização é determinada pela combinação de dois processos: *nucleação* e *crescimento de cristais*.

Sob condições favoráveis surgem pequenos aglomerados que constituem o ponto de partida para o desenvolvimento de regiões ordenadas. Esses aglomerados, ou embriões, apresentam flutuações constantes no tamanho, e são criados ou destruídos de acordo com flutuações estruturais produzidas por agitação térmica. Existe, portanto, certo tamanho crítico

do embrião a partir do qual será desenvolvida uma nova fase, os núcleos. Esse processo cujos núcleos são formados é chamado de nucleação⁸.

A nucleação que ocorre de maneira totalmente aleatória através do material como um todo, é dita homogênea. As condições para isso ocorrer é que todos os elementos de volume da fase inicial sejam quimicamente, estruturalmente e energeticamente idênticos⁸. Outro processo é a nucleação heterogênea, que ocorre por meio de imperfeições, impurezas e outras (essas impurezas ou imperfeições estruturais são conhecidas como nucleadores). A nucleação heterogênea ocorre preferencialmente nas interfaces¹³. Na prática, a nucleação heterogênea é difícil de ser evitada, e por essa razão é questionável se somente ocorre nucleação homogênea em um dado sistema⁸. A fase posterior à formação de núcleos constitui o crescimento de cristais através da sucessiva adição de átomos na fase líquida.

A partir do crescimento de cristais temos a formação de uma partícula cristalina, que cresce com certa razão de dependência da fase circunvizinha. O número de núcleos produzidos em unidade de volume por unidade de tempo (taxa de nucleação) e a velocidade de crescimento dessas partículas (taxa de crescimento) são dependentes da temperatura, como ilustrado na Figura 5. A formação de um vidro, a partir da fase líquida, acontece quando é possível evitar a cristalização, à medida que se aplica uma taxa de resfriamento suficiente para evitar a ordenação ou formação dos aglomerados⁶.

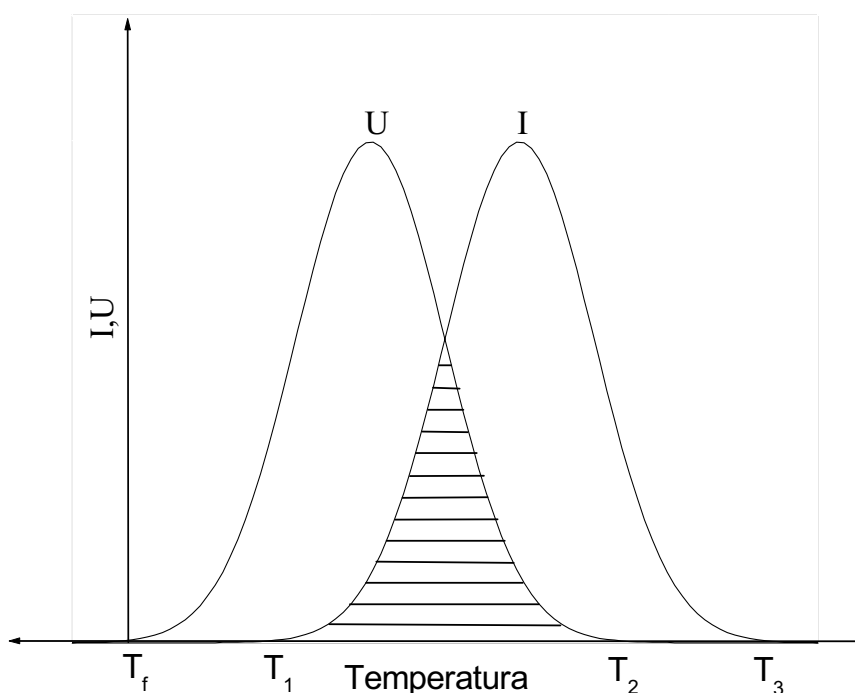


Figura 5-Variação da taxa de nucleação (I) e taxa de crescimento (U) em função da temperatura⁶.

Na Figura 5 é representada a taxa de nucleação (I), que é o número de núcleos formados em uma unidade de volume por unidade de tempo, e a taxa de crescimento (U), que significa a taxa na qual ocorre o crescimento das partículas⁸. Com o aumento da temperatura para regiões acima da T_g , ocorre inicialmente a formação dos núcleos, entre T_3 e T_1 . Essa formação inicial é a condição necessária antes que o crescimento seja possível. Devido o aumento contínuo da temperatura, após o início da formação dos núcleos começa a ocorrer o crescimento dos cristais, região representada entre T_2 e T_f . Sendo assim, há uma região crítica entre T_2 e T_1 que possibilita a cristalização. Dessa forma, o processo de cristalização dependerá da maneira com que as curvas I e U se superponham e dos valores absolutos de I e U na região superposta (área hachurada). Se a região entre o intervalo T_2-T_1 for pequena, nenhuma cristalização perceptível ocorrerá e o sistema passará ao estado vítreo. Se I e U são grandes e, há uma superposição entre as curvas, haverá grande possibilidade de acontecer a cristalização. Se no intervalo T_2-T_1 a taxa I for pequena e U grande, ocorrerá a cristalização de um pequeno número de cristais no interior da fase amorfa. Finalmente, se I for grande e U pequeno, o resultado será um material parcialmente cristalino com grãos muito pequenos⁸.

Em temperaturas onde há mobilidade atômica apreciável, ocorre o rearranjo contínuo dos átomos via agitação térmica. No caso dos vidros esta mobilidade ocorre a partir da temperatura de transição vítrea¹³, possibilitando a nucleação. Nesse processo ocorrerá uma mudança de fase, e a energia necessária para essa transição foi descrita por Gibbs, conhecida como *energia livre de Gibbs* (ΔG)^{1, 5, 16}.

Termodinamicamente, ocorrerá uma diminuição da energia livre, que é expressa como sendo a *energia livre de Gibbs*, ΔG_v , por unidade de volume, contribuindo para a estabilidade da nova fase, constituindo a nucleação homogênea. Porém, a região da nova fase está em contato com o meio através da superfície, apresentando um valor positivo para a *energia livre de Gibbs* por unidade de área, proporcional à tensão superficial γ .

Quando o núcleo ainda está em formação com raio muito pequeno, a razão superfície/volume é alta, e a energia livre superficial desses núcleos se torna importante. Mudanças de volume podem acompanhar a mudança de fase, gerando tensões de curtas ou longas distâncias, aumentando o valor de energia livre média dos núcleos. Este fato torna o processo inicial de formação de núcleo termodinamicamente não espontâneo. O crescimento de um núcleo torna-se termodinamicamente favorável somente após este atingir certo valor de *energia livre de Gibbs* para a razão superfície/volume, a partir do qual a variação da *energia livre de Gibbs* para o crescimento do núcleo expressa um valor negativo.

Para a solidificação¹⁶ de um material puro, o processo torna-se mais simples e problemas de tensões provocadas por variação de volume na transformação podem ser eliminados. Sendo ΔG_v , a variação de *energia livre de Gibbs* por unidade de volume transformado, e os núcleos sendo esféricos, ocorrendo uma queda brusca na temperatura para valores abaixo do ponto de fusão, a variação de *energia livre de Gibbs total* referente ao volume transformado será negativa, apresentando um valor total de $\frac{4}{3}\pi.r^3\Delta G_v$, para núcleo com raio r . A variação de ΔG da partícula de raio r é dada pela seguinte equação:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi.r^3\Delta G_v + 4\pi.r^2\gamma \quad (\text{Equação 1})$$

Cada termo desta equação está representado graficamente na Figura 6. Enquanto partículas aumentam de tamanho, a energia livre também aumenta até os núcleos atingirem o raio crítico r^* . Partículas com raio menor que r^* tendem a dissolver, transferindo sua energia a outras regiões estáveis, e partículas com raio maior que r^* tendem a crescer. Partículas subcríticas, $r < r^*$, são chamadas de embriões, e para o caso oposto, $r > r^*$, as partículas são chamadas núcleos. Na formação de um núcleo é fornecido um acréscimo na energia livre, ΔG^* , normalmente essa energia é fornecida através de calor.

Na Figura 6, a coordenada de reação é representada pelo raio da partícula e, ΔG^* é a energia de ativação relativa ao processo de nucleação. Pelo gráfico fica claro que ΔG^* e r^* são calculados pelo máximo da Equação 1. Igualando-se a zero a primeira derivada em relação à r , obtém-se:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0 \quad (\text{Equação 2})$$

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (\text{Equação 3})$$

e substituindo a Equação (3) em (1), temos:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (\text{Equação 4})$$

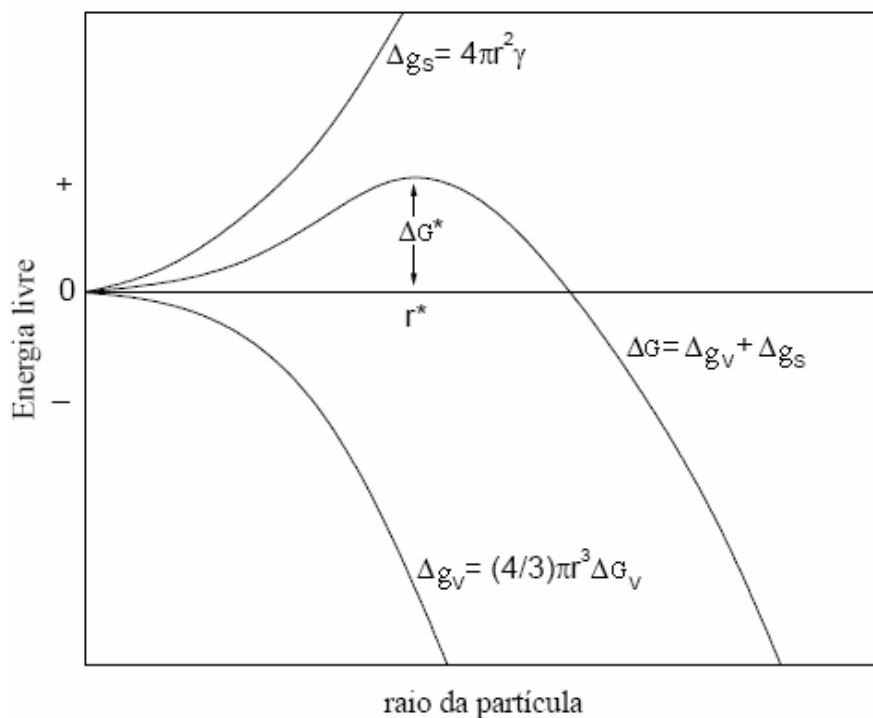


Figura 6-Variação de energia livre com o raio da partícula para a formação de um núcleo sólido esférico a partir de um líquido¹⁶.

No caso da nucleação heterogênea, os núcleos são formados a partir das interfaces (impurezas, bolhas e agentes nucleadores), que possuem composição química diferente do vidro precursor. O cálculo completo torna-se complicado devido à variação na energia interfacial e da geometria superficial do embrião. Pode-se, no entanto, utilizar um tratamento simplificado¹. Supondo um núcleo cristalino de forma esférica, representado na Figura 7, como sendo o sólido em contato com a superfície de uma impureza (agente nucleante) e tanto o núcleo cristalino quanto a impureza estando em contato com o material líquido.

Tendo θ como ângulo de contato, o equilíbrio das forças onde as três superfícies se encontram é dado por:

$$\gamma_{anS} = \gamma_{anL} - \gamma_{SL} \cos \theta \quad (\text{Equação 5})$$

onde, γ_{anS} é a tensão superficial entre o agente nucleador e o sólido, γ_{anL} é a tensão superficial entre o agente nucleador e o líquido e γ_{SL} é a tensão superficial entre o sólido (núcleo cristalino) e o líquido.

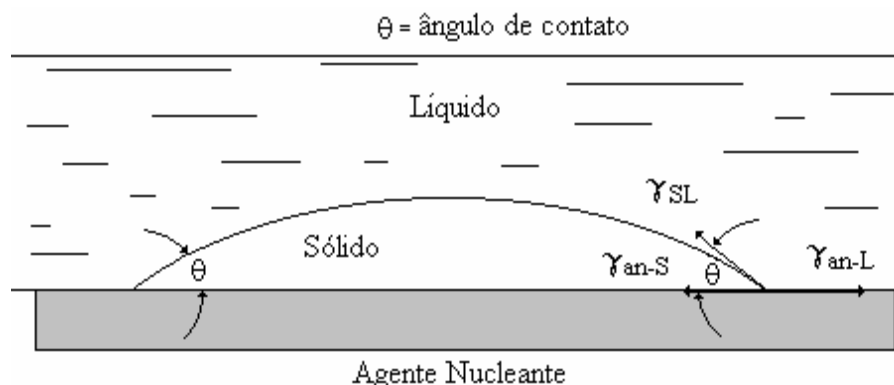


Figura 7-Nucleação heterogênea de um sólido em um líquido¹⁶.

Usando o cálculo da formação de um núcleo esférico crítico da nucleação homogênea e, aplicando para o caso da nucleação heterogênea verifica-se a seguinte relação:

$$\Delta G^*_{(heterogêneo)} < \Delta G^*_{(homogêneo)} \quad (\text{Equação 6})$$

A nucleação heterogênea reduz e, algumas vezes, elimina o super-resfriamento. Portanto pode-se concluir que a grande maioria dos processos de mudança de fase ocorre através de nucleação heterogênea.

Contudo, a cinética com que ocorrem ambos os processos de nucleação e crescimento de cristais influenciam enormemente sobre o resultado final da cristalização, sendo que a taxa de resfriamento do material fundido interfere, diretamente, sobre o tamanho e a quantidade de cristais formados. Além disso, a taxa de resfriamento define se um líquido (ou fundido) transformar-se-á em um sólido cristalino, um vidro ou uma mistura de ambos.

Materiais com menor tendência à formação de vidros, como no caso dos metais, necessitam de elevadas taxas de resfriamento para evitar a cristalização. A cristalização pode ser volumétrica ou superficial. A *cristalização volumétrica* ocorre quando os cristais se formam ao longo de todo o volume de um componente originalmente constituído pelo vidro

precursor. Por outro lado, a *cristalização superficial* ocorre na superfície livre do componente e seu crescimento é perpendicular à superfície livre.

1.4.3 A cristalização em vidros

O processo de cristalização da maioria dos vidros é uma reação muito lenta, e como o vidro é um líquido super-resfriado, da mesma forma que os outros materiais, deveriam ser cristalinos abaixo de seu ponto de fusão. No entanto, isso não ocorre, sendo assim o vidro também é chamado de metaestável, que pode ser cristalizado sob condições favoráveis¹⁷. Em condições favoráveis o processo de devitrificação (processo da passagem do vidro de seu estado amorfo para o estado cristalino) pode ser afetado por quatro fatores: (1) tempo, (2) temperatura, (3) nucleação e (4) estrutura interna. O tempo necessário à devitrificação é simplesmente uma medida da velocidade (núcleos por tempo) com a qual ela ocorre, sendo assim, quanto maior o tempo, mais amplo é o arranjo dos átomos numa estrutura cristalina¹³.

A existência de peças de vidros com mais de 3000 anos mostra que a velocidade de cristalização para temperatura ambiente é muito pequena, indicando que, sob determinadas condições, o tempo de cristalização é imensamente grande. Contrariamente, para temperaturas elevadas, como é observado em alguns vidros quando são reaquecidos durante o uso, apresentam velocidades rápidas de cristalização, diminuindo assim o tempo de reação¹⁷. Deste modo, a velocidade de reação ou constante da taxa de reação¹⁸, k , é determinada em função da temperatura, e é dada pela equação de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{Equação 7})$$

onde, E é a energia de ativação, T a temperatura em Kelvin e R a constante dos gases (8,3143 J.K⁻¹.mol⁻¹). A constante A , também chamada de fator de frequência, é uma medida da probabilidade que uma molécula com energia E tem em participar de uma reação¹⁸. Altas temperaturas favorecem a rápida devitrificação, devido à grande possibilidade de qualquer ligação particular da rede ganhar energia suficiente para romper-se, permitindo então a formação de uma estrutura ordenada a longa distância, cuja energia é menor. Porém, a velocidade máxima de cristalização é alcançada para uma dada temperatura de tal forma que, para temperaturas ainda mais elevadas, essa velocidade passa a diminuir, pois a cristalização

não depende tão somente da probabilidade de ruptura das ligações e ordenamento a longo alcance, mas também da formação de uma nova superfície entre as fases vítrea e cristalina.

1.4.4 Cinética de cristalização

O estudo da cristalização visa o controle da separação de fases, buscando a estabilidade das fases vítreas frente à cristalização ou a obtenção de fases cristalinas com composições e morfologias específicas. Nesse sentido, o comportamento de um vidro frente à separação de fases pode ser estudado através de métodos cinéticos, desenvolvidos para “reações” do estado sólido. Deste modo, a cinética de cristalização é estudada através dos dados provenientes das medidas de análise térmica, como DSC. As medidas de análise térmica são realizadas pelos métodos isotérmicos e não-isotérmicos¹⁹.

De maneira simplificada, tem-se que os dados para cinética de cristalização pelo método isotérmico são obtidos quando a amostra do vidro (pó ou lâmina) é aquecida rapidamente até uma temperatura fixa acima da temperatura de transição vítrea (T_g), e é mantida nessa temperatura por certo tempo. Em seguida, a amostra é submetida novamente a uma taxa de aquecimento, logo se verifica o processo de cristalização através das curvas de DSC. Diferentemente, os dados para o método não-isotérmico são obtidos quando a amostra é aquecida a uma taxa fixa, geralmente mais lenta, verificando então o processo de cristalização¹⁹.

Geralmente, a medida pelo método isotérmico leva mais tempo para ser realizada do que pelo método não isotérmico. Contudo, os dados experimentais obtidos pelo processo isotérmico são melhor interpretados pela teoria cinética de JMAK, que em geral é expressa como função da fração de cristalização, x , pelo tempo, t , durante uma transformação de fase sob condições isotérmicas^{14, 19}:

$$x = 1 - \exp\left[(-kt)^n\right] \quad (\text{Equação 8})$$

onde, n é o parâmetro de Avrami e k é a constante da taxa de reação (Equação 7). Aplicando logaritmo¹⁹ e reescrevendo a Equação 8, têm-se:

$$\ln\left[-\ln(1-x)\right] = n \ln k + n \ln t \quad (\text{Equação 9})$$

Através do coeficiente angular da reta do gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ por $\ln t$ determina-se o valor de n , e com o coeficiente linear obtêm-se o valor de k . Outra propriedade importante também pode ser determinada para o método de medida isotérmico, aplicando o logaritmo para a Equação 7, obtendo assim:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (\text{Equação 10})$$

e então, com o coeficiente angular do gráfico de $\ln k$ por $1/T$ é determinado o valor da energia de ativação, E , para o crescimento de cristais¹⁹.

Em contrapartida, o método de análise não-isotérmico é muito simples e mais rápido, entretanto, algumas suposições se tornam necessárias para interpretação dos resultados, isso devido à deficiência de equações desenvolvidas exclusivamente para esse método de análise. Mesmo assim, alguns trabalhos foram realizados no sentido de utilizar o modelo de JMAK e aplicar para estudos não-isotérmicos. Um desses trabalhos, que atualmente é muito usado para o estudo da cinética de cristalização em vidros, foi proposto por Kissinger¹⁸. A principal hipótese considerada por Kissinger para validar seu método foi de que a temperatura no ponto máximo da cristalização seria também a temperatura na qual a taxa de reação é máxima. Desta forma, k não exibe mais dependência com a temperatura de Arrhenius, logo, Kissinger usando a Equação 8 desenvolveu um novo método de calcular a energia de ativação para o método não-isotérmico, que é descrito pela seguinte equação:

$$\ln \left(\frac{T_p^2}{\phi} \right) = \frac{E}{RT} + \text{constante} \quad (\text{Equação 11})$$

no qual T_p é a temperatura de pico de cristalização e ϕ é a taxa de aquecimento. Portanto, fazendo o gráfico de $\ln(T_p^2/\phi)$ por $1/T_p$ e calculando o coeficiente angular da reta obtêm-se o valor de E para o método de análise não-isotérmico¹⁹. Segundo Augis²⁰, aplicando algumas modificações para o modelo de Kissinger, o parâmetro de Avrami, n , que é relacionado diretamente ao crescimento de cristais, é determinado para um pico de DSC exotérmico pela seguinte equação:

$$n = \frac{2.5}{M} * \frac{RT_p^2}{E} \quad (\text{Equação 12})$$

com M representando a largura da metade do pico de cristalização da curva de DSC (nesse trabalho denominada de meia largura do pico de cristalização). O valor de n é uma referência que sugere a maneira pelo qual ocorre o mecanismo de cristalização. Valores de n próximos de 1 indicam a cristalização superficial e valores próximos de 3 implicam em cristalização volumétrica. Em outras palavras, para o pico de cristalização estreito (M pequeno, n grande) implica cristalização volumétrica, enquanto um pico largo (M grande, n pequeno) significa cristalização superficial²¹.

1.5 Vidros teluretos

A possível formação de vidros binários a partir de óxidos de telúrio (TeO_2) foi verificada pela primeira vez por Berzelius, em 1834. Berzelius observou que com a adição de óxidos metálicos como V_2O_5 , WO_3 e BaO ao óxido de telúrio eram formados os chamados vidros binários²². Outros pesquisadores relataram também a formação vítrea para os sistemas $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ e $\text{K}_2\text{O}-\text{TeO}_2$. Desde então vários sistemas foram estudados para determinar a região de formação vítrea dos vidros teluretos. A maioria dos estudos era voltada para sistemas binários à base de TeO_2 com modificadores de rede como:

- Alcalinos e óxidos de alcalinos terrosos;
- ZnO , Al_2O_3 , PbO , Nb_2O_3 , Ta_2O_3 , WO_3 , La_2O_3 , TiO_2 , entre outros.

A obtenção de vidros a base de óxido de telúrio também foi observada em sistemas ternários, incluindo uma faixa extensa de composições vítreas, tais como, $\text{TeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{BaO}$, $\text{TeO}_2-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2-\text{MoO}_3-\text{CeO}_2$, $\text{TeO}_2-\text{PbO}-\text{WO}_3$, entre outros.

O precursor dos estudos com vidros binários e ternários a base de telúrio foi J. E. Stanworth²³ na década de 50 e a maior motivação nas pesquisas com vidros teluretos foi o grande interesse na obtenção de lasers e dispositivos ópticos desencadeado na época. Desde então, a habilidade de formação vítrea, densidade, constantes ópticas e propriedades espectrais desses sistemas são sistematicamente investigados por muitos pesquisadores.

Os vidros teluretos constituem um dos mais promissores vidros óxidos entre os já estudados, por apresentarem acentuados índices de refração linear e não-linear quando comparados aos vidros clássicos (silicatos e boratos)²⁴. Esses vidros apresentam propriedades interessantes, não somente do ponto de vista fundamental, como também em aplicações práticas, entre elas, baixo ponto de fusão e alta constante dielétrica quando comparados aos vidros silicatos, alta transmitância no infravermelho, alto índice de refração, transparência e durabilidade química⁶. Além disso, não necessita de atmosfera especial para formação da fase vítrea, tendo baixa temperatura de transição vítrea, facilitando a produção de fibras ópticas.

A Tabela 3 mostra resultados comparativos do estudo em relação às propriedades ópticas para vidros teluretos, fluoretos, calcogenetos e silicatos^{6, 25}. As propriedades ópticas dos vidros teluretos se destacam devido seu alto índice de refração, sendo menores apenas do que os índices apresentados pelos vidros calcogenetos que, no entanto, necessitam de atmosfera especial para a fusão e tem região de formação vítrea restrita^{6, 24}.

Tabela 3- Comparação das propriedades ópticas dos vidros^{6, 25}.

| <i>Propriedades ópticas</i> | <i>Teluretos</i> | <i>Fluoretos</i> | <i>Calcogenetos</i> | <i>Silicatos</i> |
|---|---|------------------|---------------------|--------------------------------|
| Índice de refração (n_d) (589.9 nm) | 1.8 – 2.3 | 1.5 | 2.83 | 1.46 |
| Número de Abbe (v) | 10-20 | 60 – 110 | - | 80 |
| Índice de refração não-linear (n_2 , m^2/W) | 2.5×10^{-19} | 10^{-21} | Alto | 10^{-20} |
| Janela de transmissão (μm) | 0.4 – 5.0 | 0.2 – 7.0 | 0.8 – 16 | 0.2 – 2.5 |
| Energia de fônons mais alta (cm^{-1}) | 800 | 500 | 300 | 1000 |
| Comprimento de onda fluorescente mais longo (μm) em vidros | 2.8 | 4.4 | 7.4 | 2.2 |
| Gap (eV) | ≈ 3 | - | 1-3 | ≈ 10 |

A Tabela 4 mostra o resultado comparativo do estudo de algumas propriedades físicas para os vidros teluretos, fluoretos, calcogenetos e silicatos^{6, 25}. Entre as propriedades físicas, a de mais destaque é a constante dielétrica para os vidros teluretos, pois é superior á apresentada pelos vidros silicatos²⁴.

Tabela 4-Comparação das propriedades físicas dos vidros^{6,25}.

| <i>Propriedades físicas</i> | <i>Teluretos</i> | <i>Fluoretos</i> | <i>Calcogenetos</i> | <i>Silicatos</i> |
|--|-----------------------------|----------------------------|---------------------|-----------------------------|
| Transição Vítreas T _g (°C) | 300 | 300 | 300 | 1000 |
| Expansão Térmica (10 ⁻⁷ °C) | 120 – 170 | 150 | 140 | 5 |
| Densidade (g/cm ³) | 5.5 | 5.0 | 4.51 | 2.2 |
| Constante Dielétrica (ε) | 13 – 35 | – | – | 4.0 |
| Solubilidade em água | < 10⁻² | Solúvel | < 10 ⁻⁴ | < 10⁻³ |
| Atenuação (dB/Km) | 0.02 (1.9 μm) | 15-25 (1.5 –2.75 μm) | 0.4 (6.5 μm) | 0.2 (1.5 μm) |
| Ligação | Covalente Iônica | Iônica | Covalente | Covalente Iônica |

1.5.1 Estrutura dos vidros teluretos

Muitas propriedades dos vidros teluretos são explicadas por análise estrutural de sua rede vítrea²⁴. O dióxido de telúrio, em condições de pressão ambiente, pode ser encontrado nas formas α -TeO₂ (paratelureto)²⁶ e β -TeO₂ (telureto)²⁷. No entanto, a constituição dos vidros teluretos sempre foi diretamente relacionada somente à primeira estrutura²⁸. Nenhum fato ou teoria oferece argumentos coerentes para isto, contudo, indiretamente pode-se notar que com o aquecimento a estrutura do vidro TeO₂ transforma-se na fase cristalina α -TeO₂, desde que, a fase β -TeO₂ não seja observada durante este processo²⁸.

A Figura 8 ilustra²² a diferença entre as duas estruturas básicas modificadas dos vidros teluretos que é constituída pela bipirâmide trigonal (TeO₄), ligadas pelos vértices para a fase α -TeO₂ e pelas arestas para a fase β -TeO₂.

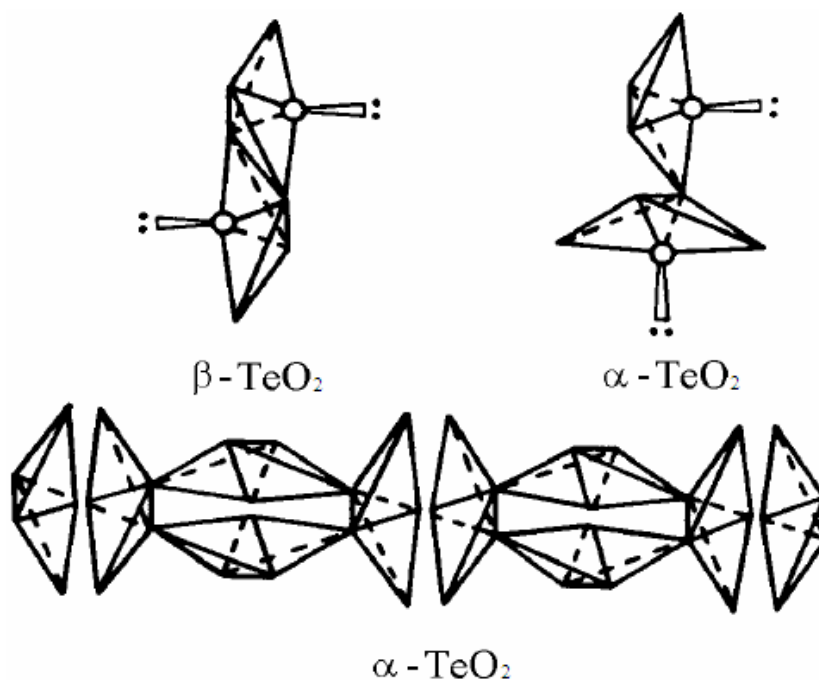


Figura 8-Estrutura básica do α -TeO₂ (paratellureto) e do β -TeO₂ (tellureto)²².

Recentemente, nos estudos da cristalização dos vidros teluretos, novos polimorfos cristalinos, δ -TeO₂ e γ -TeO₂, foram descobertos^{29, 30}. Segundo a literatura³⁰, a fase cristalina γ -TeO₂ é obtida quando vidros de TeO₂ puro, ou vidros ricos em TeO₂ contendo de 5-10 mol% de óxidos como WO₃, Nb₂O₅ ou PbO, são recristalizados a baixa temperatura.

A Figura 9 ilustra a evolução progressiva da estrutura do TeO₄ apresentada pelos vidros à base de TeO₂. A estrutura da Figura 9-a tem número de coordenação igual a 4, conhecida como bipirâmide trigonal (TeO₄) e representa a fase cristalina α -TeO₂. As Figura 9-b e 9-c apresentam número de coordenação 3+1 e 3 e são conhecidas como poliedro TeO₃₊₁ e pirâmide trigonal TeO₃, respectivamente. A estrutura do poliedro TeO₃₊₁ também é encontrada nas fases cristalinas β -TeO₂ e γ -TeO₂^{28, 29, 30}. A diferença entre a Figura 9-a e a Figura 9-b é o valor dos ângulos internos das ligações.

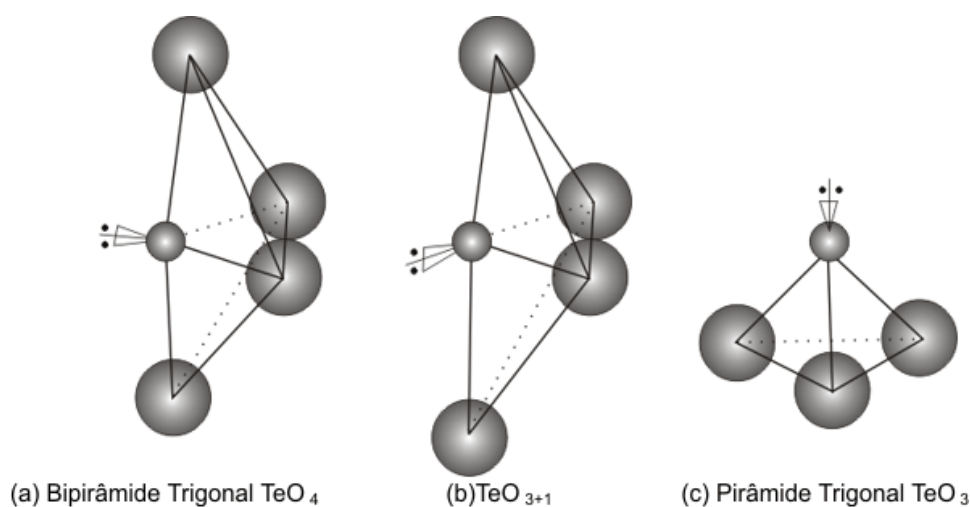


Figura 9-Ilustração⁶ das coordenações do TeO_4 : (a) bipirâmide trigonal, TeO_4 , (b) poliedro, TeO_{3+1} e (c) pirâmide trigonal, TeO_3 .

A estrutura²⁹ da fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$ tem um átomo de telúrio no centro da bipirâmide trigonal (Figura 9-a) rodeado por quatro átomos de oxigênio. A Figura 10 ilustra essa fase cristalina^{6, 28, 29}, onde o átomo de telúrio faz duas ligações axiais com os átomos de oxigênios para distâncias interatômicas $\text{Te-O}_{\text{ax}}=\text{Te-O}_{\text{ax}}$ iguais a 2.12 Å e duas ligações equatoriais com distâncias interatômicas $\text{Te-O}_{\text{eq}}=\text{Te-O}_{\text{eq}}$ iguais a 1.87 Å, tendo ainda um par de elétrons livres na direção E ($E = 5s^2$).

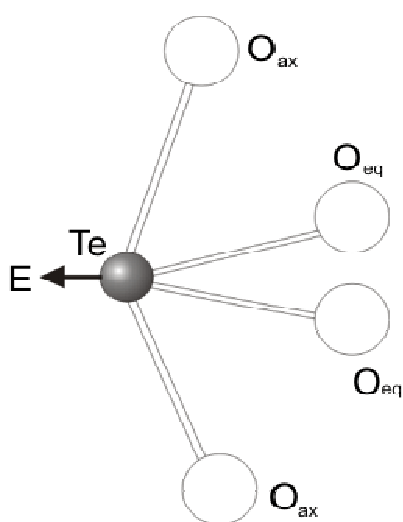


Figura 10-Modelo estrutural para as unidades TeO_4 presentes nas fases cristalinas α e $\beta\text{-TeO}_2$ (a seta indica a posição do par de elétrons livres do átomo de telúrio)⁶.

A fase cristalina $\beta\text{-TeO}_2$ também é representada pela Figura 10, contudo possui duas ligações mais curtas²⁹, uma axial com distância Te-O_{ax} de 2.07 Å e outra equatorial com

distância Te-O_{eq} de 1.88 Å e as ligações mais longas tem distâncias Te-O_{ax} de 2.19 Å e Te-O_{eq} 1.93 Å. A disposição do átomo de telúrio e dos oxigênios na estrutura desta fase tem coordenação do poliedro TeO₃₊₁ (Figura 9-b).

O átomo de telúrio também apresenta número de coordenação²² TeO₃₊₁ para a fase cristalina γ -TeO₂. Nessa fase o telúrio é rodeado por quatro átomos de oxigênios^{28, 29, 30}, sendo duas ligações axiais com distâncias Te-O_{ax} de 2.02 e 2.20 Å e duas ligações equatoriais com distâncias Te-O_{eq} de 1.86 e 1.94 Å. A Figura 11 ilustra²⁸ em duas dimensões as fases cristalinas α -TeO₂ (paratelueto) e β -TeO₂ (telureto), e em três dimensões a fase γ -TeO₂.

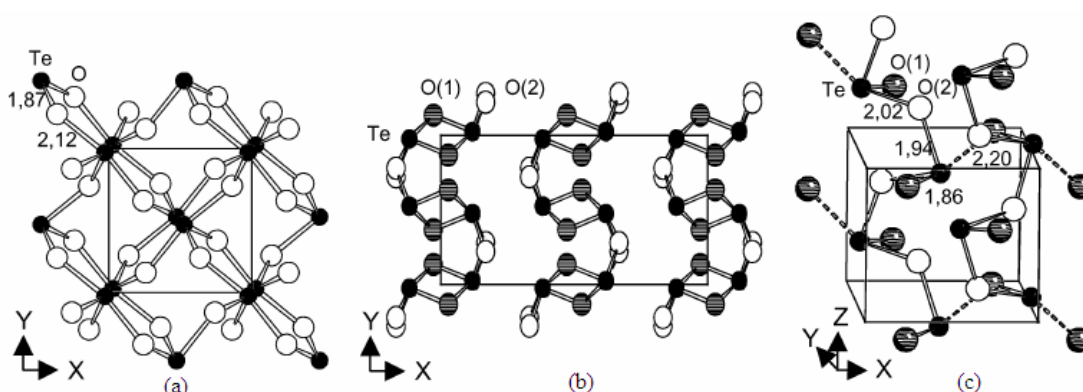


Figura 11-Estrutura²⁸ dos diferentes polimorfos cristalinos TeO₂: projeção bidimensional da rede (a) α -TeO₂ e (b) β -TeO₂; (c) estrutura espacial da rede γ -TeO₂ (os contatos entre as cadeias vizinhas TeO₂ são mostradas pelas linhas tracejadas).

Na Figura 11-a os átomos de telúrio estão ilustrados pelas esferas em negrito e os átomos de oxigênio pelas esferas vazias. Na Figura 11-b e 11-c os átomos de telúrio também estão em negrito, os dois oxigênios do sítio O(1) são representados pelas esferas hachuradas e os dois do sítio O(2) pelas esferas vazias. As ligações Te-O(1) e Te-O(2) representam as ligações equatoriais e as ligações axiais, respectivamente. Na Figura 11-c os contatos entre as cadeias são mostrados pelas linhas tracejadas.

Uma comparação da estrutura γ -TeO₂ com a paratelueto e a telureto, revela uma analogia geral entre seus constituintes. Estudos atuais³⁰ mostram que essas estruturas são constituídas de unidades básicas semelhantes interconectadas da mesma maneira, por pontes simples de oxigênio Te_{-eq}O_{ax}-Te. Entretanto, a estrutura α -TeO₂ contém um conjunto de pontes de oxigênio que são essencialmente assimétricas (1.87-2.12 Å), Figura 11-a, que constituem uma rede tridimensional regular. Considerando a fase cristalina γ -TeO₂, suas unidades TeO_{4E} são unidas alternadamente por pontes de oxigênios quase simétricas (1.94-

2.02 Å) e altamente assimétricas (1.86-2.20 Å), Figura 11-c, formando assim uma rede estrutural particular, sendo que as cadeias citadas são identificadas com muita facilidade.

Os vidros teluretos são muito estudados atualmente, todavia esse grande interesse teve avanços significativos principalmente a partir das últimas décadas. Tais avanços são atribuídos por causa de seu comportamento frente à cristalização e sua capacidade de formação vítrea. Para maioria das matrizes vítreas a base de telúrio, o fenômeno da cristalização é facilmente evitado quando os compostos fundidos são resfriados, dispensando taxas elevadas de resfriamento³¹. Esses vidros atingem a condição de estabilidade térmica, durante o processo de formação vítrea, com a adição de cátions modificadores de rede. Ao adicionar um modificador³², geralmente óxido alcalino ou alcalino terroso, na matriz vítrea à base de TeO_2 , algumas ligações $\text{Te}_{\text{eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$ das bipirâmides trigonais (Figura 9-a) são estiradas e rompidas, dando origem a pirâmides trigonais TeO_3 (Figura 9-c). O modificador é incorporado a partir da região quimicamente mais ativa da rede³³, rompendo as ligações das bipirâmides trigonais, fazendo com que o número de coordenação do telúrio passe de TeO_4 para TeO_{3+1} e depois para TeO_3 na forma de pirâmide trigonal. Entretanto, a condição de estabilidade pode não ser observada para vidros obtidos somente a partir do TeO_2 , mesmo a elevadas taxas de resfriamento³⁴.

II. Materiais e métodos experimentais

II.1 Síntese das matrizes vítreas do sistema $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$

Os vidros teluretos estudados neste trabalho foram preparados pelo método de resfriamento rápido (*melt quenching*) utilizando os seguintes reagentes analíticos: carbonato de lítio, Li_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99+%); óxido de telúrio, TeO_2 (Sigma-Aldrich, 99+%) e óxido de tungstênio, WO_3 (Sigma-Aldrich, 99+%). Foram preparadas três amostras de vidro conforme as proporções indicadas na Tabela 5. Observando a tabela nota-se que a concentração de TeO_2 foi mantida constante e a proporção de Li_2O sofreu uma diminuição conforme o incremento do WO_3 .

Tabela 5-Composições dos vidros teluretos do sistema ternário $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{WO}_3$.

| <i>Vidro</i> | <i>TeO₂ (mol%)</i> | <i>Li₂O (mol%)</i> | <i>WO₃ (mol%)</i> |
|--------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| TL | 80 | 20 | 0 |
| TLW-5 | 80 | 15 | 5 |
| TLW-10 | 80 | 10 | 10 |

As massas dos vidros foram preparadas na quantidade total de 5 gramas cada, conforme cálculos estequiométricos. Os reagentes foram pesados em uma balança eletrônica da Bel Engineering (modelo 205A) e misturados nas proporções apropriadas. A mistura foi homogeneizada por aproximadamente 1 hora em almofariz de ágata. Em seguida, os reagentes misturados foram colocados no cadinho de platina e levado ao forno de resistência elétrica da EDG-Equipamentos (modelo F-1800 3p) para fusão.

A Figura 12 ilustra o esquema de aquecimento e fusão dos vidros teluretos, onde as misturas foram inicialmente aquecidas com taxa de $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ até uma temperatura de 673 K, permanecendo nesse patamar por 1 hora. Esse procedimento preliminar foi o mesmo para a síntese dos três vidros, sendo realizado para calcinar eventuais resíduos orgânicos e evitar a perda descontrolada de massa durante a liberação de gás carbônico (CO_2), proveniente do carbonato de lítio (Li_2CO_3). Vencido esse patamar a temperatura do forno foi novamente elevada com taxa de aquecimento igual a $6 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ até atingir a temperatura de fusão, permanecendo nesse patamar de temperatura por 30 minutos. A taxa de aquecimento e o

tempo de fusão foram iguais para as três matrizes vítreas, no entanto, apenas a temperatura de fusão foi modificada conforme a característica de cada matriz, sendo de 1073 K para o vidro TL e 1123 K para os vidros TLW-5 e TLW-10.

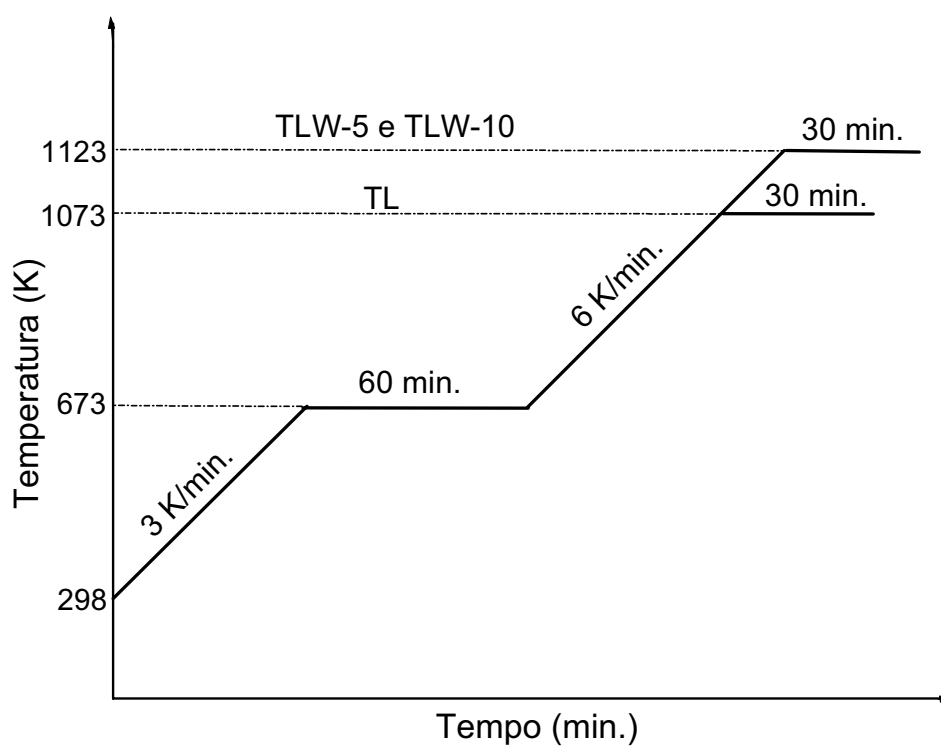


Figura 12-Ilustração do processo de fusão dos vidros TL, TLW-5 e TLW-10.

Depois de vencido o tempo de fusão o líquido foi retirado do forno e vertido em um molde de Latão (Figura 13) a temperatura ambiente.

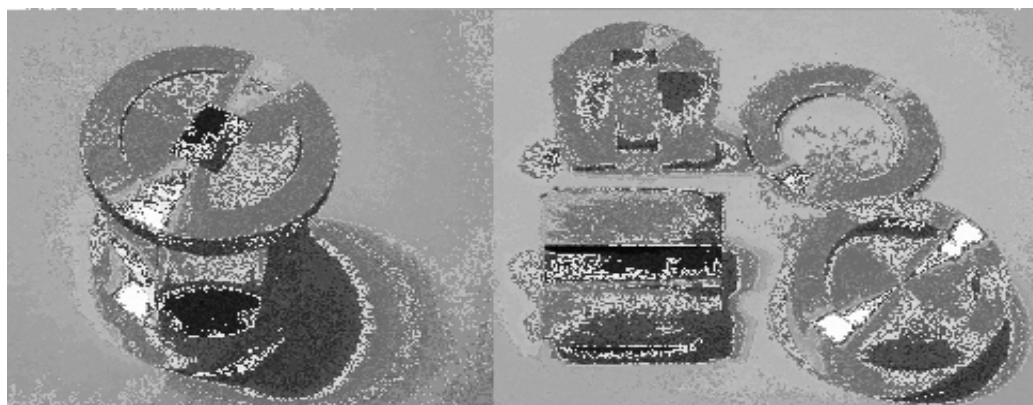


Figura 13-Molde de Latão utilizado para verter o vidro.

Logo após verter os vidros, o molde contendo as amostras foi imediatamente levado ao forno por um período de 2 horas, com o objetivo de aliviar possíveis tensões provocadas pelo choque térmico do resfriamento. O forno foi aquecido previamente até a temperatura de recozimento desejada. As temperaturas de recozimento foram de 473 K para o vidro TL e de 523 K para os vidros TLW-5 e TLW-10. Nas seções seguintes deste trabalho as matrizes vítreas obtidas pelo processo direto de resfriamento e recozimento serão reportadas no texto como sendo as amostras dos vidros “*como preparados*”.

II.2 Métodos de caracterização dos vidros

Neste trabalho foram utilizadas algumas técnicas de caracterização com o objetivo de compreender e analisar o comportamento das propriedades térmicas e estruturais das matrizes vítreas do sistema ternário $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{WO}_3$.

As técnicas de análise térmica são utilizadas na obtenção de informações sobre o comportamento térmico de matrizes vítreas, como os processos de nucleação e a cinética de cristalização. Dentre as técnicas de caracterização, a mais empregada é a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*)^{35, 36}, por apresentar vantagens consideráveis no processo de medida, como: facilidade de aplicação, sensibilidade e por trabalhar com uma quantidade pequena de amostra. Uma das motivações em usar a técnica de DSC é que ela permite determinar propriedades físicas dos vidros, como a T_g e a energia de ativação do crescimento de cristais durante as transições de fases.

O estudo do comportamento estrutural das amostras foi realizado utilizando as técnicas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) e de Difração de Raios-X (DRX).

A espectroscopia no infravermelho baseia-se no estudo das vibrações moleculares, sendo que o espectro é obtido pela interação da radiação incidente e os modos vibracionais normais da amostra, determinando em que comprimento de onda uma dada fração de radiação incidente é absorvida ou transmitida com uma energia particular. Essa técnica permite observar quais são as ligações, ativas no infravermelho, existentes nas estruturas amorfa e cristalina dos vidros^{37, 38, 39}.

A técnica de DRX é usada para o estudo de estruturas cristalinas⁴⁰. Embora os vidros não apresentem uma rede cristalina, a técnica de DRX é na maioria das vezes aplicada somente para confirmar o estado amorfo do material. Contudo, no estudo de matrizes vítreas

essa técnica é muito empregada também para determinar as fases cristalinas formadas durante o processo de cristalização dos vidros.

II.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica de análise térmica (DSC) é muito utilizada para determinar propriedades térmicas dos vidros associadas às transições de fase. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas, que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos, ou mudanças na capacidade calorífica. A técnica de DSC registra as variações da entalpia entre a amostra (material de estudo) e a referência (material inerte: alumina em pó ou simplesmente a cápsula vazia), segundo um processo controlado de aquecimento ou resfriamento³⁵.

No estudo realizado neste trabalho pela técnica de DSC, certa quantidade da massa total dos vidros TL, TLW-5 e TLW-10 foram maceradas em almofariz de ágata e selecionadas utilizando as peneiras analíticas com os seguintes tamanhos de partículas: 63-75 μm , 45-63 μm , 38-45 μm e < 38 μm . As curvas foram obtidas pela utilização do equipamento de análise térmica DSC-2920 da TA Instruments (precisão de ± 0.1 °C).

Em todas as medidas de DSC utilizou-se aproximadamente 10 mg de amostra, hermeticamente arranjadas em porta-amostras de alumínio (panelinhas) sob fluxo de N_2 seco ($60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Os porta-amostras utilizados foram confeccionados na própria faculdade. Com uma prensa e em molde apropriado, uma chapa fina de alumínio foi recortada na forma de panelinhas e tampas. As amostras usadas nas medidas de DSC foram pesadas e colocadas dentro das panelinhas, que em seguida foram tampadas e fechadas hermeticamente. Este tipo de porta-amostra além de reduzir o efeito do gradiente térmico é fechado antes de ser levado ao forno do DSC, evitando assim, a perda de material por evaporação e uma possível contaminação do equipamento.

Os ensaios de DSC, para o processo não isotérmico (método direto de medida), foram realizados para todos os tamanhos de partículas com taxa $2.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ e para as amostras com tamanhos de partículas de 45-63 μm foram aplicadas também diferentes taxas de aquecimento: $2.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $7.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ e $12.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Para as medidas isotérmicas foram realizados tratamentos térmicos em temperaturas acima da T_g dos vidros. Os tratamentos térmicos foram desempenhados em forno resistivo por um tempo de 5 minutos cada e para todas as medidas isotérmicas foram empregadas amostras

com tamanho de partícula $< 38 \mu\text{m}$ e taxa de aquecimento de $2.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. As amostras eram submetidas ao tratamento térmico aproximadamente 15 minutos após o forno atingir o patamar de temperatura desejado. Após os 5 minutos de tratamento as amostras eram retiradas do forno.

O método de obtenção das propriedades térmicas, como T_g (temperatura de transição vítrea), T_x (temperatura de início de cristalização) e T_p (temperatura do pico máximo de cristalização), e uma apresentação mais detalhada sobre a técnica de DSC utilizada nesse trabalho está disposto no Apêndice A.

II.2.2 Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho permite obter informações tais como, a estrutura molecular, níveis de energia e as ligações químicas. Esta técnica estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia dos átomos que compõem uma molécula. No entanto, esta técnica baseia-se no acoplamento entre a frequência de vibração da radiação infravermelha e a frequência vibracional da matéria. A radiação infravermelha quando absorvida pela amostra converte-se em energia vibracional molecular³⁷.

O estudo por espectroscopia no infravermelho foi realizado utilizando um espectrômetro de FT-IR da Nicolet Nexus 670. As medidas foram realizadas para amostras dos vidros como preparados e tratados termicamente em diferentes temperaturas, para partículas com tamanhos $< 38 \mu\text{m}$. Os tratamentos térmicos foram realizados no interior de um forno resistivo em diferentes temperaturas durante 5 minutos (cada tratamento térmico). As temperaturas de tratamento térmico foram selecionadas acima da temperatura de transição vítrea (T_g).

Na realização das medidas de infravermelho dos vidros TL, TLW-5 e TLW-10, uma pequena porção de cada amostra foi dispersa em pastilhas de KBr (brometo de potássio) e prensadas em uma prensa uniaxial a uma pressão de 10 MPa. Inicialmente o KBr foi pulverizado e selecionado com tamanho de partícula $< 45 \mu\text{m}$. Para fazer as pastilhas foi utilizada a proporção de 150 mg de KBr para cada 0.6 mg de vidro telureto (TL, TLW-5 e TLW-10). No preparo das pastilhas o KBr e o vidro foram misturados em almofariz de ágata por aproximadamente 15 minutos, visando uma boa dispersão das unidades do vidro em

relação ao KBr. Em seguida, a mistura foi colocada no pastilhador e prensada. A pastilha obtida foi submetida diretamente à medida de infravermelho.

Para obter os espectros de infravermelho, em princípio o equipamento foi configurado para realizar medidas de transmitância com 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Em seguida, retirou-se o *background* (medida realizada para pastilha sem amostra, somente KBr) e depois foi obtido o espectro para a pastilha de KBr/amostra. O equipamento fornece diretamente o espectro resultante para o vidro, que é obtido pela diferença do espectro do *background* com o espectro da pastilha de KBr/amostra.

Os espectrômetros de infravermelho têm seu funcionamento baseado na interferometria e possibilita a obtenção dos espectros para vibrações das ligações moleculares existentes na matriz vítrea. Algumas das vibrações ativas no infravermelho e o princípio de funcionamento do espectrômetro são discutidos com mais atenção no Apêndice B.

II.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X por pó foi utilizada para identificar a característica amorfa dos vidros e as possíveis fases cristalinas que se formam conforme os tratamentos térmicos. O difratograma é obtido por meio da interação da radiação eletromagnética de raios-X e a matéria, que envolve a análise da diferença no caminho percorrido pelos raios difratados por diferentes planos adjacentes da estrutura cristalina dos vidros. As fases cristalinas dos vidros foram identificadas pela indexação dos picos utilizando padrões difratométricos individuais de cada fase disponibilizados em cartas JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*), que permitiu avaliar o grau de cristalinidade, bem como quantificar as fases presentes. A quantificação das fases a partir da difração de raios-X se apóia nas intensidades dos picos do difratograma, as quais, além de guardarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, refletem suas proporções na amostra⁴⁰.

Nas medidas de DRX foram empregadas amostras na forma de pó com tamanhos de partículas $< 38\ \mu\text{m}$. As medidas de difração foram realizadas com difratômetro de raios-X modelo *Rigaku Rotaflex RU200B* de radiação $\text{CuK}\alpha$, no intervalo de varredura 2θ entre 10 e 60 graus com passo de 0.02 graus e taxa de aquisição de $2\text{ graus}\cdot\text{min}^{-1}$. Obteve-se os difratogramas das amostras dos vidros como preparados e também para as amostras tratadas termicamente em temperatura de nucleação acima da T_g . O procedimento de tratamento

térmico foi o mesmo realizado nas amostras estudadas pelas técnicas de DSC e FT-IR. As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo pelo técnico José Luís.

O processo de interferência construtiva da radiação espalhada pelos planos adjacentes de uma estrutura cristalina, cujos átomos são arranjados de forma organizada e periódica, é descrito conforme a lei de Bragg^{17,40}. O Apêndice C traz um breve histórico sobre a difração de raios-X e como a lei de Bragg é satisfeita.

III. Resultados e discussões

III.1 Estudo estrutural dos vidros por difração de raios-X

Os vidros teluretos estudados neste trabalho foram inicialmente caracterizados pela técnica de difração de raios-X com o objetivo de confirmar as características vítreas das amostras. A Figura 14 apresenta um difratograma das amostras TL, TLW-5 e TLW-10, onde é confirmado o estado amorfo das matrizes.

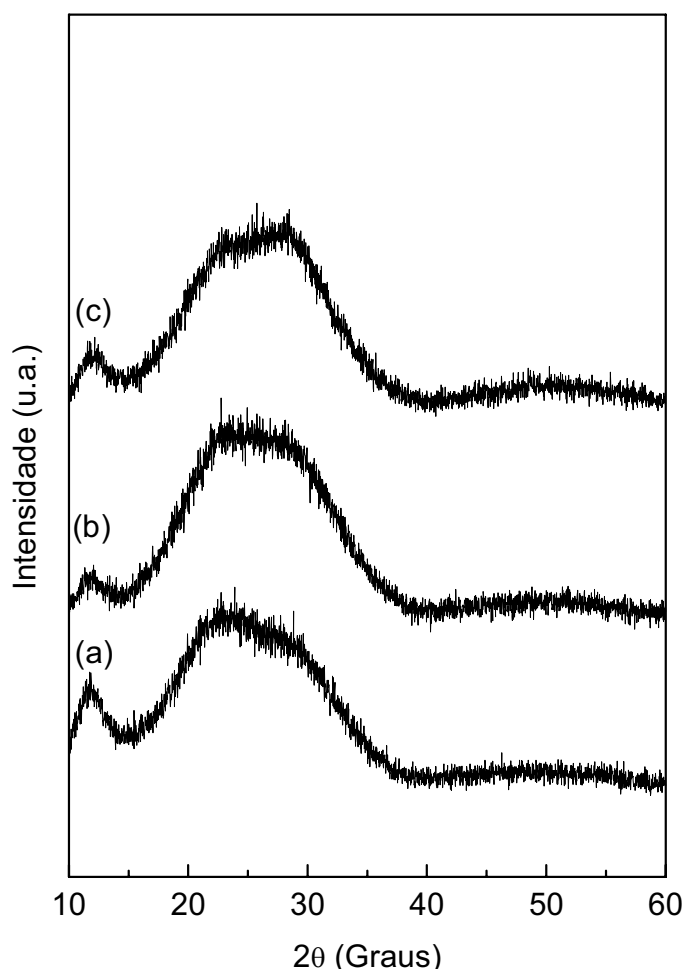


Figura 14-Difração de raios-X dos vidros como preparados: (a) TL, (b) TLW-5 e (c) TLW-10.

A partir das amostras tratadas a diferentes temperaturas foram realizados estudos sobre a evolução estrutural dos vidros, identificando a formação de diferentes fases cristalinas. Os vidros foram tratados termicamente em temperaturas acima de T_g por 5

minutos. As temperaturas de tratamento térmico das amostras utilizadas para análise estrutural pela técnica de DRX estão resumidas na Tabela 6.

Tabela 6-Temperaturas de tratamento dos vidros teluretos para realização das medidas de DRX.

| <i>Vidro</i> | <i>Temperaturas de tratamento térmico (K)</i> | <i>Tempo (min)</i> |
|--------------|---|--------------------|
| TL | 548-597-608-634 | 5 |
| TLW-5 | 553-643-653-663 | 5 |
| TLW-10 | 658-681-689-713 | 5 |

A Figura 15 ilustra os difratogramas de DRX do vidro TL como preparado e tratado termicamente em diferentes temperaturas de nucleação, conforme mostrado na Tabela 6.

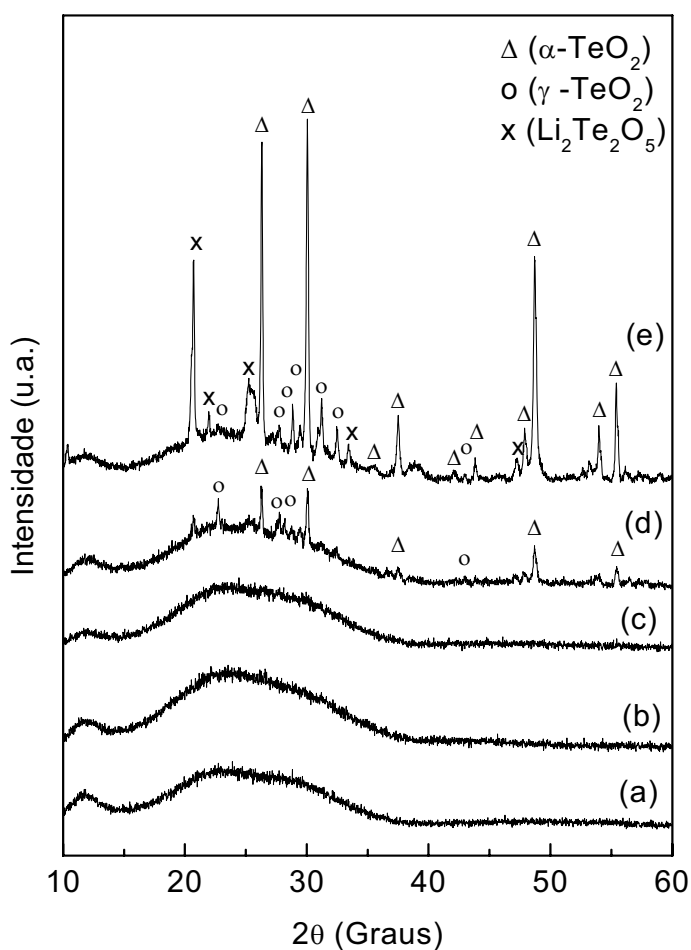


Figura 15-Difratograma de raios-X do vidro TL: (a) como preparado e tratados termicamente a 548 K (b), 597 K (c), 608 K (d) e 634 K (e).

Observa-se na Figura 15 que o estado amorfo do vidro foi mantido até o tratamento realizado a 597 K (Figura 15-c). Para os tratamentos térmicos realizados acima de 608 K (Figura 15-d) observou-se um material parcialmente cristalino e a indexação dos picos confirmam a presença das fases cristalinas α -TeO₂^{26, 41} (paratelueto) e γ -TeO₂^{28, 30}. No difratograma do vidro tratado termicamente a 634 K (Figura 15-e), a indexação dos picos indicou o surgimento de outra fase cristalina, Li₂Te₂O₅, em coexistência com as outras duas fases⁴¹. Conforme a literatura⁴¹, os difratogramas da Figura 15 sugerem uma hierarquia na cristalização do vidro TL, com priorização das fases cristalinas α -TeO₂ e γ -TeO₂ em relação à fase Li₂Te₂O₅.

A Figura 16 ilustra os difratogramas de DRX do vidro TLW-5 como preparado e tratado em diferentes temperaturas (Tabela 6). Pela literatura⁴², fases cristalinas devido à adição de WO₃ em matrizes de vidros teluretos são formadas somente quando essas adições são maiores do que 15 mol%.

Os difratogramas dos vidros como preparado (Figura 16-a) e tratados termicamente a 553 K (Figura 16-b) e 643 K (Figura 16-c) apresentaram características de materiais amorfos. Para os tratamentos térmicos a 653 K (Figura 16-d) e 663 K (Figura 16-e) os difratogramas apresentaram características de uma vitro-cerâmica. Notou-se na Figura 16-d que são formadas duas fases cristalinas, α -TeO₂ e γ -TeO₂, e não ocorre o surgimento de nenhuma fase cristalina referente a qualquer tipo de ligação envolvendo o tungstênio (W) ou o lítio (Li). Na Figura 16-e observa-se somente a ocorrência da fase cristalina α -TeO₂, sugerindo que para esse tratamento térmico todos os constituintes da fase γ -TeO₂ foram cristalizados e transformados em α -TeO₂^{26, 30, 42}. Isso indica²⁸ que o processo de cristalização da fase γ -TeO₂ para a amostra tratada a 663 K é mais rápido do que a cristalização da fase α -TeO₂, permitindo em seguida uma mudança de fase, como ilustrado na Figura 16-e, onde aparece somente a fase α -TeO₂.

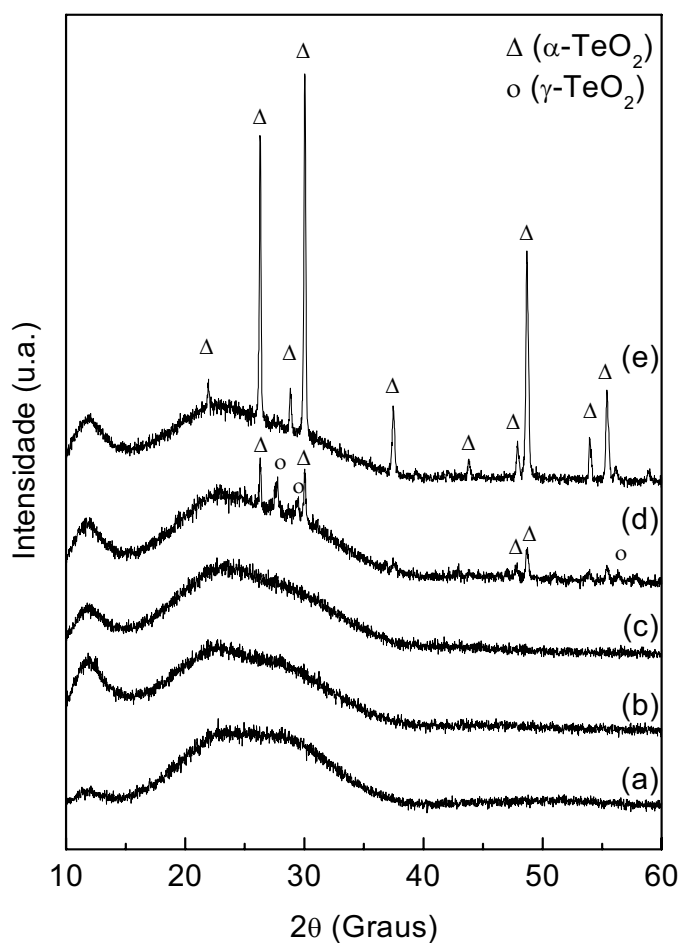


Figura 16-Difratograma de raios-X do vidro TLW-5: (a) como preparado e tratados termicamente a 553 K (b), 643 K (c), 653 K (d) e 663 K (e).

Os dados da difração de raios-X dos vidros teluretos sugerem que o acréscimo de WO_3 na composição do vidro pode ter provocado a não formação da fase cristalina $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, que aparece no difratograma do vidro TL (Figura 15) e não são observados nos difratogramas dos vidros TLW-5 (Figura 16) e TLW-10 (Figura 17).

A Figura 17 ilustra os difratogramas para o vidro TLW-10 como preparado e tratado termicamente em diferentes temperaturas (Tabela 6). Notou-se após a indexação dos picos que a fase cristalina $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ também não aparece para essa composição.

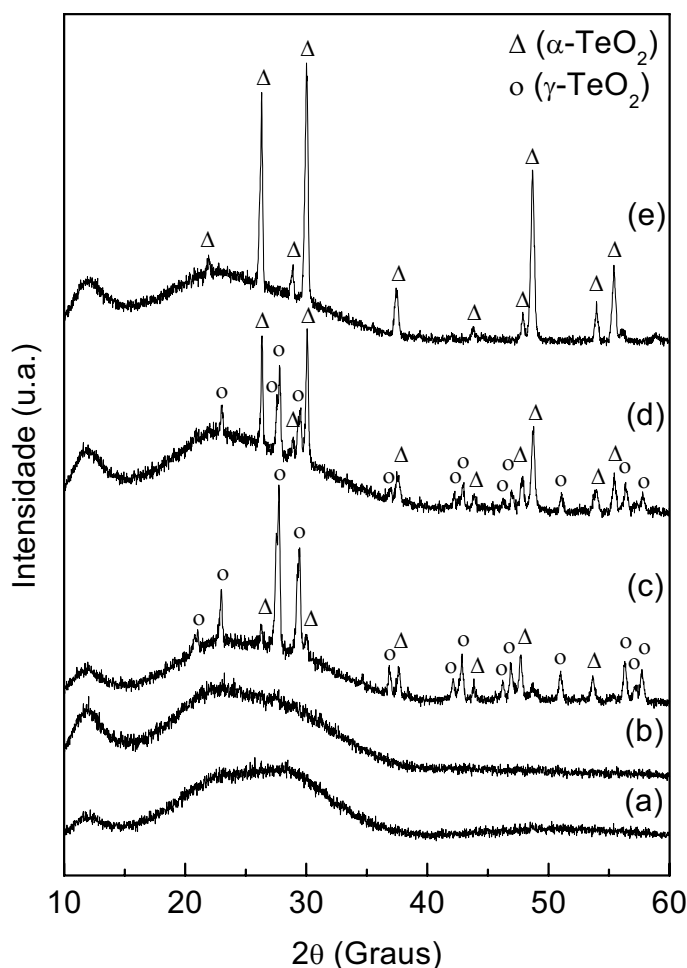


Figura 17-Difratograma de raios-X do vidro TLW-10: (a) como preparado e tratados termicamente a 658 K (b), 681 K (c), 689 K (d) e 713 K (e).

O difratograma do vidro como preparado (Figura 17-a) e da amostra tratada termicamente a temperatura de 658 K (Figura 17-b) apresentaram as características de um material amorfo. No difratograma²⁸ deste vidro verificou-se o aparecimento da fase cristalina γ -TeO₂ primeiro do que a fase cristalina α -TeO₂. A Figura 17-c ilustra o domínio no processo de cristalização da fase cristalina γ -TeO₂, que com o aumento da temperatura de tratamento tende a desaparecer. Na Figura 17-d a fase cristalina γ -TeO₂ não domina mais a cristalização e passa a coexistir juntamente com a fase cristalina α -TeO₂. Na Figura 17-e a única fase cristalina que aparece é a α -TeO₂, evidenciando que, novamente a fase cristalina γ -TeO₂ foi totalmente cristalizada e em seguida transformada em α -TeO₂.

III.2 Espectroscopia no infravermelho dos vidros teluretos

A estrutura dos vidros teluretos (TL, TLW-5 e TLW-10) foi analisada também por espectroscopia no infravermelho para região do infravermelho médio, restrito neste trabalho para o intervalo de 1200-400 cm^{-1} .

A Figura 18 ilustra os espectros dos vidros teluretos como preparados e com tamanhos de partículas $< 38 \mu\text{m}$. O espectro do vidro TL (Figura 18-a) apresentou uma banda larga de absorção em torno de 604 cm^{-1} e um ombro em 760 cm^{-1} , e conforme a literatura^{41,43}, essas regiões de absorção associam-se as vibrações simétricas das unidades tetragonais TeO_4 , referentes às ligações Te-O_{ax} e Te-O_{eq} , respectivamente. Nos espectros dos vidros TLW-5 (Figura 18-b) e TLW-10 (Figura 18-c), além das duas bandas de absorção referentes às ligações Te-O observou-se também outras duas bandas de absorção, uma em 850 cm^{-1} e a outra em 922 cm^{-1} . Essas duas bandas^{41, 43, 44} são associadas diretamente às vibrações das ligações W-O.

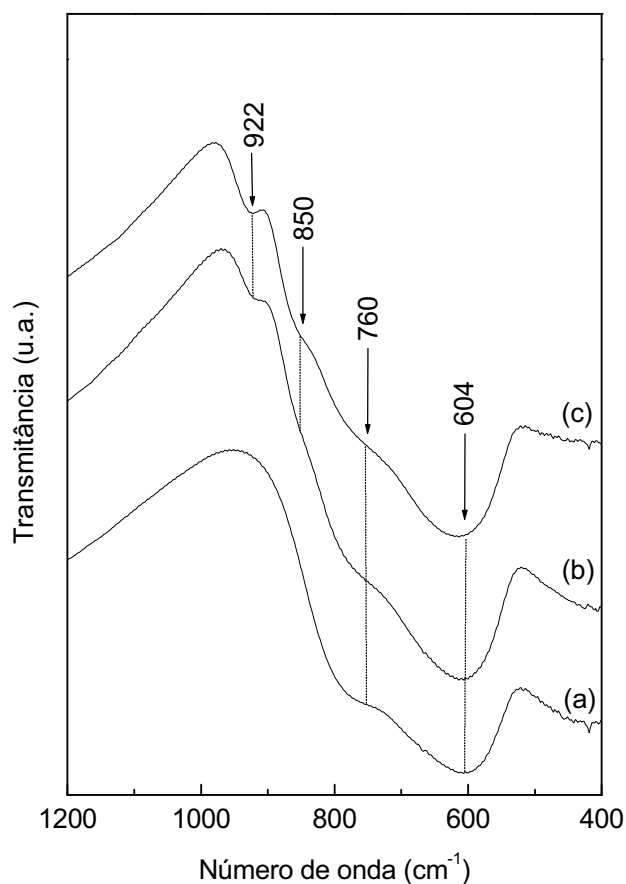


Figura 18-Espectros no infravermelho dos vidros teluretos: (a) TL, (b) TLW-5 e (c) TLW-10. Medidas realizadas para os vidros como preparados e com tamanho de partícula entre $< 38 \mu\text{m}$.

Espectros de infravermelho também foram obtidos para as amostras tratadas em diferentes temperaturas, no entanto, serão discutidos somente os espectros obtidos para os mesmos tratamentos térmicos ressaltados na seção anterior (Tabela 6).

A Figura 19 ilustra os espectros no infravermelho do vidro TL como preparado e tratado em diferentes temperaturas. Os espectros do vidro como preparado (Figura 19-a) e tratados termicamente a 548 K (Figura 19-b) e 597 K (Figura 19-c) apresentaram uma banda larga, característica de materiais amorfos. Para os espectros das amostras tratadas a 608 K (Figura 19-d) e 634 K (Figura 19-e) foram verificadas bandas bem definidas, característica de materiais cristalinos. Esses aspectos característicos notados nos espectros de infravermelho foram também confirmados pelas medidas DRX, onde os difratogramas apresentaram exatamente o mesmo comportamento (Figura 15).

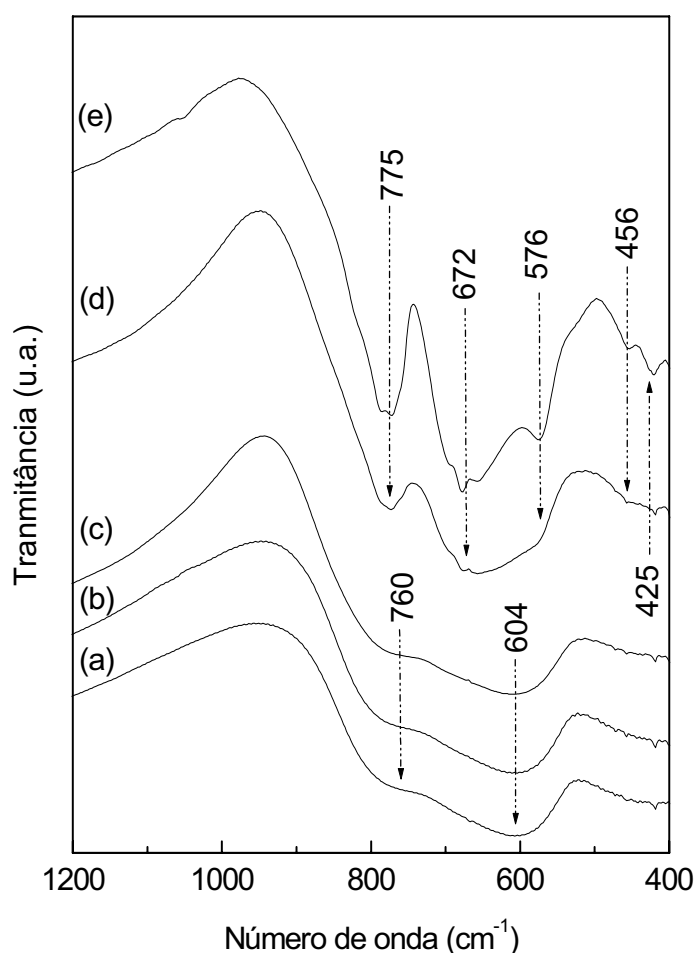


Figura 19-Espectros no infravermelho do vidro TL: (a) como preparado e tratados termicamente a 548 K (b), 597 K (c), 608 K (d) e 634 K (e). Medidas realizadas para partículas < 38 μm .

Nos três primeiros espectros apresentados na Figura 19 observou-se bandas de absorção em torno de 760 cm^{-1} e 604 cm^{-1} referentes às vibrações simétricas das unidades tetragonais TeO_4 . Entretanto, para os tratamentos térmicos a 608 K (Figura 19-d) e 634 K (Figura 19-e) observou-se um estreitamento e uma melhor definição das bandas de absorção em torno de 775 cm^{-1} e 672 cm^{-1} . Segundo outros autores^{28, 41}, a fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$ é caracterizada por duas bandas de absorção bem definidas próximas a 660 cm^{-1} e 780 cm^{-1} e a fase cristalina $\gamma\text{-TeO}_2$ por uma banda larga de absorção na região de 443 cm^{-1} . Portanto, as bandas de absorção próximas a 775 cm^{-1} e 672 cm^{-1} evidenciam a existência da fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$ e as bandas em torno de 456 cm^{-1} e 425 cm^{-1} a presença da fase cristalina $\gamma\text{-TeO}_2$. Esses resultados estão de acordo com os dados de DRX ilustrados na Figura 15. A banda de absorção⁴¹ em 775 cm^{-1} é atribuída ao *stretching* simétrico das ligações O-Te-O da estrutura cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$. Na literatura não foram encontradas referências relacionando às vibrações referentes à banda de absorção em torno de 576 cm^{-1} (Figura 19-e), no entanto, essa banda provavelmente associa-se às vibrações das ligações Te-O-Li da fase cristalina $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, conforme confirmado pelos dados de DRX (Figura 15).

A Figura 20 ilustra os espectros no infravermelho do vidro TLW-5 como preparado e tratado termicamente em diferentes temperaturas de nucleação. O espectro do vidro TLW-5 como preparado (Figura 20-a) e das amostras tratadas termicamente a 553 K (Figura 20-b) e 643 K (Figura 20-c) apresentaram bandas de absorção semelhantes, sendo duas, em torno de 760 cm^{-1} e 604 cm^{-1} , referentes às vibrações das unidades tetragonais TeO_4 e duas bandas em 922 cm^{-1} e 850 cm^{-1} , para as vibrações W-O. Na Figura 20-d notou-se uma banda de absorção^{28, 41} próxima a 435 cm^{-1} e conforme discutido para o vidro TL (Figura 19), essa banda é referente as vibrações da fase cristalina $\gamma\text{-TeO}_2$. Por fim, no espectro ilustrado pela Figura 20-e observou-se o estreitamento das bandas de absorção em 770 cm^{-1} e 660 cm^{-1} , evidenciando a presença da fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$, e o desaparecimento da banda larga próximo a 435 cm^{-1} , confirmando os dados obtidos por DRX (Figura 16), onde a fase cristalina $\gamma\text{-TeO}_2$ deixa de existir se transformado em $\alpha\text{-TeO}_2$.

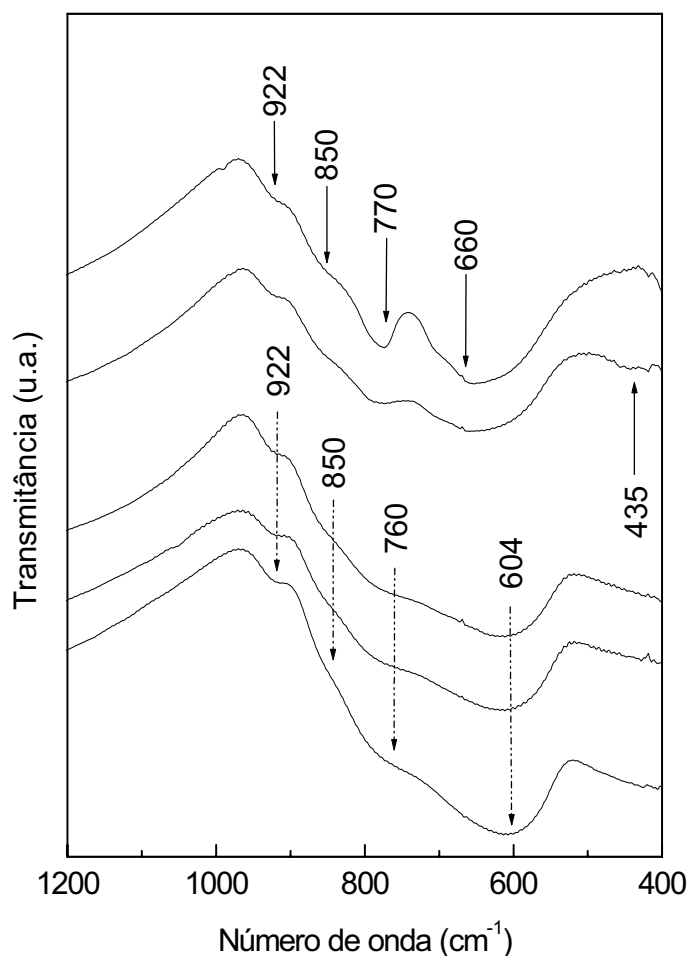


Figura 20-Espectros no infravermelho do vidro TLW-5: (a) como preparado e tratados termicamente a 553 K (b), 643 K (c), 653 K (d) e 663 K (e). Medidas realizadas para partículas < 38 μm .

A Figura 21 ilustra os espectros de infravermelho dos vidros TLW-10 como preparado e tratados termicamente em diferentes temperaturas por um tempo de 5 minutos em diferentes temperaturas de nucleação. As bandas de absorção do vidro TLW-10 como preparado (Figura 21-a) e tratado termicamente a temperatura de 658 K (Figura 21-b) foram praticamente iguais, com duas banda referentes às vibrações das ligações Te-O e duas referentes as vibrações das ligações W-O. Uma banda larga de absorção em 442 cm^{-1} na Figura 21-c confirma a existência da fase cristalina $\gamma\text{-TeO}_2$, conforme os dados obtidos nas medidas de DRX (Figura 17). No espectro da Figura 21-c, ainda observa-se o surgimento de uma banda próximo a 515 cm^{-1} , que mostra a influência direta da quantidade do óxido WO_3 na rede do vidro telureto. Segundo a literatura⁴³, o aparecimento da banda de absorção próxima a de 490 cm^{-1} , é devido ao incremento de WO_3 na estrutura do vidro. Portanto, a banda de absorção em torno de 515 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações das ligações Te-O-W.

Na Figura 21-e foi observado o estreitamento e a definição das bandas de absorção em torno de 660 cm^{-1} e 770 cm^{-1} , e também foi notado o desaparecimento das bandas de absorção próximo a 515 cm^{-1} e 442 cm^{-1} .

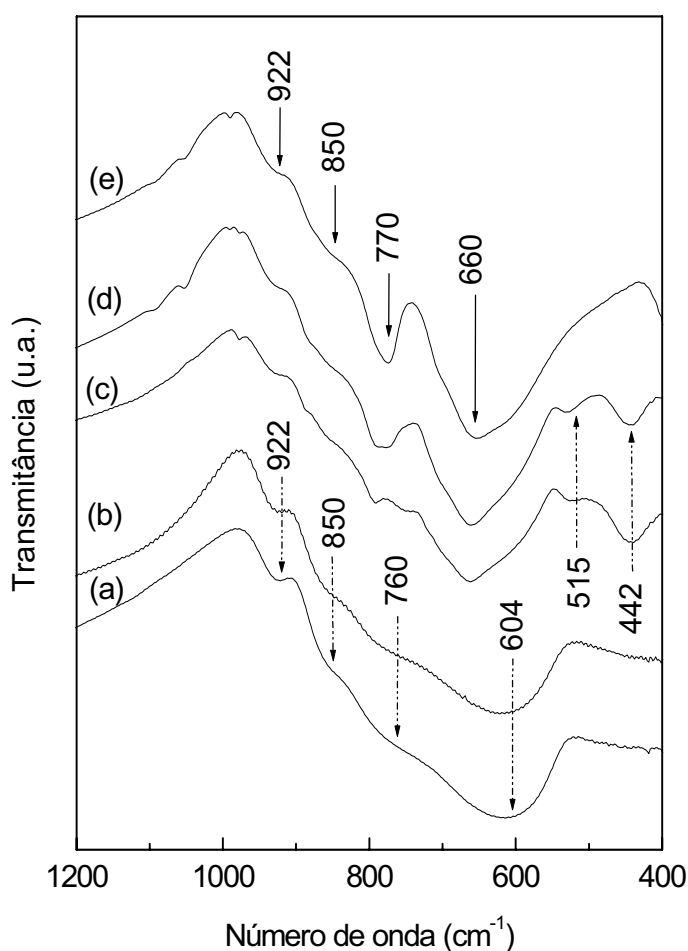


Figura 21-Espectros no infravermelho do vidro TLW-10: (a) como preparado e tratados termicamente a 658 K (b), 681 K (c), 689 K (d) e 713 K (e). Medidas realizadas para partículas $< 38\ \mu\text{m}$.

As bandas de absorção dos espectros no infravermelho do vidro TLW-10 estão de acordo com os difratogramas apresentados na Figura 17, pois, nos difratogramas observou-se que as fases cristalinas $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$ apareciam ao mesmo tempo para as amostras tratadas a 681 K e 689 K, e para o tratamento a 713 K apenas a fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$ aparecia. Logo, observando a Figura 21-e nota-se que a banda de absorção próxima à região de 442 cm^{-1} desaparece, confirmando assim, o domínio da fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$ no processo de cristalização do vidro TLW-10.

Com os espectros no infravermelho dos vidros teluretos foi possível confirmar a existência de vibrações referentes às ligações cristalinas constatadas pela difração de raios-X e também observar que o WO_3 foi incorporado à estrutura vítrea, embora não tenha apresentado nenhum indício de sua participação em qualquer fase cristalina, conforme verificado nas medidas de DRX.

III.3 Estudo das propriedades térmicas por DSC

As curvas obtidas pelas medidas de DSC mostraram que o incremento do óxido de tungstênio na composição da matriz vítrea causou algumas mudanças em suas propriedades térmicas. A Figura 22 ilustra as curvas de DSC para as três composições dos vidros teluretos com tamanhos de partículas $< 38 \mu\text{m}$ e taxa de aquecimento igual a $2.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

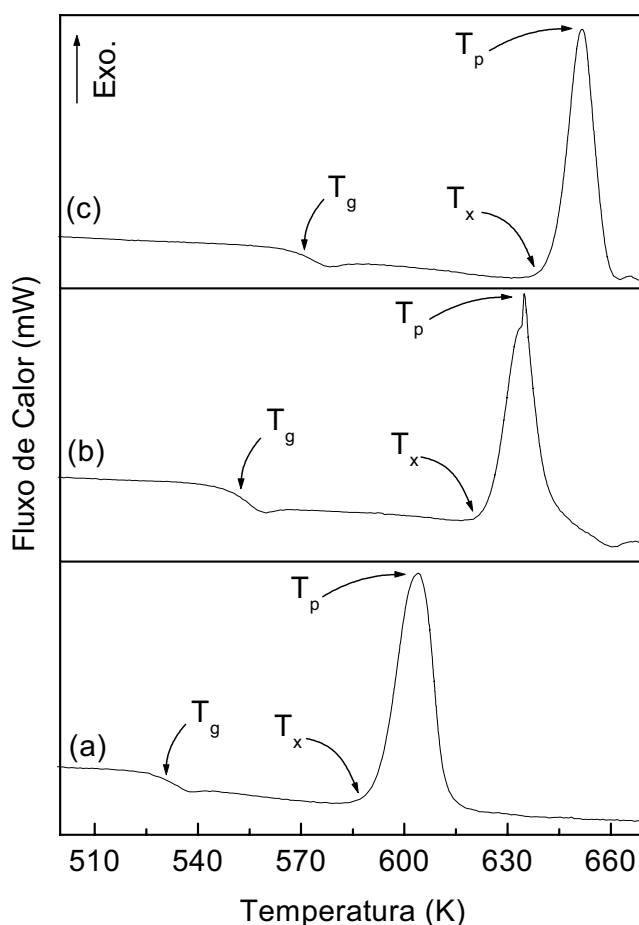


Figura 22-Curvas de DSC para os vidros como preparados: (a) TL, (b) TLW-5 e (c) TLW-10. Para tamanhos de partículas $< 38 \mu\text{m}$ e taxa de aquecimento $2.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Observa-se na Figura 22 que as temperaturas de transição vítrea (T_g), de início de cristalização (T_x) e de pico de cristalização (T_p) são deslocadas para altas temperaturas de acordo com o incremento do WO_3 na composição da matriz vítrea. As respectivas temperaturas foram encontradas utilizando o procedimento sugerido segundo a Figura 41 apresentada no Apêndice A.

A Tabela 7 traz resumidamente a variação na posição das temperaturas dos vidros TL, TLW-5 e TLW-10 para partículas separadas em quatro tamanhos diferentes com as medidas realizadas para taxa de aquecimento 2.5 K.min^{-1} . A temperatura do pico de cristalização (T_p) apresentado nesta tabela foi obtida para a temperatura máxima do pico exotérmico, não sendo considerado as fases cristalinas formadas para cada vidro.

Tabela 7-Parâmetros térmicos dos vidros teluretos obtidos para diferentes tamanhos de partícula e com taxa de aquecimento 2.5 K.min^{-1} .

| <i>Vidro</i> | <i>Tamanho de partícula (μm)</i> | T_g (K) | T_x (K) | $\Delta T = (T_x - T_g)$ (K) | T_p (K) |
|--------------|--|--------------|--------------|---------------------------------|--------------|
| TL | 63-75 | 526 | 584 | 58 | 604 |
| | 45-63 | 527 | 584 | 57 | 607 |
| | 38-45 | 524 | 586 | 62 | 609 |
| | < 38 | 526 | 587 | 61 | 610 |
| TLW-5 | 63-75 | 545 | 618 | 73 | 635 |
| | 45-63 | 546 | 621 | 75 | 637 |
| | 38-45 | 545 | 622 | 77 | 637 |
| | < 38 | 543 | 612 | 69 | 633 |
| TLW-10 | 63-75 | 570 | 638 | 68 | 653 |
| | 45-63 | 568 | 639 | 71 | 656 |
| | 38-45 | 570 | 639 | 69 | 658 |
| | < 38 | 567 | 639 | 72 | 658 |

Conforme mostrado na Tabela 7, os vidros que apresentaram melhor estabilidade térmica (ΔT) foram os com óxido de tungstênio, sendo o maior valor de 77 K para o vidro TLW-5. O valor de ΔT é determinado pela diferença de temperatura entre T_g e T_x , que é um dos critérios utilizados para avaliar a estabilidade térmica dos vidros. Essa diferença de

temperatura é o fator que representa quanto o vidro é susceptível ou não à cristalização. Deste modo, quanto maior for ΔT , mais difícil será o processo de cristalização do vidro, facilitando assim a formação vítrea. Alguns resultados encontrados na literatura⁴⁵ mostram que os vidros teluretos do sistema $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ não apresentam alta estabilidade térmica, sendo o maior valor encontrado de 86 °C para o vidro com composição de 27.5 mol% de WO_3 e o menor valor, de 18 °C, para o vidro com composição de apenas 5 mol% de WO_3 . De acordo com esse trabalho⁴⁵, o vidro telureto de composição igual a 80 mol% de TeO_2 apresentou ΔT de 72 °C. Portanto, os valores obtidos neste trabalho para as matrizes TLW estão de acordo com a literatura⁴⁵, apresentando um valor médio de ΔT igual a 73.5 K para o vidro TLW-5 e de 70 K para o vidro TLW-10, sugerindo que o composto TeO_2 dita quanto o vidro é susceptível ou não à cristalização. Nota-se também que quando é utilizado apenas o óxido de lítio na composição do vidro telureto (vidro TL), esse tem a propriedade de diminuir a estabilidade térmica da matriz.

Visando estudar o comportamento da cristalização dos vidros teluretos foram realizados vários ensaios de DSC, conforme se observa na Figura 23, foram utilizadas amostras com tamanhos de partícula de 45-63 μm com diferentes taxas de aquecimento. Na Figura 23 observou-se que com taxas de aquecimento mais baixas a largura dos picos de cristalização são maiores, enquanto a intensidade (altura) do pico sofre um decréscimo praticamente linear quando a taxa de aquecimento diminui de 12.5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ para 2.5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, indicando uma maior taxa de nucleação para as curvas dos vidros obtidas a 12.5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Para o vidro TL (Figura 23-A) nota-se a presença de um pico de cristalização bem definido e duas elevações na curva, denominados “ombros”, um logo no começo da cristalização e outro já no final, sugerindo que esteja ocorrendo três processos de cristalização ou a cristalização de três fases cristalinas na amostra. Esta análise está de acordo com os dados de DRX (Figura 15) que confirma a existência de três fases cristalinas para o vidro TL. No vidro TLW-5 (Figura 23-B) observa-se um pico de cristalização assimétrico, sugerindo a sobreposição de dois picos, e para o vidro TLW-10 (Figura 23-C) é evidente a presença de dois picos de cristalização. Ao contrário do vidro TL, os vidros TLW apresentam apenas dois picos de cristalização, pois, conforme os resultados obtidos por DRX (Figura 16 e Figura 17) foram confirmados somente a existência de duas fases cristalinas para os vidros TLW.

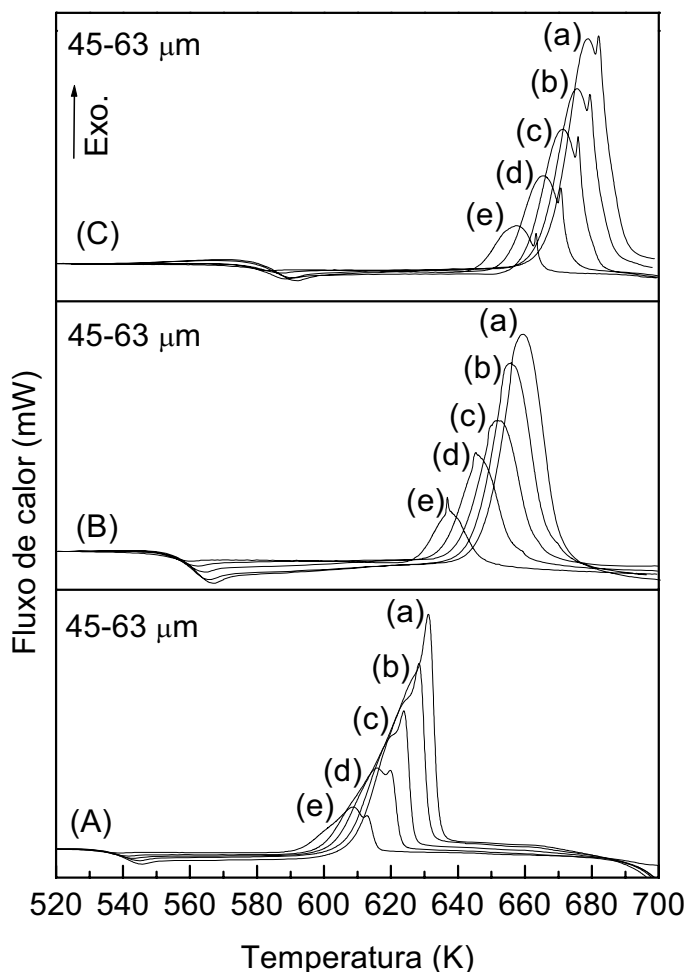


Figura 23-Curvas de DSC para os vidros teluretos: (A) TL, (B) TLW-5 e (C) TLW-10. Para partículas com tamanhos 45-63 μm e para as diferentes taxas de aquecimento: (a) 12.5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, (b) 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, (c) 7.5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, (d) 5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ e (e) 2.5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.

No estudo da cristalização dos vidros teluretos, primeiramente observou-se por meio dos difratogramas de DRX que o vidro TL apresenta três fases cristalinas e os vidros TLW-5 e TLW-10 apresentam apenas duas fases cristalinas. Então, as posições dos picos de cristalização referentes a cada uma das fases cristalinas foram determinadas por meio de um processo denominado deconvolução. A Figura 24 ilustra como foi realizado a deconvolução dos picos para o vidro TL. Este mesmo procedimento foi adotado também para determinar os picos de cristalização dos vidros TLW-5 e TLW-10, no entanto, foi realizado o ajuste somente para dois picos. Na Figura 24 está indicada qual é a posição exata dos três picos de cristalização (T_{p1} , T_{p2} e T_{p3}) do vidro TL e observa-se também que o ajuste teórico está de acordo com os dados experimentais, pois, não ocorre nenhuma descontinuidade entre os pontos obtidos experimentalmente e a linha que define o ajuste.

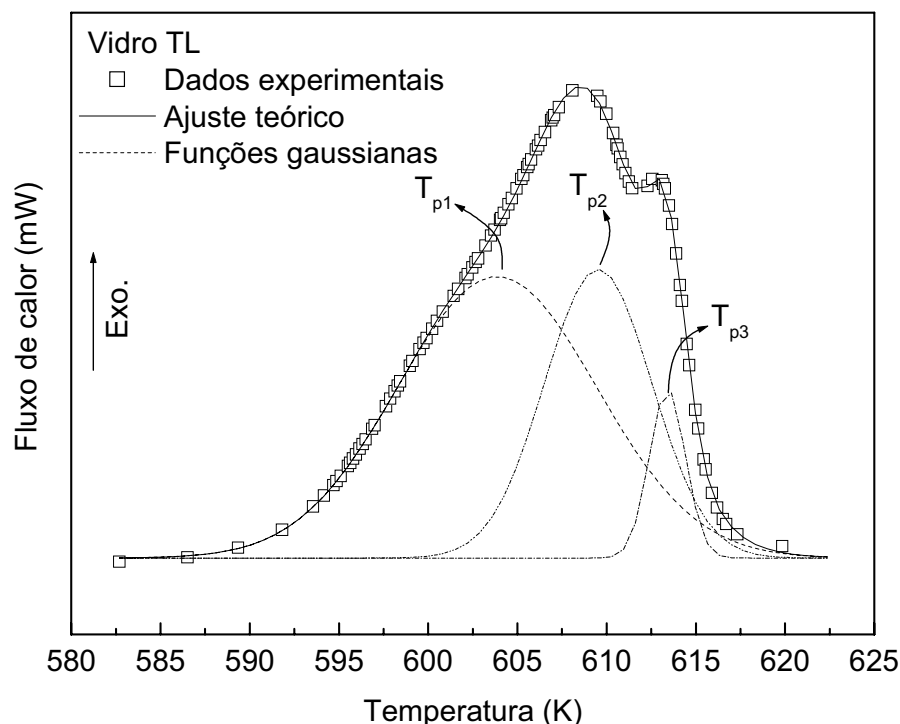


Figura 24-Exemplo do método de deconvolução utilizado para determinar as temperaturas (T_{p1} , T_{p2} e T_{p3}) dos picos de cristalização dos vidros teluretos. Foi utilizada como exemplo a curva de uma amostra TL.

Neste trabalho foram utilizadas funções gaussianas na realização da deconvolução dos picos de cristalização. Na Figura 24 observa-se uma linha tracejada representando as funções gaussianas para cada pico de cristalização. Para realizar a deconvolução, primeiramente é necessário determinar o intervalo de temperatura que se deseja obter os gráficos (truncamento), em seguida aplica-se o comando para obter as curvas gaussianas referente ao número de picos desejados e então, utilizando um comando de ajuste, obtém-se o ajuste gaussiano para cada pico de cristalização, como representado na Figura 24.

Usando o procedimento ilustrado na Figura 24, os dados apresentados na Figura 23 foram tratados e obtido os resultados para as temperaturas associadas aos diferentes picos de cristalização T_{p1} , T_{p2} e T_{p3} do vidro TL e dos picos T_{p1} e T_{p2} dos vidros TLW-5 e TLW-10. Os valores das temperaturas para os respectivos picos estão resumidos na Tabela 8. Os dados foram extraídos das medidas de DSC para partículas com tamanho de 45-63 μm e para as diferentes taxas de aquecimento (ϕ).

Tabela 8-Resumo das temperaturas de pico de cristalização (T_{p1} , T_{p2} e T_{p3}) dos vidros TL, TLW-5 e TLW-10. Medidas realizadas para tamanho de partículas de 45-63 μm e diferentes taxas de aquecimento.

| Taxa de aquecimento ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$) | Temperatura de pico de cristalização (K) | | | | | | |
|---|--|----------|----------|-------------|----------|--------------|----------|
| | Vidro TL | | | Vidro TLW-5 | | Vidro TLW-10 | |
| | T_{p1} | T_{p2} | T_{p3} | T_{p1} | T_{p2} | T_{p1} | T_{p2} |
| $\phi=2.5$ | 604 | 610 | 613 | 637 | 638 | 657 | 684 |
| $\phi=5$ | 611 | 617 | 620 | 646 | 647 | 665 | 690 |
| $\phi=7.5$ | 615 | 621 | 624 | 651 | 653 | 671 | 694 |
| $\phi=10$ | 619 | 625 | 629 | 655 | 656 | 676 | 696 |
| $\phi=12.5$ | 622 | 628 | 631 | 657 | 660 | 679 | 701 |

A partir dos parâmetros apresentados na Tabela 8, as energias de ativação associadas aos três picos de cristalização dos vidros teluretos foram determinadas pelo método descrito por Kissinger (Equação 11). A Figura 25 ilustra o gráfico de $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1000/T_p$ do vidro TL em função dos três picos de cristalização, onde os pontos representam os resultados experimentais extraídos da Tabela 8 e as retas são os ajustes lineares dos picos. A Figura 26 e a Figura 27 ilustram também os gráficos de $\ln(T_p^2/\phi)$ versus $1000/T_p$ para os vidros TLW-5 e TLW-10, respectivamente. Todos os gráficos foram obtidos para tamanhos de partículas de 45-63 μm em função das diferentes taxas de aquecimento, e como descrito anteriormente, a energia de ativação foi calculada por meio do coeficiente angular das retas encontrado por regressão linear dos gráficos.

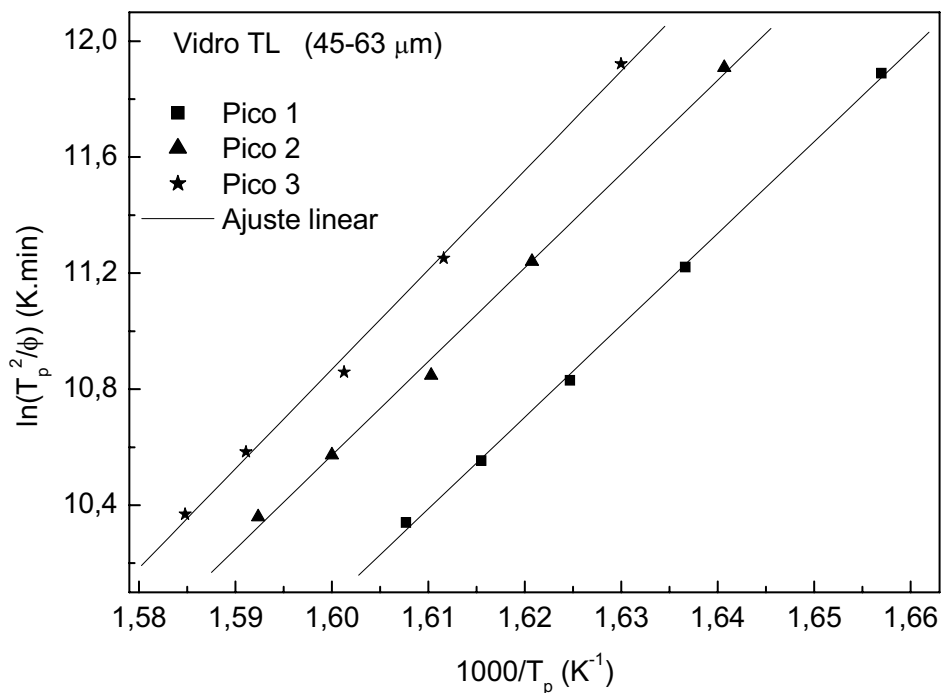


Figura 25-Gráfico de $\ln(T_p^2/\phi)$ por $1000/T_p$ do vidro TL para partículas com tamanho de 45-63 μm em função da taxa de aquecimento.

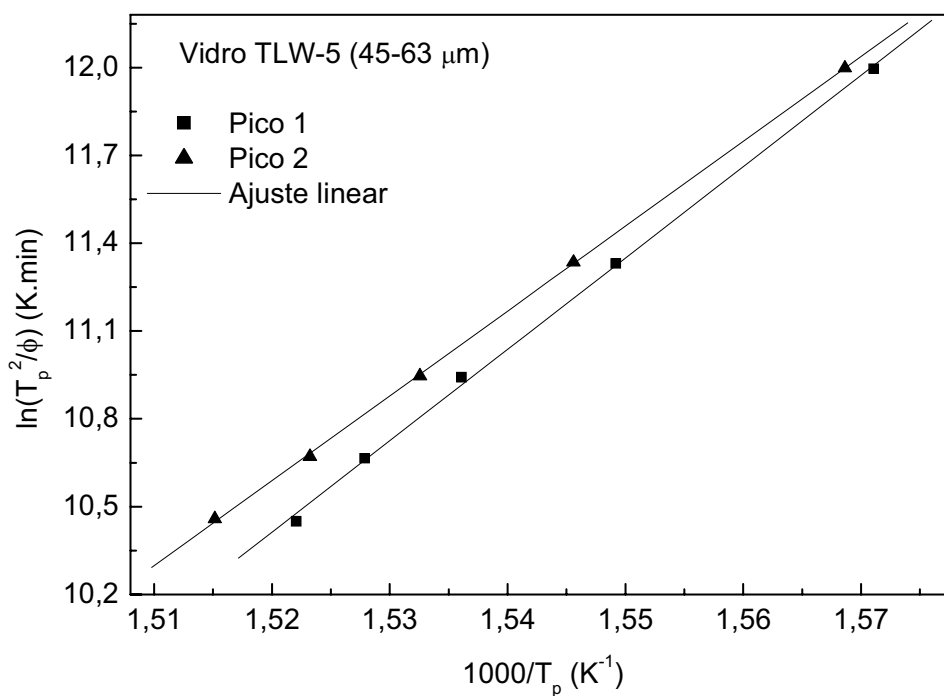


Figura 26-Gráfico de $\ln(T_p^2/\phi)$ por $1000/T_p$ do vidro TLW-5 para partículas com tamanho de 45-63 μm em função da taxa de aquecimento.

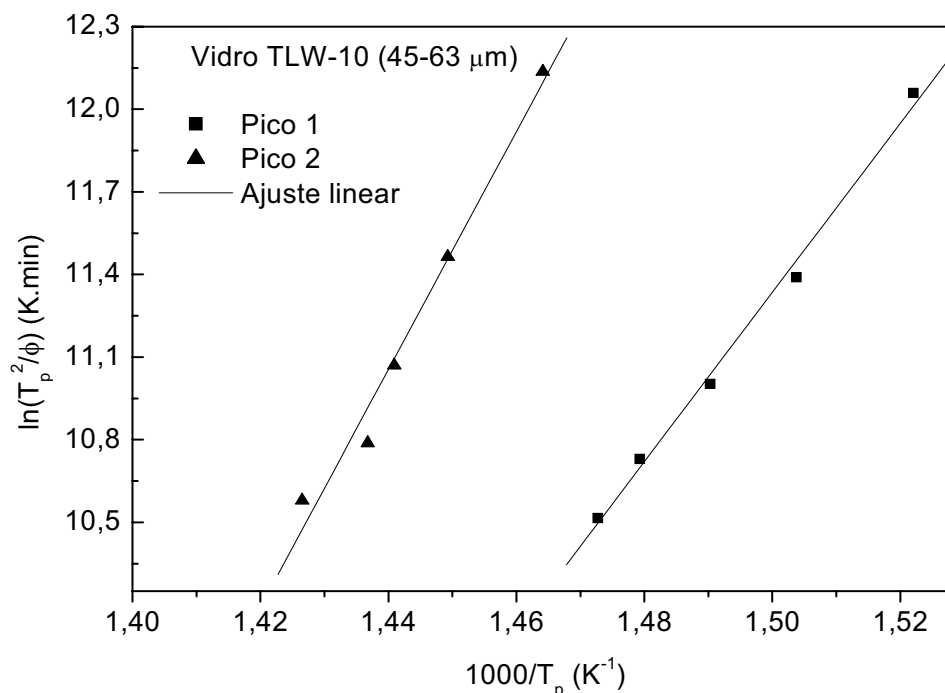


Figura 27-Gráfico de $\ln(T_p^2/\phi)$ por $1000/T_p$ do vidro TLW-10 para partículas com tamanho de 45-63 μm em função da taxa de aquecimento.

As energias de ativação E_1 , E_2 e E_3 associadas aos três picos de cristalização do vidro TL e as energias E_1 e E_2 associadas aos dois picos de cristalização dos vidros TLW-5 e TLW-10 foram calculadas pelo método de Kissinger usando a Equação 11, e seus respectivos valores estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9-Valores das energias de ativação associadas aos picos de cristalização dos vidros teluretos para diferentes taxas de aquecimento e tamanho de partículas de 45-63 μm .

| Vidro | E_1 (kJ.mol^{-1}) | E_2 (kJ.mol^{-1}) | E_3 (kJ.mol^{-1}) |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| TL | 263 ± 1 | 269 ± 2 | 285 ± 2 |
| TLW-5 | 260 ± 1 | 241 ± 1 | - |
| TLW-10 | 255 ± 2 | 334 ± 3 | - |

Os valores apresentados na Tabela 9 foram obtidos a partir das medidas de DSC realizadas pelo método não isotérmico e descrevem em quais energias ocorre o crescimento de cristais para cada fase cristalina. A energia de ativação encontrada para o vidro TL referente ao primeiro pico de cristalização, E_1 , foi de 263 kJ.mol^{-1} , e conforme a literatura⁴¹,

possivelmente está associada a primeira fase cristalina do vidro TL, γ -TeO₂. Os valores da energia de ativação para o segundo e terceiro pico de cristalização, E_2 e E_3 , tiveram um pequeno aumento e devem ser associadas às outras duas fases cristalinas que são formadas no vidro TL, α -TeO₂ e Li₂Te₂O₅, respectivamente. A existência das três fases cristalinas no vidro TL foi confirmada pelas medidas de DRX (Figura 15).

Na Tabela 9 observa-se que para os vidros TLW-5 e TLW-10 não foram calculadas a energia de ativação E_3 , pois, conforme os dados de DRX (Figura 16 e 17, respectivamente) esses vidros apresentaram apenas duas fases cristalinas. Os valores de E_1 calculados para o primeiro pico de cristalização desses vidros foram muito próximos, no entanto, E_2 teve um aumento significativo para o vidro TLW-10. Isso pode estar relacionado com o aumento da concentração de WO₃ na matriz vítrea.

A partir dos valores das energias de ativação dos vidros TL, TLW-5 e TLW-10 foram calculados também o parâmetro de Avrami, n , para os picos de cristalização dos respectivos vidros. Considerando a Equação 12 e os dados da Tabela 8 e da Tabela 9, os parâmetros de Avrami associados aos picos de cristalização foram calculados e dispostos na Tabela 10. No entanto, para calcular n é necessário ter os valores da meia largura dos picos de cristalização, M , e esses dados foram obtidos diretamente quando realizado os ajustes gaussianos, conforme ilustrado na Figura 24.

Tabela 10-Parâmetros de Avrami, n , para os diferentes picos de cristalização dos vidros TL, TLW-5 e TLW-10. No cálculo de n foram considerados os dados de DSC coletados a uma taxa de 7.5 K.min⁻¹.

| Vidro | n_1 | n_2 | n_3 |
|--------|-------|-------|-------|
| TL | 2.7 | 4.9 | 11.7 |
| TLW-5 | 2.4 | 3.8 | - |
| TLW-10 | 3.2 | 4.1 | - |

Observando os valores indicados na Tabela 10, nota-se a que o processo de cristalização superficial praticamente não ocorreu, pois os valores mais baixos do parâmetro de Avrami foram 2.4 e 2.7 para n_1 nos vidros TL e TLW-5, respectivamente. Embora os parâmetros de Avrami tenham apresentado valores próximos ou maiores do que 3 isso não significa que o processo de cristalização foi totalmente volumétrico. Isto porque, no processo de cristalização ocorre uma “competição” entre a cristalização superficial e a volumétrica, e a

cristalização superficial é difícil de ser evitada, por isso, é questionável se ocorre somente a cristalização volumétrica para o crescimento de cristais nos vidros.

O processo de cristalização também foi estudado pelo método de medidas isotérmico, onde as amostras são tratadas termicamente por um determinado tempo em uma temperatura previamente escolhida, acima da T_g , e em seguida submetidas a varredura de DSC. A Figura 28 ilustra as curvas de DSC para os diferentes tratamentos térmicos do vidro TL. Amostras com tamanho de partícula $< 38 \mu\text{m}$ foram previamente tratadas para diferentes temperaturas em um forno resistivo pelo tempo de 5 minutos e em seguida levados ao aparelho de DSC, onde foi efetuada a caracterização térmica com taxa de aquecimento igual a $2.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

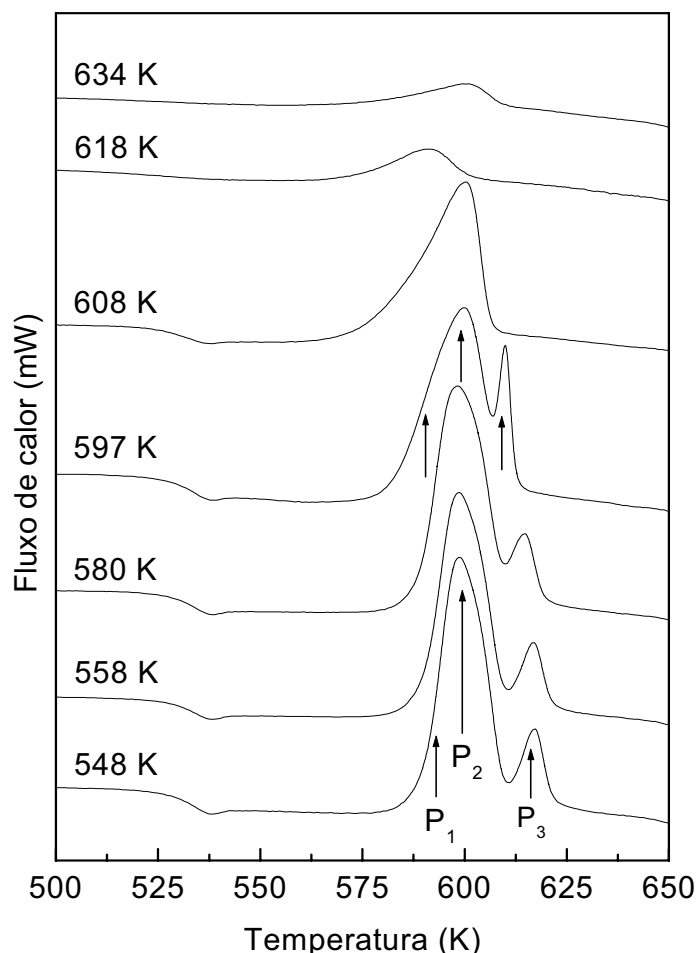


Figura 28-Curvas de DSC para o vidro TL tratado em diferentes temperaturas. Realizado para partículas de tamanho $< 38 \mu\text{m}$ e taxa de aquecimento $2.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

As posições dos três picos de cristalização do vidro TL estão indicadas na Figura 28 e são referentes a fases cristalinas verificadas nas medidas de difração de raios-X (Figura 15).

Nota-se dois picos de cristalização bem separados, P_2 e P_3 , e uma assimetria no começo da cristalização do pico exotérmico, relativo ao primeiro pico de cristalização, P_1 . De acordo com a literatura⁴¹, a fase cristalina α - TeO_2 domina todo processo de cristalização para as amostras tratadas termicamente até a temperatura de 608 K, onde ocorre uma inversão e a fase cristalina γ - TeO_2 , a partir do tratamento de 618 K, passa a dominar. Finalmente, para a amostra tratada a 634 K ocorre somente a cristalização atribuída à fase cristalina $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$.

A Figura 29 ilustra as curvas de DSC do vidro TLW-5 para os diferentes tratamentos térmicos. Para as medidas desse vidro foi utilizado também amostras com tamanho de partícula $< 38 \mu\text{m}$ tratadas termicamente por 5 minutos em um forno resistivo, e em seguida levadas ao aparelho de DSC, onde a caracterização ocorreu para uma taxa de aquecimento igual a $2.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

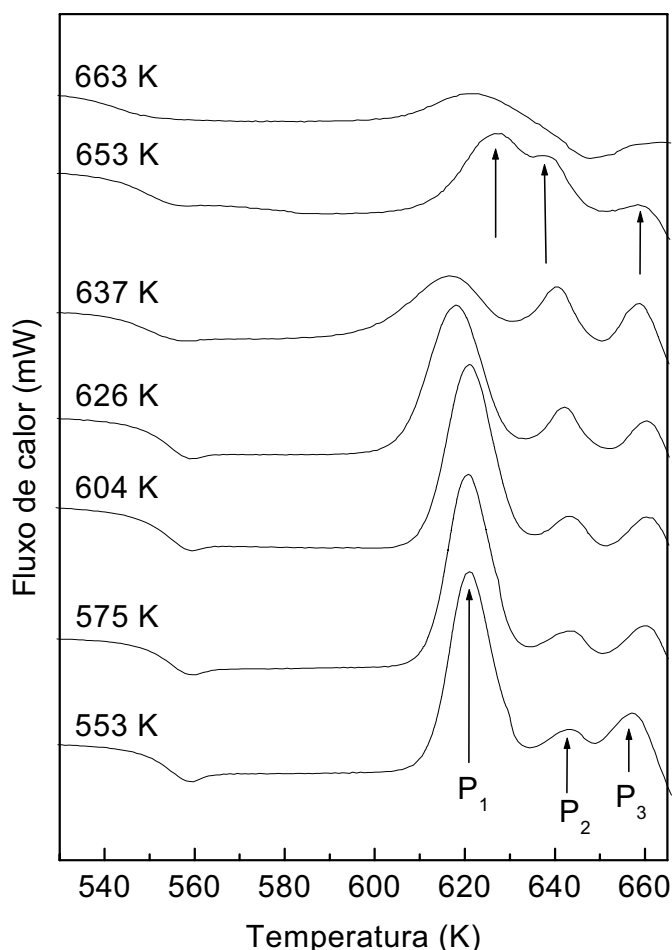


Figura 29-Curvas de DSC para o vidro TLW-5 tratado em diferentes temperaturas. Realizado para partículas de tamanho $< 38 \mu\text{m}$ e taxa de aquecimento $2.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Na Figura 29 verifica-se três picos de cristalização bem definidos, P_1 , P_2 e P_3 , sendo os dois primeiros associados às fases cristalinas α -TeO₂ e γ -TeO₂, respectivamente, e segundo a literatura⁴², o terceiro pico está relacionado à transformação da fase cristalina γ -TeO₂ na fase α -TeO₂. Esse fenômeno pode ser confirmado comparando os resultados obtidos pela espectroscopia no infravermelho e a pela difração de raios-X. Para os espectros de FT-IR ilustrados na Figura 20 observou-se que no espectro do vidro tratado a 653 K aparece uma banda de absorção em torno de 435 cm⁻¹ referente às vibrações da fase cristalina γ -TeO₂, logo, para o espectro do vidro tratado a 663 K essa banda de absorção deixa de existir. Isso é observado também nos difratogramas ilustrados na Figura 16, sendo que, para o vidro tratado a 653 K as indexações dos picos indicam a ocorrência de duas fases cristalinas na matriz vítrea, fase α -TeO₂ e γ -TeO₂, e para o vidro tratado a 663 K aparece apenas os picos referentes à fase cristalina α -TeO₂. Portanto, de acordo com a literatura⁴² e comparando os resultados obtidos neste trabalho pelas técnicas de DRX de FT-IR, pode-se sugerir que o terceiro pico de cristalização em torno de 660 K observado na Figura 29 é realmente devido à transformação da fase cristalina γ -TeO₂ em α -TeO₂.

Ainda para a Figura 29, observa-se nas curvas de DSC das amostras tratadas até a temperatura de 637 K que os processos de cristalização das fases α -TeO₂ e γ -TeO₂ aparecem distintos entre si. Na curva do vidro tratado termicamente a 653 K nota-se a sobreposição dos picos (P_1 e P_2), sugerindo a coexistência entre as duas fases cristalina. Para o vidro tratado a 663 K observa-se apenas o aparecimento de um pico, referente à cristalização da fase α -TeO₂ e não é observado o pico referente à transformação de fase, sugerindo que todos os constituintes da fase γ -TeO₂ foram transformados em α -TeO₂, conforme confirmado pelas medidas de DRX (Figura 16).

A Figura 30 ilustra as curvas de DSC do vidro TLW-10 para os diferentes tratamentos térmicos. Nas medidas foram utilizadas amostras selecionadas com tamanho de partículas < 38 μ m tratadas termicamente por 5 minutos em um forno resistivo e caracterizadas com taxa de aquecimento igual a 2.5 K.min⁻¹. As posições dos picos de cristalização (P_1 e P_2) das curvas de DSC do vidro TLW-10 estão indicadas na Figura 30 e a existência de duas fases cristalinas foi confirmada pelos difratogramas de DRX (Figura 17).

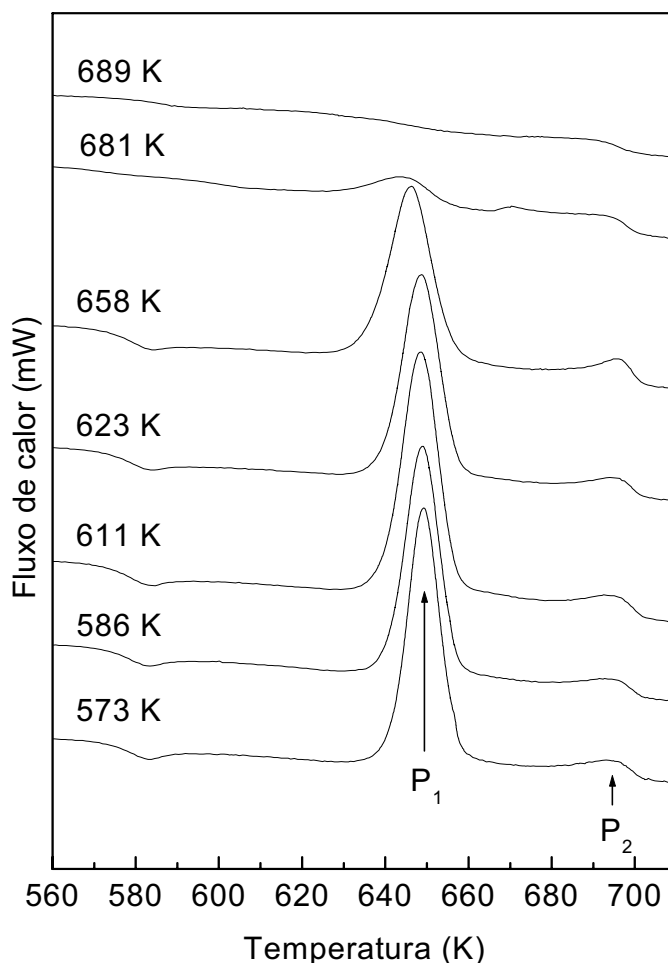


Figura 30-Curvas de DSC para o vidro TLW-10 tratado em diferentes temperaturas. Realizado para partículas de tamanho $< 38 \mu\text{m}$ e taxa de aquecimento $2.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Observa-se na Figura 30 um pico de cristalização simétrico em torno de 650 K (P_1), referente à cristalização da primeira fase, e um outro pico menos intenso (P_2) indicando a cristalização da segunda fase. O comportamento das curvas de DSC do vidro TLW-10 é semelhante ao do vidro TLW-5, apresentando também a cristalização das fases separadamente. No entanto, para esse vidro não foi observado o pico referente à transformação de fase. A não observação desse pico nas curvas de DSC poder estar associado ao procedimento de medida, pois o equipamento de DSC utilizado trabalha com uma temperatura de segurança de aproximadamente 730 K. Logo, o processo de transformação pode estar ocorrendo para temperaturas mais altas e, portanto ficando fora da faixa de medida realizada. Contudo, as medidas de DRX (Figura 17) e de FT-IR (Figura 21) confirmaram que para o tratamento térmico a 713 K a fase $\gamma\text{-TeO}_2$ deixa de existir, sugerindo que seus constituintes se transformaram em $\alpha\text{-TeO}_2$.

Com as curvas de DSC dos vidros tratados termicamente em diferentes temperaturas (Figura 28, 29 e 30) é possível relacionar em qual temperatura de nucleação (T_n) a formação e a concentração de núcleos na matriz vítrea será máxima. Essa relação é obtida quando se têm os valores da temperatura de pico de cristalização (T_p), da meia largura do pico de cristalização (M) e da altura do pico de cristalização (H). Esses valores para os picos de cristalização dos vidros teluretos são obtidos diretamente pelo método de deconvolução, conforme ilustrado na Figura 24.

Ray e Day²¹ sugeriram uma maneira rápida e eficiente para a determinação da máxima taxa de nucleação em vidros. Trata-se de um procedimento mais rápido e eficiente do que o caso usual para o estudo da nucleação em vidros. O método convencional é baseado em etapas que envolvem tratamentos térmicos prolongados seguidos de tratamentos térmicos específicos para crescimento e posterior contagem dos núcleos¹³. Os vidros estudados neste trabalho foram submetidos a procedimentos de tratamentos térmicos com posteriores ensaios de DSC, como a proposta de Ray e Day.

A essência do método proposto consiste em associar a altura do pico de cristalização (H) com a concentração de núcleos na matriz vítrea de tal forma que a altura do pico de cristalização é proporcional à concentração dos núcleos no vidro. Portanto, medindo-se a altura do pico de cristalização da curva de DSC para diferentes temperaturas de nucleação obtém uma representação da chamada curva de nucleação do vidro, dada por um gráfico H versus T_n e um ponto local de máximo nessa curva representa em qual temperatura de nucleação a taxa de nucleação é máxima^{13,21}.

A taxa de nucleação em um vidro (número de núcleos formados por unidade de volume por segundo) é função da temperatura e apresenta um máximo próximo da temperatura na qual a nucleação é máxima. O número de núcleos desenvolvidos num volume particular do vidro para temperaturas diferentes terá uma dependência idêntica à observada na curva da taxa de nucleação. Logo, espera-se que a altura do pico de cristalização H tenha um comportamento similar quando avaliado em função da temperatura de nucleação²¹.

A concentração de núcleos em um vidro também pode ser analisada por meio dos valores da temperatura do pico de cristalização (T_p) e da meia largura do pico (M) em função da temperatura de nucleação. Da mesma forma que a altura do pico de cristalização H , os parâmetros T_p e M são sensíveis e respondem à temperatura de nucleação. O aumento na concentração de núcleos em um vidro causa um decréscimo em T_p e M de tal forma que um gráfico de T_p e M versus T_n também é usado para determinar a máxima temperatura de

nucleação²¹. Assim sendo, espera-se observar um ponto de mínimo na curva de T_p e M versus T_n próximo a região de tratamento térmico onde a taxa de nucleação é máxima.

A Figura 31 ilustra o gráfico da temperatura de pico de cristalização (T_p) em função da temperatura de nucleação (T_n), para os três picos de cristalização (T_{p1} , T_{p2} e T_{p3}) do vidro TL tratado em diferentes temperaturas por 5 minutos. Observa-se um ponto de mínimo próximo à temperatura de nucleação de 592 K para o segundo e terceiro pico, que indica a faixa de temperatura de tratamento cuja taxa de nucleação do vidro TL é máxima. Para o primeiro pico foi observado apenas um decréscimo contínuo na curva, não permitindo indicar exatamente em qual temperatura de tratamento a nucleação foi máxima.

Nos gráficos que representam o comportamento de T_p , M e H em função da temperatura de nucleação dos vidros, a linha sólida delineada entre os pontos é utilizada apenas como guia para análise, que possibilita visualizar melhor os pontos mínimos e máximos nas curvas de nucleação dos vidros TL, TLW-5 e TLW-10.

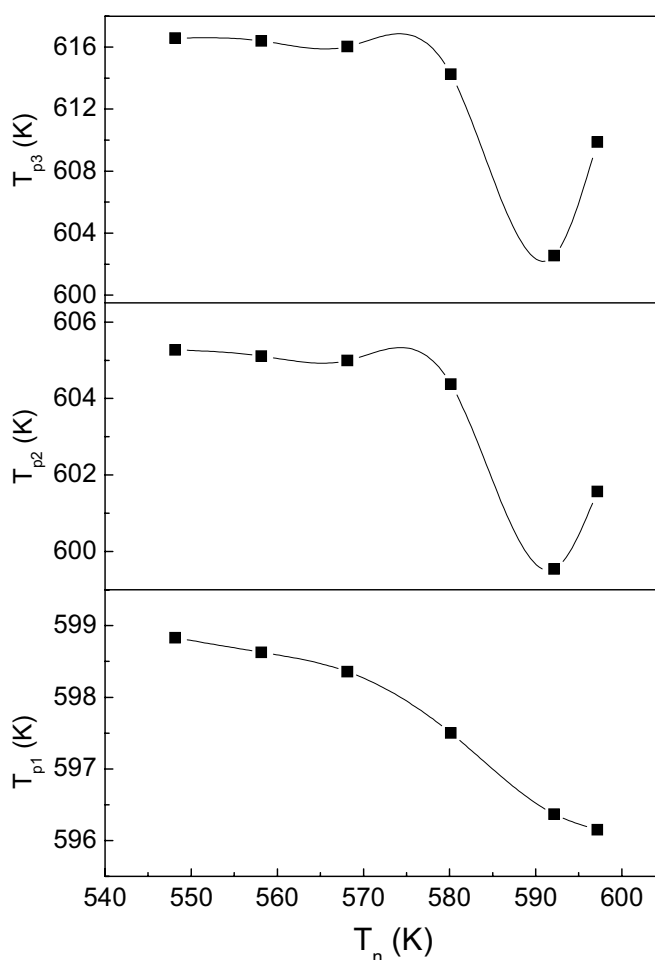


Figura 31-Gráfico da temperatura do pico de cristalização (T_p) pela temperatura de nucleação (T_n) do vidro TL.

A Figura 32 representa a dependência da meia largura do pico de cristalização (M_1 , M_2 e M_3) como função de T_n para os tratamentos do vidro TL.

A máxima taxa de nucleação pela análise da meia largura do pico de cristalização também deveria ser representada por um ponto de mínimo na curva da Figura 32, no entanto apenas para a meia largura do segundo pico de cristalização (M_2) o ponto de mínimo foi observado, próximo ao tratamento de 592 K.

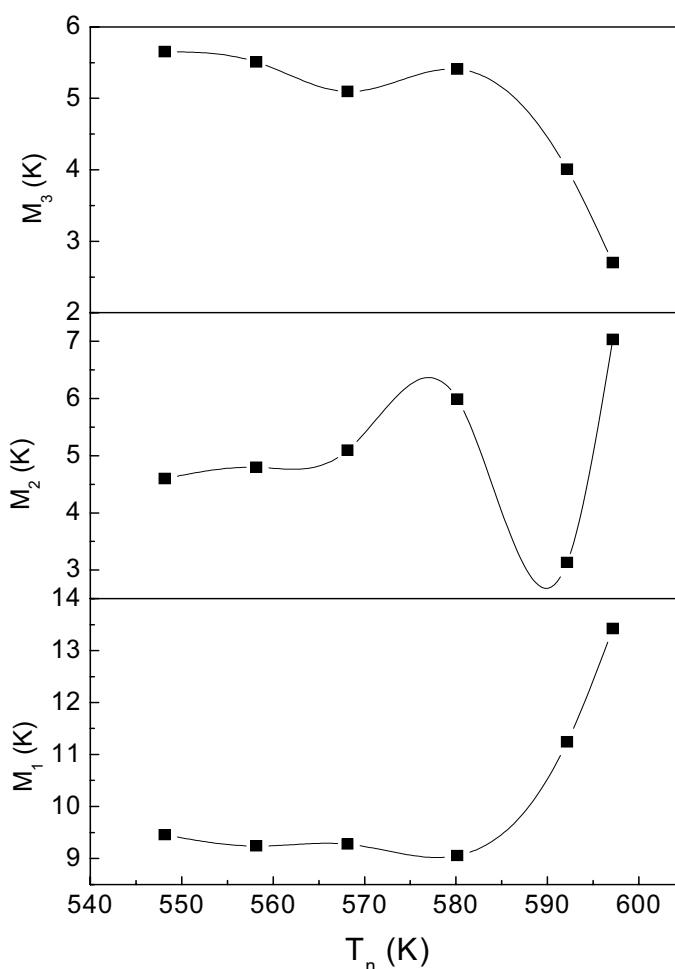


Figura 32-Gráfico da meia largura do pico de cristalização (M) pela temperatura de nucleação (T_n) do vidro TL.

A Figura 33 ilustra a dependência da altura dos picos de cristalização (H_1 , H_2 e H_3) em função da temperatura de nucleação (T_n) para os diferentes tratamentos térmicos do vidro TL. Observa-se um ponto de máximo próximo ao tratamento de 592 K para o primeiro pico, porém, em contraste ao que se esperava foi verificado um ponto de mínimo próximo à mesma região, para o segundo e terceiro pico.

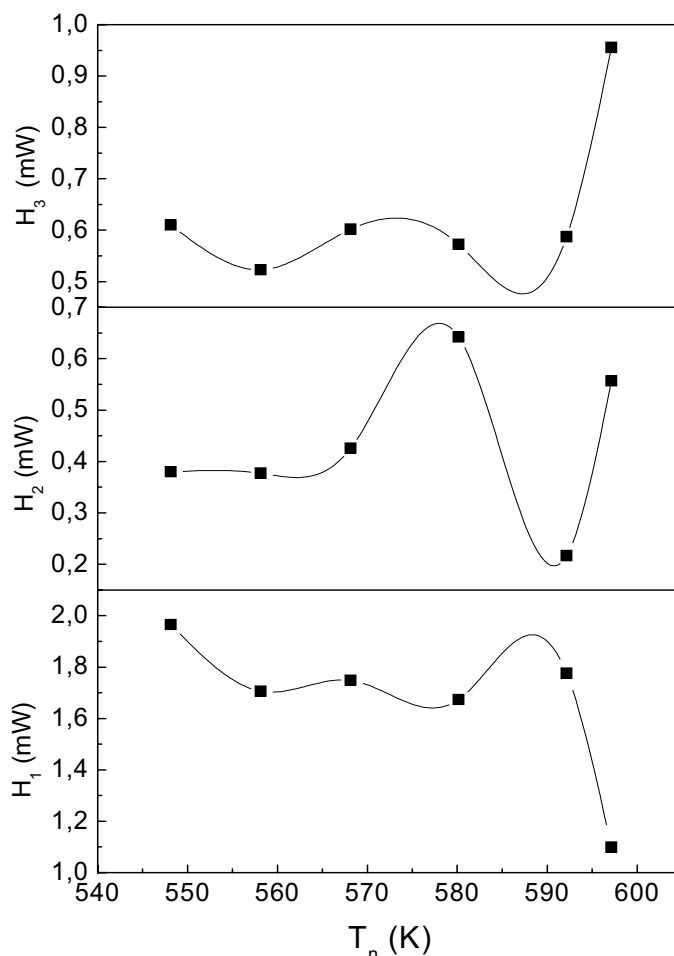


Figura 33-Gráfico da altura do pico de cristalização (H) pela temperatura de nucleação (T_n) do vidro TL.

Os parâmetros T_p , M e H não devem ser interpretados isoladamente, pois, enquanto se espera um aumento progressivo na altura do pico (H) com o aumento da temperatura de nucleação, passando por um máximo quando a nucleação for máxima, a temperatura do pico de cristalização (T_p) e a meia largura (M) deveriam deslocar-se para baixas temperaturas, passando por um mínimo quando a nucleação for máxima²¹. Contudo isso não é observado, pois, enquanto deveria ser verificado um ponto de máximo em torno de 592 K na Figura 33 para o segundo pico (M_2), nota-se apenas um ponto de mínimo. Atribuir com certeza à temperatura de tratamento cuja nucleação no vidro TL foi máxima precisaria ser observado um ponto de máximo para H e um ponto de mínimo para T_p e M , referentes à mesma temperatura de nucleação. O fato de não ser observado tal comportamento pode ser atribuído a dois fatores: *i*) o baixo tempo utilizado para a nucleação dos vidros (5 minutos) e *ii*) a interconexão entre os parâmetros dos diferentes picos de cristalização durante os ajustes computacionais^{13,21}.

Os parâmetros T_p , M e H em função da temperatura de tratamento térmico (T_n) também foram analisados para os vidros TLW-5 e TLW-10, no entanto, conforme confirmado por DRX, somente para dois picos de cristalização. A Figura 34 ilustra a dependência de T_p com T_n para os dois picos de cristalização do vidro TLW-5.

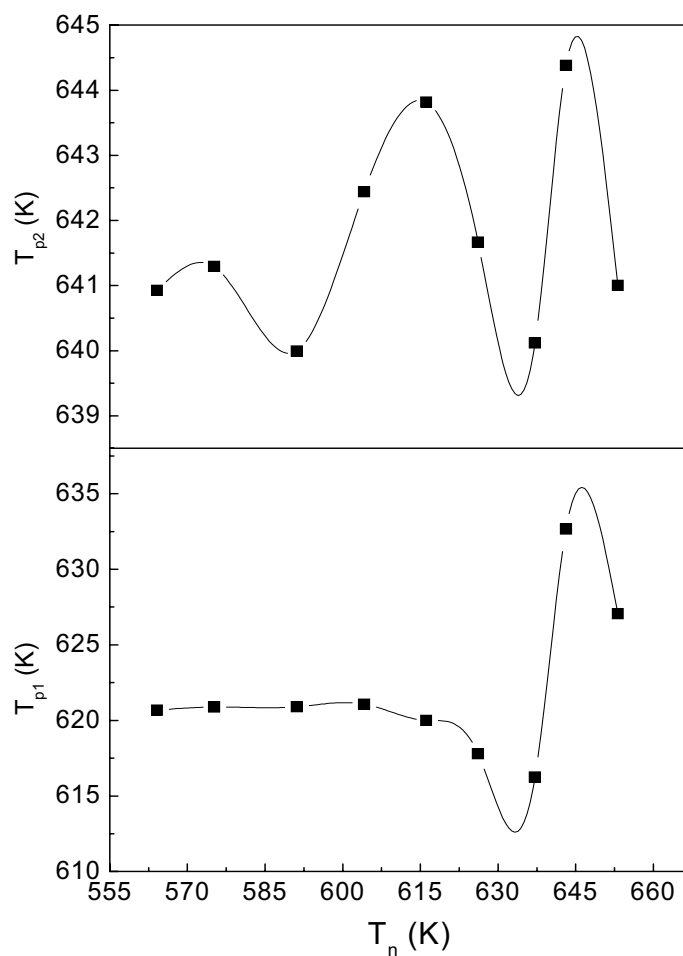


Figura 34-Gráfico do pico de cristalização (T_p) pela temperatura de nucleação (T_n) do vidro TLW-5.

Na Figura 34 observa-se que a temperatura do pico de cristalização T_{p1} apresenta um ponto de mínimo próximo a temperatura nucleação a 637 K e para o segundo pico os pontos se encontram muito dispersos, porém nota-se um possível aparecimento de dois pontos de mínimo, próximos às temperaturas de nucleação de 591 K e 637 K, respectivamente.

A Figura 35 ilustra a dependência da meia largura dos picos de cristalização (M_1 e M_2) com relação à temperatura de nucleação (T_n).

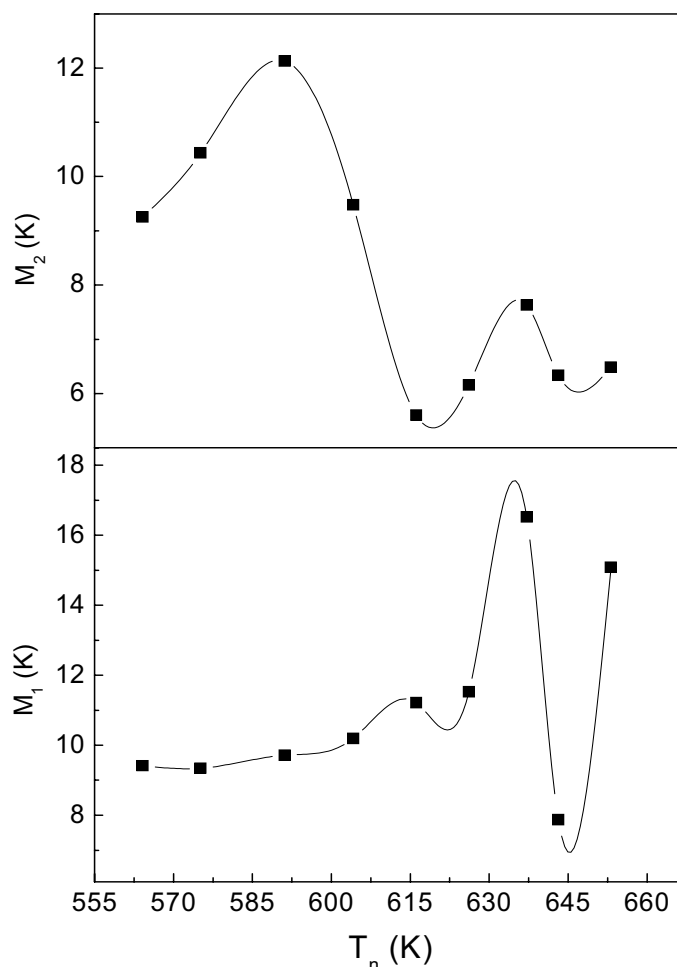


Figura 35-Gráfico da meia largura do pico de cristalização (M) pela temperatura de nucleação (T_n) do vidro TLW-5.

Na Figura 35 observa-se que o comportamento da meia largura (M_1 e M_2) em função da temperatura de nucleação é inverso ao observado para temperatura de pico (Figura 34), onde deveriam aparecer pontos locais de mínimo nota-se pontos de máximo. O ponto local mínimo próximo a 637 K que aparece na Figura 34 para o primeiro pico de cristalização é verificado na Figura 35 como um ponto local máximo, e os outros dois pontos mínimos do segundo pico de cristalização da Figura 34, que poderiam ser interpretados como sendo a temperatura de máxima nucleação, aparecem na Figura 35 como sendo pontos de máximo.

A Figura 36 ilustra a dependência da altura dos picos de cristalização (H_1 e H_2) com a temperatura de nucleação (T_n), para as amostras do vidro TLW-5.

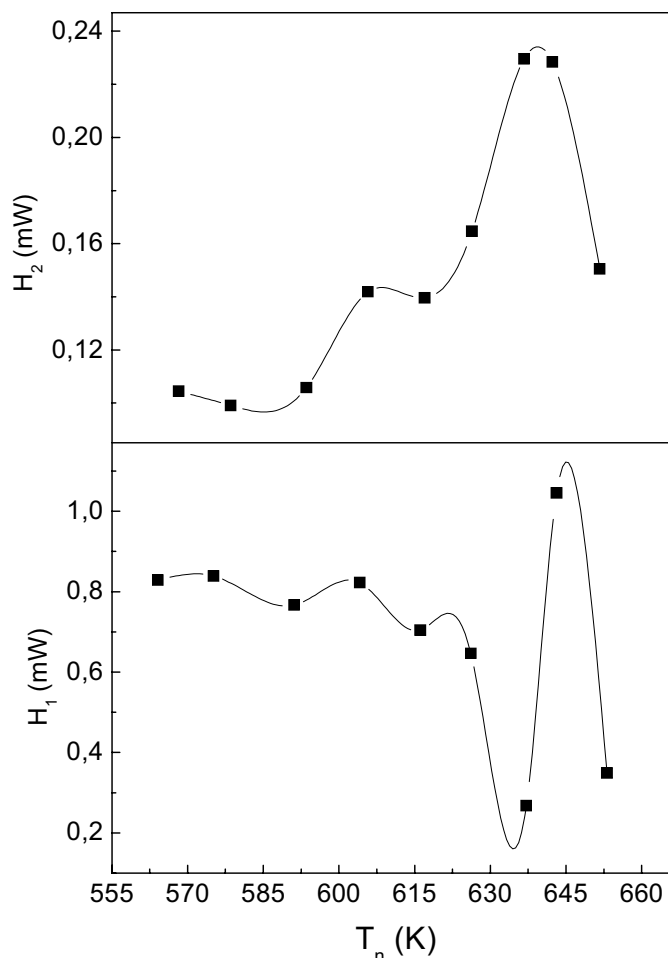


Figura 36-Gráfico da altura do pico de cristalização (H) pela temperatura de nucleação (T_n) do vidro TLW-5.

Na Figura 36 observa-se um ponto local de máximo próximo a 643 K para H_1 e entre 637 K e 643 K para H_2 . Esses pontos de máximo localizados na Figura 36 deveriam representar qual a temperatura de nucleação cuja concentração de núcleos é máxima. Contudo, os parâmetros T_p , M e H devem ser avaliados em conjunto. Porém quando isso é realizado para o vidro TLW-5 nota-se que não existe coerência entre os pontos locais de máximo e mínimo, sendo assim, não é possível indicar qual a temperatura de tratamento cujo processo de nucleação é máximo.

A Figura 37 ilustra a dependência das temperaturas de pico de cristalização (T_{p1} e T_{p2}) em função da temperatura de nucleação (T_n) para os diferentes tratamentos térmicos do vidro TLW-10.

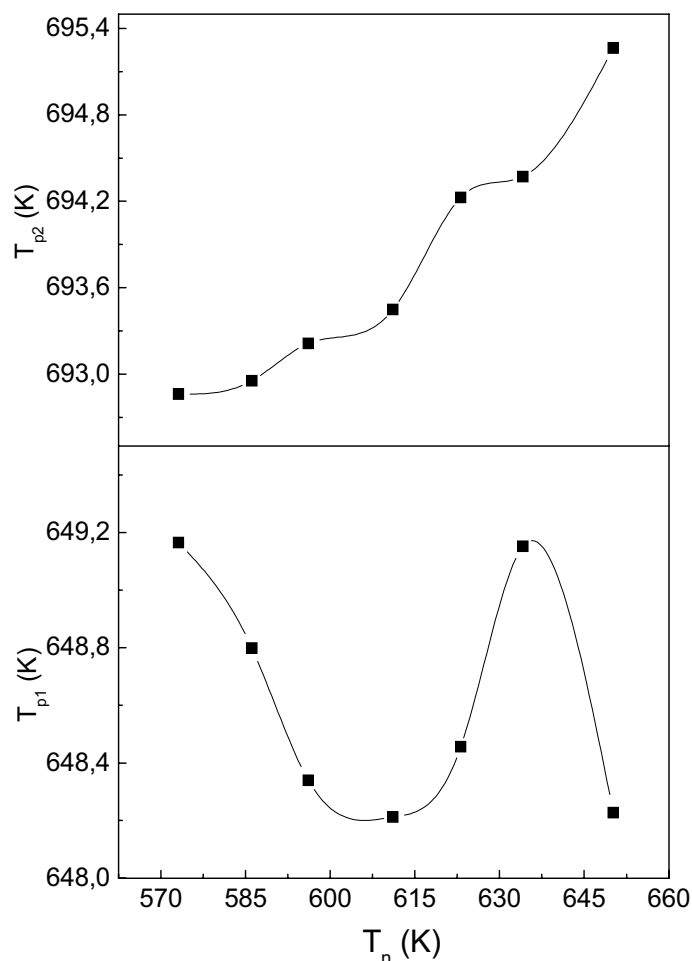


Figura 37-Gráfico do pico de cristalização (T_p) pela temperatura de nucleação (T_n) do vidro TLW-10.

Na Figura 37 observa-se um ponto local de mínimo para o primeiro pico próximo à temperatura de nucleação de 615 K, no entanto, a variação da temperatura do pico de cristalização é < 1 K. Mesmo o ponto de mínimo sugerindo qual temperatura cuja taxa de nucleação é máxima, nesta figura essa afirmação se torna difícil, pois a variação de T_{p1} é muito pequena. Para o gráfico do segundo pico de cristalização (T_{p2}) por T_n ocorre um crescimento praticamente linear dos picos de cristalização, que também não permite definir um ponto onde a taxa de nucleação seja máxima.

A Figura 38 ilustra a dependência da meia largura do pico de cristalização com a temperatura de nucleação para os diferentes tratamentos térmicos do vidro TLW-10.

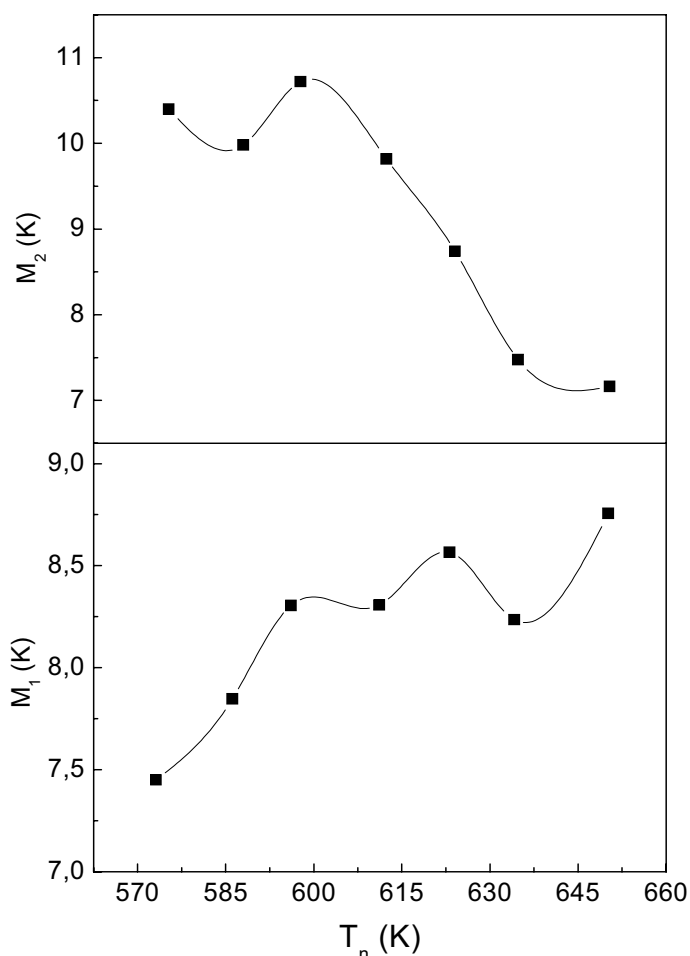


Figura 38-Gráfico da meia largura do pico de cristalização (M) pela temperatura de nucleação (T_n) do vidro TLW-10.

A taxa de máxima nucleação também deveria ser representada por um ponto local de mínimo no gráfico apresentado na Figura 38, no entanto, observa-se que para o primeiro pico M_1 ocorre um crescimento praticamente contínuo e para M_2 nota-se um ponto de máximo próximo a 596 K.

A Figura 39 ilustra o gráfico da altura do pico de cristalização (H) em função da temperatura de nucleação (T_n) para os tratamentos térmicos do vidro TLW-10.

O gráfico ilustrado pela Figura 39 deveria apresentar um ponto local máximo referente à máxima taxa de nucleação, no entanto, observa-se em H_1 que os picos estão dispersos e flutuando entre pontos de mínimos e máximos, e para H_2 nota-se um leve crescimento na altura dos picos para temperaturas de nucleação maiores.

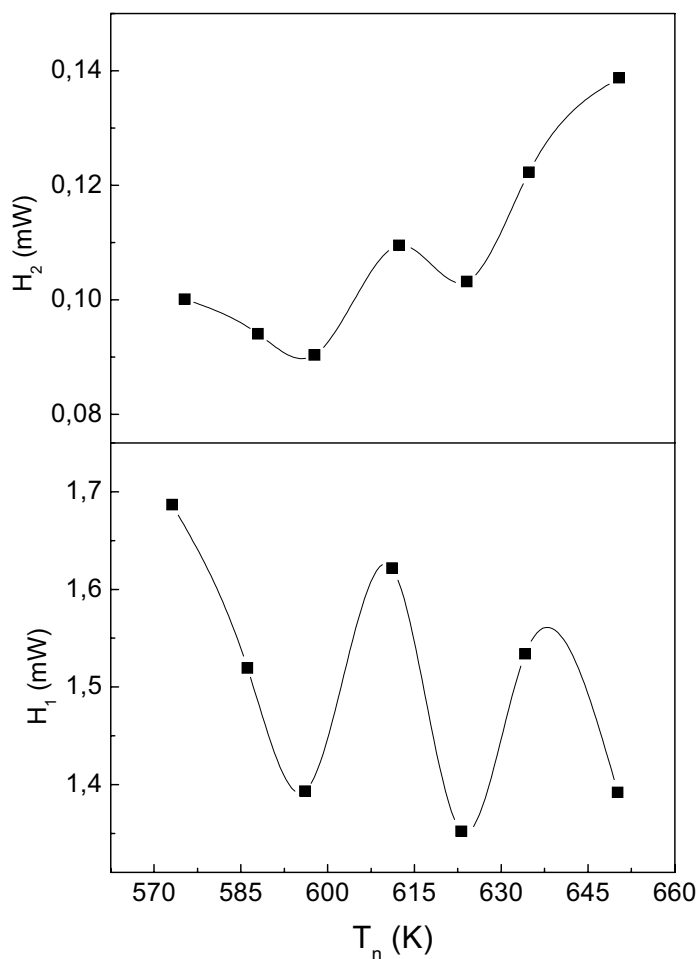


Figura 39-Gráfico da altura do pico de cristalização (H) pela temperatura de nucleação (T_n) do vidro TLW-10.

No estudo dos parâmetros T_p , M e H para as diferentes temperaturas de tratamentos térmicos dos vidros TL, TLW-5 e TLW-10 não foi possível determinar qualitativamente para quais temperaturas de nucleação ocorrem exatamente uma máxima nucleação para os respectivos vidros. Esse fato possivelmente é devido os vidros apresentarem baixa estabilidade térmica (ΔT) e nesses casos o tempo de nucleação desempenha um papel decisivo no estudo dos processos de cristalização. Se a estabilidade térmica é baixa há uma flutuação grande no número de núcleos para uma dada temperatura de nucleação. Portanto, em tais casos, há a necessidade de, para cada temperatura de nucleação, saturar o número de núcleos na matriz vítrea como uma forma de normalizar o número de núcleos.

IV. Conclusão

Neste trabalho, vidros teluretos do sistema $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$ foram preparados pelo método de resfriamento rápido (*melt quenching*) para composições de $x=0, 5$ e 10 mol% e estudados conforme suas propriedades estruturais e térmicas. O comportamento estrutural desses vidros foi estudado com a utilização das técnicas de DRX e FT-IR.

As medidas de DRX confirmaram o estado amorfo dos vidros como preparados e para as amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas, acima da T_g por 5 minutos, foram evidenciadas as fases cristalinas formadas durante o processo de nucleação. Na matriz do vidro TL foi verificado a presença de três fases cristalinas, $\alpha\text{-TeO}_2$, $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, e nas matrizes dos vidros TLW-5 e TLW-10 foi observado somente a presença das duas primeiras fases, sendo que para as amostras tratadas termicamente a temperaturas mais altas a fase cristalina $\gamma\text{-TeO}_2$ deixou de existir transformando-se em $\alpha\text{-TeO}_2$. Portanto, concluiu-se por meio dos resultados de DRX dos vidros teluretos estudados neste trabalho que as fases cristalinas formadas e o estado amorfo foram devidamente identificados, e que o incremento do WO_3 inibe o crescimento da fase cristalina $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ apresentando para tais vidros o processo de transformação de fase.

Os espectros de infravermelho das três amostras dos vidros como preparados apresentaram duas bandas de absorção, em 604 cm^{-1} e 760 cm^{-1} , referentes às vibrações simétricas das ligações Te-O_{ax} e Te-O_{eq} , respectivamente. Para os vidros TLW-5 e TLW-10 foi observado também outras duas bandas, em 850 cm^{-1} e 922 cm^{-1} , associadas diretamente às vibrações das ligações W-O. Nos espectros do vidro TL tratado termicamente em diferentes temperaturas foi verificado a presença das bandas de absorção referentes às vibrações das fases cristalinas $\alpha\text{-TeO}_2$, $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$. Da mesma maneira, para os vidros TLW-5 e TLW-10 foi observado a presença das bandas referentes às fases cristalinas $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$, conforme confirmado por DRX. No entanto, para uma determinada temperatura de tratamento térmico foi observado que a banda de absorção na região de 435 cm^{-1} para o vidro TLW-5 e 442 cm^{-1} para o vidro TLW-10 deixou de existir, indicando a transformação da fase cristalina $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-TeO}_2$.

Pelos dados de DSC ficou evidente que o incremento do WO_3 provoca mudanças nas propriedades térmicas dos vidros teluretos, sendo as posições das temperaturas de T_g , T_x e T_p deslocadas para altas temperaturas e a estabilidade térmica aumentada para 77 K no vidro

TLW-5. As curvas obtidas a diferentes taxas de aquecimento apresentaram um comportamento praticamente linear, sofrendo um aumento na intensidade (altura) do pico de cristalização e um decréscimo na largura de meia altura do pico, quando as taxas foram aumentadas de 2.5 K.min^{-1} até 12.5 K.min^{-1} . A energia de ativação dos vidros foi calculada utilizando os valores dos picos de cristalização obtidos pelo método de ajuste gaussiano, e o parâmetro de Avrami foi determinado por meio dos valores da energia de ativação indicando o predomínio da nucleação superficial.

Nas medidas isotérmicas realizadas por DSC para diferentes temperaturas de tratamento térmico do vidro TL foi observado o aparecimento de três picos de cristalização, confirmando os resultados obtidos por DRX. Para a matriz TLW-5 verificou-se o aparecimento de três picos de cristalização, no entanto, o terceiro pico ocorre por causa do processo de transformação de fase. Esse resultado confirma que a fase $\gamma\text{-TeO}_2$ está se transformando em $\alpha\text{-TeO}_2$. Os resultados de T_p , M e H também foram analisados para os diferentes tratamentos térmicos, onde se esperava obter as curvas de nucleação dos vidros, contudo as curvas obtidas não possibilitaram determinar em qual temperatura de tratamento o processo de cristalização foi máximo. Provavelmente, isto está associado ao curto tempo de tratamento térmico e devido os vidros teluretos apresentarem baixa estabilidade térmica.

Referências

-
- ¹ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. New York: Cambridge University Press, 1991.
- ²DOREMUS, R.H. **Glass science**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1994.
- ³BUNDE, A.; FUNKE, K.; INGRAM, M.D. Ionic glass: History and challenges. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 105, n. 1-4, p. 1-13, 1998.
- ⁴ALVES, O.L.; GIMENEZ, I.F.; MAZALI, I.O. Vidros. **Cadernos Temáticos - Química Nova na Escola**, n. 2, p. 9-19, 2001.
- ⁵SHELBY, J.E. **Introduction to glass science and technology**. New York: The Royal Society of Chemistry, 1997.
- ⁶OLIVEIRA, R.C. **Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema (20-x)Li₂O-80TeO₂-xTiO₂**. Ilha Solteira, 2005. 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.
- ⁷VOLKMANN, H. Ernst Abbe and his work. **Applied Optics**, Washington, v. 5, n. 11, p. 1720, 1966.
- ⁸ARAÚJO, E.B. Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 20, p. 359-362, 1998.
- ⁹ARAÚJO, 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.
- ¹⁰YAKHKIND, A.K. Tellurite glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 49, n. 12, p. 670-678, 1966.

¹¹ZACHARIAZEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 54, p. 3841-3851, 1932.

¹²GUPTA, P.K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 195, n.1-2, p. 158-164, 1996.

¹³IDALGO, E. **Estudo da cinética de cristalização de vidros teluretos 20Li₂O-80TeO₂**. Ilha Solteira, 2005. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.

¹⁴AVRAMI, M. Kinetics of phase change: I. General Theory. **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 7, p. 1103-1112, 1939.

¹⁵GUIMARÃES, L.M.; ZANOTTO, E.D. Cristalização e taxa crítica de resfriamento para vitrificação do poli (sebacato de decametileno). **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 2, p. 202-207, 2003.

¹⁶CAMPOS, A.L. **Cinética de cristalização de mulita pelo método de Avrami, utilizando nucleação controlada**. São José dos Campos, 2002. 133 f. Dissertação (Mestrado em Ciência) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.

¹⁷VAN VLACK, L.H. **Princípios de Ciência dos Materiais**. São Paulo: Edgard Blücher, 1970.

¹⁸KISSINGER, H.E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, Washington, v. 57, n. 4, p. 217-221, 1956.

¹⁹CHENG, K. Determining crystallization kinetic parameters of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass from derivative differential thermal analysis curves. **Materials Science and Engineering B: Solid State Materials for Advanced Technology**, Urbana, vol. 60, n. 3, p. 194-199, 1999.

-
- ²⁰AUGIS, J.A.; BENNETT, J.E. Calculation of Avrami parameters for heterogeneous solid-state reactions using a modification of Kissinger method. **Journal of Thermal Analysis**, West Sussex, v. 13, n. 2, p. 283-292, 1978.
- ²¹RAY, C.S.; DAY, D.E. Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by Differential Thermal Analysis. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 73, n. 2, p. 439-442, 1990.
- ²²CASSANJES, F.C. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. Araraquara, 2003. 221 f. Tese (Doutorado em Ciência Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- ²³STANWORTH, J.E. Tellurite glass. **Nature**, London, v. 169, n. 4301, p. 581-582, 1952.
- ²⁴BISPO, A.P. **Fabricação e caracterização dos sistemas vítreos TeO₂-ZnO-Na₂O e TeO₂-Nb₂O₅-Bi₂O₃ para dispositivos ópticos nas janelas de 1,3 μm e 1,5 μm**. Campinas, 1998. 101 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Watanaghin, Universidade de Campinas, Campinas, 1998.
- ²⁵WANG, J.S.; VOGEL, E.M.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 3, n. 3, p. 187-203, 1994.
- ²⁶THOMAS, P.A. The crystal-structure and absolute optical chirality of paratellurite, α-TeO₂. **Journal of Physics C- Solid State Physics**, Oxford, v. 21, n. 25, p. 4611-4627, 1988.
- ²⁷BEYER, V.H. Verfeinerung der kristallstruktur von tellurit. **Zeitschrift für Kristallographie**, Munich, v. 124, p. 228-237, 1967.
- ²⁸NOGUERA, O.; MERLE-MEJEAN, T.; MIRGORODSKY, A.P.; SMIRNOV, M.B.; THOMAS, P.; CHAMPARNAUD-MESJARD, J.C. Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of TeO₂. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 330, n. 1-3, p. 50-60, 2003.

-
- ²⁹MIRGORODSKY, A.P.; MERLE-MÉJEAN, T.; CHAMPARMAUD, J.C.; THOMAS, P.; FRIT, B. Dynamics and structure of TeO₂ polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new γ - and δ -phases. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 61, p. 501-509, 2000.
- ³⁰CHAMPARNAUD-MESJARD, J.C.; BLANCHANDIN, S.; THOMAS, P.; MIRGORODSKY, A.; MERLE-MÉJEAN, T.; FRIT, B. Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: γ -TeO₂. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 61, n. 9, p. 1499-1507, 2000.
- ³¹TATSUMISAGO, M.; KATO, S.; MINAMI, T.; KOWADA, Y. High-temperature structure and crystallization kinetics of Li₂O-TeO₂ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 193, p. 478-481, 1995.
- ³²SEKIYA, T.; MOCHIDA, N.; OHTSUKA, A.; TONOKAWA, M. Raman spectra of MO(1/2)-TeO₂ (M=Li, Na, K, Rb, Cs and TL) glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 144, p. 128-144, 1992.
- ³³NEOV, S.; GERASSIMOVA, I.; KREZHOV, K.; SYDZHIMOV, B.; KOZHUKHAROV, V. Atomic arrangement in tellurite glasses studied by Neutron-Diffraction. **Physica Status Solid A-Applied Research**, Weinheim, v. 47, p. 743-750, 1978.
- ³⁴KOSUGE, T.; BENINO, Y.; DIMITROV, V.; SATO, R.; KOMATSU, T. Thermal stability and heat capacity changes at the glass transition in K₂O-WO₃-TeO₂ glasses. **Journal Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 242, p. 154-164, 1998.
- ³⁵HÖHNE, G.; HEMMNINGER, W.; FLAMMERSHEIM, H.J. **Differential scanning calorimetry**. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996.
- ³⁶BERNAL, C.; COUTO, A.B.; BREVIGLIERI, S.T.; CAVALHEIRO, E.T.G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de Análises Calorimétricas Diferenciais-DSC, **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n.5, p. 849-855, 2002.

³⁷SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: Ed. UNESP, 1996.

³⁸STUART, B.; GEORGE, W.O.; McINTRYRE, P.S. **Modern infrared spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons, 1998.

³⁹GUARANY, C.A. **Estudos de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho**. Ilha Solteira, 2004. 89f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2004.

⁴⁰CALLISTER Jr., W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 2002.

⁴¹IDALGO, E; ARAÚJO, E.B.; YUKIMITU, K.; MORAES, J.C.S.; REYNOSO, V.C.S.; CARVALHO, C.L. Effects of the particle size and nucleation temperature on tellurite 20Li₂O-80TeO₂ glass crystallization. **Materials Science and Engineering A: Structural Materials - Properties, Microstructures and Processing**, Switzerland, v. 434, n. 1-2, p.13-18, 2006.

⁴²BLANCHANDIN, S.; MARCHET, P.; THOMAS, P.; CHAMPARNAUD-MESJARD, J.C.; FRIT, B.; CHAGRAOUI, A. New investigations within the TeO₂-WO₃ system: phase equilibrium diagram and glass crystallization. **Journal of Materials Science**, Dordrech, v. 34, n. 17, p. 4285-4292, 1999.

⁴³CHARTON, P.; GENGEMBRE, L.; ARMAND, P. TeO₂-WO₃ glasses: Infrared, XPS and XANES structural characterizations. **Journal of Solids State Chemistry**, San Diego, v. 168, n. 1, p. 175-183, 2002.

⁴⁴SHALTOUT, I.; TANG, Y.; BRAUNSTEIN, R.; SHAISHA, E.E. FTIR spectra and some optical properties of tungstate-tellurite glasses. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 57, n. 9, p. 1223-1230, 1996.

⁴⁵SHALTOUT, I.; TANG, Y.; BRAUNSTEIN, R.; ABU-ELAZM, A.M. Structural studies of tungstate-tellurite glasses by Raman spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 56, n. 1, p. 141-150, 1995.

Apêndice

A. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise de DSC consiste em aplicar para a amostra e a referência um esquema, que é determinado por uma série de segmentos pré-selecionados, na qual elas são aquecidas ou resfriadas a uma taxa constante, ou mantidas a uma temperatura constante. Em diversos experimentos, a atmosfera é igualmente importante, diferenciando-se pelo uso de gases inertes e oxidantes. Basicamente existem dois tipos de equipamentos³⁶ de DSC:

- *DSC por compensação de potência*: arranjo no qual, a referência e a amostra são mantidas na mesma temperatura, através de aquecedores elétricos individuais. A potência dissipada pelos aquecedores é relacionada com a energia envolvida no processo endotérmico ou exotérmico, e é registrada através dos sensores de platina;
- *DSC por fluxo de calor*: o arranjo mais simples é aquele no qual a amostra e a referência, contidas em seus respectivos suportes, são colocadas no forno sobre o disco de metal (constantan). A troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco, logo, o sinal é medido através da diferença do fluxo de calor transferido entre a amostra e a referência.

Neste trabalho foi utilizado o equipamento de DSC por fluxo de calor. Tradicionalmente a temperatura do forno é aumentada ou diminuída de maneira linear, enquanto isso, o fluxo de calor diferencial transferido para a amostra e para referência via “panelinhas” (porta-amostra) é monitorado por termopares fixados no lado de baixo do disco de metal. A Figura 40 ilustra genericamente os dois tipos de fornos para medidas de DSC, onde está representado como é monitorada a variação de temperatura entre a amostra (A) e a referência (R).

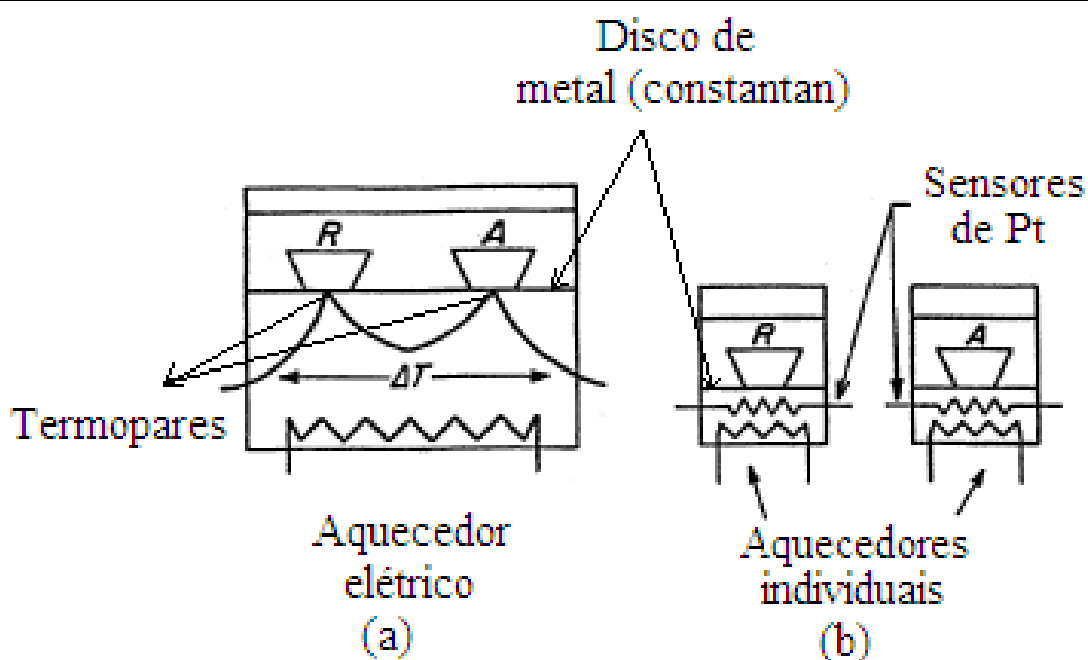


Figura 40-Esquema dos dois tipos básicos de DSC³⁶: a) DSC por fluxo de calor e b) DSC por compensação de potência.

O sinal registrado pelo DSC por fluxo de calor é a diferença de temperatura que a amostra ou a referência trocam com o disco de metal. Essa diferença de temperatura permanece constante, a menos que ocorra uma transição de fase. Transições envolvendo troca de calor são detectadas como uma mudança na linha de base da curva, ou como picos exotérmicos e endotérmicos. Transições de segunda ordem, como a transição vítrea, são associadas a mudanças na linha de base. Picos endotérmicos são associados a reações de fusão, como também a reações de decomposição ou dissociação. Por outro lado, picos exotérmicos são associados a mudanças de fases cristalinas³⁶.

A Figura 41 ilustra uma curva típica de análise térmica diferencial, como exemplo da aplicação da técnica de DSC no estudo de materiais vítreos. A curva foi obtida para taxa de aquecimento de $2.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ e tamanho de partícula $< 38 \mu\text{m}$. Na figura estão ilustradas a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início de cristalização (T_x) e a temperatura máxima do pico de cristalização (T_p).

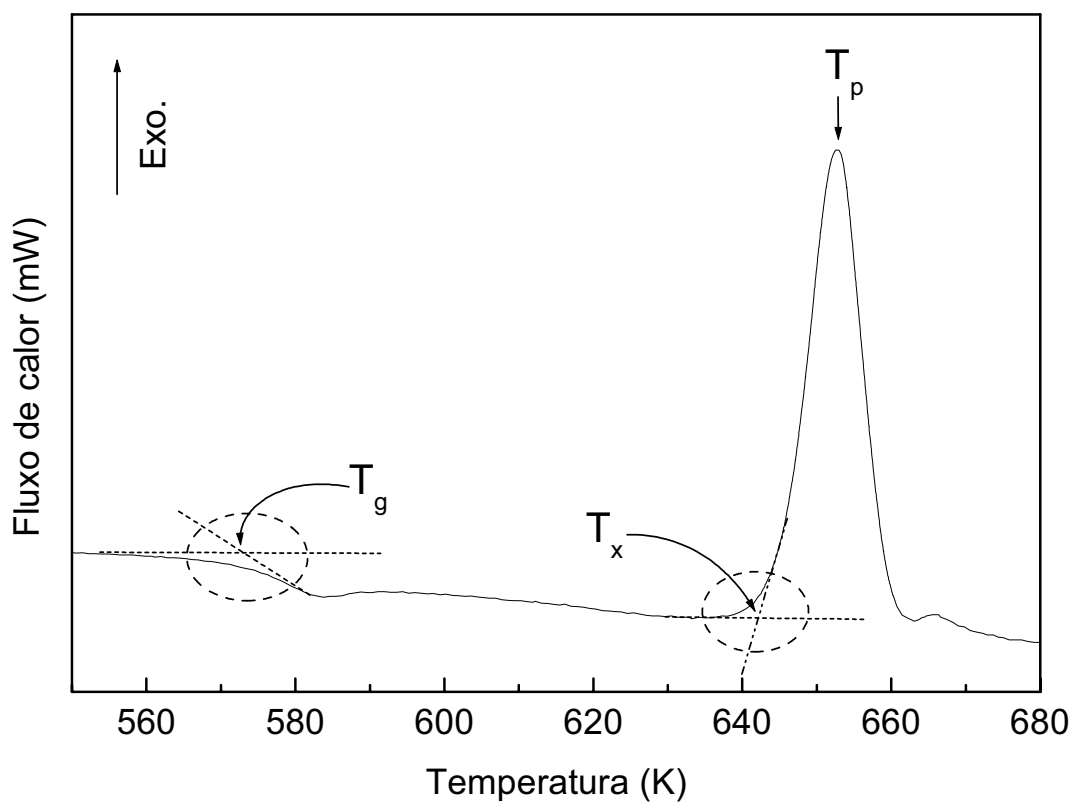


Figura 41-Curva de DSC do vidro 10Li₂O-80TeO₂-10WO₃.

As temperaturas de transição vítrea (T_g) e de início de cristalização (T_x) são determinadas pela interseção da reta que extrapola a linha de base com uma outra linha tangente ao ponto de inflexão da curva, e a temperatura de pico de cristalização (T_p) é indicada pelo ponto máximo no pico exotérmico da curva de DSC.

B. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Isaac Newton foi o primeiro a demonstrar que a luz branca que enxergamos na verdade é composta por diferentes cores. Posteriormente, Herschel, aproximadamente em 1800, descobriu que a luz branca não era somente composta por cores visíveis, mas possuía uma componente abaixo do vermelho. Essa “cor” foi detectada por um termômetro e chamada por Herschel de infravermelho³⁹. A luz branca é composta por uma infinidade de cores e a parte visível é apenas uma pequena parte do espectro eletromagnético. O comportamento ondulatório da luz foi descrito pela primeira vez por Maxwell. Maxwell admitiu que a luz comportava-se como uma onda eletromagnética composta por um campo elétrico (\vec{E}) e um campo magnético (\vec{B}) perpendiculares entre si e vibrando em uma mesma direção de propagação. As investigações de absorção no infravermelho para moléculas começaram por volta de 1900, e Colblentz foi o primeiro a obter espectros de absorção de um grande número de compostos orgânicos³⁷.

A Figura 42 representa o espectro eletromagnético conhecido, destacando a região correspondente à radiação infravermelha, que é definida entre 4 cm^{-1} e 14000 cm^{-1} e, é dividida em três regiões³⁸: infravermelho próximo ($14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), médio ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) e distante ($400\text{-}4\text{ cm}^{-1}$). Por uma questão de praticidade se utiliza a notação de número de onda ($\bar{\nu} = 1/\lambda$) em lugar de comprimento de onda (λ), por levar vantagem de ser proporcional à energia ou a sua frequência.

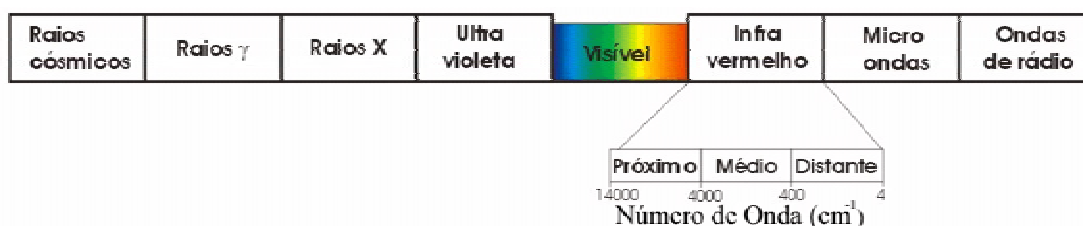


Figura 42-Espectro eletromagnético.

A espectroscopia no infravermelho baseia-se no acoplamento entre a frequência de vibração da radiação infravermelha e a frequência vibracional da matéria. A radiação infravermelha quando absorvida pela amostra converte-se em energia vibracional molecular. Basicamente, existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais ou

estiramento (*stretching*) e as deformações angulares (*bending*). A Figura 43 ilustra esses dois modos vibracionais para uma molécula não linear com três átomos³⁹.

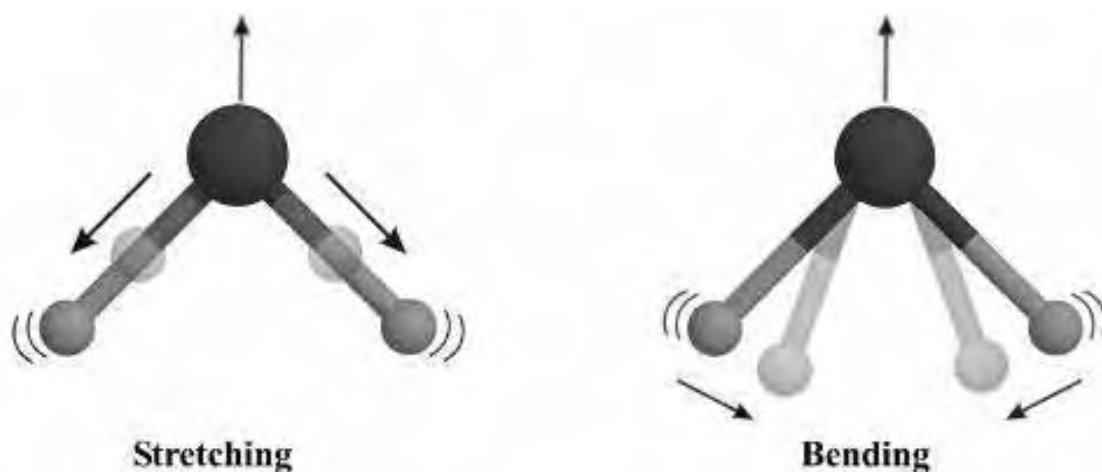


Figura 43-Principais modos vibracionais no infravermelho³⁹.

As vibrações de deformações axiais são movimentos rítmicos ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumenta e diminua alternadamente, e as vibrações de deformações angulares correspondem às vibrações dos ângulos das ligações, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo. Somente as vibrações que resultam em uma variação do momento dipolar são ativas no infravermelho. O campo elétrico alternado produzido pela mudança de distribuição da carga que acompanha as vibrações, acopla a vibração molecular com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética e o resultado deste processo é a absorção de energia radiante. A Figura 44 ilustra as vibrações de uma molécula linear de três átomos e exemplifica para quais modos vibracionais ocorre à absorção. O vetor resultante do momento de dipolo $\bar{\mu}_R$ da molécula da Figura 44-a é nulo, pois as ligações da molécula, em relação ao cátion, estão sendo alongadas e encurtadas simetricamente, sendo identificado como modo vibracional inativo no infravermelho. O mesmo não é observado na molécula da Figura 44-b, cujo vetor resultante $\bar{\mu}_R$ é diferente de zero, devido às ligações cátion-ânion serem alongadas e encurtadas assimetricamente, sendo identificado como modo ativo no infravermelho⁶.

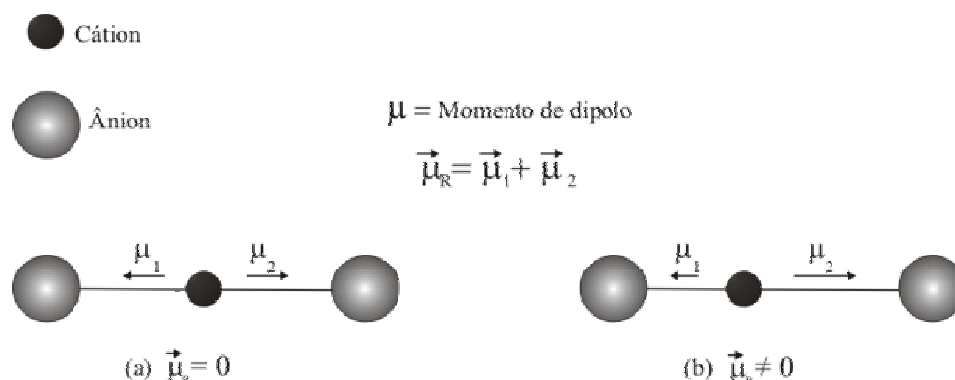


Figura 44-Exemplo dos modos vibracionais no infravermelho⁶: (a) inativo e (b) ativo.

No espectro de infravermelho as bandas de absorção são apresentadas em comprimento de onda ou número de onda. Neste trabalho será usada a unidade de número de onda (cm^{-1}) pelo fato de ser diretamente proporcional a energia e a frequência³⁹. A energia de absorção corresponde à frequência vibracional dos átomos, conforme postulado por Plank:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (\text{Equação 13})$$

onde h é a constante de Plank ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ Js) e ν é equivalente a frequência ($\nu = c/\lambda$, sendo c a velocidade da luz, 3×10^8 m/s).

Os instrumentos usados nas medidas das vibrações moleculares são chamados de espectrômetros de infravermelho e tem seu funcionamento baseado na interferometria. O componente óptico básico para instrumento de FT-IR é o interferômetro de Michelson³⁸. A Figura 45 ilustra um típico espectrômetro de infravermelho. O arranjo baseia-se numa fonte de radiação no infravermelho, sendo que a radiação proveniente dessa fonte é dividida em dois feixes pelo separador de feixes (*beam splitter*), com base num espelho plano de metade transparente e outra metade reflexiva, posicionado em um ângulo de 45° , sendo um dos feixes desviado para o espelho móvel e o outro para o espelho fixo. O espelho móvel cria uma diferença de caminho entre os feixes, que ao se encontrarem resultará em interferências construtivas ou destrutivas. O feixe resultante da interferência construtiva irá passar pela amostra, produzindo um sinal elétrico em resposta a cada comprimento de onda, que é coletado pelo detector gerando então o interferograma^{38, 39}. Esse interferograma é convertido em um espectro de infravermelho através de uma transformada de Fourier.

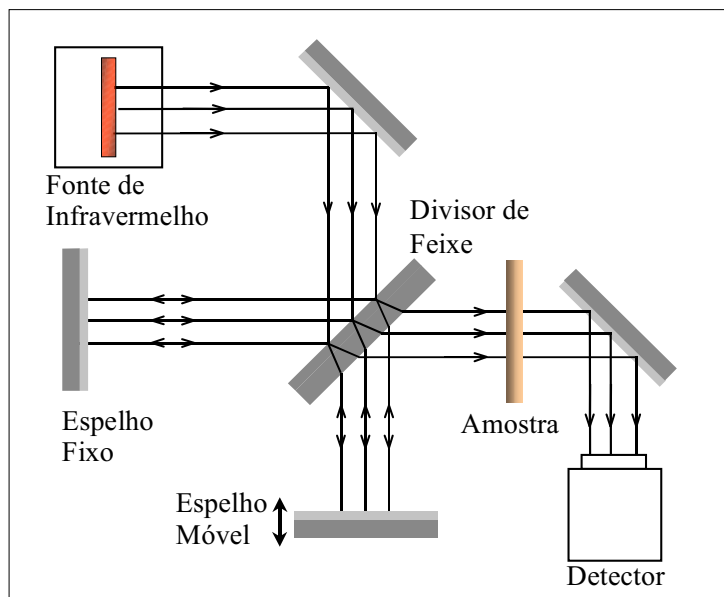


Figura 45-Arranjo típico de um espectrômetro de infravermelho.

C. Difração de Raios-X (DRX)

A descoberta dos raios-X se deu a partir de experimentos com os “tubos catódicos” (tubo de vidro, ligado a uma bomba de vácuo, onde se aplica uma diferença de potencial entre dois terminais opostos, gerando uma corrente elétrica dentro do tubo), equipamentos exaustivamente utilizados em experimentos no final do século XIX. Em 1894, o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen passou a estudar os raios catódicos. No ano seguinte através de suas experiências observou raios, com uma natureza desconhecida, fato esse que levou Röntgen a chamá-los de *raios-X*. Inúmeras experiências foram realizadas no intuito de detectar esse fenômeno, porém somente em 1912 o também físico alemão Max Von Laue (1879-1960) idealizou a possibilidade de realizar difração de raios-X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. As primeiras experiências¹³ feitas, utilizando esses conceitos de Laue foram realizadas por dois de seus alunos, Walter Friedrich e Paul Knipping, estudo cujos resultados renderam a Laue o prêmio Nobel de 1914.

O fenômeno da difração de raios-X envolve a interação entre a radiação eletromagnética de raios-X e a matéria⁴⁰. Em resumo, envolve a análise da diferença no caminho percorrido por raios difratados por diferentes planos adjacentes de uma estrutura cristalina. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de uma onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material analisado, ou seja, da ordem de Å (angstroms). A incidência de raios-X sobre um átomo provoca o espalhamento de radiação em todas as direções, no entanto, a interferência construtiva da radiação espalhada proveniente de vários átomos caracteriza a difração.

Portanto, considerando uma estrutura cristalina, com átomos arranjados de forma organizada e periódica, a radiação por eles espalhada fornece um padrão de interferência construtiva ou destrutiva quando analisada em uma determinada direção. A condição para se obter uma interferência construtiva^{17, 40} é dada pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2dsen\theta \quad (\text{Equação 14})$$

onde n é a ordem de difração, θ o ângulo formado pelo raio incidente e a superfície responsável pela reflexão, e d é a distância entre os planos adjacentes⁴⁰. A Figura 46 ilustra a difração de raios-X pela lei de Bragg.

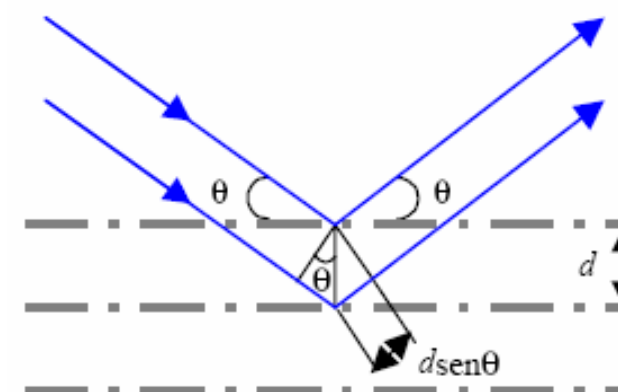


Figura 46-Ilustração da Lei de Espalhamento de Bragg⁴⁰.

A forma de satisfazer a Lei de Bragg para diversas direções obtém-se variando ou o valor de λ ou o valor de θ durante a experiência. Sempre que a Lei de Bragg é verificada, um ponto é detectado, dando assim origem a um conjunto de picos no difratograma⁶.