

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Departamento de Física e Química
Campus de Ilha Solteira, Sp.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS TELURETOS DO
SISTEMA $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$**

Renato Cruvinel de Oliveira

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre pelo programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Estadual Paulista.

Área de concentração: Física da matéria condensada

Orientador: Keizo Yukimitu

Ilha Solteira – SP
2005

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Oliveira, Renato Cruvinel de.

O48s Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema
(20-x)Li₂O-80TeO₂-xTiO₂ / Renato Cruvinel de Oliveira . – Ilha Solteira :
[s.n.], 2005
67 p. : il., colors.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de concentração: Física da matéria condensada, 2005

Orientador: Keizo Yukimitu

Bibliografia: p. 65-67

1. Vidros óticos – Síntese. 2. Matéria condensada. 3. Análise térmica.
4. Fourier, Espectroscopia de infravermelho por transformada de. 5. RaiosX-Difração.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS TELURETOS DO SISTEMA (20-x)
Li₂O-80TeO₂-xTiO₂

AUTOR: RENATO CRUVINEL DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: Dr. KEIZO YUKIMITU

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

Dr. KEIZO YUKIMITU

Dr. SHIGUEO WATANABE

Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO

Data da realização: 28 de fevereiro de 2005


Presidente da Comissão Examinadora
Dr. KEIZO YUKIMITU

A minha esposa Rosilane Teles Borges e aos meus pais Gervásio Gonçalves de Oliveira e Edna Maria Cruvinel de Oliveira. Que jamais deixaram de incentivar com seu apoio irrestrito. Que demonstraram que amar é ter a certeza do outro, mesmo estando ausente. Que sempre souberam que é mais importante ser um homem de valor do que ser um homem de sucesso.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Keizo Yukimitu por sua dedicação como orientador; com quem aprendi que a disciplina é a parte mais importante do êxito.

“Nada lhe posso dar o que já não exista em você mesmo. Não posso abrir-lhe outro mundo de imagens, além daquele que há em sua própria alma. Nada lhe posso dar a não ser a oportunidade, o impulso, a chave. Eu o ajudarei a tornar visível o seu próprio mundo, e isso é tudo.”

Aos Professores, Darcy Hiroe Fujii Kanda, Eudes Borges de Araújo, João Carlos Silos Moraes, José Antônio Malmonge, Luiz Francisco Malmonge, Victor Ciro Solano Reynoso, Carlos Alberto Picon, Cláudio Luiz Carvalho, Edinilton Moraes Cavalcante, Haroldo Naoyuki Nagashima, Hermes Adolfo de Aquino, Jean Richard Dasnoy Marinho, João Manoel Marques Cordeiro, Lizete Maria Orquiza de Carvalho, Maria Ângela de Moraes Cordeiro, Mário Susumo Haga, Newton Luiz Dias Filho, Walter Katsumi Sakamoto, Washington Luiz Pacheco de Carvalho e Laércio Caetano, do Departamento de Física e Química desta unidade, pelo apoio e amizade.

“O valor das coisas não está no tempo em que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis”.

Aos Professores Eudes Borges de Araújo, João Carlos Silos Moraes (Departamento de Física e Química da UNESP, campus de Ilha Solteira), Luis Humberto Avanci (Instituto de Física, Departamento de Física Aplicada, USP - São Paulo), pela direta colaboração e envolvimento neste trabalho.

“Se você conta com alguém que tem menos qualidades que você, isso levará à sua degeneração. Se você conta com alguém com qualidades iguais às suas, você permanece onde está. Somente quando conta com alguém cujas qualidades são superiores às suas é que você atinge uma condição sublime.”

Aos servidores, Nancy de Fátima Villela Torres, Rosimary Galana Gerlin, Elza Coletti dos Santos, Adelaide Amaral dos Santos Passipieri, Maria de Fátima Sabino, Onilda Oliveira

Akasaki, João Josué Barbosa, Cleide Maria da Silva Ferreira, Neide Aparecida Palombo da Silva, Terezinha Alves de Souza, Gilberto Antonio Brito e Erlon Batista Nogueira, pela atenção e atendimento de sempre.

“Cada um tem um papel único na vida. Todo mundo, especialmente você, é indispensável.”

Aos amigos e colegas de curso, Michela, Erick, Renata, Giovana, Nilcynéia, Reginaldo Naves, Cleber, Alailson, William, Elio, Raphael, Egiane, Patrini, Gilson, Luciene, Ana Paula, Fernanda, Denise, Fabiane, Leandro, Geovanna, Nair, Patrícia, Reginaldo Mendonça, Sílvia, Cristiano, Salmo, pela feliz convivência.

Aos amigos e colegas de república, Célio Ignácio, Antonio Rafael, Joelson, Tércio, Carlos Eduardo, Marcos Anselmo, João Pires, Edilton, Luiz Henrique, Francisco, Idalci, Moisés, Bacus, Fábio, Salmo, pelo companheirismo nestes anos.

Ao colega Vabson pelo incondicional apoio e acima de tudo pela grande amizade de longas datas.

“Quem pensa muito faz pouco. As pessoas entram em nossa vida por acaso, mas não é por acaso que elas permanecem.”

A minha irmã Maristela Cruvinel de Oliveira Silva, seu esposo, minhas sobrinhas Beatriz e Bianca, minha irmã Magda Cruvinel de Oliveira, meus avós, meus tios, tias, primos, primas, demais amigos, que sempre estiveram ao meu lado.

Aos pais da minha esposa, José Bento Borges e Meire Teles Borges, pela confiança e apoio prestados.

“O pequeno Davi da Bíblia venceu o gigante Golias apenas com uma pedra e uma funda. Mas há outros meios de se derrubar grandes obstáculos. A persistência não é o mais prático, mas talvez seja de todos o mais eficiente.”

A COOPEN - Cooperativa de Ensino de Rio Verde, Go. Colégio São Tomás, a FESURV - Universidade de Rio Verde, Go., pela compreensão e incentivo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo incentivo e apoio financeiro.

“Os grandes espíritos têm metas. Os outros apenas desejos.”

RESUMO

Vidros à base de TeO_2 foram obtidos a partir do sistema $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$ pelo método tradicional de fusão e resfriamento. Composições com $x = 0, 5$ e 10 mol% de TiO_2 foram preparadas e tratadas termicamente em forno resistivo a temperaturas que variaram de 310 °C a 480 °C. A difração de raios-X confirmou o caráter amorfo dos vidros, que após diferentes tratamentos térmicos revelaram picos de cristalização característicos à fase cristalina TeO_2 . Na matriz do vidro com 20 mol% de Li_2O , a cristalização da fase TeO_2 foi seguida pela cristalização das fases $\alpha\text{-TeO}_3$ e de uma fase não definida. Nas matrizes vítreas concentradas em 5 e 10 mol% de TiO_2 , foram identificados picos de cristalização relativos a fase cristalina TiTe_3O_8 . O crescimento das fases TeO_2 e TiTe_3O_8 nas matrizes vítreas, com o aumento da temperatura, foi monitorado com o auxílio da espectroscopia no infravermelho (FTIR). A energia de ativação do vidro $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ foi calculada, a partir de amostras selecionadas em diferentes intervalos de tamanhos de partículas. Para tanto, utilizou-se a calorimetria diferencial de varredura (DSC) variando a taxa de aquecimento (ϕ) de 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ para $2,5$ $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. Com isso, foram observados dois picos de cristalização com energias de ativação, respectivamente iguais a 301 e 488 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

ABSTRACT

Glasses of the system $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{TiO}_2$ were obtained from the traditional method of melting-quenching using electric furnace. For the study of crystallization mechanism, glasses with TiO_2 composition $x=0, 5$ and 10 mol% were prepared and submitted to thermal treatment with temperature ranging from 310 °C up to 480 °C. DSC experiments were performed on different size particle samples with heating rate varying between 2.5 Kmin^{-1} and 10 Kmin^{-1} . X-ray diffraction peaks of TeO_2 crystallites was identified in all of annealed matrices. On the other hand, adding to TeO_2 phase the glass matrices with TiO_2 shown TiTe_3O_8 phase in their XRD spectra. Infrared absorption data shown that this technique is suitable to monitoring the growth of TeO_2 and TiTe_3O_8 phases into annealed tellurite glass matrices. Finally, combined DSC and XRD results obtained in the present work suggest that the crystallization can be essentially attributed to a distinct phase transformation identified as TeO_2 and TiTe_3O_8 crystallites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo estrutural para as unidades TeO_4 presentes em α e β TeO_2 (a seta indica a posição do par de elétrons livres do átomo de telúrio) ^{14,15}	15
Figura 2. Estruturas do óxido de telúrio em vidros. (a) TeO_4 , bipirâmide trigonal, (b) TeO_{3+1} , (c) TeO_3 , pirâmide trigonal.	16
Figura 3. Representação esquemática bidimensional de uma estrutura cristalina (a) e de uma rede vítrea do mesmo composto (b) ³²	19
Figura 4. Influência da taxa de resfriamento sobre a posição do ponto de transição, (T_g) (β : taxa de resfriamento onde $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$). A porção hachurada é o intervalo de transição $[T_g]$ ³²	24
Figura 5. Variação do volume específico durante o resfriamento ³³	25
Figura 6. Variação da taxa de nucleação (I) e taxa de crescimento (u) em função da temperatura ³²	30
Figura 7. Diagrama ternário ⁹ do sistema vítreo $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{TiO}_2$ (em mol%).	32
Figura 8. Molde de latão utilizado para o resfriamento da massa fundida.	33
Figura 9. Amostras dos vidros TL (A), TLT5 (B) e TLT10 (C).	33
Figura 10. Ilustração da Lei de Espalhamento de Bragg.	37
Figura 11. Curva de DSC para um vidro do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{TiO}_2$	39
Figura 12. Porta-amostras fabricados no Departamento de Física e Química da UNESP – campus de Ilha Solteira.	41
Figura 13. Curvas de DSC do vidro TL obtidas usando os porta-amostras fabricados no Departamento de Física e Química da UNESP – campus de Ilha Solteira para as taxas de aquecimento (ϕ) de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (A), $7,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (B), $5,0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (C) e $2,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (D). ..	41
Figura 14. Espectro eletromagnético	42
Figura 15. Exemplos de modos fundamentais de vibração no infravermelho.	44
Figura 16. Difração de raios-X de amostras dos vidros (A) TL, (B) TLT5 e (C) TLT10 após o recozimento.	45
Figura 17. DSC do vidro TL para obtido a taxa de aquecimento (ϕ) de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	46

Figura 18. Curvas de DSC dos vidros (A) TLT5 e (B) TLT10 obtidas a taxa de aquecimento (ϕ) de 10 K.min ⁻¹	47
Figura 19. Difração de raios-X de amostras do vidro TL após o recozimento (A) e previamente tratadas termicamente a 583K (B), 603K (C), 623K (D) e 633K (E) durante 5 minutos.....	48
Figura 20. Difração de raios-X de amostras do vidro TLT5 após o recozimento (A) e previamente tratadas termicamente a 643K (B), 653K (C), 673K (D) e 693K (E) durante 5 minutos.....	48
Figura 21. Difração de raios-X de amostras do vidro TLT10 após o recozimento (A) e previamente tratadas termicamente a 673K (B), 718K (C), 733K (D) e 753K(E) durante 5 minutos.....	49
Figura 22. FTIR do α TeO ₂	50
Figura 23. FTIR dos vidros (A) TL, (B) TLT5 e (C) TLT10 após o recozimento.....	51
Figura 24. FTIR de amostras do vidro TL após o recozimento (A) e tratadas termicamente a 543K (B), 583K (C), 593K (D), 603K(E), 613K(F), 623K(G) e 633K(H) durante 5 minutos.....	52
Figura 25. FTIR de amostras do vidro TLT5 conforme resfriamento (A) e previamente tratadas termicamente a 563K (B), 593K (C), 643K (D), 648K (E), 653K(F), 673K(G), 703K(H) durante 5 minutos.....	53
Figura 26. FTIR de amostras do vidro TLT10 conforme resfriamento (A) e previamente tratadas termicamente a 593K (B), 623K (C), 653K (D), 673K (E), 698K(F), 718K(G), 733K(H) durante 5 minutos.....	54
Figura 27. Curvas de DSC do vidro TL, em função do tamanho da partícula, obtidas a taxas de aquecimento (ϕ) de 10 K.min ⁻¹ (A), 7,5 K.min ⁻¹ (B), 5,0 K.min ⁻¹ (C) e 2,5 K.min ⁻¹ (D).	56
Figura 28. Gráficos de Kissinger dos picos de cristalização do vidro 20Li ₂ O-80TeO ₂ em função do tamanho de partículas.....	57
Figura 29. Vaso de vidro encontrado na tumba do Faraó Egípcio Tutmés III (por volta de 1450 a.C.).....	60
Figura 30. Vitral Oeste da Catedral N.S.a Chartres (França) que representa a genealogia de Cristo.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estudo comparativo das propriedades ópticas de vários vidros ⁷	12
Tabela 2. Estudo comparativo das propriedades físicas de vários vidros ⁷	13
Tabela 3: $\chi^{(3)}$ e índice de refração de vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{TiO}_2$, comparados com dados da literatura para outros vidros óxidos.....	14
Tabela 4. Definições de Vidros encontradas em alguns livros-texto ³⁴	21
Tabela 5. Composições dos vidros teluretos do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{TiO}_2$	32
Tabela 6. Processo de preparo dos vidros teluretos do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{TiO}_2$	34
Tabela 7. Estatística realizada para a massa de 50 porta-amostras.	40
Tabela 8. Temperaturas de tratamento térmico dos vidros teluretos para DRX.....	45
Tabela 9. Parâmetros térmicos dos vidros teluretos obtidos a $\phi = 10 \text{ K.min}^{-1}$	46
Tabela 10. Modos vibracionais do $\alpha \text{ TeO}_2$	50
Tabela 11. Parâmetros térmicos do vidro TL em função do tamanho de partículas, obtidos a uma taxa de aquecimento de 10 K.min^{-1}	55

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	10
1.1 Breve histórico dos vidros.....	10
1.2 Vidros teluretos	11
1.3 Estrutura dos vidros teluretos	14
1.4 Objetivo.....	16
1.5 Justificativa.....	17
2. VITRIFICAÇÃO	18
2.1 Definição de vidro.....	18
2.2 Transição vítrea.....	21
2.2.1 Intervalo de transição vítrea	23
2.3 Processo de fusão e resfriamento	24
2.4 Teorias clássicas de formação vítrea.....	25
2.4.1 Teorias estruturais	26
2.4.2 Teorias cinéticas.....	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 Processo de síntese e caracterização	32
3.2 Equipamentos utilizados	35
3.4 Métodos de caracterização	36
3.4.1 Difração de raios-X.....	36
3.4.2 Calorimetria diferencial de varredura	38
3.4.2.1 Manufatura dos porta-amostras utilizados no DSC.....	40
3.4.3 Espectroscopia no infravermelho	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5. CONCLUSÕES.....	59
6. APÊNDICE - Breve histórico dos vidros.....	60
7. REFERÊNCIAS	65
8. ANEXO - Artigo publicado	

1. INTRODUÇÃO

1.1 Breve histórico dos vidros

Os vidros representam um fascinante sistema estruturalmente desordenado. Evidências arqueológicas comprovam que vidros naturais ou obsidianas, foram usados por homens primitivos na fabricação de ferramentas necessárias à sua sobrevivência. Acredita-se que os primeiros objetos de vidro produzidos pelo homem datam de 7000 a.C a 4000 a.C e foram encontrados no Egito e na Mesopotâmia¹.

Os vidros começaram a receber maior destaque por volta do século XVII com o desenvolvimento de instrumentos ópticos como o telescópio. Neste sentido, encejaram contribuições a eminentes cientistas, como Galileu Galilei e Isaac Newton. Entretanto, a obtenção de vidros apropriados para fins ópticos, era extremamente difícil e não seguia as necessidades específicas dos fabricantes de tais instrumentos.

Estes últimos dependiam muito da sorte de alguma vidraria produzir um pedaço de vidro que tivesse qualidade adequada. Essa situação 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 sucesso.

Na história moderna dos vidros também se destacaram como colaboradores², 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.

O desenvolvimento do *laser* (Amplificação da Luz pela Emissão Estimulada da Radiação), o emprego da luz (fótons) e a fabricação de dispositivos ópticos de transmissão, processamento e armazenamento de informações levaram ao conhecimento das propriedades ópticas não lineares de diferentes materiais. Assim, os vidros ficaram conhecidos por

apresentar-se de um modo geral, como excelentes materiais ópticos, principalmente por sua transparência sob larga faixa espectral e qualidade óptica tanto na forma de lâminas (*bulk*) como na de fibras ou guias de ondas. A união destas propriedades com as propriedades mecânicas dos vidros tem garantido, por exemplo, a eficiência de seu emprego na fabricação de dispositivos ópticos de chaveamento e lógica^{3,4}.

Uma revisão mais detalhada sobre os vidros e sua história pode ser encontrada no Apêndice deste trabalho.

1.2 Vidros teluretos

Os primeiros trabalhos de relevância científica sobre vidros à base de TeO_2 , começaram a ser citados na literatura somente após a segunda guerra mundial, num período em que crescia (1950-60) o estudo da química e das propriedades físicas e térmicas dos vidros. É neste período, considerado como o de florescimento da verdadeira ciência dos vidros, que J. E. Stanworth (1952) apresentou a formação vítrea em sistemas teluretos⁵.

Stanworth pesquisou vidros em diversos sistemas binários (TeO_2 - PbO , TeO_2 - BaO , TeO_2 - B_2O_3 , TeO_2 - V_2O_5 , TeO_2 - WO_3) e ternários (TeO_2 - PbO -A, TeO_2 - BaO -A, com A = LiO_2 , Na_2O , B_2O_3 , Cd_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , ZnF_2 , V_2O_5 , MgO , CdO , TiO_2 , GeO_2 , ThO_2 , Ta_2O_5 ou La_2O_3), demonstrando algumas de suas propriedades e potencialidades. Desde então, a habilidade de formação vítrea, densidade, constantes ópticas e propriedades espectrais de outros sistemas binários e ternários à base de TeO_2 vem sendo estudados⁶.

Os vidros teluretos constituem-se num dos mais promissores vidros óxidos já pesquisados. Esses vidros apresentam acentuadas não-linearidades ópticas, quando comparados com outros materiais vítreos. Os vidros a base de TeO_2 apresentam propriedades interessantes não somente do ponto de vista fundamental, mas que também são interessantes para aplicações práticas. Apresentam baixos pontos de fusão e altas constantes dielétricas

quando comparados a vidros silicatos, transmitância no infravermelho, altos índices de refração, transparência e uma durabilidade química relativamente alta.

Nas Tabela 1 e 2, são apresentados estudos comparativos de propriedades ópticas e físicas para os vidros teluretos, fluoretos, calcogenetos e silicatos⁷. Entre as propriedades ópticas apresentadas na Tabela 1, os índices de refração dos vidros teluretos merecem destaque, pois só são menores do que aqueles apresentados pelos vidros calcogenetos; que levam a desvantagem de necessitarem de atmosfera especial para a sua fusão e de ter um restrito intervalo de temperatura para a formação vítrea.

Tabela 1. Estudo comparativo das propriedades ópticas de vários vidros⁷.

Propriedades ópticas	Teluretos	Fluoretos	Calcogenetos	Silicatos
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

Em relação às propriedades físicas apresentadas na Tabela 2, destaca-se a constante dielétrica dos vidros teluretos, pela sua superioridade em comparação com o valor apresentado para os vidros silicatos. Segundo a literatura⁸, os vidros teluretos podem acomodar, relativamente, altas concentrações de íons de terras raras sem provocar o fenômeno de relaxação cruzada. Esta característica pode estar relacionada com o comportamento estrutural dos vidros (assunto do próximo Tópico) e com o alto valor de sua constante dielétrica, fazendo com que a distância entre os íons de terra rara seja a maior possível.

O processo de relaxação cruzada envolve dois íons vizinhos no primeiro estado excitado onde um íon transfere sua energia para o outro tendo como resultado um íon no segundo estado excitado e outro no estado fundamental. O íon do segundo estado decai rapidamente para o primeiro e como consequência do processo de relaxação cruzada, temos a perda de um íon excitado que poderia ter amplificado um fóton.

Tabela 2. Estudo comparativo das propriedades físicas de vários vidros⁷.

Propriedades físicas	Teluretos	Fluoretos	Calcogenetos	Silicatos
Transição Vítreia 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

A dopagem de vidros com terras raras pode ser utilizada visando à fabricação de dispositivos para amplificação de sinal, para se obter circuitos totalmente ópticos e para eliminar perdas causadas por dispositivos eletrônicos que necessitam de conversão de sinal.

Os vidros teluretos também são conhecidos por apresentar expressivas não linearidades de terceira ordem $\chi^{(3)}$, que no caso dos teluretos chega a ser 40 vezes maior que os dos vidros a base de SiO₂ (ver Tabela 3). Por exemplo, foram obtidas susceptibilidades de terceira ordem⁹ em torno de 8×10^{-13} esu para vidros do sistema 10Li₂O-80TeO₂-10TiO₂.

Tabela 3: $\chi^{(3)}$ e índice de refração de vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{TiO}_2$, comparados com dados da literatura^{10,11} para outros vidros óxidos.

Composição (mol%)	$\chi^{(3)}$ (esu)	n
20Li ₂ O-80TeO ₂	2.4×10^{-13}	2.1
25Li ₂ O-75TeO ₂	3.8×10^{-13}	2.1
10Li ₂ O-85TeO ₂ -5TiO ₂	3.4×10^{-13}	2.1
10Li ₂ O-80TeO ₂ -10TiO ₂	8.0×10^{-13}	2.2
20Li ₂ O-75TeO ₂ -5TiO ₂	4.3×10^{-13}	2.1
20Li ₂ O-70TeO ₂ -10TiO ₂	3.9×10^{-13}	2.0
SiO ₂	2.8×10^{-14}	1.45
NbO _{5/2} -TiO ₂ -Na ₂ O-SiO ₂	$0.7-5.8 \times 10^{-14}$	1.54-1.95
Outros vidros silicatos	$4.4-7.5 \times 10^{-14}$	1.77-2.02
Vidros germanatos	$4.8-8.0 \times 10^{-14}$	1.84-1.94
Vidros galiatos	4.2×10^{-13}	2.30

1.3 Estrutura dos vidros teluretos

Ao longo dos anos, estudos foram desenvolvidos no sentido de decifrar e compreender as formas estruturais do dióxido de telúrio que, em condições de pressão ambiente, pode ser encontrado nas formas αTeO_2 (paratelureto)¹² e βTeO_2 (telureto)¹³. Além disso, recentes trabalhos relatam o desenvolvimento de novas fases cristalinas em vidros teluretos puros e em vidros com alta porcentagem de telúrio contendo de 5 – 10 mol% de óxidos, como WO_3 , Nb_2O_5 ou PbO ^{14,15}.

Nas estruturas αTeO_2 e βTeO_2 um átomo de telúrio é rodeado por dois átomos de oxigênio numa posição axial em relação ao átomo de Te ($\text{TeO}_{\text{ax}} = 2,12 \text{ \AA}$), por dois átomos de oxigênio numa posição equatorial em relação plano ($\text{TeO}_{\text{eq}} = 1,88 \text{ \AA}$), e por um par de elétrons livres na direção E ($E = 5s^2$), como indica a Figura 1. Além disso, experimentos de difração^{16,17}, absorção no Infravermelho¹⁸, espalhamento Raman¹⁹ e análises NMR²⁰ sugerem, que vidros a base de TeO_2 sejam formados por uma rede tri-dimensional de bipirâmides trigonais distorcidas TeO_4 (tbp).

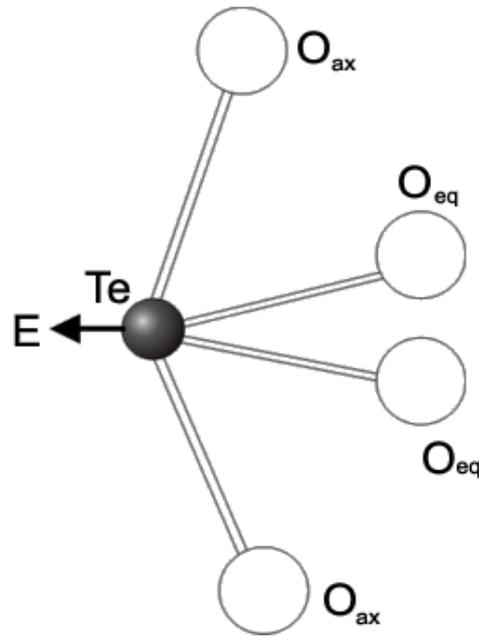


Figura 1. Modelo estrutural para as unidades TeO_4 presentes em α e β TeO_2 (a seta indica a posição do par de elétrons livres do átomo de telúrio)^{14,15}.

Os vidros teluretos também têm atraído interesse devido ao seu comportamento de cristalização e capacidade de formação vítrea. Para alguns sistemas a base de telúrio, o fenômeno da cristalização dificilmente ocorre quando o líquido fundido está sendo resfriado, o que dispensa elevadas taxas de resfriamento²¹. Esta condição de estabilidade, durante o processo de formação vítrea, pode ser alcançada com a adição de cátions modificadores de rede na estrutura dos vidros. Entretanto, essas mesmas condições de estabilidade, podem não ser foram observadas quando se tenta obter vidros somente a partir do TeO_2 , mesmo a elevadas taxas de resfriamento^{22,23}.

Ao adicionar um modificador, geralmente um óxido alcalino ou alcalino terroso na rede do TeO_2 , algumas ligações $\text{Te} -_{\text{eq}}\text{O}_{\text{ax}} - \text{Te}$ das bipirâmides trigonais são estiradas e rompidas, dando origem a pirâmides trigonais TeO_3 (tp)²⁴. O termo modificador de rede é utilizado para os óxidos que não tem a função de formar vidros, seus oxigênios adicionais podem participar da rede vítrea através da ruptura de algumas de suas ligações.

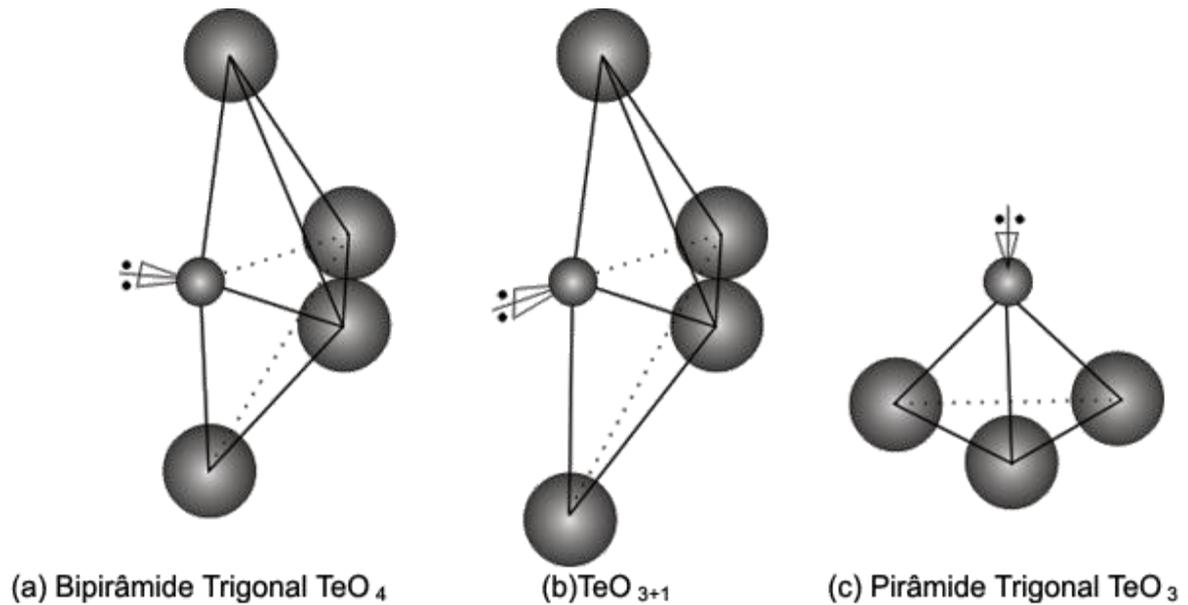


Figura 2. Estruturas do óxido de telúrio em vidros. (a) TeO_4 , bipirâmide trigonal, (b) TeO_{3+1} , (c) TeO_3 , pirâmide trigonal²⁵.

O modificador é incorporado a partir da região quimicamente mais ativa da rede rompendo as ligações das bipirâmides trigonais, fazendo com que o óxido de telúrio passe de TeO_4 para TeO_{3+1} e depois para TeO_3 na forma de pirâmide trigonal²⁶, como ilustrado na Figura 2.

A ação dos cátions modificadores pode mudar a coordenação dos átomos de Te e alterar a estrutura dos vidros, bem como suas propriedades físicas e ópticas²⁷. Tais alterações podem contribuir diretamente no aumento ou diminuição dos índices de refração não-linear dos vidros²⁸, além de favorecer o surgimento de propriedades como a condutividade iônica²⁹ e a geração de segundo³⁰ e de terceiro harmônico⁹.

1.4 Objetivo

Sintetizar os vidros teluretos do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{TiO}_2$ pelo método tradicional de fusão/resfriamento, caracterizando-os do ponto de vista estrutural e térmico por meio das técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

1.5 Justificativa

O crescente interesse científico e tecnológico em materiais vítreos motivou nos últimos 10 anos pesquisas em vidros à base de TeO_2 . Estes vidros são estudados devido a suas propriedades, como: acentuados índices de refração, temperaturas de fusão relativamente baixas, altas constantes dielétricas e transmitância no infravermelho. Os vidros teluretos apresentam propriedades ópticas não-lineares como a geração de segundo (χ^2) e terceiro (χ^3) harmônicos, podendo ser utilizados para a fabricação de dispositivos fotônicos.

O sistema, $\text{Li}_2\text{O}.\text{TeO}_2.\text{TiO}_2$, aqui estudado é conhecido por apresentar excelentes propriedades ópticas não-lineares e dependendo da composição apresentam um χ^3 com quase uma ordem de grandeza maior que de outros importantes sistemas vítreos, como por exemplo, os silicatos.

A aplicação desses vidros a campos específicos da tecnologia depende de estudos detalhados sobre suas estruturas e propriedades. Neste sentido, buscou-se no presente trabalho adquirir conhecimento sobre os processos envolvidos na formação dos vidros teluretos, caracterizando-os do ponto de vista estrutural e térmico a diferentes composições.

2. VITRIFICAÇÃO

2.1 Definição de vidro

Do ponto de vista básico, as primeiras pesquisas sobre vidros foram realizadas por Michael Faraday, por volta de 1830, o qual estudou a eletrólise e a condutividade de fusões de vários vidros¹. Faraday, particularmente definia vidros como sendo “materiais mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”.

De forma geral as primeiras definições sobre vidros basearam-se no conceito de viscosidade de sólidos, tendo em vista que, até então, os vidros eram preparados unicamente por fusão/resfriamento. Segundo o critério de viscosidade¹, um sólido é um material rígido, que não escoia quando submetido a forças moderadas. Quantitativamente, um sólido pode ser definido como um material com viscosidade maior do que 10^{15} P (poises)*.

No sentido de explicar e conhecer a estrutura dos vidros, em 1932, Zachariasen, publicou o artigo *The Atomic Arrangement in Glass (o arranjo atômico em vidros)*³¹, o qual firmava a base estrutural dos vidros obtidos por fusão/resfriamento. Neste artigo, Zachariasen propôs que o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, com ausência de simetria e periodicidade translacional (ver Figura 3). Ainda segundo o pesquisador, a presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional seria o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro.

Englobando-se a Hipótese da Rede Aleatória de Zachariasen ao conceito de vidro aceito na época da publicação do trabalho, pode-se chegar à seguinte definição: “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”.

* 1poise = 10^{-1} Pa.s = 10^{-1} N/m².s⁻¹

Na realidade, existe uma definição operacional, “*Um Vidro é um sólido obtido pelo congelamento de um líquido sem cristalização*”, que restringe o termo vidro a produtos obtidos pelo resfriamento de um líquido e uma definição estrutural, “*O vidro é um sólido não-cristalino*”, que por sua abrangência adota os termos sólido não-cristalino e sólido amorfo como sinônimos³². Essas definições, apesar de serem regularmente aceitas, não são completamente satisfatórias.

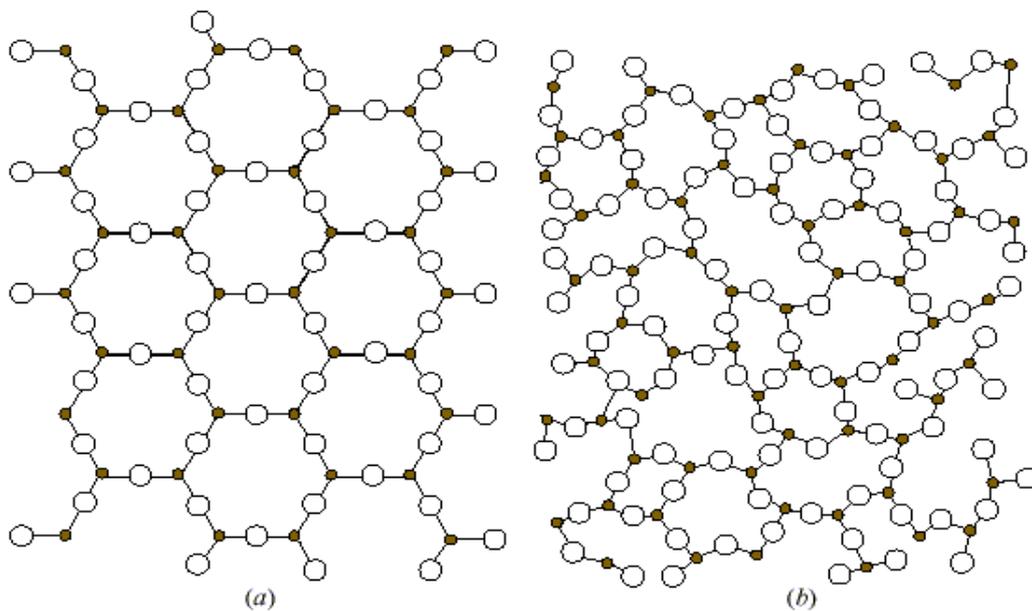


Figura 3. Representação esquemática bidimensional de uma estrutura cristalina (a) e de uma rede vítrea do mesmo composto (b)³².

A definição operacional restringe a obtenção de materiais não-cristalinos somente ao processo tradicional de fusão resfriamento, contudo o congelamento de um líquido não é o único método de se obter um sólido não-cristalino. Os vidros também podem ser obtidos a partir de outras formas: deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons e processo sol-gel, entre outros.

A definição estrutural, apesar de sua simplicidade, não ajuda muito quando a origem e o modo de preparação de um espécime forem desconhecidos. Além disso, é importante salientar que nem todo material não-cristalino pode ser considerado um vidro, como é o caso

do gel³³, que às vezes pode ser levado à condição vítrea por um tratamento apropriado. Outra questão é a dificuldade de diferenciar uma estrutura não-cristalina de outra micro-cristalina, com grãos extremamente pequenos, além da possibilidade de haver diferentes tipos de desordem estrutural.

A definição de vidro pode ser mais bem compreendida, quando uma condição de estabilidade interna do material é incluída na definição estrutural, pois os sólidos não-cristalinos obtidos por vários métodos contêm, todos eles, um excesso de energia incorporado por têmpera, radiação ou potencial químico. Tais materiais, tendo uma energia interna maior que de suas contrapartes cristalinas³³, correspondem a um estado da matéria, classificado como metaestável ou estado de não equilíbrio.

Estão relacionadas na Tabela 4 definições de vidros encontradas na literatura, onde se identifica o uso freqüente das expressões; sólido não-cristalino, sólido amorfo e material vítreo sendo utilizadas como sinônimas na definição dos vidros. Contudo, segundo Gupta, autor do artigo *Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids* (Sólidos não cristalinos: Vidros e Sólidos Amorfos)³⁴ de 1996, cada uma destas expressões implica num conceito específico e, portanto, não podem ser tomadas como sinônimas.

Do ponto de vista termodinâmico, sólidos não-cristalinos podem ser divididos em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos³⁴. De acordo com este aspecto, os vidros são classificados como sólidos não-cristalinos que exibem o fenômeno de transição vítrea (assunto do próximo Tópico), enquanto materiais não-cristalinos são chamados de amorfos por não apresentarem tal fenômeno.

O conjunto de definições existentes na literatura a respeito dos vidros tem como gênese, à fundamentação nas definições estruturais e operacionais. Este fato pode ser observado nas definições da Tabela 4, as quais assumem que os vidros são sólidos não-

crystalinos, ou seja, com ausência de simetria e periodicidade translacional, que exibem o fenômeno de transição vítrea^{32,34}.

Tabela 4. Definições de Vidros encontradas em alguns livros-texto³⁴.

Autor	(Ano)	Definição
Elliott	(1990)	“Vidros são materiais amorfo, 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”.
Zarzycki	(1991)	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea”.
Varshneya	(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”.
Doremus	(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”.
Shelby	(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, formando por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro”.

2.2 Transição vítrea

À medida que ocorre o resfriamento, a mobilidade em nível atômico, dentro do líquido, diminui e os átomos tendem a se fixar em suas posições. Este fenômeno ocorre numa faixa de temperatura conhecida como região de transformação ou de transição vítrea. O intervalo de transição vítrea será o assunto do próximo tópico.

De uma forma mais explícita, pode-se compreender a transição vítrea como um 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 verificado³².

As variações de quantidades derivadas sugerem que a transição vítrea seja uma manifestação de transição de fase de segunda ordem³⁵. Um 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) depende das condições em que a medida está sendo realizada.

As transições termodinâmicas podem ser classificadas em duas categorias denominadas por transições de fase de primeira e de segunda ordem³⁵. Para isso, foi tomado como base o comportamento de algumas funções de estado como a energia livre de Gibbs, a entropia, a entalpia, o volume, a capacidade calorífica e o coeficiente de expansividade térmica, em função da pressão ou da temperatura. De acordo com esta classificação, se um sistema estiver com suas fases em equilíbrio termodinâmico sob uma temperatura constante, a energia livre de Gibbs das duas fases são iguais. Se as derivadas primeiras da energia livre de Gibbs com respeito à temperatura, ou à pressão, forem funções descontínuas na temperatura de transição de fase, diz-se que esta transição é de primeira ordem. Caso, entretanto, estas funções sejam contínuas, mas as derivadas segundas das mesmas sejam descontínuas, diz-se que a transição é de segunda ordem.

Usando-se as definições termodinâmicas para as variáveis de estado e assumindo-se grandezas molares sempre que for necessário, tem-se que no equilíbrio entre duas fases α e χ que:

$$G^{\alpha} = G^{\chi} \quad (1)$$

Onde G é a energia livre de Gibbs. Suas derivadas primeiras em relação à temperatura, ou pressão, definem a entalpia, H , a entropia, S , e o volume, V :

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_P = H \quad (2)$$

$$\left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_P = -S \quad (3)$$

$$\left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T = V \quad (4)$$

que poderão ou não ser funções contínuas da temperatura. Como funções descontínuas estarão representando uma variação finita de entropia, de entalpia e/ou de volume e, neste caso, quando a transição de fase ocorrer à mesma será classificada de primeira ordem. Casos deste tipo são os mais frequentemente observados, e se manifestam pelo fato de que, a transição de fase ocorrerá com variações na entropia, na entalpia (o sistema absorve ou libera calor) e no volume (o sistema aumenta ou diminui de volume).

2.2.1 Intervalo de transição vítrea

Em pressão constante, a posição do ponto de transição vítrea (T_g) varia com a com que o líquido é resfriado. O resfriamento rápido tem o efeito de deslocar a T_g para temperaturas altas³², o contrário acontece quando se resfria lentamente (ver Figura 4). Por esta razão é preferível substituir a temperatura T_g por um intervalo de transição vítrea ou um intervalo de transformação vítrea [T_g], onde os limites inferior e superior são definidos respectivamente pela maior e pela menor taxa de resfriamento, utilizada para determinar a T_g .

Os valores de T_g obtidos a partir de diferentes experimentos podem sofrer pequenas variações. Portanto, ao se falar de T_g é necessário que se defina o método usado em sua determinação.

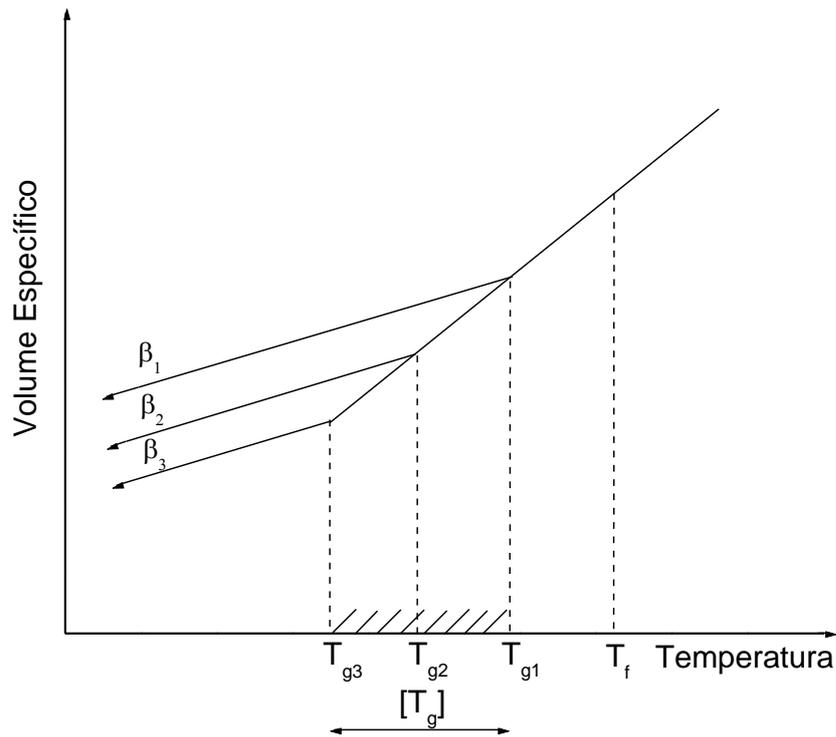


Figura 4. Influência da taxa de resfriamento sobre a posição do ponto de transição, (T_g) (β : taxa de resfriamento onde $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3$). A porção hachurada é o intervalo de transição $[T_g]$ ³².

2.3 Processo de fusão e resfriamento

Os vidros são conhecidos essencialmente como sólidos não-cristalinos obtidos a partir do congelamento de líquidos. Existem diferentes substâncias capazes de se solidificarem dessa forma. Isto levou a postular a existência de um estado vítreo, e desde então os vidros assumiram a condição de estado físico da matéria.

O processo aplicado na obtenção dos vidros através do congelamento de suas estruturas, a partir da fase líquida (fundida), é conhecido como método tradicional de fusão e resfriamento. A praticidade do método é uma de suas características fundamentais o que o torna bastante difundido.

O método de fusão/resfriamento consiste da mistura das matérias-primas formadoras do vidro, o que ocorre relativamente a elevadas temperaturas. Durante o aquecimento, essas substâncias têm a viscosidade diminuída da ordem de 10^{-2} poises e suas estruturas adquirem as características de um líquido. Contudo, durante o resfriamento, os arranjos atômicos desse

fluido podem trilhar diferentes caminhos dependendo da composição do vidro, assumindo a condição de um material vítreo ou de um cristal. Tal processo configuracional das estruturas durante o resfriamento é seguido por uma diminuição no volume específico do material como indica a Figura 5.

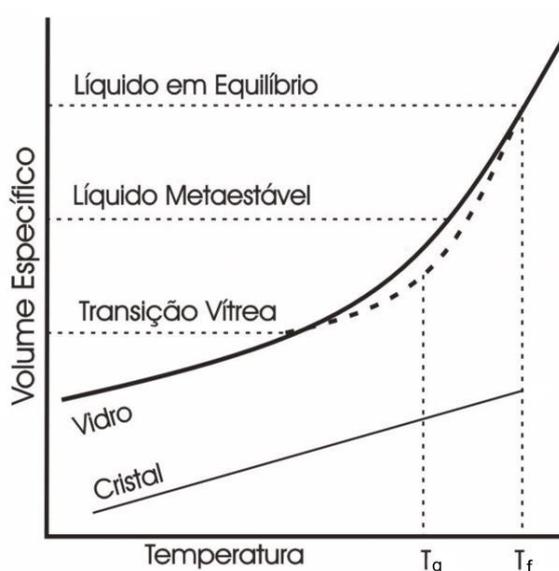


Figura 5. Variação do volume específico durante o resfriamento³³.

A Figura 5 apresenta uma região onde a fase líquida encontra-se em equilíbrio. Entretanto, ao resfriá-lo atinge uma região conhecida como de equilíbrio metaestável onde a cristalização poderá ocorrer. O fenômeno da cristalização acontece quando as unidades estruturais se orientem para formar um cristal, todavia para que essa condição seja evitada é necessário que a mobilidade dessas unidades seja bastante reduzida³³.

2.4 Teorias clássicas de formação vítrea

Ao longo dos anos, surgiram teorias na tentativa de explicar o processo de formação dos materiais vítreos. Duas abordagens distintas³² governaram o estabelecimento dessas teorias, sendo que a primeira busca dar conta da capacidade de formação vítrea a partir de características químicas e estruturais (teorias estruturais), enquanto que a segunda refere-se à

formação vítrea, como sendo a capacidade de um material evitar a cristalização (teorias cinéticas).

2.4.1 Teorias estruturais

Devido a grande diversidade de substâncias que formam vidros, é difícil encontrar critérios que possam ser igualmente aplicados em cada caso. O ponto de partida das teorias estruturais passa pela descrição da estrutura de suas unidades formadoras, como resultante de pequenas variações em ângulos e comprimentos das ligações químicas.

A mais simples e antiga teoria de formação vítrea baseou-se nas observações de Goldschmidt (1926) sobre vidros óxidos, com fórmula estequiométrica A_mO_n . De forma empírica, este pesquisador imaginou que um critério para formação vítrea poderia ser a razão dos raios iônicos do cátion e do oxigênio (r_A/r_O), onde para óxidos formadores de vidros esta razão deveria estar entre 0,2 e 0,4. Sua motivação estava no fato de que as razões nesta faixa tendem a produzir cátions circundados por quatro átomos de oxigênio em configuração tetraédrica, uma característica comum dos vidros produzidos àquela época. Contudo um exame mais completo mostrou que o critério de Goldschmidt é inadequado³² para diversas situações, como por exemplo, no caso do Óxido de Berílio (BeO) que satisfaz o critério, mas não forma vidros.

Ao reconsiderar o trabalho de Goldschmidt na tentativa de compreender o processo de formação vítrea, Zachariasen (1932) estabeleceu um conjunto de regras que tiveram forte impacto na pesquisa dos vidros. Conseguiu explicar porque, por exemplo, SiO_2 era um formador e Na_2O não e ainda, porque quando combinados formavam sistemas vítreos. Sua análise baseou-se nas seguintes considerações:

(a) As forças de ligação interatômicas em vidros e cristais devem ser similares, devido às propriedades mecânicas similares dos dois tipos de sólidos.

(b) Assim como os cristais, os vidros constituem-se de uma “estrutura” tridimensional estendida, porém, a característica difusa da difração do espectro de raios X mostra que a estrutura não é simétrica e periódica como ocorre nos cristais.

A desordem na estrutura ainda introduz uma distribuição das forças de ligação. Logo sua progressiva ruptura pelo calor explica o gradual decréscimo da viscosidade. Sua argüição baseava-se na suposição de que os formadores vítreos possuem uma energia interna um pouco maior no estado vítreo do que no estado cristalino.

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 comuns.

Zachariasen 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 variáveis nestes. Por exemplo, no caso de diferentes formas cristalinas do SiO_2 (cristobalita, quartzo, tridimita, etc), a estrutura é formada por tetraedros SiO_4 unidos pelos vértices. Já no SiO_2 vítreo, a estrutura é formada com os mesmos SiO_4 unidos também pelos vértices, porém variando a orientação mútua dos tetraedros consecutivos.

A análise sistemática de estruturas formadas por diferentes poliedros de coordenação, levou Zachariasen³² a concluir que um óxido poderia ser considerado como um formador de vidros à medida que satisfizesse as seguintes condições:

- (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) Ao menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros.

Após Zachariasen foram introduzidos os termos formadores para designar os óxidos que participam da estrutura vítrea, e deformadores ou modificadores 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 intermediários.

2.4.2 Teorias cinéticas

A capacidade para a formação de vidro, do ponto de vista cinético, pode ser encarada como uma medida de resistência do sistema em sofrer cristalização durante o seu resfriamento a partir do estado fundido. Assim, a formação de vidros pode ser entendida em termos de uma competição entre as velocidades de cristalização e de resfriamento. Compostos ou misturas que exigem moderadas taxas de resfriamento são considerados como bons formadores vítreos. Porém, os materiais que necessitam de taxas mais altas de resfriamento para a formação vítrea, são considerados como maus formadores³². Neste sentido, a busca para condições de vitrificação torna-se então aquelas de não-cristalização, e teorias cinéticas de transformação de fases podem ser aplicadas.

Formalmente, a cristalização refere-se a uma combinação de dois processos: nucleação e crescimento de cristais.

A etapa de nucleação tem lugar quando o sistema começa a se ordenar em alguns pontos, formando aglomerações ou embriões que devem atingir certo tamanho crítico, de forma a servir como ponto de partida para o desenvolvimento de uma fase cristalina, ou seja, constituir um núcleo. Estas aglomerações se formam e desaparecem de acordo com as flutuações estruturais produzidas por agitação térmica e possuem diferentes ordens de grandeza de flutuações.

A nucleação que ocorre em uma maneira totalmente aleatória através do material como um todo é dita homogênea. A condição para que isso ocorra, é que todos os elementos de volume da fase inicial sejam quimicamente, estruturalmente e energeticamente idênticos. Esta possibilidade existe se todo o volume da fase for quimicamente homogêneo e sem imperfeições estruturais.

Na prática, isso é muito difícil de alcançar, pois a própria superfície constitui uma imperfeição inevitável, além do fato de que partículas estranhas podem surgir (impurezas) durante o processo³². Assim, a energia necessária para a formação de um núcleo será diminuída nestes sítios e a nucleação ocorrerá preferencialmente na interface, o que caracterizará a chamada nucleação heterogênea.

A fase de crescimento de cristais se dá por sucessivas adições de átomos na fase líquida, levando à formação de uma partícula cristalina, que cresce numa 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 indicado na Figura 6. A formação de um vidro a partir da fase líquida pode acontecer quando é possível evitar a cristalização, à medida que se aplica uma taxa de resfriamento suficiente para se evitar a ordenação ou formação dos aglomerados.

Na Figura 6, T_f representa a temperatura de fusão, acima da qual o líquido permanece em equilíbrio numa fase estável. Quando o líquido é resfriado abaixo de sua temperatura de fusão, ele atravessa uma região de equilíbrio metaestável onde o crescimento de cristais é teoricamente possível entre T_f e T_2 . Todavia, a formação inicial de núcleos ocorre entre T_1 e T_3 . Essa formação inicial é uma condição necessária antes que o crescimento seja possível.

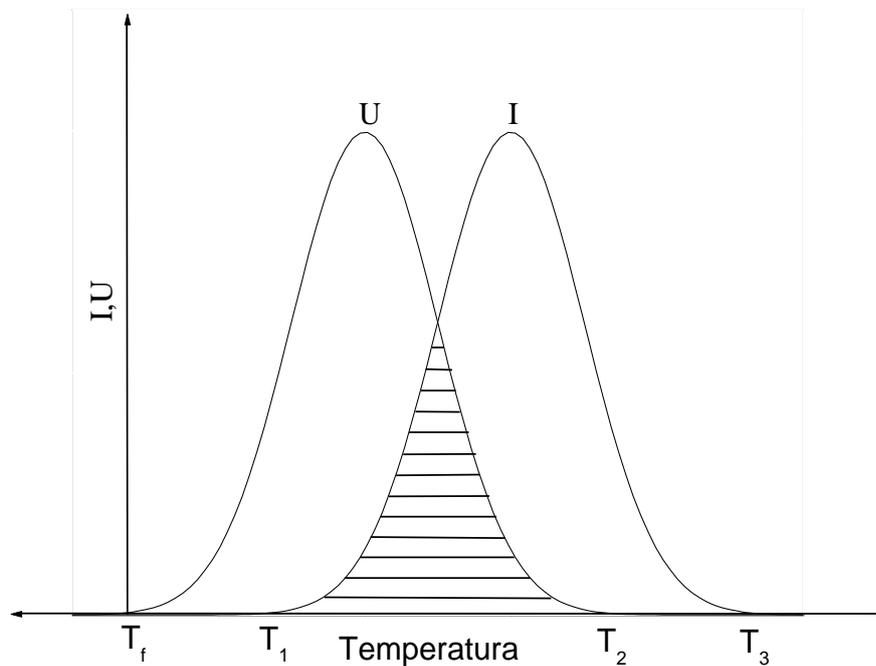


Figura 6. Variação da taxa de nucleação (I) e taxa de crescimento (u) em função da temperatura³².

A área entre T_1 e T_2 (região superposta) é uma região crítica, pois indica a possibilidade de ocorrer à cristalização. A forma pela quais as curvas de nucleação (I) e crescimento (U) se superponham e também os valores absolutos de (I) e (U) serão os fatores determinantes da cristalização. O sistema chegará ao estado vítreo se não ocorrer cristalização perceptível, para isso a região compreendida pelo intervalo $T_1 - T_2$ ou as taxas (I) e (U) deverão ser pequenas. Entretanto, se (I) e (U) forem altas e ocorrer uma superposição razoável entre as curvas, a cristalização dificilmente poderá ser evitada. Agora se no intervalo $T_1 - T_2$, a taxa (I) for pequena e a taxa (U) for grande, ocorrerá à cristalização de um pequeno número de cristais no interior da fase amorfa. Finalmente, se a taxa de nucleação (I) for grande e a taxa de crescimento (U) pequena, o resultado será um material parcialmente cristalino com grãos muito pequenos³².

As curvas de nucleação e crescimento podem ser determinadas experimentalmente com certa facilidade e precisão usando técnicas de análise térmica diferencial. O estudo da taxa de nucleação e crescimento em vidros torna-se mais eficiente em matrizes estáveis. A

estabilidade térmica (ΔT) de uma matriz pode ser estimada quantitativamente, através da diferença entre as temperaturas de cristalização (T_x) e de transição vítrea (T_g). Deste modo, quanto maior for esta diferença maior será o ΔT do vidro.

A tendência a formação vítrea pode ser melhor explicada através do parâmetro de Hruby³⁶, definido pela seguinte relação:

$$H_r = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x} \quad (5)$$

O vidro apresentará unidades estruturais com tendência a cristaliação sempre o intervalo ($T_x - T_g$) for pequeno, equanto que terá tendência a formação vítrea quando a fase cristalina formada em T_x apresentar ponto de fusão relativamente baixo, ou seja, quando o intervalo ($T_f - T_x$) também for pequeno.

Segundo este critério, o autor afirma que o sistema sofrerá o processo de cristalização sempre que o coeficiente de Hubry variar entre 0,1. Caso contrário, o sistema chegará facilmente ao estado vítreo sem tendência a cristalizar-se, com o coeficiente de Hubry estando acima de 0,4. Vidros com valores deste coeficiente acima de 1,0 indicam que sua estrutura é polimérica de elevado peso molecular.

Em vista a estes critérios, Hubry formulou três regras clássicas:

- 1) Os vidros devem estar com a T_g em estados comparáveis;
- 2) O intervalo ($T_x - T_g$) é diretamente proporcional a formação vítrea;
- 3) O intervalo ($T_f - T_x$) é inversamente proporcional a formação vítrea.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Processo de síntese e caracterização

Os vidros teluretos deste trabalho foram sintetizados no laboratório de Vidros e Cerâmicas da UNESP – campus de Ilha Solteira. Suas composições foram extraídas do diagrama ternário da Figura 7, sendo denominadas por TL, TLT5 e TLT10.

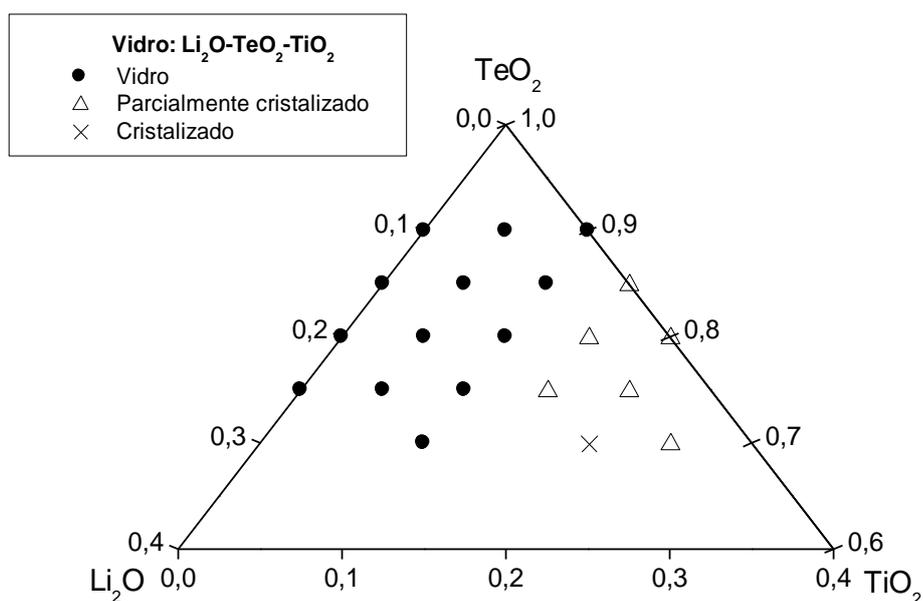


Figura 7. Diagrama ternário⁹ do sistema vítreo $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{TiO}_2$ (em mol%).

Ao observar a Tabela 5 verifica-se que a concentração de TeO_2 foi mantida em 80 mol % para os três vidros, enquanto que a porção de Li_2O variou em função do TiO_2 .

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

Vidro	TeO_2 (mol %)	Li_2O (mol %)	TiO_2 (mol %)
TL	80	20	0
TLT5	80	15	5
TLT10	80	10	10

A “massa” dos vidros foi preparada para uma quantidade de 15g após cálculos estequiométricos dos reagentes analíticos carbonato de lítio - Li_2CO_3 (Alfa Aesar, 99%),

óxido de titânio - TiO_2 (Vetec, 99,8%) e óxido de telúrio - TeO_2 (Alfa Aesar, 99,95%). Os reagentes foram misturados nas proporções apropriadas durante 60 minutos, em almofariz de ágata e sua massa levada ao forno disposta em um cadinho de platina (forno de resistência elétrica Nabertherm, modelo: HT07/17). A fusão da massa ocorreu em torno de 850°C permanecendo nesta temperatura durante 30 minutos. O “líquido” obtido foi vazado num molde de latão, a temperatura ambiente (Figura 8), cuja cavidade possui internamente 10 mm de largura, 15 mm de comprimento e 40 mm de profundidade.

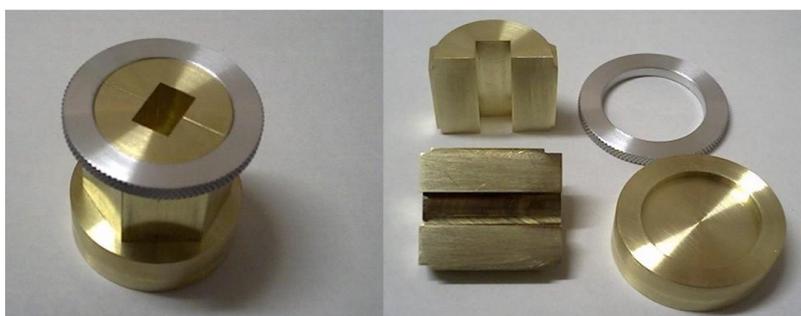


Figura 8. Molde de latão utilizado para o resfriamento da massa fundida.

Amostras de tom amarelado de 8 mm de espessura (ver Figura 9) foram obtidas e levadas a um forno de resistência elétrica por 2h (duas horas), para aliviar possíveis tensões provocadas pelo choque térmico do resfriamento. A têmpera ou recozimento foi dada aos vidros TL, TLT5 e TLT10, respectivamente nas temperaturas de 533 K, 553K e 573K. Estas temperaturas estão em torno da T_g dos vidros e forma obtidas experimentalmente por DSC (ver Figura 11). O tratamento térmico é dado aos vidros em torno da T_g para favorecer a redução das tensões provocadas no vidro.

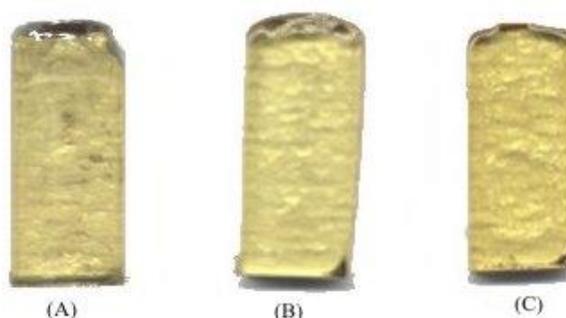


Figura 9. Amostras dos vidros TL (A), TLT5 (B) e TLT10 (C).

A Tabela 6 ilustra de maneira esquemática o processo de preparação dos vidros dos vidros teluretos deste trabalho.

Tabela 6. Processo de preparo dos vidros teluretos do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{TiO}_2$.

Vidro	Composição (mol %)	Fusão (K)	Tempo de fusão (minutos)	Temperatura de recozimento (K)	Tempo de recozimento (horas)
TL	20 Li_2O -80 TeO_2	1123	30	533	2
TLT5	15 Li_2O -80 TeO_2 -5 TiO_2	1123	30	553	2
TLT10	10 Li_2O -80 TeO_2 -10 TiO_2	1123	30	573	2

O estado vítreo das amostras foi confirmado pela técnica de difração de raios X - DRX (ver Figura 10 para essa discussão). Com o uso de peneiras analíticas, amostras dos vidros foram selecionadas em diferentes tamanhos de partículas (menor que 38, 38-45, 45-63 e 63-75 μm) e tratadas termicamente em diferentes temperaturas durante cinco minutos em um forno de resistência elétrica convencional (EDG-EQUIPAMENTOS, modelo: EDGCON 3P).

A estrutura das fases cristalinas das amostras tratadas termicamente foi investigada por difração de raios X e espectros no infravermelho foram obtidos na região do infravermelho médio (Figura 14), ou seja, no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos a partir de “pastilhas” de Kbr na razão de Kbr/amostra de vidro = 0,004.

A calorimetria diferencial de varredura permite variar a taxa de aquecimento das amostras mediante uma programação de temperatura. Portanto, medidas de DSC foram realizadas em porta amostras (fechados) de alumínio contendo a massa constante de 20mg de vidro. Cada fração foi utilizada para diferentes taxas de aquecimento sob uma atmosfera inerte com fluxo de gás nitrogênio. Características térmicas dos vidros, as quais incluem parâmetros como a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início de cristalização (T_x), a temperatura máxima do pico de cristalização (T_p) e a energia de ativação (E) de crescimento de cristais, foram encontradas.

Para determinar a energia de ativação de crescimento dos cristais, as amostras selecionadas nos diferentes tamanhos de partículas, foram aquecidas a partir das seguintes taxas de aquecimento (ϕ): 2.5, 5.0, 7.5 e 10.0 °C.min⁻¹. Os dados obtidos foram analisados usando a equação de Kissinger³⁷ (Equação 5).

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) = \frac{E}{RT_p} + \text{constante} \quad (6)$$

Na Equação 5, o valor de T_p corresponde à temperatura máxima do pico de cristalização obtido por DSC e R é a constante dos gases. A energia de ativação do sistema é calculada através do ajuste linear dos dados experimentais a partir do gráfico de $\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right)$ por $\left(\frac{1}{T_p}\right)$, para os diferentes intervalos de tamanho de partícula.

3.2 Equipamentos utilizados

- Aparelho de XRD *Rigaku Rotaflex Ru200B*, da Universidade de São Paulo, Instituto de Física, Departamento de Física Aplicada, São Paulo, SP. Com a colaboração do Prof. Dr. Luis H. Avanci.
- *DSC-2920 da TA Instruments* (precisão $\pm 0.1^\circ\text{C}$), da Universidade Estadual Paulista, Departamento de Física e Química, Ilha Solteira, SP.
- Espectrômetro *FT-IR Nexus 670 Nicolet* com transformada de Fourier, com 64 varreduras, e resolução de 2 cm⁻¹, da Universidade Estadual Paulista, Departamento de Física e Química, Ilha Solteira, SP.
- Fornos de resistência elétrica *Nabertherm, HT07/17 e EDGCON 3P*.

3.4 Métodos de caracterização

A análise estrutural dos materiais está baseada no fato de que muitas de suas propriedades estão intimamente ligadas à sua estrutura. Neste sentido, não se pode abrir mão de várias técnicas de caracterização, dentre as quais vale fazer menção à calorimetria diferencial de varredura (DSC), à difração de raios-X (DRX) e à espectroscopia no infravermelho (FTIR). Nas seções seguintes, trataremos dos fundamentos dessas técnicas que serão utilizadas na caracterização da estrutura dos vidros teluretos, no estudo de sua cinética de cristalização.

3.4.1 Difração de raios-X

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. O físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen passou a estudar os chamados “raios catódicos” (nome utilizado na época para designar o fluxo de elétrons gerado no tubo) em 1894, e no ano seguinte começou a observar a radiação que chamaria de “raios-X”, por sua natureza desconhecida³⁸. Tais raios apresentavam um alto poder de penetração, o que posteriormente possibilitou o estudo da estrutura interna de diferentes materiais.

O estudo da difração dos raios-X em cristais se deu com Laue³⁹ a partir de 1912, quando este cientista esteve discutindo aspectos da propagação da luz em cristais com P. P. Ewald, que estava desenvolvendo sua tese de doutorado sobre o assunto. Chamou a atenção de Laue o modelo teórico de Ewald para os cristais, que consistia em pequenos osciladores espaçados periodicamente em três dimensões, com distâncias da ordem de 10^{-8} cm. Dos

experimentos de Röntgen, Laue sabia que o comprimento de onda dos raios-x era dessa ordem. Logo, um cristal serviria como uma grade ideal para a difração dos raios-x.

Experimentos foram feitos para detectar o fenômeno, e em 1912 Laue conseguiu obter o primeiro diagrama de difração, utilizando o sulfato de cobre. Aplicando seus conhecimentos sobre a difração da luz por grades de uma e duas dimensões, Laue formulou uma teoria de difração de raios-x para estruturas tridimensionais (cristais), obtendo assim o prêmio Nobel de Física em 1912.

A incidência de raios-X sobre um átomo provoca o espalhamento de radiação em todas as direções; contudo a interferência construtiva da radiação espalhada proveniente de vários átomos caracteriza a difração. A condição para se obter uma interferência construtiva, é ilustrada na Figura 10 pela Lei de Bragg⁴⁰ $n\lambda = 2d \sin\theta$, onde n é a ordem de reflexão, θ o ângulo formado pelo raio incidente e a superfície responsável pela reflexão, e “ d ”, a distância entre dois planos adjacentes. É também interessante lembrar que a ocorrência da difração pelos átomos é notada através de um processo probabilístico.

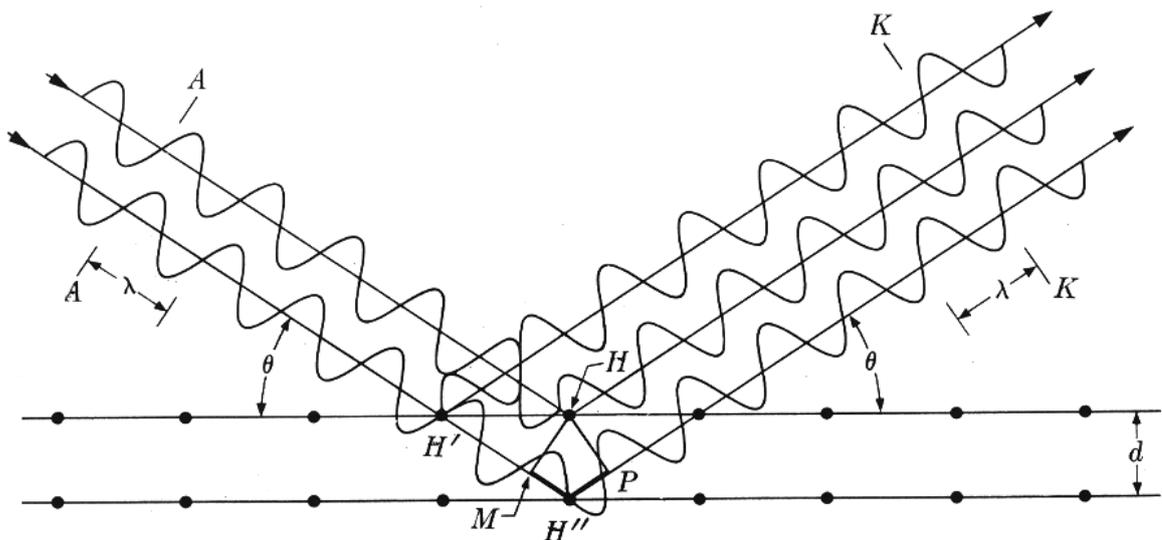


Figura 10. Ilustração da Lei de Espalhamento de Bragg⁴⁰.

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 origem a um conjunto de riscas. Das posições destas e das suas intensidades pode-se, uma vez mais, extrair informação sobre a rede unitária e suas dimensões.

A técnica de DRX foi utilizada neste trabalho para confirmar o estado vítreo das amostras TL, TLT5 e TLT10 e no estudo da estrutura de suas fases cristalinas, após tratamentos térmicos em diferentes temperaturas.

3.4.2 Calorimetria diferencial de varredura

Análise térmica é um termo usado para descrever as técnicas analíticas, que medem as propriedades físicas e químicas de uma amostra como uma função de temperatura. A amostra está sujeita a um esquema de temperatura, que consiste de uma série de segmentos pré-selecionados no qual a amostra é aquecida ou resfriada a um taxa constante ou mantida a uma temperatura constante. Em diversos experimentos a atmosfera é igualmente importante, diferenciando-se pelo uso de gases inertes e oxidantes.

Técnicas de análise térmica têm sido utilizadas na obtenção de informações sobre o mecanismo de nucleação dos vidros⁴¹. Entre essas técnicas, destaca-se a calorimetria diferencial de varredura (DSC) que mede as variações de entalpia entre uma amostra e um referencial inerte, segundo um processo controlado de aquecimento ou de resfriamento. A magnitude do sinal medido está diretamente relacionada com a capacidade calorífica dos compostos em análise. Assim, são medidas as variações de temperatura e o fluxo de calor como uma função do tempo e da temperatura. Tais medidas fornecem informações quantitativas e qualitativas das reações químicas e físicas associadas aos processos endotérmicos, exotérmicos ou de mudança na capacidade calorífica⁴².

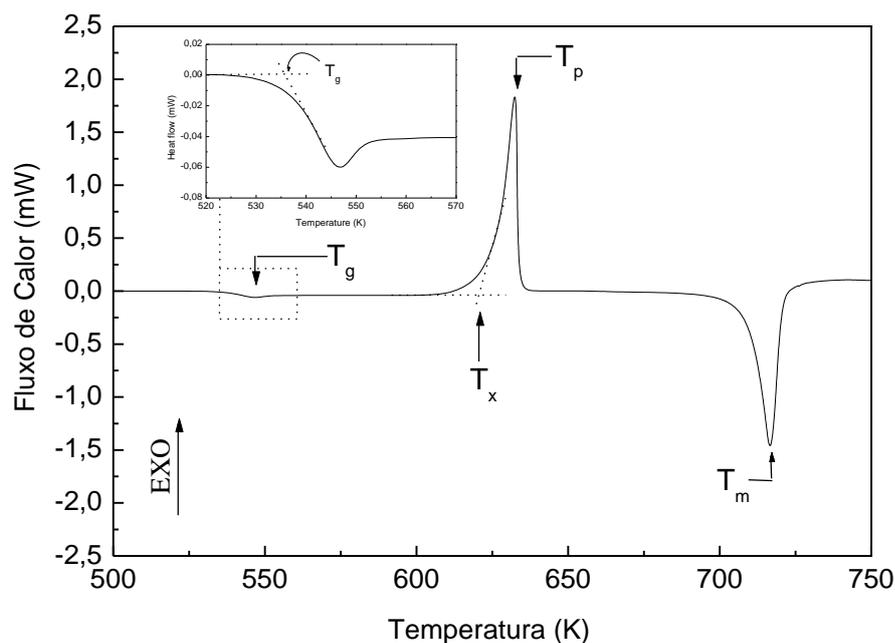


Figura 11. Curva de DSC para um vidro do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{TiO}_2$

A Figura 11 ilustra uma típica curva de análise térmica diferencial como exemplo de aplicação da técnica no estudo de materiais. A curva foi obtida a uma velocidade de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ a partir de partículas com tamanho selecionado entre $75\text{-}63\mu\text{m}$. Nesta figura são indicadas, a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início de cristalização (T_x), a temperatura máxima do pico de cristalização (T_p) e a temperatura de fusão (T_f).

A temperatura de transição vítrea T_g é determinada pela intersecção da extrapolação no patamar superior da curva com uma tangente ao seu ponto de inflexão (ver Figura 11 para esta discussão). As temperaturas de cristalização (T_x) e de fusão (T_f) também podem ser determinadas de forma análoga para seus picos correspondentes.

A técnica de análise térmica diferencial tem sido comumente empregada no estudo de processos de nucleação e de crescimentos de cristais em vidros⁴³. Esse estudo torna-se necessário quando se pretende controlar a cristalização em matrizes vítreas. (como por exemplo, na produção de vitro-cerâmicas).

Neste trabalho, a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi aplicada no estudo comportamental dos vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{TeO}_2\cdot\text{TiO}_2$ para diferentes

composições. Um estudo pormenorizado dos vidros foi realizado com variações na taxa de aquecimento do calorímetro e parâmetros fundamentais para a compreensão da cinética de cristalização do sistema foram determinados.

3.4.2.1 Manufatura dos porta-amostras utilizados no DSC

Em análises térmicas como a calorimetria diferencial de varredura, é necessário utilizar porta-amostras que garantam um contato térmico adequado entre a amostra e o calorímetro. Para tanto são utilizados porta-amostras de alumínio que possuem a forma de “painéis” como indica a Figura 12. Este tipo de porta-amostra além de reduzir o efeito do gradiente térmico, pode ser fechado antes de ser levado ao calorímetro, evitando a perda de material por evaporação e uma possível contaminação do equipamento.

O estudo pormenorizado de materiais, por meio da técnica de calorimetria diferencial de varredura, somente é possível quando se dispõem de um conjunto considerável de porta-amostras. Motivados pela constante aplicação da técnica de DSC, buscou-se desenvolver próprio Departamento de Física e Química da UNESP – campus de Ilha Solteira, porta-amostras de alumínio que garantissem a mesma qualidade dos adquiridos comercialmente.

A massa dos porta-amostras foi aferida com o auxílio de uma balança analítica e o desvio padrão (σ) foi calculado. Na Tabela 7 pode-se observar a estatística realizada para a massa de 50 (cinquenta) porta-amostras, os quais apresentaram uma massa média de $3,6 \cdot 10^{-2}$ g com desvio padrão (σ) de $1,0 \cdot 10^{-4}$.

Tabela 7. Estatística realizada para a massa de 50 porta-amostras.

Massa (g)	Frequência (fi)	Média (Ma)	Desvio Padrão (σ)
0,0361	12		
0,0362	9		
0,0363	13	0,0360	0,0001
0,0364	12		
0,0365	4		
Total	50		

A Figura 12 apresenta um conjunto de porta-amostras que foi fabricado no Departamento de Física e Química da UNESP – campus de Ilha Solteira. A técnica utilizada na sua produção proporcionou sua fabricação em escalas apropriadas, garantindo um custo relativamente baixo.

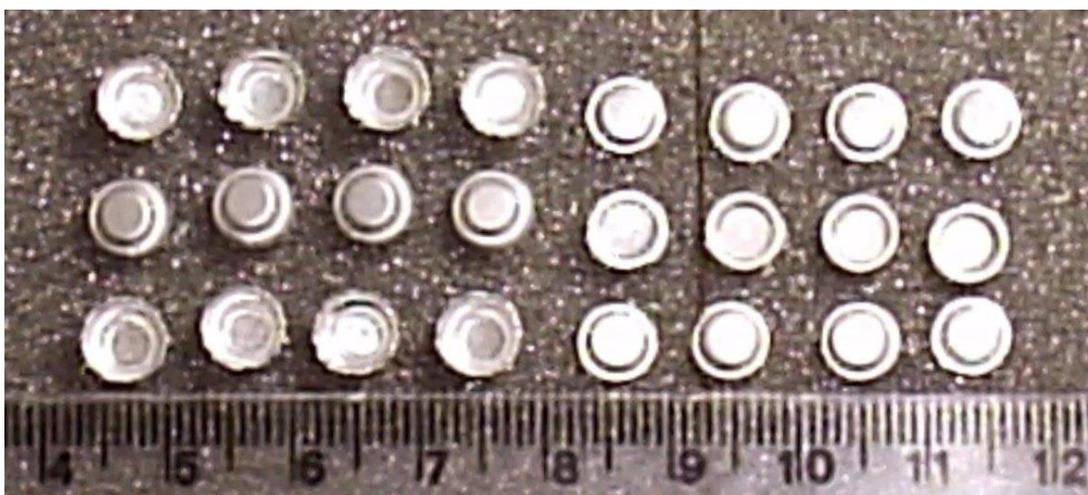


Figura 12. Porta-amostras fabricados no Departamento de Física e Química da UNESP – campus de Ilha Solteira.

A Figura 13 apresenta curvas de DSC do vidro TL obtidas experimentalmente a partir do uso dos porta-amostras fabricados no Departamento de Física e Química de Ilha Solteira.

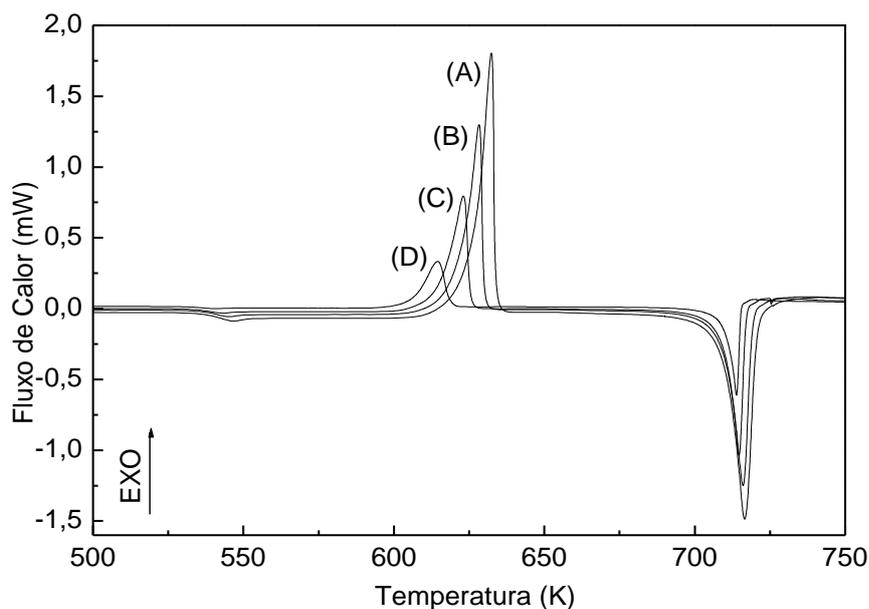


Figura 13. Curvas de DSC do vidro TL obtidas usando os porta-amostras fabricados no Departamento de Física e Química da UNESP – campus de Ilha Solteira para as taxas de aquecimento (ϕ) de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (A), $7,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (B), $5,0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (C) e $2,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (D).

As medidas foram realizadas para diferentes taxas de aquecimento (ϕ) com o objetivo de acompanhar o deslocamento dos picos de cristalização, conforme previsto na literatura.

3.4.3 Espectroscopia no infravermelho

O olho humano funciona como um sistema de detecção, que reconhece somente a parte visível das ondas eletromagnéticas. Porém outros sistemas podem revelar diferentes tipos de radiação, as quais estão relativamente distantes da região visível do espectro eletromagnético. Estas formas de radiação ilustradas na Figura 14, são classificadas como: raios γ , raios X, ultravioleta, infravermelho, microondas, ondas de rádio, etc.

No espectro eletromagnético (Figura 14) a radiação infravermelha, habitualmente dividida em três regiões características, está definida no intervalo que compreende a região que se estende de 4 a 14000 cm^{-1} . Por uma questão de praticidade se utiliza a notação de número de onda ($\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$) em lugar de comprimento de onda (λ), por levar a vantagem de ser proporcional à energia ou a sua frequência.

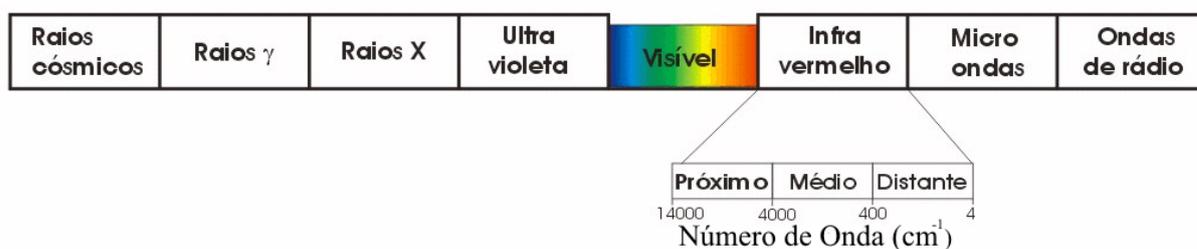


Figura 14. Espectro eletromagnético

A radiação no infravermelho foi descoberta por Herschel, em 1800. Por volta de 1900, Coblentz obteve espectros de absorção no infravermelho em grande número de compostos orgânicos em estados sólidos, líquidos e vapor. Entretanto, significativos avanços ocorreram nesta área com o uso de equipamentos mais modernos que buscaram melhorar a

qualidade dos espectros e otimizar o tempo de obtenção dos dados⁴⁴. Neste sentido, vale citar a introdução dos espectrômetros com a transformada de Fourier, que tem garantido maior eficácia nos estudos com espectroscopia no infravermelho.

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica baseada na interação da luz (radiação eletromagnética) com a matéria, da qual se podem obter informações a respeito da estrutura, dos níveis de energia e das ligações químicas de átomos ou moléculas. A luz é constituída pelos vetores elétrico e magnético (que são perpendiculares), sendo que a parte elétrica interage com a matéria promovendo absorções da radiação infravermelha⁴⁵.

No caso das moléculas, a região espectral, onde estas transições são observadas, depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Normalmente, as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas (em casos particulares também no infravermelho longínquo). As análises das diferentes regiões espectrais exigem espectrômetros com elementos dispersivos e detectores apropriados.

A interação de radiação eletromagnética com o movimento vibracional das estruturas moleculares origina o espectro vibracional no infravermelho. Tal processo envolve uma ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética. Ou seja, quando a diferença de energia entre dois estados vibracionais e o produto $h\nu$ (onde ν é frequência da radiação incidente e h a constante de Planck) têm o mesmo valor. Entretanto, nem todos os modos fundamentais de vibração de uma molécula são ativos no infravermelho. Classicamente, a absorção (ou emissão) de radiação por um sistema é devida à variação periódica de seu momento de dipolo elétrico, sendo a frequência absorvida (ou emitida) idêntica à da oscilação do dipolo. Assim, desde que o momento de dipolo μ , ou uma de suas três componentes, possa oscilar com a mesma frequência de uma radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação⁴⁴.

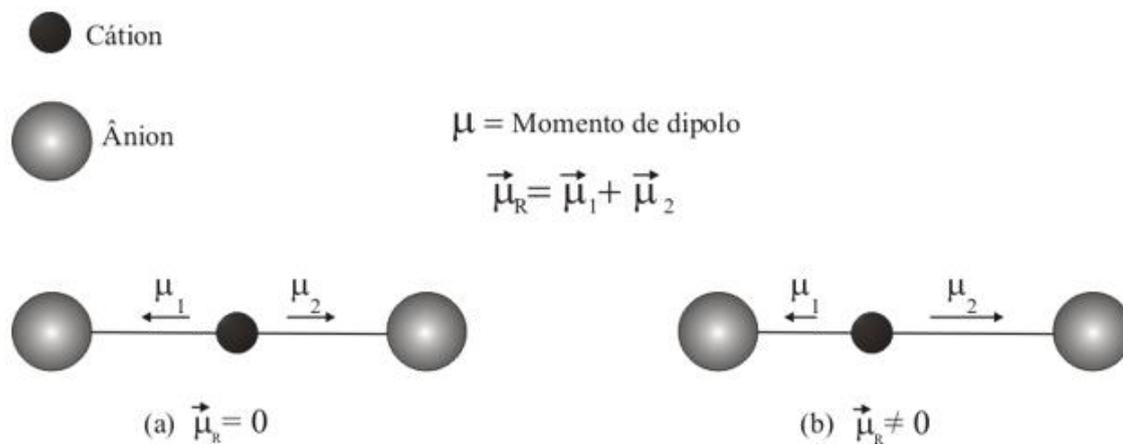


Figura 15. Exemplos de modos fundamentais de vibração no infravermelho.

No esquema da Figura 15, dois modos fundamentais de vibração de uma molécula são tomados como exemplo. O vetor momento dipolo resultante μ_R da molécula da Figura 15a é nulo, pois as ligações da molécula, em relação ao cátion, estão alongadas simetricamente. O mesmo não é observado na molécula da Figura 15b, cujo vetor μ_R é diferente de zero, por apresentar as ligações cátion-ânion alongadas assimetricamente. Os modos citados no exemplo são respectivamente identificados como inativos e ativos no infravermelho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A formação vítrea sugerida pelo diagrama ternário da Figura 7 foi confirmada para as composições estudadas neste trabalho. O caráter desordenado dos vidros TL, TLT5 e TLT10 com um halo em aproximadamente 29° é sugerido pelos difratogramas da Figura 16 onde não são observados picos de difração que caracterizam materiais amorfos.

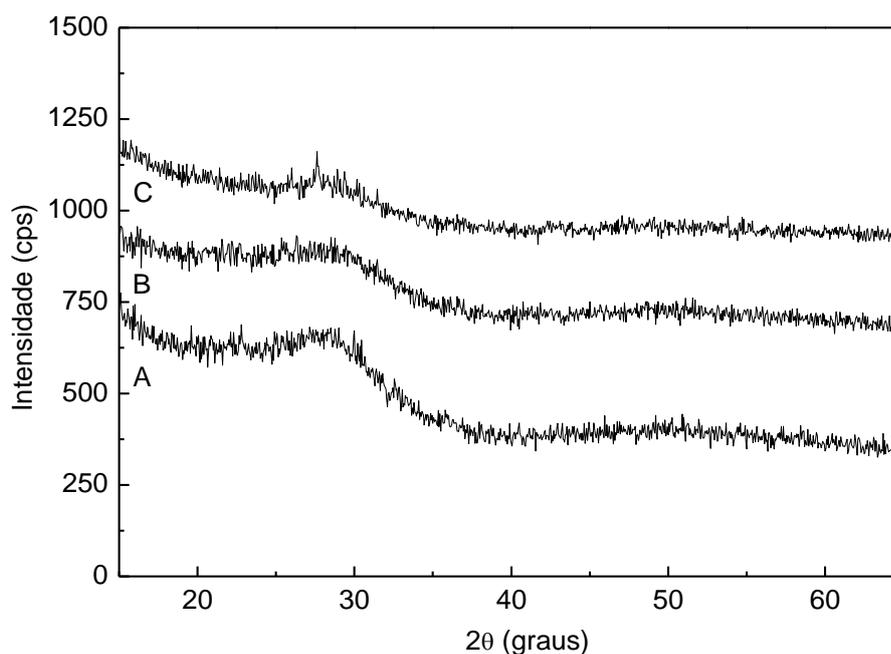


Figura 16. Difração de raios-X de amostras dos vidros (A) TL, (B) TLT5 e (C) TLT10 após o recozimento.

Amostras dos vidros TL, TLT5 e TLT10 com tamanho de partículas menor que $63 \mu\text{m}$, foram selecionadas e tratadas termicamente em forno de resistência elétrica durante 5 minutos conforme as temperaturas indicadas na Tabela 8. Estas temperaturas estão definidas entre a T_g e T_x dos vidros, onde é possível induzir a nucleação e a cristalização dos vidros.

Tabela 8. Temperaturas de tratamento térmico dos vidros teluretos para DRX

Vidro	Temperaturas de tratamento térmico (K)	Tempo (min)
TL	583 – 603 – 623 – 663	5
TLT5	643 – 653 – 673 – 693	5
TLT10	673 – 718 – 733 – 753	5

A partir das amostras tratadas a diferentes temperaturas foram realizados estudos sobre a evolução estrutural dos vidros, identificando a formação de diferentes fases cristalinas.

A Tabela 9 indica os parâmetros térmicos obtidos por DSC dos vidros TL, TLT5 e TLT10. A variação da concentração do modificador de rede, no caso o Li_2O , contribuiu de forma significativa para a variação desses parâmetros, como por exemplo, na redução do ΔT de 106K para 84K. Essa redução é devido ao aumento na concentração do Li_2O de 10 para 20 mol%, o que enfraquece as ligações Te-O favorecendo a despolimerização da rede.

Tabela 9. Parâmetros térmicos dos vidros teluretos obtidos a $\phi = 10 \text{ K.min}^{-1}$

Vidro	T_g (K)	T_x (K)	$\Delta T = T_x - T_g$ (K)	T_p (K)	T_f (K)
TL	537	621	84	632	712
TLT5	558	660	102	678	-
TLT10	585	691	106	715	-

Os parâmetros térmicos da Tabela 9 foram calculados de acordo com o esquema indicado no DSC do vidro TL ilustrado na Figura 17.

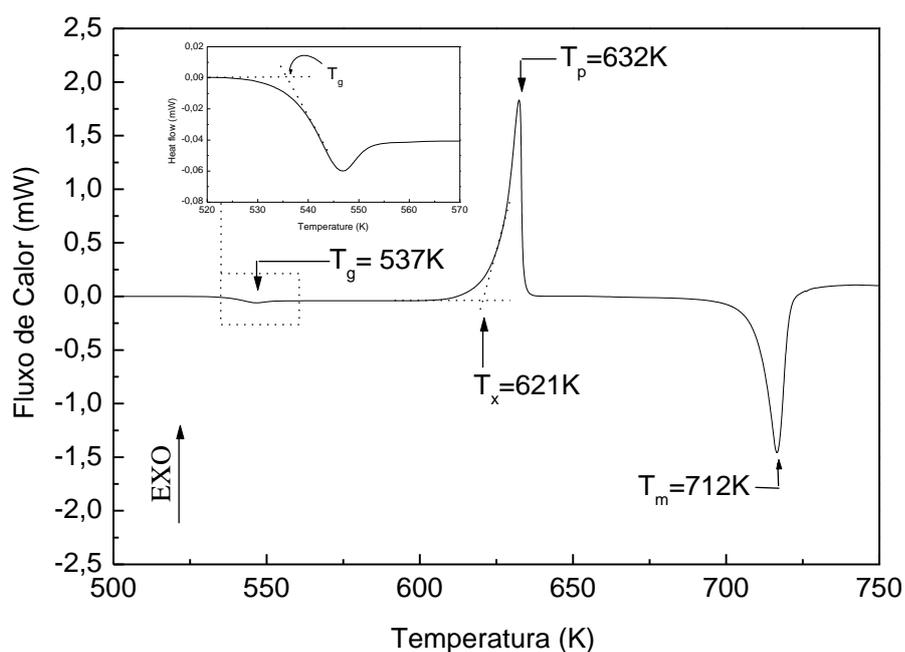


Figura 17. DSC do vidro TL para obtido a taxa de aquecimento (ϕ) de 10 K.min^{-1} .

O óxido de titânio (TiO_2) é adicionado à matriz do vidro formado ligações do tipo Te-O-Ti, reparando assim, as ligações que foram quebradas devido a influência do Li_2O . Outro motivo para adicionar o TiO_2 à estrutura vítrea é que este óxido causa uma alta polarização eletrônica não-linear, característica que é observada no TeO_2 .

As temperaturas de fusão dos vidros TLT5 e TLT10 não foram determinadas, pois ficaram acima de 750 K (ver a Figura 18 para essa discussão) que é o limite de operação do equipamento (DSC-2920 *TA Instruments*) utilizado.

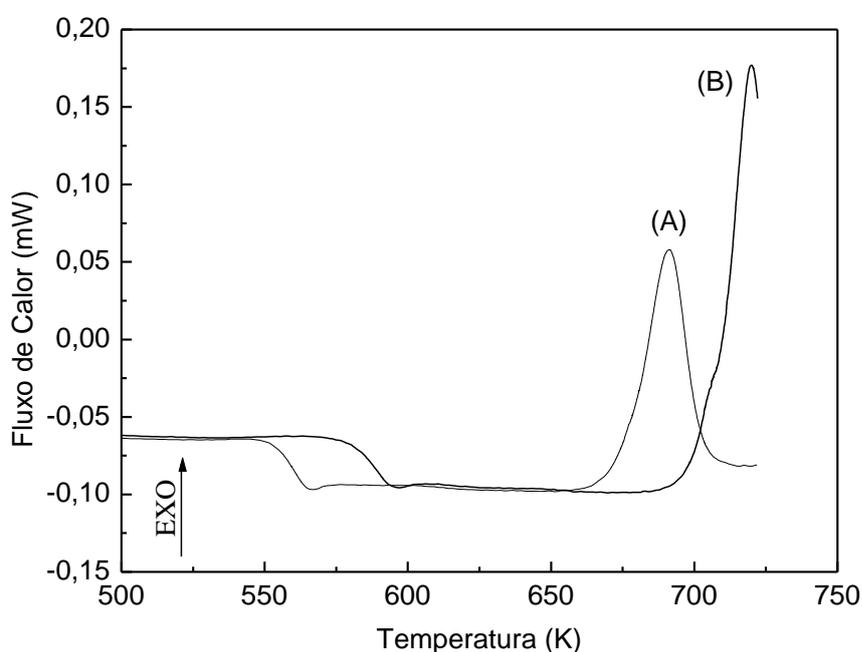


Figura 18. Curvas de DSC dos vidros (A) TLT5 e (B) TLT10 obtidas a taxa de aquecimento (ϕ) de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Figura 19 ilustra a DRX das amostras do vidro TL após o recozimento (Figura 16) e tratadas a diferentes temperaturas conforme indicado na Tabela 8. Na Figura 19 observa-se que o estado vítreo das amostras foi mantido até por volta da temperatura de 583K. Entretanto, o aumento da temperatura favoreceu o processo cristalização nas amostras. No vidro tratado a 603K, alguns picos de cristalização começam a ser percebidos para 2θ aproximadamente em 26° , 30° e 48° , os quais são atribuídos à fase cristalina TeO_2 . Aumentando a temperatura de tratamento térmico de 623K para 633K, observou-se a

coexistência das fases cristalinas TeO_3 e de uma fase não-identificada com a fase TeO_2 , conforme indica a indexação dos picos na Figura 19E.

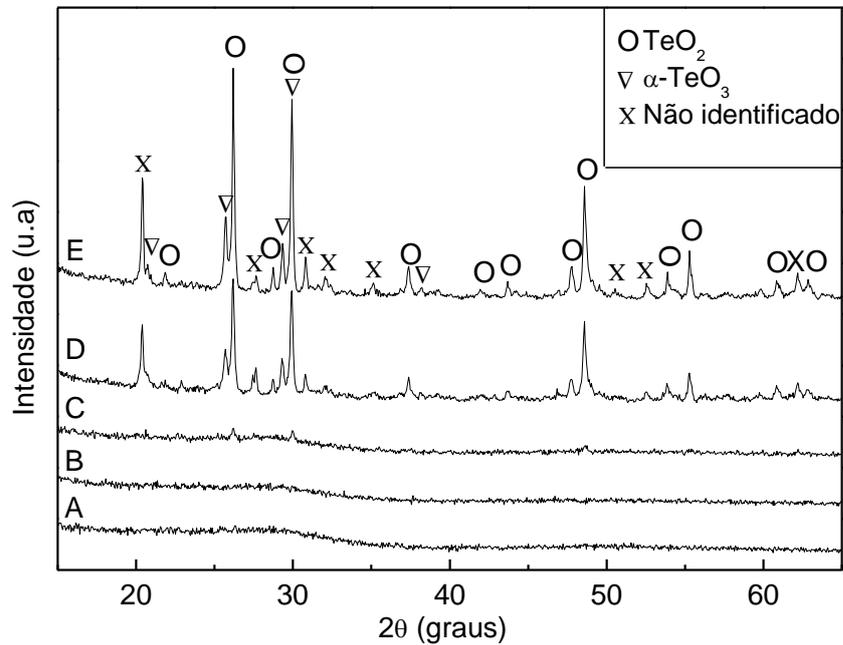


Figura 19. Difração de raios-X de amostras do vidro TL após o recozimento (A) e previamente tratadas termicamente a 583K (B), 603K (C), 623K (D) e 633K (E) durante 5 minutos.

Os difratogramas da Figura 19 também sugerem uma hierarquia na cristalização do vidro TL, com priorização da fase TeO_2 em relação à fase não identificada e a fase cristalina TeO_3 . A indexação dos picos na Figura 19E está de acordo com a literatura.

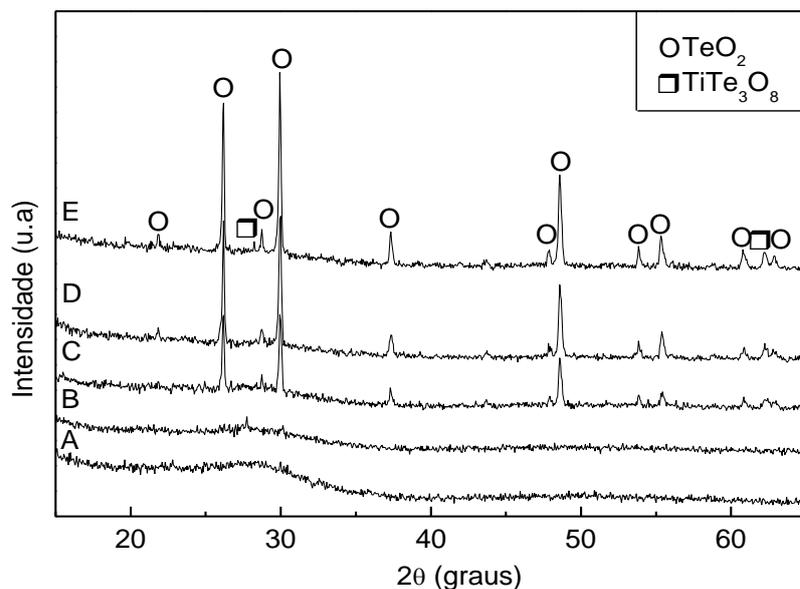


Figura 20. Difração de raios-X de amostras do vidro TLT5 após o recozimento (A) e previamente tratadas termicamente a 643K (B), 653K (C), 673K (D) e 693K (E) durante 5 minutos.

Observando a Figura 20, percebe-se que o caráter amorfo do vidro TLT5 foi mantido até por volta de 643K. A presença do TiO_2 na matriz do vidro pode ser notada, a partir da temperatura de tratamento térmico de 653K com o início da formação da fase cristalina TiTe_3O_8 para 2θ em torno de 62° e de 28° . A fase cristalina TeO_2 manteve sua prioridade, permeando praticamente toda a estrutura do vidro TLT5.

O acréscimo do TiO_2 na composição do vidro pode ter inibido a formação das outras fases cristalinas que foram identificadas na Figura 19, pois não foram observadas nas amostras desse vidro.

Na Figura 21 a DRX das amostras do vidro TLT10 após o recozimento e tratado a diferentes temperaturas, também indica a formação da fase cristalina TiTe_3O_8 . Os picos referentes à fase cristalina TiTe_3O_8 identificados para 2θ em torno de 62° e 28° para o vidro TLT5 (Figura 20), também são identificados nas amostras do vidro TLT10 tratadas a partir de 733K. A partir da Figura 21C percebe-se a definição da família de picos característicos da fase TiTe_3O_8 , com o pico para 2θ em torno de 28° se tornando o mais intenso.

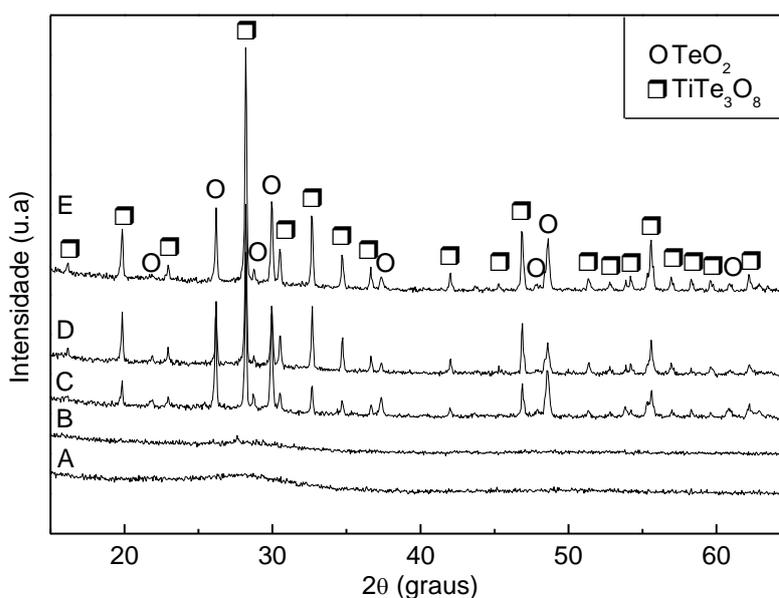


Figura 21. Difração de raios-X de amostras do vidro TLT10 após o recozimento (A) e previamente tratadas termicamente a 673K (B), 718K (C), 733K (D) e 753K(E) durante 5 minutos.

A fase cristalina TiTe_3O_8 aparece na Figura 21E permeando a matriz do vidro TLT10 coexistindo com a fase cristalina TeO_2 e tornando-se a fase majoritária. A indexação dos picos na Figura 20E e na Figura 21E concorda com os dados da literatura (Base de dados JCPDS). A interpretação dos espectros no infravermelho dos vidros com alta concentração de telúrio pode ser feita com referência às conclusões obtidas para suas fases cristalinas (αTeO_2 parateloreto) que apresentam espectros similares aos dos vidros. Segundo a literatura⁴⁶, o αTeO_2 é constituído a partir de grupos TeO_4 que apresentam quatro bandas de absorção com frequências de alongamento (*stretching*), designadas ao αTeO_2 como indica a Tabela 10.

Tabela 10. Modos vibracionais do αTeO_2 .

Número de onda (cm^{-1})	Modo vibracional
780	$\nu^s(\text{TeO}_2)_{\text{eq}}$
714	$\nu^{\text{as}}(\text{TeO}_2)_{\text{eq}}$
675	$\nu^{\text{as}}(\text{TeO}_2)_{\text{ax}}$
635	$\nu^s(\text{TeO}_2)_{\text{ax}}$

As bandas de absorção relativas aos modos vibracionais simétricos (ν^s) e assimétricos (ν^{as}) do αTeO_2 parateloreto estão indexadas na Figura 22.

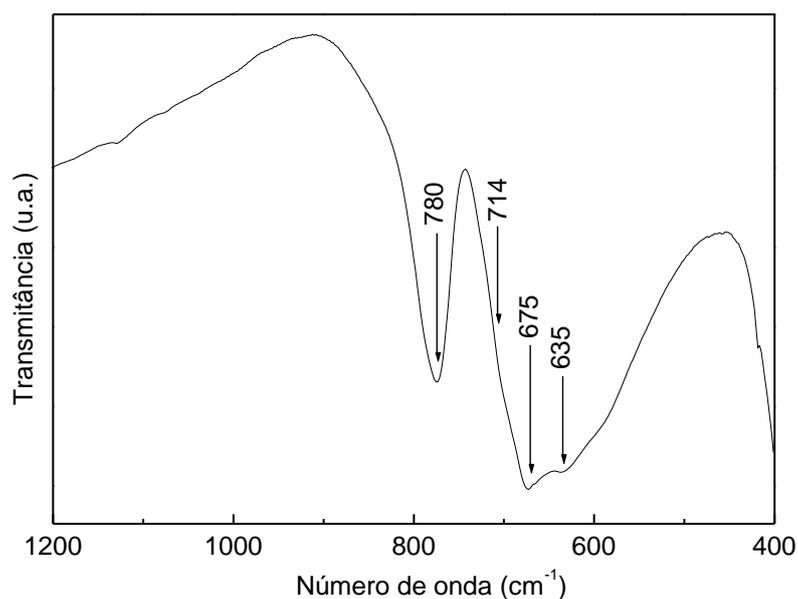


Figura 22. FTIR do αTeO_2 .

Os espectros no infravermelho da Figura 23 apresentam somente duas bandas de absorção no intervalo de $790\text{-}580\text{ cm}^{-1}$, devido à diminuição da simetria dos poliedros TeO_4 durante o processo de formação vítrea. As bandas indexadas em $760\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ correspondem ao modo vibracional $\nu^s(\text{TeO}_2)_{\text{eq}}$, enquanto que as bandas indexadas em $640\text{-}590\text{ cm}^{-1}$ são referentes aos modos vibracionais $\nu^{\text{as}}(\text{TeO}_2)_{\text{eq}}$, $\nu^s(\text{TeO}_2)_{\text{ax}}$ e $\nu^{\text{as}}(\text{TeO}_2)_{\text{ax}}$, relativos à vibração das ligações $\text{Te-axO}_{\text{eq}}\text{-Te}$ das unidades estruturais $\text{TeO}_4\text{E}^{46}$.

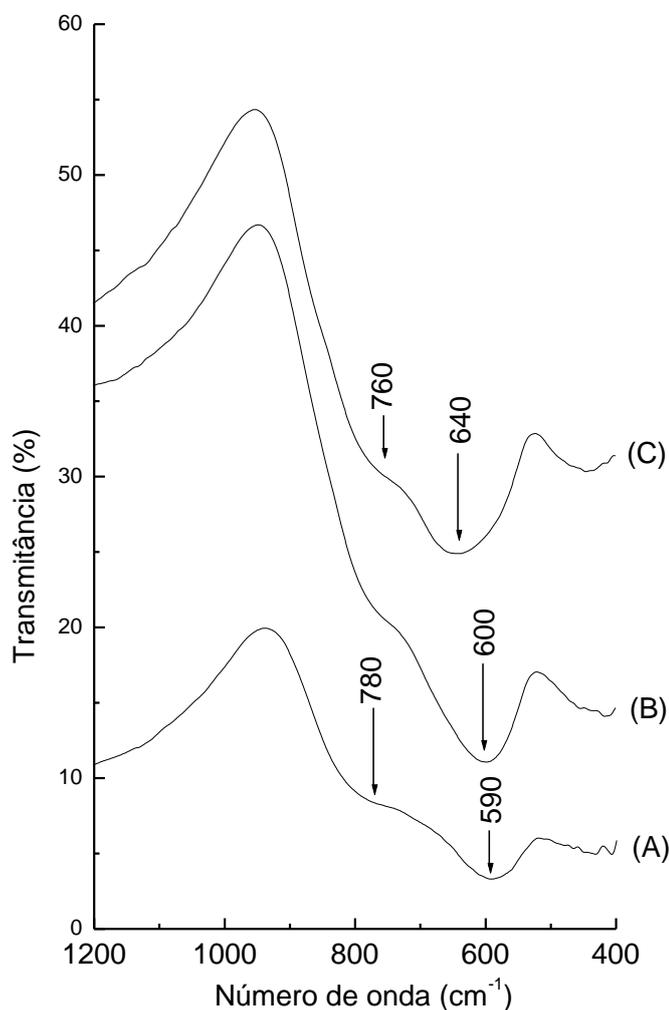


Figura 23. FTIR dos vidros (A) TL, (B) TLT5 e (C) TLT10 após o recozimento.

A variação no número de coordenação do átomo de telúrio com o aumento da concentração do modificador de rede desloca a banda em 640 cm^{-1} (Figura 23C), para a menor frequência em 590 cm^{-1} (Figura 23A). Além disso, durante a transição $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_3$ pode ocorrer à formação de oxigênios não ligados (NBO), sendo identificados por uma banda

de absorção entre $600\text{-}560\text{ cm}^{-1}$ devido a vibrações de estiramento das ligações do tipo Te-NBO⁴⁶.

A Figura 24 apresenta os espectros no infravermelho das amostras do vidro TL após o recozimento e tratadas a diferentes temperaturas. A DRX destes vidros (Figura 19) revelou a formação das fases cristalinas TeO_2 , TeO_3 e de uma fase não identificada.

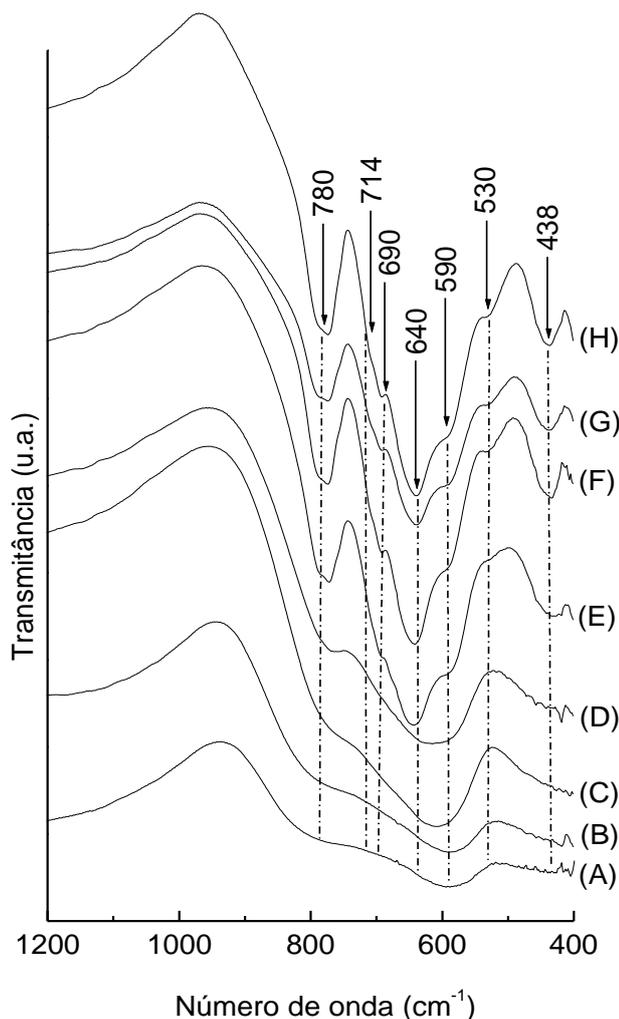


Figura 24. FTIR de amostras do vidro TL após o recozimento (A) e tratadas termicamente a 543K (B), 583K (C), 593K (D), 603K (E), 613K (F), 623K (G) e 633K (H) durante 5 minutos.

A banda de absorção centralizada em 690 cm^{-1} é característica de grupos TeO_3 , enquanto as bandas de absorção com frequência em $590\text{-}530\text{ cm}^{-1}$ podem estar relacionadas à formação dos grupos de coordenação $3 + 1$ das unidades TeO_{3+1} . A fase cristalina não

identificada na Figura 19 pode explicar a banda de absorção em 438 cm^{-1} associada a vibrações das ligações do tipo Te-O-Li.

As bandas de absorção indexadas na Figura 25H estão de acordo com a DRX do vidro TLT5 (Figura 20), onde se observou a formação da fase TiTe_3O_8 . O TiO_2 ao ser adicionado na matriz dos vidros ocupa a posição de formador, dando origem a ligações do tipo⁴⁷ Te-O-Ti. Essas ligações apresentam vibrações de estiramento com uma banda de absorção em $470\text{-}490\text{ cm}^{-1}$.

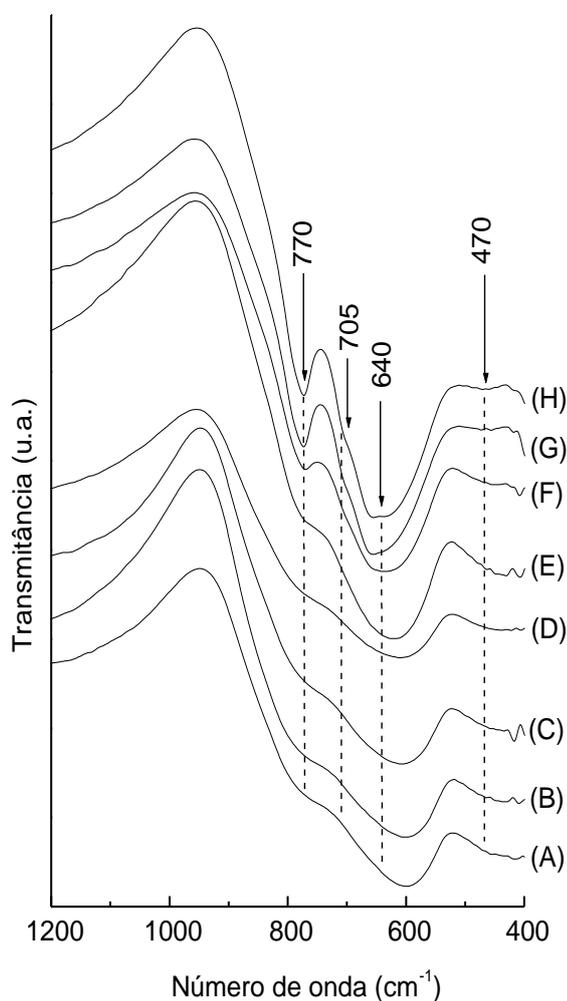


Figura 25. FTIR de amostras do vidro TLT5 conforme resfriamento (A) e previamente tratadas termicamente a 563K (B), 593K (C), 643K (D), 648K (E), 653K(F), 673K(G), 703K(H) durante 5 minutos.

As bandas características das vibrações Te-O-Ti foram identificadas na Figura 25 e na Figura 26, respectivamente em 470 e 484 cm^{-1} . A redistribuição da posição desta banda

para uma maior frequência é devida ao aumento da concentração do TiO_2 . A maior concentração de TiO_2 na matriz do vidro possibilitou identificar na Figura 26H as bandas características do TiTe_3O_8 .

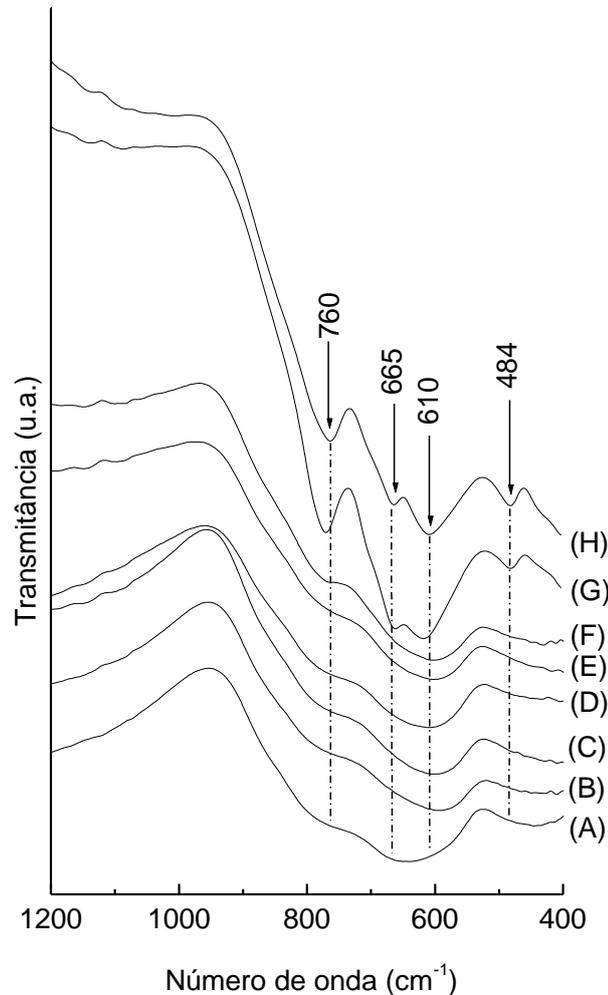


Figura 26. FTIR de amostras do vidro TLT10 conforme resfriamento (A) e previamente tratadas termicamente a 593K (B), 623K (C), 653K (D), 673K (E), 698K(F), 718K(G), 733K(H) durante 5 minutos.

O aumento na concentração do TiO_2 favoreceu a formação das fases cristalinas TiTe_3O_8 (Figura 21) que passaram a permear a matriz do vidro TLT10. No infravermelho, essa influência é observada com a separação da banda em 640 cm^{-1} (Figura 26H) em duas bandas de absorção com frequências em 665 e 610 cm^{-1} . Estas bandas de absorção têm sido atribuídas ao TiTe_3O_8 cristalino.

A “evolução” estrutural ocorrida nos vidros com o aumento da temperatura de tratamento térmico foi confirmada pela espectroscopia no infravermelho. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por difração de raios-X que revelaram a formação de diferentes fases cristalinas na matriz dos vidros.

O comportamento de alguns parâmetros térmicos do vidro TL em função de seu tamanho de partículas pode ser observado a partir da Tabela 11.

A variação no tamanho de partículas de 75-63 μm para menor que 38 μm pode explicar a diminuição da T_x de 621 para 609 K e da T_p de 632 para 622 K. Este efeito está associado a menor resistência que as partículas menores oferecem à transferência de calor durante a medida de DSC. A T_g do vidro apresentou essencialmente o mesmo valor, como era esperado, ficando em torno de 536 K. O vidro selecionado em menores tamanhos de partículas tem seu volume reduzido aumentando sua área superficial, o que torna compreensível a diminuição do ΔT de 84 para 73 K.

Tabela 11. Parâmetros térmicos do vidro TL em função do tamanho de partículas, obtidos a uma taxa de aquecimento de 10 K.min⁻¹.

Tamanho de Partículas	T_g (K)	T_x (K)	$\Delta T = T_x$ (K) - T_g (K)	T_p (K)	E (KJ.mol ⁻¹)
63-75 μm	537	621	84	632	254
45-63 μm	537	618	81	630	248
38-45 μm	536	614	78	629	237
< 38 μm	536	609	73	622 e 626	301 e 488

Na Tabela 11, para o tamanho de partícula menor que 38 μm percebe-se a indicação de um outro pico de cristalização com $T_p = 626$ K. A presença deste outro pico de cristalização tornou-se evidente na Figura 27 com a variação da taxa de aquecimento do vidro.

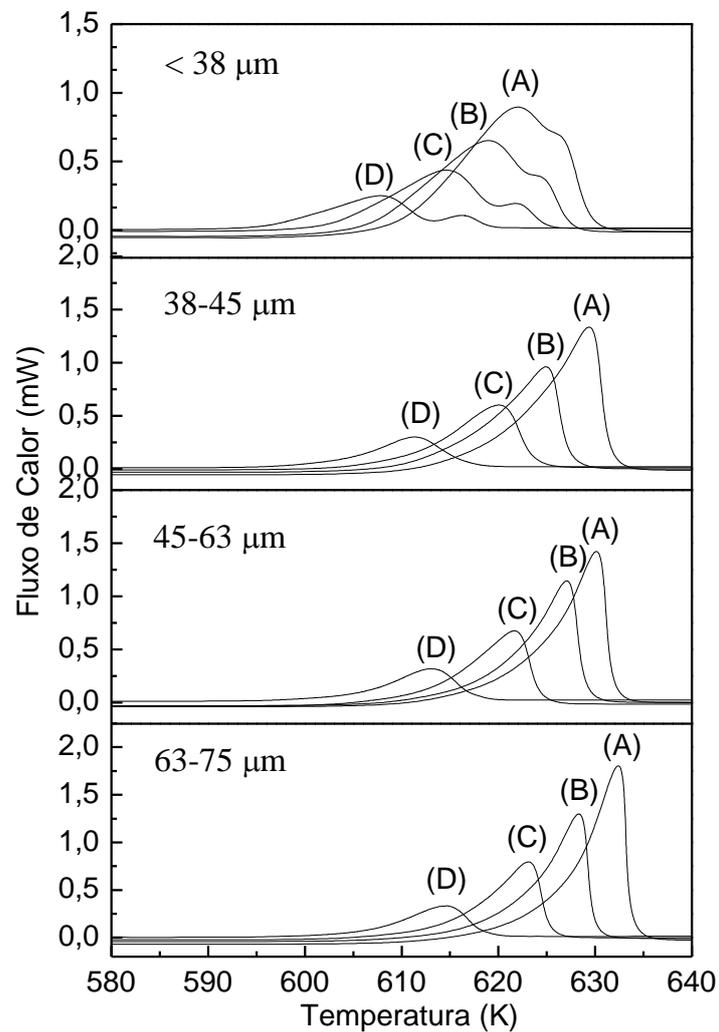


Figura 27. Curvas de DSC do vidro TL, em função do tamanho da partícula, obtidas a taxas de aquecimento (ϕ) de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (A), $7,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (B), $5,0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (C) e $2,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (D).

Na Figura 27 a variação na taxa de aquecimento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ para $2,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ evidenciou a assimetria dos picos de cristalização para tamanho de partículas menor que $38 \mu\text{m}$. A presença destes dois picos de cristalização em 608 e 616 K sugere a existência de no mínimo duas fases distintas de cristalização.

Os picos de cristalização apresentados na Figura 27 foram obtidos por calorimetria diferencial de varredura variando a taxa de aquecimento e tamanhos de partículas do vidro. A variação na taxa de aquecimento desloca a posição dos picos de cristalização permitindo

assim, determinar a energia de ativação de crescimento de cristais do vidro por meio da Equação 5.

A Figura 28 apresenta o gráfico de $\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right)$ por $\left(\frac{1}{T_p}\right)$ para as amostras do vidro TL

selecionadas em diferentes intervalos de tamanho de partícula com a energia de ativação do sistema sendo calculada através do ajuste linear dos dados experimentais usando a Equação 5. Os valores encontrados para a energia de ativação de crescimento de cristais estão indicados na Tabela 11. A energia de ativação diminuiu de 254 para 237 KJ.mol^{-1} quando o tamanho de partículas foi reduzido de 63-75 para 38-45 μm . Para o tamanho de partículas menor que 38 μm foram calculadas duas energias de ativação distintas de 301 e 488 KJ.mol^{-1} .

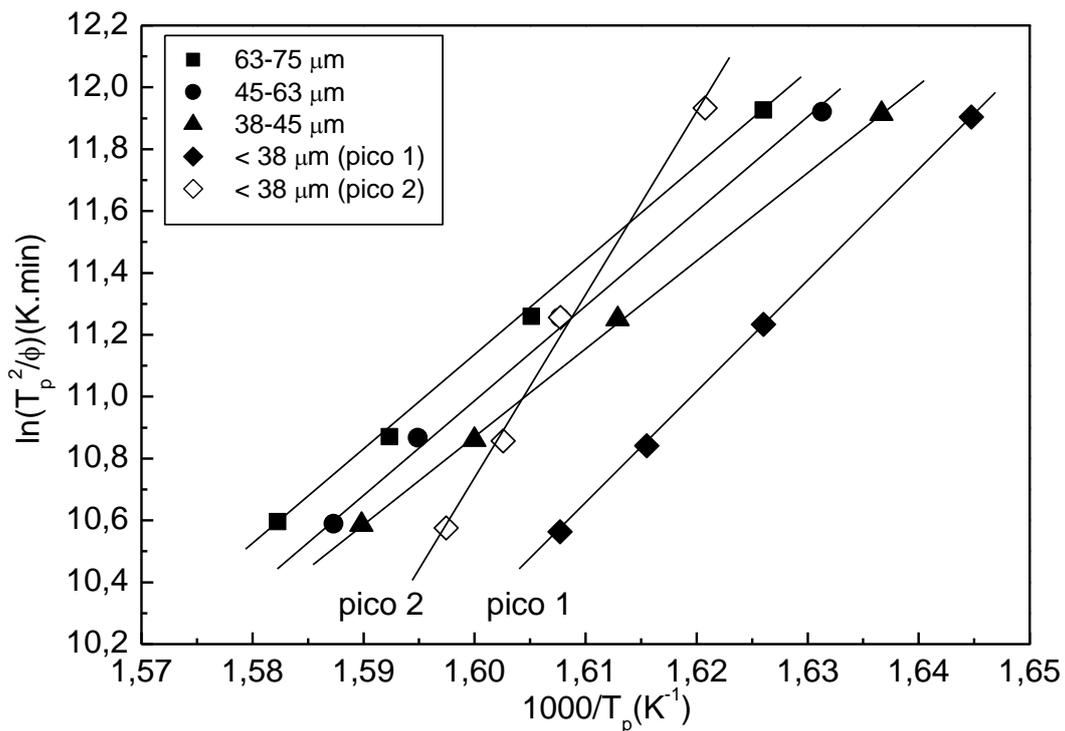


Figura 28. Gráficos de Kissinger dos picos de cristalização do vidro $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$ em função do tamanho de partículas.

As distintas energias de ativação do sistema vítreo apresentam diferentes fases cristalinas, que foram evidenciadas no DSC a partir do tamanho de partículas menor que

38 μm . Esta afirmação está de acordo com a Figura 19 sobre a DRX do vidro TL, a qual revelou distintas transformações de fase. Neste trabalho, os mecanismos de cristalização superficial e volumétrica, não foram considerados, pois na prática a cristalização superficial é difícil de acontecer enquanto que é questionável se somente ocorre cristalização volumétrica³².

Os resultados obtidos neste trabalho, a partir das técnicas de DSC, DRX e FTIR sugerem que a variação na concentração do modificador de rede proporciona a formação de distintas fases de transformação. Entretanto os mecanismos de cristalização dos vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O}.\text{TeO}_2.\text{TiO}_2$ não estão completamente compreendidos, merecendo estudos complementares.

5. CONCLUSÕES

O enfoque principal deste trabalho foi de utilizando técnicas como a DRX, DSC e FTIR, caracterizar do ponto de vista estrutural e térmico vidros dos sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{TeO}_2 \cdot \text{TiO}_2$, sintetizados a partir do método tradicional de fusão/resfriamento. Este método, usando molde metálico, mostrou-se eficiente sem apresentar, aparentemente, perda significativa de material. As amostras obtidas apresentaram a composição estrutural sem trincas. Com o aumento na concentração do TiO_2 verificou-se por DSC o aumento no ΔT dos vidros. A variação na concentração do Li_2O em função do TiO_2 contribuiu diretamente para a transição $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_3$ e na formação da fase cristalina TiTe_3O_8 .

As técnicas de DRX e FTIR mostraram-se eficientes no monitoramento da cristalização das matrizes. Nas composições com 5 e 10 mol% de TiO_2 a fase cristalina TiTe_3O_8 apresentou-se coexistindo com a fase cristalina TeO_2 , sendo a fase majoritária na matriz do vidro TLT10. O FTIR das matrizes apresentou duas bandas principais centralizadas em torno de 780 cm^{-1} e 640 cm^{-1} , porém para a composição com 10 mol% de TiO_2 a banda em 640 cm^{-1} mostrou-se ser uma composição de picos de absorção centrados nas frequências de 665 e 610 cm^{-1} , os quais são atribuídas ao TiTe_3O_8 cristalino.

A cinética de cristalização do vidro TL foi avaliada simultaneamente pelas técnicas de DSC e DRX. Um estudo detalhado, a partir da técnica de DSC, revelou a transformação de fase nesse vidro em função do tamanho de suas partículas ao variar a taxa de aquecimento no calorímetro. Finalmente, as análises de DRX revelaram uma hierarquia na cristalização desse vidro, com a fase cristalina TeO_2 permeando a matriz vítrea seguida simultaneamente pela cristalização da fase $\alpha\text{-TeO}_3$ e de uma fase não-definida. Com isso, foram determinadas duas energias de ativação distintas, respectivamente iguais a 301 e $488 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

6. APÊNDICE - Breve histórico dos vidros

O vidro, do latim *vitrum*, refere-se a um material dos mais antigos conhecidos da humanidade. Portanto, segundo alguns historiadores, é praticamente impossível falarmos de tais materiais sem fazermos menção à própria história da civilização. Sua descoberta tem sido objeto de muitas controvérsias, pois os historiadores não dispõem de dados precisos sobre sua origem, como ocorre com a maioria dos materiais ditos antigos. Em boa parte da história, o caráter de fabricação dos vidros foi utilitário, permitindo a construção de ânforas, vasos ou utensílios para decoração. A Figura 29 ilustra um vaso de vidro encontrado na tumba do Faraó Egípcio Tutmés III (por volta de 1450 a.C.).

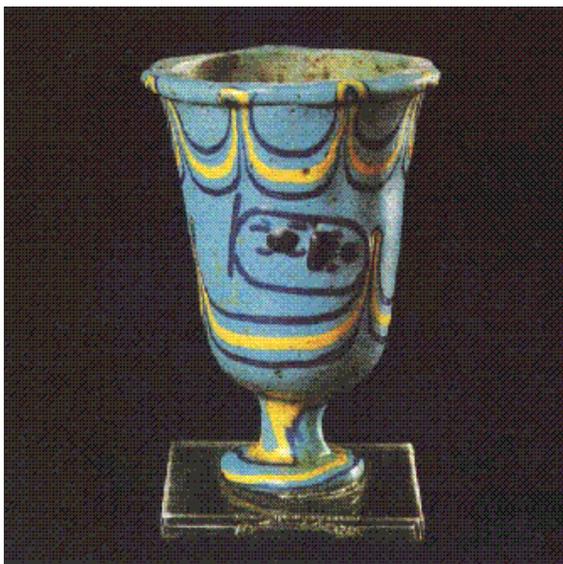


Figura 29. Vaso de vidro encontrado na tumba do Faraó Egípcio Tutmés III (por volta de 1450 a.C.)⁴⁸.

Acredita-se que os primeiros objetos de vidro produzidos pelo homem datam do ano 7000 a 4000a.C. e foram encontrados no Egito e na Mesopotâmia. Dos poucos registros históricos existentes, sobre a fabricação de vidros, há uma receita pertencente à antiga biblioteca do rei assírio Assurbanipal (\cong 650 a.C.), escrita em caracteres cuneiformes com os seguintes dizeres: “*Tome 60 partes de areia, 180 partes de cinzas de algas marinhas e 5 partes de cal e você obterá um vidro.*” Sugerindo que estes tipos de materiais vítreos eram

obtidos a partir de álcalis naturais, ricos em sódio, cálcio e silício, os quais ainda são utilizados nos dias de hoje na fabricação de vidros. Nos tempos pré-históricos, vidros naturais semelhantes às obsidianas vulcânicas eram utilizados na fabricação de pontas de lanças, de facas e de outras ferramentas de corte.

O primeiro método que revolucionou as técnicas de elaboração de vidros surgiu vinte séculos antes de Cristo. Ao introduzir um tubo de ferro num forno, o vidreiro retirava certa quantidade de massa de vidro fundida, que soprada pela extremidade contrária dava origem a peças ocas de vidro. Este método revolucionário ficou conhecido como o *Método do Sopro* e aumentou consideravelmente a fabricação de vidros para aplicações práticas, como na fabricação de recipientes e de janelas. Também data desta época, a utilização de moldes de madeira para a produção de peças de vidro padronizadas. Assim, em Roma como em suas colônias, peças de vidros eram obtidas com ótima qualidade.

Escritos antigos confirmam que a atividade vidreira se estabeleceu em Roma, no tempo do imperador Tibério, alcançando grande desenvolvimento e perfeição, além de reduzir consideravelmente os preços, de forma que o uso de vasilhames, feitos de vidros assoprados em moldes, tornou-se popular. Os romanos levaram esses processos para a península Ibérica, Gália e Bretanha, onde permaneceram por muito tempo. Mas a invasão dos bárbaros pôs fim a essa atividade e o vidro foi praticamente esquecido no ocidente. Com a mudança da sede do Império Romano para o Oriente, Constantino Magno levou consigo hábeis artesãos nessa arte e até por volta do século XIII monopolizou o comércio de vidrarias, impedindo assim que a indústria vidreira se extinguisse.

A transição do estilo romântico para o estilo gótico, no início do século XII, é marcada por uma evolução na arquitetura da época. Neste período, França e Alemanha, “viram” surgir à técnica de obtenção de vitrais que tratam, em realidade, de pequenos pedaços de vidros polidos, de até 15 cm de diâmetro, rejuntados com tiras de chumbo e fixados nas

construções, formando janelas. Alguns historiadores consideram que a expansão e difusão desta técnica tenha sido consequência direta das altas janelas utilizadas na arquitetura das catedrais góticas. A fase de glória dos vitrais ocorria no século XV, à medida que o orgulho de uma cidade crescia com o tamanho de suas catedrais. Com o advento da renascença, já no século XVII, o uso de vitrais entra em declínio, cedendo lugar à pintura.

Na Figura 30, é mostrado um dos magníficos vitrais que ornamentam a Catedral de Nossa Senhora de Chartres, na França.

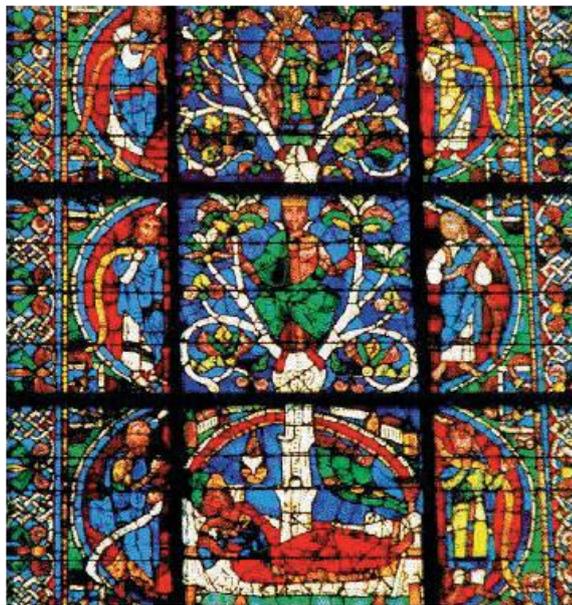


Figura 30. Vitral Oeste da Catedral N.S.a Chartres (França) que representa a genealogia de Cristo⁴⁹.

Na história dos vidros, fica clara a importância dos povos que habitavam o Mediterrâneo e o Adriático. Nesse particular, Veneza predominou no mundo da vidraria, até o fim do século XVII, dominando toda a Europa, que se sentia impotente para romper com a indústria veneziana, que era grande “protetora” de seus vidreiros. Isso aconteceu até que França e Alemanha, sob rigoroso controle, começassem a promover a imigração de artistas venezianos, consolidando a criação de novas indústrias vidreiras. Assim, mesmo estando sob o forte monopólio veneziano, os franceses conseguem ultrapassar Veneza na exportação de espelhos^{48,32,33}.

No Brasil, os primeiros artesãos vieram com a “Invasão Holandesa”, em Olinda e em Recife, produzindo vidros para janelas, copos e frascos. Com a expulsão dos holandeses, a vidraria entra em declínio, retornando somente com a chegada da Corte Portuguesa em 1808. Os brasileiros importaram vidro durante todo o século XIX, mas desde o início cogitaram em fabricá-lo. Em 1810, o português Francisco Inácio de Siqueira Nobre recebeu da Corte a Carta Régia, autorizando-o a instalar sua fábrica de vidros na Bahia, inaugurando-a em 1812. Passando por dificuldades, chegou a ter suas instalações destruídas na época da Independência. Em 1825, Francisco Nobre recebe nova autorização e relança sua fábrica com o nome de “Real Fábrica de Vidros”. No período de 1839 a 1902, surgem novas fábricas, como a de “Vidros e Cristais do Brasil” e a “Fratelli Vitra”, consolidando assim a produção e intensificando o consumo dos vidros.

A partir da Revolução Industrial, importantes desenvolvimentos tanto na fabricação quanto na aplicação dos vidros puderam ser percebidos, como a utilização, pela primeira vez, de matérias primas sintéticas na obtenção de vidros com propriedades controladas. Junto com melhorias tecnológicas, um melhor entendimento das propriedades físico-químicas dos vidros emergiu, devido ao uso de vidros óticos. Ao final do século XVIII, Guinand, na Suíça, introduziu a agitação na manufatura do material resultando num aperfeiçoamento definitivo, de forma a assegurar uma boa homogeneidade. Trabalhando com Fraunhofer, Guinand ampliou a quantidade de vidros *crowns* (fracamente dispersivos) composto de 72% de sílica, 18% de potássio ou soda e 10% de limo, e de vidros *flint* (fortemente refrativos e dispersivos), obtidos a partir de 45% de sílica, 12% de potássio e 43 % de óxido de chumbo⁵⁰.

Uma diversificação na produção de vidros tomou lugar pela introdução sistemática de B_2O_3 , P_2O_5 e outros tantos óxidos. Na história moderna dos vidros destacam-se, como grandes colaboradores, o cientista e industrial alemão Otto Schott (1851-1935), Ernst Abbe (1840-1905), professor da Universidade de Jena, Carl Zeiss, que até a Primeira Guerra

Mundial manteve um monopólio no campo da ótica, em particular com microscópios, e Friedrich Siemens, inventor dos tanques de fundição.

Em 10 anos o progresso foi espetacular, consagrando a Universidade de Jena na Alemanha, como o maior centro de ciência e engenharia do vidro. Num período de crescimento (1950-60), do estudo da química e das propriedades físicas e térmicas dos vidros, e de forte interação entre a pesquisa científica e a tecnologia dos vidros, que surge um método de obtenção de grandes lâminas de vidros sem necessidade de polimento. Este revolucionário processo ficou conhecido como *processo float* (método de flutuação), que consiste do derramamento da massa de vidro não solidificado sobre uma superfície lisa de estanho fundido, cuja face de vidro, em contato com o material, adquire uma superfície plana, devido à ação da tensão superficial entre os dois materiais. É neste período, considerado como o de florescimento da verdadeira ciência dos vidros, que são citados na literatura os primeiros trabalhos de relevância científica sobre os vidros teluretos⁵. Desde então, a sociedade moderna vem explorando os limites e as potencialidades que as matrizes vítreas podem alcançar.

Os materiais vítreos são indispensáveis à economia moderna, pois além de seu uso clássico (nas construções, na indústria química, no transporte e na iluminação) novas técnicas empregando vidros, têm surgindo a todo o momento (fibras ópticas, lasers, sensores, materiais bioativos, etc), com os vidros se destacando por apresentar soluções originais. Outra questão que tem chamado à atenção em relação aos vidros é a sua possibilidade de reciclagem. Vidros são obtidos a partir de compostos extraídos da natureza, portanto reciclar e reutilizar vidros pode contribuir para evitar o esgotamento de alguns recursos minerais, além de gerar uma economia na produção nacional de energia. Aos pesquisadores fica o desafio de produzir novas tecnologias empregando vidros, juntamente com a busca de novas oportunidades de aplicação dos vidros reciclados.

7. REFERÊNCIAS

-
- ¹DOREMUS, R. H. **Glass Science**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1994.
- ²XAVIER, A. L. Ernst Abbe and His Work. **J. Applied Optics**, v.5, n.11, 1966.
- ³SABADEL, J.C. et al. Structural and Nonlinear Optical Characterization of Tellurium Oxide-Based Glasses: TeO₂-BaO-TiO₂. **J.Solid. Estat. Chem.**, v.132, n.SC977499, p.411-419, 1997.
- ⁴CHARTON, P.; ARMAND P. Glasses in the TeO₂-Sb₂O₄ binary system. **J. Non. Cryst. Solid.**, v. 316, p.189-197, 2003.
- ⁵STANWORTH, J. E. **Nature**, v.169, p.581, 1952.
- ⁶STANWORTH, J. E. **J.Soc.Glass Technol**, v.38, p.425, 1954.
- ⁷WANG, J. S.; VOGEL, E. M.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Opt.Mater.**, v.3, p.187-203, 1994.
- ⁸WANG, J. S. et al. **Optics letters**, v.19, p.18, 1994.
- ⁹NASUH, H. et al. Third Harmonic Generation from Li₂O-TiO₂-TeO₂ Glasses. **J. Non-Cryst. Sol.**, v.124, p.275-277, 1990.
- ¹⁰HALL, D. W. et al. **Appl. Phys. Lett.**, v.54, p.1293, 1989.
- ¹¹VOGEL, E. M. et al. Structural and optical study of silicate glasses for nonlinear optical devices. **J. Non-Cryst. Sol.**, v.107, p.244, 1989.
- ¹²THOMAS, P. A. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, v.21, p.4611, 1988.
- ¹³BEYER, V.H., Z. **Kristallogr.** v.124, p.228, 1967.
- ¹⁴CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C. et al. Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: g-TeO₂. **J. Phys. Chem. Sol.**, v.6, p.1499-1507, 2000.
- ¹⁵MIRGORODSKY, A. P. et al. Dynamics and structure of TeO₂ polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new g- and d-phases. **J. Phys. Chem. Sol.**, v.61, p.501-509, 2000.
- ¹⁶SALIM, M. A. et al. X Ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of copper-sodium tellurite glasses. **J. Electron Spect. and Rel. Phen.**, v.128, p.75-83, 2003.
- ¹⁷HIMEI, Y. et al. X-ray photoelectron spectroscopy of alkali tellurite glasses. **J. Non-Cryst. Sol.**, v.211, p.64-71, 1997.
- ¹⁸HEO, J. et al. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.75, p.277, 1992.

-
- ¹⁹KHATIR, S. et al. Raman studies of recrystallized glasses in the binary TeO₂-PbO system. **J. Molec. Struct.**, v.298, p.13-16, 1993.
- ²⁰SAKIDA, S.; HAYAKAWA, S.; YOKO, T. Part 2. ¹²⁵Te NMR study of M₂O-TeO₂ (M=Li, Na, K, Rb and Cs) glasses. **J. Non-Cryst. Sol.**, v. 243, p.13-25, 1999.
- ²¹TATSUMISAGO, M. et al. High-temperature structure and crystallization Kinetics of Li₂O-TeO₂ glasses. **J. Non-Cryst. Sol.**, v.192/193, p.478-481, 1995.
- ²²SARJEANT, P. T.; ROY, R. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.50, p.500, 1967.
- ²³KOSUGE, T. et al. Thermal stability and heat capacity changes at the glass transition in K₂O – WO₃ – TeO₂ glasses. **J. Non-Cryst. Sol.**, v. 242, p.154-164, 1998.
- ²⁴SEKIYA, T. et al. **J. Non-Cryst. Sol.**, v.144, p.128, 1992.
- ²⁵BRADY, G., **J. Chem. Phys**, v.27, p.300, 1957.
- ²⁶NEOV, S. et al. **Phys. Stat. Sol. A**, v.47, p.743, 1978.
- ²⁷BALAYA, P.; SUNANDANA, C. S. Mixed alkali effect in the 30[(1 - x)Li₂O · xNa₂O]: 70TeO₂ glass system, **J. Non-Cryst. Solids**, v.175, p.51-58, 1994.
- ²⁸WENG, L.; HODGSON, S.N.B. Multicomponent tellurite thin film materials with high refractive index, **Optical Materials**, v.19, p.313-317, 2002.
- ²⁹JAYASINGHE, G. D. L. K. et al. Ionic Conductivity of glasses in the system Li₂O-P₂O₅-TeO₂. **Solid State Ionics**, v.78, p.199-202, 1995.
- ³⁰TANAKA, K. et al. Second Harmonic generation in electrically poled Li₂O – Nb₂O₅ – TeO₂ glasses. **J. Non-Cryst. Sol.**, v.185, p.123-126, 1995.
- ³¹ZACHARIAZEN, W.H. The atomic arrangement in glass, **J. Am. Chem. Soc.**, v.54, p.3841-3851, 1932.
- ³²ZARZYCKI, J. **Glasses and the Vitreous State**. New York Port Chester Melbourne Sydney: Cambridge University Press, 1991, 505p.
- ³³SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. New York state College of Ceramics at Alfred university: The Royal Society of Chemistry, 1997.
- ³⁴GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **J. Non-Cryst. Sol.**, v.195, p.158-164, 1996.
- ³⁵EHRENFEST, P.; ATIKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 5.ed. Oxford University Press: Oxford, p.200, 1994.
- ³⁶HRUBY, A. **Czech. J. Phys.**, b22, p.1187-1191, 1972.

-
- ³⁷KISSIGER, H. E. Reaction Kintics in Differential Thermal Analysis. **J. Anal. Chem.**, v.29, p.1702-1706, 1957.
- ³⁸LU, C. J. et al. X-ray diffraction study on the grain-size-dependences of orientation and 90° - domain structure in oriented PbTiO₃ in films on (111) Pt. **Materials Letters**, v.31, p.189-193, 1997.
- ³⁹PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Micro Estrutural**. São Paulo: Hemus, 1985.
- ⁴⁰CALLISTER JR. W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 2002.
- ⁴¹RAY, C. S.; DAY, D. E. Determining the Nucleation Rate Curve for Lithium Disilicate Glass by Differential Thermal Analysis, **J. Am. Ceram. Soc.**, v.73, p.439-442, 1990.
- ⁴²HOHNE, G.; HEMMNINGER, W.; FLAMMERSHEIM, H. J. **Differential Scanning Calorimetry**. Germany: Springer –Verlag Berlim Heidelberg, 1996.
- ⁴³AVRAMNOV, I.; GUINEV, G.; RODRIGUES, A.C.M. Thermal analysis of Li₂O-TeO₂ glass, **J. Non-Cryst. Sol.**, v.271, p.12-17, 2000.
- ⁴⁴SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 1996.
- ⁴⁵SMITH, B. **Infrared Spectral Interpretation**. New Youk: CRC Press LLC, 1999.
- ⁴⁶Y. DIMITRIEV, V. DIMITROV, M. ARNAUDOV, IR-spectra and Structures of tellurite Glasses, **J. Mater. Sci.**, v.18, p.1353, 1983.
- ⁴⁷M. ARNAUDOV et. al. **Mater. Res. Bull.**, v.17, p.1121-1129, 1982.
- ⁴⁸BUNDE, A.; FUNKE, K.; INGRAM, M. D., Ionic Glass: History and Challenges, **Solid Estate Ionics**, v.105, p.1-13, 1998.
- ⁴⁹ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O., Vidros, **Química Nova Escola**, p.9-19, 2001.
- ⁵⁰XAVIER, A. L., Ernst Abbe and His Work, **J. Applied Optics**, v.5, n.11, 1966.

DSC studies on crystallization mechanisms of tellurite glasses[☆]K. Yukimitu^a, R.C. Oliveira^a, E.B. Araújo^{a,*}, J.C.S. Moraes^a, L.H. Avanci^b^a Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Grupo Vidros e Cerâmicas, Caixa Postal 31, 15385-000 Ilha Solteira, SP, Brazil^b Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 05508-900 São Paulo, SP, BrazilReceived 22 April 2004; received in revised form 30 June 2004; accepted 29 July 2004
Available online 11 September 2004**Abstract**

The purpose of this work is to study the 20Li₂O–80TeO₂ glass using the differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) techniques in order to understand the crystallization kinetics on this glass matrix. To study the glass by DSC, screened samples with different particle sizes to resolve the observed asymmetrical crystallization peak were used. DSC curves for particles smaller than 38 μm in size show two distinct crystallization peaks, associated to distinct phase transformation in this glass, leading to activation energies at 301 and 488 kJ mol⁻¹. XRD analysis reveals that the first crystallization peak is attributed to TeO₂ crystalline phase while the second one to the α-TeO₂ and an unidentified phase.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: DSC; Crystallization mechanism; Tellurite glasses**1. Introduction**

TeO₂-based glasses were most studied in the last 10 years, considering the scientific and technological interest due to their high refractive indices, low melting temperatures, high dielectric constants and good infrared transmissions [1]. Tellurite glass may be formed from different systems including phosphate, borate and others [2]. The main studies on TeO₂-based glasses were centered on optical properties with special attention in using these vitreous systems as nonlinear optical glasses for second (χ²) and third harmonic (χ³) generation [3,4]. An important tellurite system is formed using Li₂O as a network modifier to produce Li₂O–TeO₂ glasses. In literature, these Li₂O–TeO₂ glasses are known for their excellent nonlinear optical properties and depending on composition presents a χ³ almost one order greater than some other important oxide glasses [4].

However, structural [5–7] and electrical properties [8] have been investigated in order to understand all aspects of these glasses.

Parallel to the optical property investigations, there is a crescent interest for the fabrication of transparent oxide glasses containing specific microcrystallites in the matrix glass: the glass-ceramics. Optical properties of TeO₂-based glass-ceramic containing specific microcrystallites are very interesting and might be probable as new optical glasses [9,10]. On the other hand, the glass-ceramics fabrication requires ability and knowledge to control the nucleation and crystallization processes of different vitreous matrices. Consequently, it is important to know the physical and thermal characteristics of interest, particularly if the glass is to be applied in a specific technological area. Knowledge of the nucleation rate as a function of temperature is essential for predicting phase formation and microstructures in modern materials development.

The purpose of this work is to study the crystallization kinetic on 20Li₂O–80TeO₂ glass for glass-ceramic fabrication from this important matrix glass. For this purpose, X-ray diffraction analysis (XRD) and differential scanning

[☆] Authors are also members of the Centro Virtual de Pesquisa em Materiais (CVMat), UNESP center for Materials Science Research.

* Corresponding author. Tel.: +55 18 3743 1029; fax: +55 18 3742 4868.
E-mail address: eudes@ifqm.feis.unesp.br (E.B. Araújo).