

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

SÉRGIO ALEXANDRE MAÉSTRI

VIDROS E VITROCERÂMICAS NO SISTEMA BINÁRIO $NaPO_3 - Ta_2O_5$

Poços de Caldas/MG

2018

SÉRGIO ALEXANDRE MAÉSTRI

VIDROS E VITROCERÂMICAS NO SISTEMA BINÁRIO $NaPO_3 - Ta_2O_5$

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Gaël Yves Poirier.

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tânia Regina Giraldi

Poços de Caldas/MG

2018

Dados internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

M395v Maéstri, Sérgio Alexandre.
Vidros e vitrocerâmicas no sistema binário NaPO₃ – Ta₂O₅. / Sérgio Alexandre Maéstri
– Poços de Caldas /MG, 2018 .
100 f.-

Orientador: Gaël Yves Poirier .
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas– Campus de Poços de Caldas, 2018.
Bibliografia

1. Vidro. 2. Vitrocerâmica. 3. Espectroscopia de Raman. I. Poirier, Gaël Yves .
II. Título.

CDD - 666.156

SÉRGIO ALEXANDRE MAÉSTRI

VIDROS E VITROCERÂMICAS NO SISTEMA BINÁRIO $NaPO_3 - Ta_2O_5$

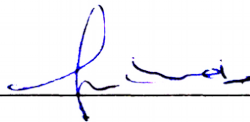
A Banca examinadora abaixo assinada, aprova a dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

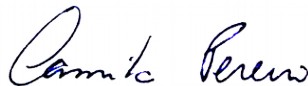
Aprovada em 21 de Agosto de 2018.



Prof. Dr. Gael Yves Poirier (Orientador)
Instituto de Ciência e Tecnologia - UNIFAL-MG



Prof. Dr. Roberto Bertholdo
Instituto de Ciência e Tecnologia - UNIFAL-MG



Prof.ª. Dr.ª. Camila Pereira
Instituto Federal de São Paulo - IFSP

Aos meus filhos, Bernardo e Enzo, fonte de
toda minha inspiração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador Prof. Dr. Gael Yves Poirier pela oportunidade. Foram meses de intenso aprendizado em uma área inteiramente nova, e os conhecimentos transmitidos modificaram completamente meu entendimento sobre o universo científico.

A minha co-orientadora, Prof^a. Dra^a. Tânia Regina Giraldi, meu muito obrigado pela atenção e presteza, que foram indispensáveis durante a realização deste trabalho.

Agradeço também aos professores do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em especial ao Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek por sua atenção e auxílio. Aos professores Dr. Marcelo Gonçalves Vivas e Dr. Roberto Bertholdo pelas sugestões e contribuições ao trabalho.

Ao grupo de pesquisa de vidros e vitrocerâmicas, Cristiano da Cunha, Gislene Batista, Juliana Santos, Laís Rodrigues, Lia Mara Marcondes e Natã Pereira, meu obrigado pelo conhecimento compartilhado, auxílio nas análises e pelo companheirismo ao longo destes dois anos.

À Prof^a. Dr^a. Fábria Castro Cassanjes, meu agradecimento por ter sido a porta de entrada para o grupo de pesquisas, por ter acreditado na minha capacidade.

Agradeço aos servidores e técnicos da universidade pela competência com que executam seus serviços, em especial ao técnico Guilherme Rodrigues, pela parceria construída desde a graduação.

Agradeço à minha família, que mesmo estando distante, sempre forneceu apoio incondicional aos meus projetos.

À minha namorada Nathalia Stano Maretti, um agradecimento especial pela paciência, apoio e amor. Por sempre estar ao meu lado e afastar de mim todas as dúvidas quanto à concretização de mais esta etapa.

Agradeço à Universidade Federal de Alfenas, ao CNPQ e FAPEMIG pelo auxílio financeiro que possibilitou a realização deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo sintetizar e caracterizar amostras vítreas que possuem como base o fosfato de sódio ($NaPO_3$) e óxido de tântalo (Ta_2O_5) e o estudo desta composição visando a obtenção de vitrocerâmicas. Sabe-se que estes materiais possuem a capacidade de formação de uma matriz hospedeira para íons terras raras, tornando-os interessantes para aplicações na área da óptica. Teve-se por objetivo o entendimento acerca das condições de tratamento térmico que possam levar a precipitação de nanocristais de óxido de tântalo em uma matriz vítrea e a influência desta estrutura nas modificações das propriedades do material. Ensaios para a determinação do domínio vítreo da composição foram executados, preparando-se amostras com teor molar crescente de óxido de tântalo. Amostras vítreas foram obtidas pelo método de fusão/choque térmico para a composição $(100 - x)NaPO_3 - xTa_2O_5$ onde o valor de x foi variado de 10 a 50% em fração molar. Foram realizadas medidas de análise térmica por DSC, para determinação das faixas de temperaturas de transição vítrea e picos de cristalização. Estas análises exibiram a dependência da temperatura de transição vítrea em função da quantidade de óxido de tântalo presente, chegando ao valor de $T_g = 920^\circ C$ para a amostra contendo 50% de Ta_2O_5 . Esta amostra merece destaque devido a não ter sido encontrada na literatura informações acerca da obtenção de amostras na forma de monólitos com tamanhos consideráveis pelo método fusão/resfriamento com estas proporções de óxido de tântalo. Foram otimizados os parâmetros de tratamento térmico que propiciaram a obtenção de uma vitrocerâmica para a composição binária estudada. Análises de difração de raios-x confirmaram o caráter vítreo das amostras e também confirmaram a precipitação da fase cristalina $Na_2Ta_8O_{21}$ para a vitrocerâmica transparente obtida. Análises de espectroscopia FTIR e Raman mostraram a evolução estrutural dos vidros em função do aumento da fração molar de óxido de tântalo. Análises de absorção de UV-Vis mostraram a boa transparência das amostras e permitiram verificar a diminuição do *bandgap* conforme a fração molar de Ta_2O_5 aumenta. A incorporação do óxido de Tântalo promove um aumento significativo da conectividade da rede vítrea devido à inserção de octaedros do óxido nas cadeias e contribuindo assim para uma rede vítrea mais rígida e com alta estabilidade química e térmica.

Palavras-chave: Vidro. Vitrocerâmica. Fosfato de Tântalo. Ta_2O_5 .

ABSTRACT

The goal of this present work was to synthesize and characterize vitreous samples based on sodium phosphate ($NaPO_3$) and tantalum oxide (Ta_2O_5). It is known that these materials present the ability to form a hosting matrix for rare earth ions, making them interesting for applications in the field of optics. The objective was to understand the parameters of temperature that could lead to the precipitation of tantalum oxide nanocrystals in a glassy matrix and the influence of this structure on the modifications of the properties of the luminescent material. Studies for the determination of the vitreous domain of the composition were carried out by preparing samples with increasing molar content of tantalum oxide. Vitreous samples were obtained by the melt-quenching technique for the composition $(100 - x)NaPO_3 - xTa_2O_5$ where the x value was in a range between 10 to 50% in molar fraction. Thermal analysis measurements were performed by DSC, to determine the glass transition temperatures and crystallization peaks. These analyzes exhibited the dependence of the glass transition temperature as a function of the amount of tantalum oxide present, reaching the value of $T_g = 920^\circ C$ for the sample containing 50% of Ta_2O_5 . A stable sample was obtained for this concentration, a fact that deserves to be highlighted due to the lack of information on obtaining stable bulk samples by the melt-quenching with these amount of tantalum oxide. Parameters for thermal treatment were defined and a glass-ceramic was obtained. X-ray diffraction analysis confirmed the vitreous structure of the samples and also confirmed the precipitation of tantalum content crystalline phase $Na_2Ta_8O_{21}$ for the glass-ceramic obtained. FTIR and Raman spectroscopy analyzes showed the structural evolution of the glasses as a function of the increase of the molar fraction of tantalum oxide. UV-Vis absorption analyzes showed good transparency of the samples and allowed to verify the decrease of bandgap as the Ta_2O_5 concentration increases. The incorporation of tantalum oxide promotes a significant increase in the connectivity of the vitreous network due to the insertion of oxide polyhedra in the chains and thus contributing to a more rigid glass network with high chemical and thermal stability.

Keywords: Glass. Glass-ceramic. Tantalum Phosphate. Ta_2O_5 .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Amostra de obsidiana de ocorrência natural (a); Exemplos de artefatos feitos com a utilização da obsidiana por povos primitivos (b).	17
Figura 2-	Objetos de vidro encontrados em sítios arqueológicos.	18
Figura 3-	Vitral da Catedral de Chartres, França, Séc. XIII.	19
Figura 4-	Livro “ <i>L’Arte Vetraria</i> ” de Antonio Neri publicado em 1661.	20
Figura 5-	Caminho percorrido pelo espectro da luz visível para prismas do tipo <i>flint</i> (a) e do tipo <i>crown</i> (b).	23
Figura 6-	Caminho percorrido por luz monocromática (a) e luz branca (b) em uma lente convergente.	23
Figura 7-	Caminho percorrido pelo espectro luminoso em dispositivo combinado prisma tipo <i>crown</i> e tipo <i>flint</i>	23
Figura 8-	Composições de vidros óptico desenvolvidos, classificados de acordo com sua localização no diagrama índice de refração (η_e) vs número de Abbe (v_e).	24
Figura 9-	Representação de estrutura cristalina (a); Representação de estrutura não-cristalina (b).	27
Figura 10-	Entalpia em função da temperatura, mostrando a formação de um vidro.	28
Figura 11-	Ilustração representando os destinos finais de alguns materiais considerando-se uma escala de tempo tendendo ao infinito.	29
Figura 12-	Esquema mostrando os passos do método Sol-Gel. Retângulos com linha tracejada representam os produtos finais possíveis	31
Figura 13-	Prof. Dr. Pol Duwez junto ao equipamento utilizado para o método Splat Cooling, desenvolvido por ele e alunos de graduação do Instituto de Tecnologia da Califórnia - Caltech, na década de 60.	32
Figura 14-	Gráfico da temperatura em função do tempo para o resfriamento ou aquecimento de sólidos comuns.	34
Figura 15-	Nucleação (<i>KZ</i>), crescimento (<i>KG</i>) e viscosidade em função do resfriamento.	35
Figura 16-	Tetraedro de sílica formando uma estrutura cristalina (a) e formando uma estrutura não-cristalina (b).	37

Figura 17- Organização da estrutura de um vidro a base de sílica contendo óxido de sódio.	38
Figura 18- Curva T-T-T. Temperatura vs tempo necessário para a obtenção de uma fração volumétrica de cristais baixo de 10^{-6} em relação ao volume do material.	43
Figura 19- Esquema ilustrando a formação de uma vitrocerâmica em função da temperatura e tempo. I - Formação do vidro. II - Nucleação. III - Cristalização. IV - Recozimento do produto final.	45
Figura 20- Cone utilizado em mísseis guiados e utensílios de cozinha produzidos pela <i>Corning Inc.</i> após a descoberta da vitrocerâmica por Stookey.	46
Figura 21- Representação de um grupo ultrafosfato.	49
Figura 22- Representação de um grupo metafosfato.	49
Figura 23- Representação de um grupo pirofosfato.	50
Figura 24- Representação de um grupo ortofosfato.	50
Figura 25- Tantalita, mineral-minério de tântalo.	53
Figura 26- Processo de conversão ascendente onde dois fótons (esferas vermelhas) são absorvidos gerando a emissão de um fóton mais energético (esfera azul), ilustrado através de uma analogia.	54
Figura 27- Possível mecanismo para a emissão do íon <i>Ta</i> em vidros.	55
Figura 28- Esquema ilustrativo de equipamento de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.	58
Figura 29- Ilustração da transição de energia no espalhamento Raman.	59
Figura 30- Esquema ilustrativo de equipamento de espectroscopia Raman.	60
Figura 31- Curva com os dados da calorimetria exploratória diferencial de um vidro com composição hipotética.	61
Figura 32- Ilustração exemplificando um esquema genérico de equipamento utilizado para a análise de difração de raios-x.	64
Figura 33- Ilustração demonstrando a interação do feixe de raios-x com os planos atômicos de um cristal. Na figura são mostradas as distâncias interplanares (<i>d</i>).	64
Figura 34- Análise de difração de raios-x onde são identificadas duas estruturas, sendo a superior o pentóxido de tântalo ortorrômbico e a inferior o óxido de tântalo hexagonal.	65
Figura 35- Análise de difração de raios-x de vidros fosfatos contendo zinco e lítio dopados com íons Sm^{3+} (a) e co-dopados com íons Sm^{3+}/Eu^{3+} (b).	65
Figura 36- Esquema ilustrativo de equipamento de espectroscopia UV-Vis.	67
Figura 37- Amostra vítrea com composição $80NaPO_3 - 20Ta_2O_5$ (a) e amostra vítrea com composição $70NaPO_3 - 30Ta_2O_5$ (b)	68
Figura 38- Amostra vítrea com composição $60NaPO_3 - 40Ta_2O_5$	69
Figura 39- Amostra de vidro com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$	69

Figura 40-	Amostra com composição $45NaPO_3 - 55Ta_2O_5$	70
Figura 41-	Domínio vítreo para a composição $(100 - x)NaPO_3 - xTa_2O_5$. Valores para x apresentados em porcentagem de massa molar.	70
Figura 42-	Análise de espectroscopia FTIR.	71
Figura 43-	Análise de espectroscopia RAMAN.	72
Figura 44-	Curvas DSC para amostras vítreas com composição $(100 - x)NaPO_3 - xTa_2O_5$	74
Figura 45-	Gráfico exibindo o comportamento da temperatura de transição vítrea T_g em função da concentração de óxido de tântalo.	75
Figura 46-	Curvas DSC do primeiro evento exotérmico após tratamentos térmicos realizados em amostra com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$ visando nucleação.	76
Figura 47-	Curvas DSC do segundo evento exotérmico após tratamentos térmicos realizados em amostra com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$ visando nucleação.	77
Figura 48-	Curvas DSC de amostras submetidas à nucleação e cristalização em tempos diferentes, com destaque no primeiro evento exotérmico.	78
Figura 49-	Curvas DSC de amostras submetidas à nucleação e cristalização em tempos diferentes, com destaque no segundo evento exotérmico.	78
Figura 50-	Esquema ilustrando os parâmetros do tratamento térmico para obtenção da vitrocerâmica.	79
Figura 51-	Curvas DSC da amostra vítrea, amostra após a nucleação e vitrocerâmica.	80
Figura 52-	Vitrocerâmica obtida após a definição dos parâmetros para tratamento térmico.	80
Figura 53-	Curva DSC para amostra vítrea com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$ na forma de monólito.	81
Figura 54-	Curva DSC para amostra vítrea com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$ com tamanho de partícula maior que $150\mu m$	82
Figura 55-	Curva DSC para amostra vítrea com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$ com tamanho de partícula menor que $150\mu m$ e maior que $90\mu m$	82
Figura 56-	Curva DSC para amostra vítrea com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$ com tamanho de partícula menor que $90\mu m$ e maior que $45\mu m$	83
Figura 57-	Curva DSC para amostra vítrea com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$ com tamanho de partícula menor que $45\mu m$	84
Figura 58-	Gráfico com os dados relativos à altura do pico δT_{p0} em função do tamanho de partícula.	85
Figura 59-	Gráfico com os dados relativos à altura do pico δT_{p1} em função do tamanho de partícula.	85
Figura 60-	Gráfico com os dados relativos à altura do pico δT_{p2} em função do tamanho de partícula.	86
Figura 61-	Análise de difração de raios-x das amostras de vidro obtidas.	86
Figura 62-	Análise de difração de raios-x da amostra tratada termicamente por $925^\circ C$ por $30min$ + $940^\circ C$ por $200min$	87
Figura 63-	Análise de absorção Uv-Visível.	88

Figura 64- Gráfico bandgap.	89
Figura 65- Vitrocerâmica apresentando coloração tendendo ao azul.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Requisitos característicos de vidros ópticos e quais as propriedades físicas relacionadas a cada requisito.	30
Tabela 2-	Relação entre o raio do cátion e o raio do ânion para compostos que tipicamente formam vidros ($1\text{Å} = 10^{-10}m$).	36
Tabela 3-	Valores para a energia de ligação de componentes de óxidos classificados como formadores de rede.	39
Tabela 4-	Valores para a energia de ligação de componentes de óxidos utilizados na obtenção de vidros classificados como modificadores.	40
Tabela 5-	Valores para a energia de ligação de componentes de óxidos classificados como intermediários.	40
Tabela 6-	Valor para o campo de força F de alguns cátions em relação ao ânion oxigênio e classificação.	41
Tabela 7-	Diferença no campo de força ΔF para composições binárias com elementos formadores de vidro SiO_2 , B_2O_3 e P_2O_5	42
Tabela 8-	Parâmetros de configuração do equipamento de análise de calorimetria exploratória diferencial STA 449 F3 Jupiter®.	62
Tabela 9-	Faixas granulométricas utilizadas para a classificação da amostra com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$, em relação ao tamanho da partícula (ps).	63
Tabela 10-	Parâmetros de configuração do equipamento para análise de difração de raios-x, difratômetro Ultima IV® da Rigaku.	66
Tabela 11-	Relação entre as bandas de absorção visualizadas no espectro Raman e suas atribuições.	73
Tabela 12-	Dados obtidos através das análises de calorimetria exploratória diferencial para amostras vítreas com composição $(100 - x)NaPO_3 - xTa_2O_5$	74
Tabela 13-	Comparação das temperaturas dos eventos visualizados nas análises térmicas para a amostra com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$ de acordo com o tamanho da partícula (ps).	84
Tabela 14-	Valores para o <i>bandgap</i> das amostras vítreas e vitrocerâmica.	89

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Descoberta do Vidro	17
2.1.1	Manufatura do Vidro	18
2.1.2	Início da Abordagem Científica	20
2.1.3	História da Química dos Vidros Ópticos	21
2.2	Definindo um Vidro	25
2.2.1	Definição Atualizada para Vidro	30
2.2.2	Definição de Vidro Óptico	30
2.3	Métodos de Obtenção de um Vidro	31
2.3.1	Sol-Gel	31
2.3.2	Splat-Cooling	32
2.3.3	Deposição Química de Vapor	33
2.3.4	Fusão/Resfriamento	33
2.4	Influência da Temperatura	33
2.5	Estrutura dos Vidros	36
2.6	Vitrocerâmicas	44
2.6.1	Definição e Propriedades	44
2.6.2	Histórico e Desenvolvimento	45
2.6.3	Aplicações em Óptica e Fotônica	47
2.7	Vidros Fosfatos	48
2.8	Vidros Contendo Tântalo	52
3	OBJETIVOS	56
3.1	Objetivo Geral	56
3.2	Objetivos Específicos	56
4	METODOLOGIA	57
4.1	Obtenção de Amostras	57
4.2	Técnicas de Caracterização	57
4.2.1	Espectroscopia FTIR	57
4.2.2	Espectroscopia Raman	58
4.2.3	Análise Térmica	60
4.2.4	Difração de Raios-X	63
4.2.5	Espectroscopia Ultravioleta-Visível	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1	Domínio Vítreo	68
5.2	Espectroscopia FTIR	71
5.3	Espectroscopia RAMAN	72

5.4	Análise Térmica	73
5.4.1	Estudo de Nucleação	75
5.4.2	Parâmetros de Tratamento Térmico para Obtenção de Vitrocerâmica	77
5.4.3	Obtenção da Vitrocerâmica	79
5.4.4	Estudo dos Mecanismos de Cristalização	81
5.5	Difração de Raios-X	86
5.5.1	Amostras Vítreas	86
5.5.2	Vitrocerâmica	87
5.6	Análise de Absorção UV-Visível	87
6	CONCLUSÃO	91
7	PERSPECTIVAS	93
	REFERÊNCIAS	94

1 INTRODUÇÃO

Vidros são materiais que estão tão presentes em nosso dia a dia que frequentemente não se dispensa à eles a atenção que estes notáveis materiais merecem. Durante nossa história, tendemos a definir as épocas de acordo com os materiais que contribuíram para a transformação da nossa civilização. A humanidade passou pela Idade da Pedra, do Bronze e do Ferro. Mais recentemente, transições culturais, sociais e tecnológicas, nossas aspirações e tecnologias, definiram expressões como Era Espacial e Era da Informação. Levando-se isso em conta, podemos dizer que hoje vive-se a Era do Vidro (MOREY, 1938; MORSE; EVENSON, 2016; VOGEL, 1985).

Vidro não é um material comum, visto que apresenta uma versatilidade impressionante. Permite a cientistas e engenheiros o explorarem de maneira praticamente ilimitada através do estudo e aplicação da ciência dos materiais, que pode ser traduzida como a força vital de qualquer criação tecnológica. O estado vítreo está presente em todas as partes da natureza e tecnologia. É essencial para o processamento de alimentos, uso em bioquímicos instáveis e na preservação da vida de insetos sob condições extremas de frio e desidratação¹. É possível que a maior parte da água existente no universo esteja na forma vítrea (BAJARIN, 2015; DEBENEDETTI; STILLINGER, 2001; MORSE; EVENSON, 2016).

Estes materiais estão entre os mais duradouros e estáveis do planeta. Vidros feitos de sílica tem sua estabilidade atribuída em virtude de uma rede contínua de ligações entre os átomos de silício e oxigênio. Estas ligações estão presentes na matéria prima e permanecem presentes na estrutura vítrea, mantendo-se assim por séculos. Devido sua característica de impermeabilidade, são amplamente utilizados como recipientes herméticos, telas, substratos avançados para circuitos eletrônicos integrados e como implementos arquitetônicos. Para que uma molécula de oxigênio atravesse apenas 1mm de sílica vítrea, estima-se que sejam necessários cerca de 5 trilhões de anos (MORSE; EVENSON, 2016; NORTON, 1961).

É possível que sem a utilização do vidro, não teríamos alcançado as bases necessárias para o desenvolvimento do mundo moderno. Foram os óculos que auxiliaram os monges na tarefa de reprodução de textos, assim como ampliaram a possibilidade de estudo e difusão de textos científicos. O desenvolvimento do vidro tipo *crown*² permitiu às pessoas equiparem seus lares com janelas, permitindo a entrada da luz enquanto as mantinham protegidas do frio, ventos e chuva. Vidros temperados aumentaram a segurança de veículos militares. Vidros foram definitivos para uma das maiores mudanças na cultura popular, tornando realidade tecnologias como fotografias, a indústria cinematográfica e televisores (JOHNSON, 2014; MORSE; EVENSON, 2016; SHELBY, 2005).

Lentes feitas com pedaços de vidro curvo, que a princípio podem parecer objetos banais, possibilitaram um feito extraordinário. Seu desenvolvimento levou a criação de microscópios

¹ Através do acúmulo de dissacarídeos em estado vítreo (CROWE; CARPENTER; CROWE, 1998).

² Palavra inglesa que significa coroa, nome recebido por conta do aspecto circular de um tipo de vidro sodocálcico obtido através de um processo desenvolvido na Inglaterra.

e telescópios, permitindo ao homem vencer as barreiras que o limitavam. Cientistas puderam viajar para dentro do corpo humano, descobrir e estudar bactérias e vírus, entender o funcionamento do organismo, encontrar a cura de doenças. Galileu utilizou o telescópio para estudar o movimento dos planetas e a superfície da lua. Através do vidro, descobrimos que não somos o centro do universo, na verdade, nem sequer somos uma parte importante dele (GLASS, 2006).

O vidro nos deu a possibilidade de controlar a luz. Sem ele, apenas produziríamos luz através do fogo. Thomas Edison, quando no desenvolvimento da lâmpada elétrica, percebeu no vidro o material com características necessárias para o encapsulamento dos seus filamentos metálicos. O mapeamento do genoma humano utilizou slides de vidro que armazenavam até 10 mil pontos de DNA por slide, permitindo o exame de todo o genoma humano em apenas dois ou três slides (GLASS, 2006).

Exemplos do grau de evolução e versatilidade destes materiais estão disponíveis para contemplação. Temos vidros modificados quimicamente que apresentam tamanha resistência mecânica que um exemplar com apenas *1mm* de espessura é suficiente para suportar o impacto de uma bola de *baseball* viajando acima dos *100km/h*. Materiais flexíveis tão finos quanto uma cédula de dinheiro. Pesquisadores desenvolvem técnicas de vitrificação para a conversão de lixo nuclear radioativo em material inerte e estudos introduzem a capacidade de vidros bioativos que curam feridas em tecidos pela estimulação das defesas naturais do nosso organismo. Além de toda a versatilidade, muito do fascínio exercido sobre nós por este material está relacionado à sua capacidade em transmitir a luz. Poucos materiais são transparentes no espectro visível apresentando um custo relativamente baixo. Suas propriedades ópticas certamente despertam o interesse em aplicações diversas, como na área de telecomunicações por exemplo (BINGHAM; HYATT; HAND, 2012; MORSE; EVENSON, 2016; SHELBY, 2005; WRAY, 2011).

O estudo dos vidros levou a descoberta de outra classe extraordinária de materiais, que são as vitrocerâmicas. Vitrocerâmicas são materiais que associam características vítreas e cerâmicas, combinando uma ou mais fases vítreas com uma ou mais fases cristalinas, podendo ou não serem transparentes. Por conta da possibilidade de adaptação de suas propriedades, são materiais tecnológicos de importância extrema, visto que possibilitam a junção de propriedades intrínsecas de materiais vítreos e cristalinos. Esta adaptação de suas propriedades é obtida através da variação na composição e parâmetros controlados em sua síntese. Em razão da adaptabilidade de suas propriedades, possuem aplicações como radomes, utensílios para cozinha e laboratórios, espelhos telescópicos, isolantes, biomateriais, conectores e fibras para telecomunicações, substratos fotovoltaicos, lasers e amplificadores ópticos (CHAI, 2014; HÖLAND; BEALL, 2013).

O que cientistas e engenheiros que estão ligados à área buscam diariamente é o aprofundamento sobre o entendimento de como diferentes composições e controle sobre a síntese podem ser combinados para que as características químicas, mecânicas, térmicas e ópticas possam ser controladas e adaptadas para os mais diversos fins. O presente trabalho consiste no estudo e síntese de uma composição vítrea, a capacidade da obtenção de uma vitrocerâmica a partir dela, assim como a determinação de suas características e propriedades. Vidros e vitrocerâmicas sin-

tetizadas a partir de fosfatos contendo óxido de tântalo em sua composição apresentam notável potencial tecnológico. A incorporação deste óxido resulta em maior eficiência de luminescência, alto índice de refração e baixa energia de fônons do óxido de tântalo, assim como pela tendência de migração dos íons terras raras para estruturas hospedeiras formadas pela inclusão do tântalo na matriz (CORDEIRO et al., 2014; PIETRO et al., 2015).

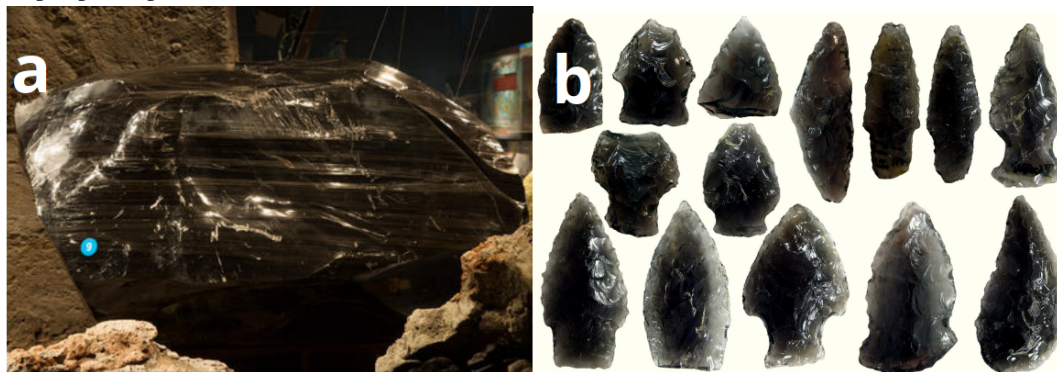
Portanto, em razão das características de materiais com tântalo na composição, como também por ser uma composição pouco explorada no que tange a obtenção de monólitos pelo método de fusão/choque térmico com alto teor de Ta_2O_5 , existe a necessidade de ampliar a bibliografia existente sobre este material, contribuindo com estudos e pesquisas que possam caracterizar ao máximo os parâmetros para a obtenção, as propriedades e comportamento destes vidros e vitrocerâmicas. Espera-se que o conhecimento adquirido e produzido através deste trabalho possa contribuir com outras pesquisas futuras que tenham por objetivo o desenvolvimento de materiais com viés óptico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Descoberta do Vidro

Vidros são materiais que se encontram de forma tão presente em nosso dia a dia que muitas vezes passam despercebidos e tem sido utilizados pelo homem desde os tempos dos quais possuímos registros arqueológicos. Homens primitivos faziam uso de pedaços de vidros naturais, como a obsidiana³ (FIGURA 1a). Ela pode ser quebrada de maneira que as partes geradas apresentem formas alongadas com bordas afiadas, características apropriadas para a confecção de objetos como pontas de flechas, lanças e facas (FIGURA 1b). Tais objetos foram amplamente utilizados pelos nossos ancestrais durante a Idade da Pedra (AMERICAN MUSEUM OF NATURAL HISTORY, 2018; GLASSTIC BOTTLE CO., 2014; MOREY, 1938; VOGEL, 1985).

Figura 1 – Amostra de obsidiana de ocorrência natural (a); Exemplos de artefatos feitos com a utilização da obsidiana por povos primitivos (b).



Fonte: Adaptado de American Museum of Natural History e Glasstic Bottle Co. (2014).

Em culturas mais avançadas, o uso de peças de obsidiana era apreciado em cerimônias e na fabricação de joias. Diversas peças artesanais foram encontradas em locais de ocorrência deste vidro, como Grécia, Itália, Hungria e Turquia. Estas peças eram comercializadas durante a Idade do Bronze. Obsidianas originárias do Parque Nacional Yellowstone foram por vezes encontradas longe do seu local de origem. Lâminas do material foram localizadas na Patagônia e espelhos foram encontrados no Equador (MOREY, 1938).

A teoria sugere que o vidro possa ter sido descoberto a partir da observação de fogueira extintas. Peças provenientes de uma combinação de sal marinho ($NaCl$) e talvez ossos (CaO) presentes em brasas de fogueiras que teriam sido feitas em areias de praias (SiO_2), teriam sido suficientes para promover a redução do ponto de fusão da sílica, criando assim mecanismos para a formação de um tipo primitivo de vidro. Povos nômades ao encontrar tais materiais na areia, percebem sua singularidade e atentam para o fato destes vidros serem encontrados próximos de fogueiras extintas, criando assim a conexão para sua fabricação (SHELBY, 2005).

³Ocorrência de vidro natural produzido pelo rápido resfriamento de lava vulcânica. Apresenta-se normalmente escura e translúcida, contudo pode ser encontrada em outras cores (MOREY, 1938; BRITANNICA, 2016c).

2.1.1 Manufatura do Vidro

Não é possível apontar com precisão quando o vidro foi produzido artificialmente pelo homem pela primeira vez. A partir do domínio do fogo, foi criada a possibilidade da implementação de processos que exigiam altas temperaturas, então podemos presumir que técnicas que necessitavam de tal energia teriam avançado naturalmente. É provável que o desenvolvimento dos primeiros processos para a obtenção de vidros tenham caminhado paralelamente à metalurgia, que foram precedidas pela cerâmica. Assim que foram estabelecidas as técnicas para a queima de artefatos cerâmicos com a utilização de fornos, percebeu-se a possibilidade da obtenção de vidrados e posteriormente, a obtenção de vidros (MOREY, 1938; VOGEL, 1985).

O material vítreo mais antigo do qual se possui registro, seriam esferas encontradas no Egito antigo datadas de aproximadamente 12.000 *a.C.* Uma peça puramente de vidro, um amuleto de cor lápis-lazúli, remete à 7.000 *a.C.* Alguns registros indicam que os assírios detinham tecnologia para a fabricação de variados tipos de materiais vítreos, incluindo processos e composições. Acredita-se que as primeiras peças encontradas no Egito, assim como a tecnologia para sua fabricação, teriam sido importadas da região da Síria. Assim como a maioria dos materiais descobertos na época, as primeiras aplicações dos materiais vítreos foram na forma de joias, objetos estes encontrados em tumbas e máscaras mortuárias de faraós (MOREY, 1938; SHELBY, 2005).

Com o avanço das técnicas, por volta de 1.200 *a.C.* ocorreu a introdução da utilização de moldes de areia que permitiram a aplicação para novos fins, como a produção de tigelas, recipientes, pratos, copos e jarros (FIGURA 2). Tal técnica era considerada complexa e trabalhosa visto que o material era moldado através de pressão contra um molde. O controle da matéria prima acompanhou esta evolução, possibilitando a obtenção de peças relativamente transparentes, apesar de ainda apresentarem muitas bolhas e falhas (MOREY, 1938; SHELBY, 2005; VOGEL, 1985).

Figura 2 – Objetos de vidro encontrados em sítios arqueológicos.



Fonte: Museo Arqueologico Provincial de Badajoz (2009).

Subsequentemente às Cruzadas e declínio do Império Oriental, a região de Veneza desponta como centro de referência da arte vidreira. Um elaborado sistema de ensino da arte foi criado em 1279, e após 8 anos de estudo e treinamento um aprendiz estava apto a exercer as atividades de vidreiro. Em 1291 a produção local foi restringida à Ilha de Murano. O progresso nas técnicas de fabricação ocorria de forma empírica, utilizando na maior parte das vezes o senso comum como guia nos experimentos. Por conta da incapacidade da produção de vidros com homogeneidade suficiente, estudos sistemáticos relacionando composição e propriedades, assim como o desenvolvimento de novos tipos de vidros permaneceram restritos, mantendo a natureza do vidro inexplorada (DOREMUS, 1994; MOREY, 1938; SHELBY, 2005; VOGEL, 1985).

2.1.2 Início da Abordagem Científica

O livro escrito por Antonio Neri intitulado “*L’Arte Vetraria*” (FIGURA 4) é o marco da abordagem científica da tecnologia do vidro. A partir de 1600 foram desenvolvidas as técnicas que possibilitaram o corte e a lapidação do material seguidas de inovações, como por exemplo, a substituição da madeira utilizada em fornos por carvão. As fábricas multiplicaram-se pela Europa e o vidro é estabelecido como objeto presente no dia a dia do homem. Em 1675 surgem os vidros que contavam com alto índice de reflexividade por conta da adição do óxido de chumbo. Em 1681, *Sir* Isaac Newton apresenta uma composição na qual o óxido de zinco substituíu o óxido de chumbo (MOREY, 1938).

Figura 4 – Livro “*L’Arte Vetraria*” de Antonio Neri publicado em 1661.



Fonte: Wikimedia Commons (2017).

Um avanço significativo da época foi a atenção dispensada a seleção e purificação da matéria prima. Swab⁴, Scheele⁵ e Lavoisier⁶ deram início às investigações relativas a estabilidade química dos vidros frente a ácidos fracos e água (MOREY, 1938; VOGEL, 1985).

No século 19 ocorre um progresso significativo na ciência vidreira quando Guinand⁷ e Fraunhofer⁸ desenvolvem um método para a homogeneização do vidro, sendo assim possível determinar que um vidro contendo chumbo em sua composição refratava a luz de forma diferente do que um vidro contendo óxido de cálcio (MOREY, 1938; VOGEL, 1985).

O espectrômetro inventado por Fraunhofer permitiu então o estudo da mudança na refração de acordo com o comprimento de onda da luz para várias composições de vidros. Seus experimentos incluíram sete elementos além do oxigênio (*Si, Na, K, Ca, Pb, Al, e Fe*) que foram ampliados por Harcourt⁹ e Stokes¹⁰, para mais de vinte elementos (*Li, Tl, Be, Mg, Sr, Ba, Zn, Cd, As, Sb, Ti, Sn, W, Mo, V, B, P, F*). Além da importância no que se refere à química dos vidros, esta etapa marca o primeiro passo dos estudos que possibilitariam a fabricação de vidros ópticos, anos mais tarde. Fora introduzida a utilização de cadinhos de platina para a fusão da matéria prima, evitando assim a contaminação. Um aparato utilizava hidrogênio como combustível, sendo o cadinho de platina suspenso por fios também de platina sobre um bocal onde o hidrogênio era queimado, com um dispositivo que garantia o aquecimento uniforme do cadinho (VOGEL, 1985).

A homogeneidade obtida por Harcourt na produção de 166 prismas não foi suficiente para medir com exatidão a dispersão, e alguns deles eram higroscópicos e instáveis. Ainda assim, suas comparações qualitativas foram importantíssimas para que no futuro fossem produzidos telescópios livres de aberrações cromáticas, utilizando-se composições de vidros onde o SiO_2 fora substituído por B_2O_3 e P_2O_5 (VOGEL, 1985).

2.1.3 História da Química dos Vidros Ópticos

O estudo que marca um novo período da história dos vidros foi realizado por Schott e Abbe, e tinha como objeto o entendimento sobre o efeito das composições nas propriedades de vidros para aplicações ópticas. Ernst Karl Abbe lecionou matemática e física na Universidade de Jena - Alemanha, onde foi diretor do observatório e colaborador de Carl Zeiss¹¹. Foi

⁴Andreas Swab, metalurgista suíço e membro conselheiro do *Colege of Mines* (GRIFFIN, 1827)

⁵Carl Wilhelm Scheele, químico farmacêutico nascido em *Stralsund* na Alemanha. Responsável pela descoberta de diversos elementos, entre eles o oxigênio, cloro e molibdênio (SCHEELE, 2009).

⁶Antoine-Laurent Lavoisier, químico francês, principal figura na revolução química no século XVIII (BRITANNICA, 2017a).

⁷Pierre-Loius Guinand, relojoeiro suíço.

⁸Joseph Von Fraunhofer, físico alemão que trabalhou como óptico no *Untzschneider Optical Institute at Benedictbeuern*, próximo de Munique (BRITANNICA, 2010).

⁹William Vernon Harcourt, fundador da Associação Britânica para o Avanço da Ciência, em 1831 (ROWE, 2015).

¹⁰Sir George Gabriel Stokes, físico e matemático britânico que destacou-se pelos estudos realizados com fluidos (BRITANNICA, 2017c).

¹¹Empresário alemão, óptico e microscopista que ficou mundialmente famoso pela produção de instrumentos ópticos de precisão (BRITANNICA, 2015).

responsável pela vinda de Schott para a Universidade de Jena, após conhecer seu trabalho sobre experimentos com diferentes composições de vidros (HARTMANN, 2014; MOREY, 1938; VOGEL, 1985).

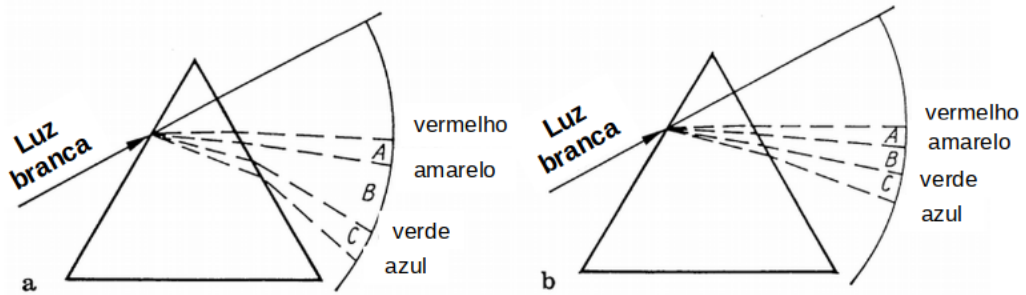
Friedrich Otto Schott era descendente de uma família de vidreiros, tendo seu pai fundado e operado uma planta de fabricação de vidraças. Sabendo que apenas a experiência prática não era suficiente, Schott foi incentivado pelo pai a buscar conhecimento acadêmico, apoiando sua carreira científica. Em um primeiro momento, Schott se interessou pela química de fusões em alta temperatura tendo deduzido que fundidos homogêneos a base de silicatos, boratos e fosfatos teriam o mesmo comportamento. Estudou os possíveis efeitos que a adição de lítio ocasionariam em um vidro, devido ao baixo peso específico do elemento. Em março de 1879 pede a Abbe que determine a refração e a dispersão para a amostra de vidro que havia obtido. Esperava que instrumentos ópticos pudessem ser melhorados através da utilização de vidros com relação de dispersão/refração incomuns (VOGEL, 1985).

A homogeneidade dos vidros preparados se mostrou insuficiente pra uma refratometria de precisão. Schott então encontrou um bastão fino, feito de argila refratária branca, para utilizar como agitador. Abbe percebeu que Schott caminhava para a obtenção de uma amostra homogênea a base de lítio, mesmo achando que o material não fosse exibir as variações esperadas. Schott se encontrava interessado pelas recentes publicações sobre difração atômica, e propôs a investigação de composições que contivessem B_2O_3 e P_2O_5 . Abbe encontrou através do experimento, uma variação no caráter óptico que era dificilmente esperada de acordo com as relações ópticas conhecidas em vidros silicatos antigos, considerando a versatilidade do P_2O_5 verdadeiramente incrível. Schott fundou uma empresa juntamente com associados para a produção em larga escala, e esta transição teve de superar vários obstáculos, visto que grandes volumes obviamente cristalizavam com mais facilidade (VOGEL, 1985).

No passado, apenas dois tipos de vidros ópticos poderiam ser diferenciados. O tipo *crown*, sodo-cálcico, com baixo índice de refração e o tipo *flint*¹², com chumbo em sua composição, com alto índice de refração. Na Figura 5 podemos ver a mudança na refração de acordo com o comprimento de onda. Vemos que ocorre a superposição de imagens borradas, uma vez que o foco muda de acordo com o comprimento da onda, fenômeno conhecido como aberração cromática (FIGURA 6). Teoricamente uma correção seria possível pela união de uma lente tipo *flint* invertida acoplada em um pequeno ângulo com uma lente tipo *crown* (FIGURA 7). Porém, visto que a relação entre o índice de refração e o comprimento de onda não é o mesmo para os dois tipos de vidros, a correção não era possível para todo o espectro luminoso e sim para apenas dois comprimentos de onda, como azul e vermelho por exemplo, resultando em uma borda colorida na imagem (espectro secundário) (HARTMANN, 2014; VOGEL, 1985).

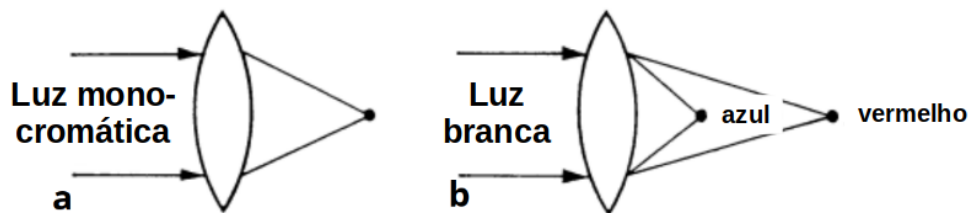
¹²Nome recebido por conta da sua fonte de SiO_2 ser proveniente de pedras puras de pederneira britânica (*flint stone*).

Figura 5 – Caminho percorrido pelo espectro da luz visível para prismas do tipo *flint* (a) e do tipo *crown* (b).



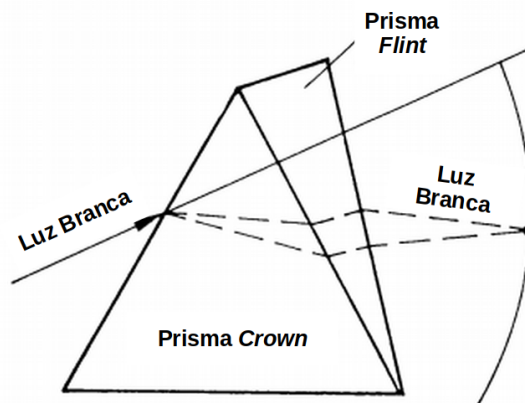
Fonte: Adaptado de Vogel (1985, p. 3).

Figura 6 – Caminho percorrido por luz monocromática (a) e luz branca (b) em uma lente convergente.



Fonte: Adaptado de Vogel (1985, p. 4).

Figura 7 – Caminho percorrido pelo espectro luminoso em dispositivo combinado prisma tipo *crown* e tipo *flint*.



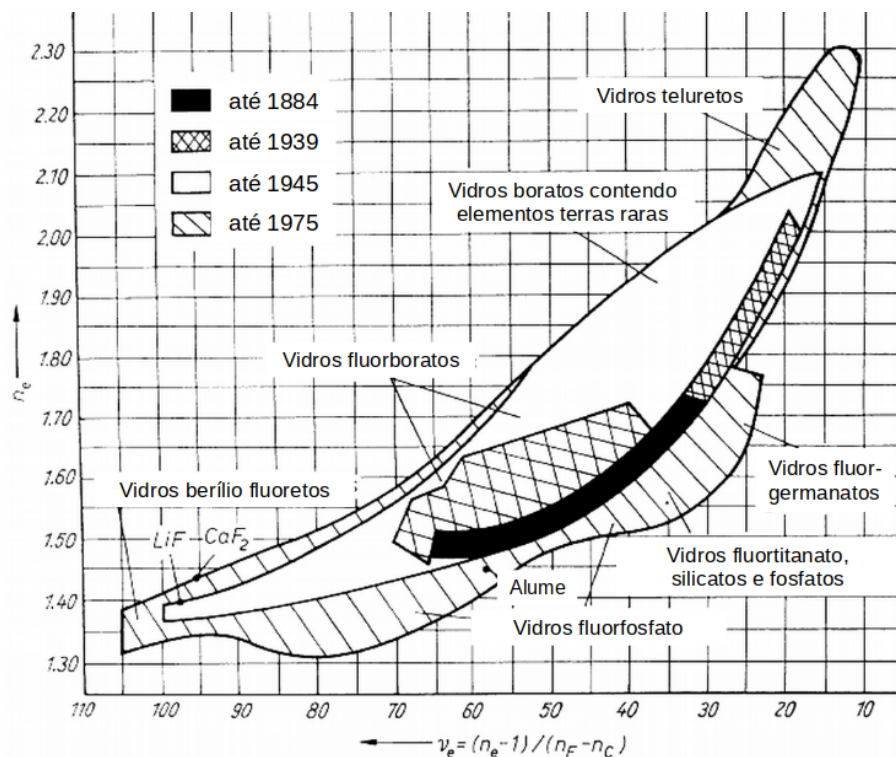
Fonte: Adaptado de Vogel (1985, p. 4).

Fraunhofer sabia que seria necessário a utilização de vidros com índices de refração diferentes mas que apresentassem dispersões parciais idênticas para que o espectro secundário fosse removido. Contudo, os poucos elementos considerados para a tarefa não alcançaram uma solução. É nesta parte que entra o avanço tecnológico e científico promovido por Schott. Ao utilizar o B_2O_3 na composição, Schott obtém um vidro borossilicato do tipo *crown* resolvendo

assim o problema do espectro secundário e possibilitando a produção de microscópios, telescópios, binóculos e outras aplicações na área da fotografia. O microscópio desenvolvido por Abbe conquista o mercado mundial com aplicações notáveis nos campos da ciência e medicina. Estes avanços estão também ligados a introdução de melhores materiais refratários feitos por Schott, o desenvolvimento do forno regenerativo de Siemens e aos processos de utilização de moldes pré aquecidos onde eram vertidos os vidros, que ficou conhecido como Processo Jena (HARTMANN, 2014; VOGEL, 1985).

Assim que o princípio de Newton fora refutado (*Law of the iron-clad line*¹³), o caminho estava livre para aumento no desenvolvimento de novos vidros (FIGURA 8). Tammann¹⁴ inicia investigações de várias características dos vidros como viscosidade, transição vítrea, a relação existente entre a taxa de cristalização e a viscosidade e as razões para a formação dos vidros. Na década de 20, o Departamento de Tecnologia do Vidro em Sheffield - Inglaterra, sob comando do professor William Ernest Stephen Turner, realizou medidas de propriedades tais como densidade, condutividade elétrica, durabilidade química, viscosidade e expansão térmica em uma grande variedade de vidros com aplicações comerciais e laboratoriais (MOREY, 1938; VOGEL, 1985).

Figura 8 – Composições de vidros óptico desenvolvidos, classificados de acordo com sua localização no diagrama índice de refração (n_e) vs número de Abbe (v_e).



Fonte: Adaptado de Vogel (1985, p. 4).

¹³Segundo Newton, todos os vidros deveriam exibir valor igual, ou na melhor das hipóteses um aumento igual, para a dispersão.

¹⁴Gustav Heinrich Johann Apollon Tammann, químico russo da área de ciência da metalurgia, pioneiro no estudo das estruturas internas e propriedades físicas de metais e suas ligas (BRITANNICA, 2011).

A década de 30 ficou marcada como outro período de inovações, sendo uma grande parte delas ocorrida nos Estados Unidos. George Washington Morey realizando pesquisas no Laboratório de Geofísica de Washington, apresentou composições que continham pequenas quantidades do elemento formador B_2O_3 em combinação com óxidos de elementos raros como *La, Th, Zr, Nb, Ta, W, Mo* entre outros. Particularmente, uma composição contendo baixas concentrações de B_2O_3 e altas concentrações de *La* exibiam baixa dispersão em altos índices de refração. A produção destes vidros fez com que fosse necessária uma transição para uma tecnologia que envolvia recipientes revestidos de platina e aquecimento elétrico (HARTMANN, 2014; VOGEL, 1985).

Neste período, as razões pelas quais determinadas moléculas eram formadoras de vidros e também pesquisas sobre as estruturas destes materiais foram ampliadas com os estudos realizados por Zachariassen¹⁵ e Warren¹⁶. A década de 60 foi considerada como um período de ouro para a ciência dos vidros, visto o investimento realizado para a pesquisa em termos de estrutura e composição. Áreas que vem recebendo atenção especial são os guias de ondas ópticas, propriedades não-lineares e lasers. Por exemplo, para que a tecnologia de televisores com 4K e 8K de resolução exista, se faz necessário câmeras que sejam capazes de obter imagens que justifiquem sua exibição em equipamentos com tamanha qualidade de imagem. Para que ocorra esse aumento na resolução captada é necessário o desenvolvimento de materiais que capturem comprimentos de onda em um alcance que compreenda do ultra violeta próximo até o infravermelho. (HARTMANN, 2014; MOREY, 1938; VOGEL, 1985).

2.2 Definindo um Vidro

Devemos primeiramente buscar entender e definir os conceitos sobre o objeto de estudo da pesquisa, os vidros. Ao longo do tempo, diversos pesquisadores procuraram explicar do que se tratava este material de acordo com suas observações. Conforme a capacidade tecnológica de análise foi avançando, juntamente com a descoberta de novos materiais e métodos de obtenção, este conceito evoluiu.

Partindo-se daquilo que é mais comum, ou seja, dos vidros que foram e são mais amplamente utilizados pela humanidade, temos que estes baseiam-se em sílica e são obtidos através de uma técnica denominada fusão-resfriamento¹⁷. De acordo com a Sociedade Americana de Testes e Materiais, vidros são produtos de origem inorgânica que foram obtidos através do resfriamento controlado de um material em fusão, no qual o material resultante não apresenta cristalização (ASTM, 2005; DOREMUS, 1994; SHELBY, 2005).

Hoje se sabe que é possível a formação de vidros a partir de uma variedade enorme de

¹⁵Frederik William Houlder Zachariassen, nascido na Noruega, iniciou seu estudos na Universidade de Oslo tendo recebido seu PhD aos 22 anos, o mais jovem do país a conseguir o título. Autor de 203 publicações, sendo dois terços realizadas individualmente. Membro fundador da Associação Cristalográfica Americana (PEPINSKY, 1980).

¹⁶Bertram Eugene Warren, cristalógrafo americano. Suas pesquisas envolvendo raios-x contribuíram para o entendimento dos materiais não-cristalinos e a transição do estado amorfo para o cristalino (BRITANNICA, 2003).

¹⁷Do inglês *melt-quenching technique*.

materiais. Em 2005 constavam na base de dados da *SciGlass*¹⁸, propriedades e composição de mais de 230.000 vidros e atualmente esta base de dados já conta com aproximadamente 400.000 composições registradas. Entre as composições, encontramos vidros calcogenetos, fluoretos, brometos, vidros orgânicos, polímeros vítreos, vidros condutores contendo arsênio, enxofre e selênio. Mais recentemente, foram descobertos vidros que podem ser formados utilizando-se materiais com estrutura metalogênica. Sabe-se também que as técnicas para obtenção destes vidros não estão restritas à de fusão-resfriamento, incluindo-se diversas outras, como por exemplo, sol-gel, deposição de vapor e *splat-cooling*¹⁹ (DOREMUS, 1994; MAZURIN, 2005; SHELBY, 2005; ZANOTTO; MAURO, 2017).

A natureza dos materiais de partida e técnica utilizada para a obtenção do vidro não podem ser limitantes para a definição de vidro. Dessa maneira, outras definições propostas, indicam que vidro seria um sólido amorfo, não apresentando ordenação atômica de longo alcance, que é formado a partir de qualquer material e mediante qualquer técnica (DOREMUS, 1994; SHELBY, 2005).

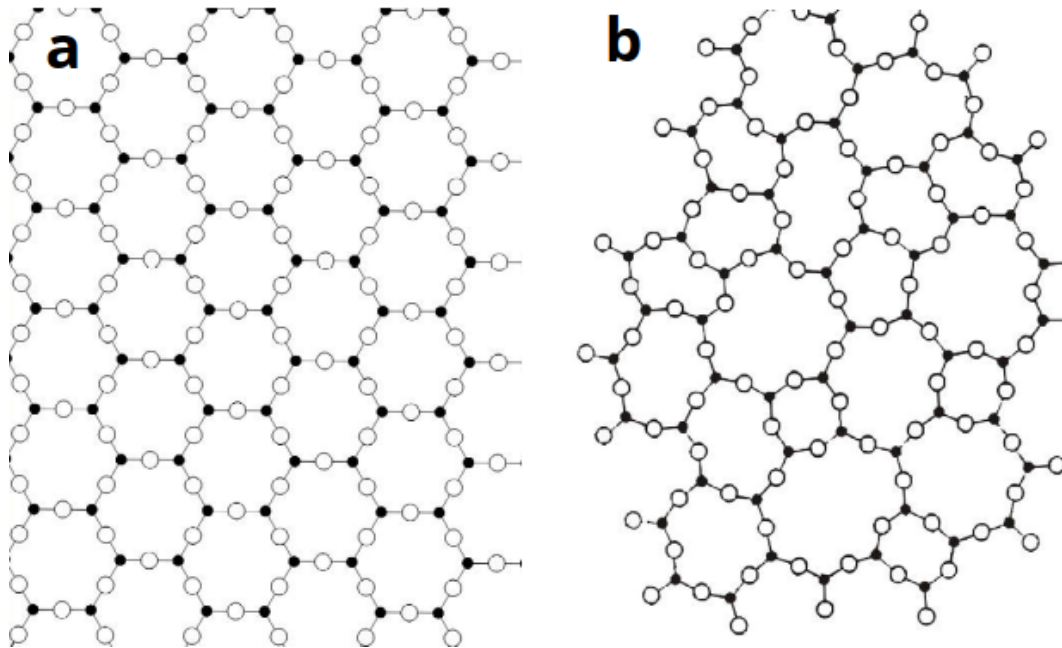
Para que se possa analisar corretamente a afirmação feita anteriormente, vamos entender o que é definido como sólido amorfo e a condição de não-cristalinidade. Um material dito sólido é aquele que se apresenta como um estado condensado da matéria, que possui uma estrutura estável termodinamicamente, com forças químicas fortes o suficiente para manter tal estrutura coesa independente desta estar ou não confinada em um receptáculo, ou seja, um material que não escoar quando submetido à forças moderadas. Sólidos podem ser amorfos ou cristalinos (ZANOTTO; MAURO, 2017).

Cristal define um material que é sólido, dotado de uma estrutura atômica organizada, apresentando periodicidade a longo, médio e curto alcance. Um material cristalino pode ser formado por um único cristal (monocristalino) ou vários cristais (policristalino). O vidro é um material não-cristalino, ou seja, o vidro não apresenta estrutura atômica e molecular ordenada a longo alcance. Este longo alcance se refere a uma escala algumas vezes maior que o tamanho das moléculas. Como exemplo, podemos utilizar a sílica vítrea (SiO_2). A distância média entre os átomos de sílica nessa estrutura é de aproximadamente $3,6\text{Å}$ e em um vidro de sílica não observa-se ordenamento no arranjo em distâncias superiores à 10Å . A Figura 9 apresenta uma ilustração que demonstra a diferença entre o arranjo da estrutura cristalina e o arranjo do mesmo material em uma estrutura não-cristalina (ASTM, 2005; HEYDE; SHAIKHUTDINOV; FREUND, 2012; ZANOTTO; MAURO, 2017).

¹⁸Base de dados iniciada pelo Professor Oleg V. Mazurin.

¹⁹Técnica utilizada para produção de vidros metálicos que consiste na aplicação do fundido sobre materiais massivos altamente condutores termicamente (como rolos de cobre resfriados continuamente) para que o material em fusão seja resfriado rapidamente (JONES, 1973).

Figura 9 – Representação de estrutura cristalina (a); Representação de estrutura não-cristalina (b).



Fonte: Adaptado de Heyde, Shaikhutdinov, Freund (2012, p. 6).

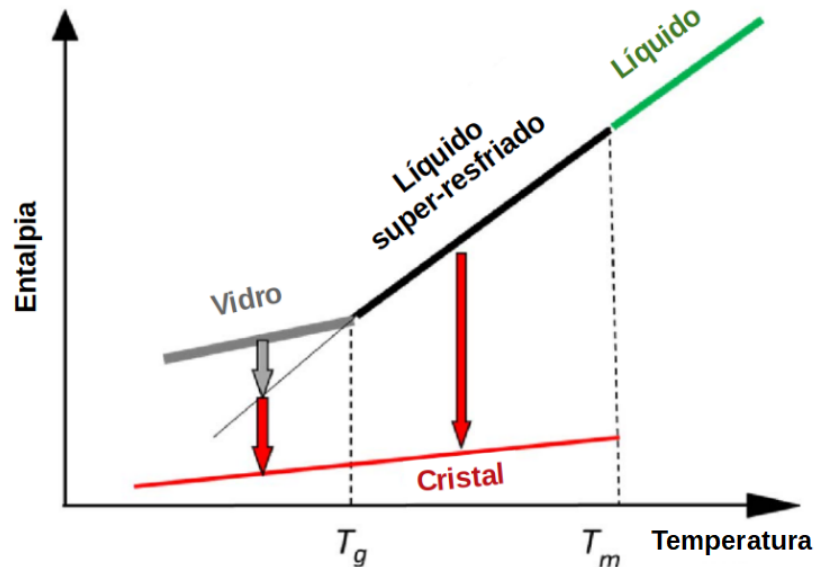
A descrição da estrutura de um vidro foi apresentada de forma pioneira por Zachariasen em uma publicação do ano de 1932, na qual ele afirmava que a estrutura de um vidro não se mostra com periodicidade e simetria conforme visto em um material cristalino. Ainda assim, ela não é inteiramente aleatória, visto que as distâncias internucleares não atingem patamares abaixo de um valor mínimo (ZACHARIASEN, 1932; ZANOTTO; MAURO, 2017).

Neste ponto, visto que já se sabe que o vidro é um material não-cristalino, deve-se investigar a condição pela qual não seja possível referir-se a ele como um sólido amorfo. Assim como um vidro, um sólido amorfo possui uma estrutura não-cristalina, contudo os vidros apresentam um fenômeno que é o de transição vítrea. Sólidos amorfos não apresentam relaxamento da sua estrutura para o estado líquido, e por isso não exibem o fenômeno de transição vítrea. Estes materiais quando são aquecidos, poderão seguir três caminhos distintos, sendo o relaxamento da estrutura formando um outro sólido amorfo, ou então passarão por uma ordem primária de transição para o estado de líquido super resfriado, ou então cristalizarão (GUPTA, 1996; ZANOTTO; MAURO, 2017).

Para que se entendam os conceitos de temperatura de transição vítrea e líquido super resfriado mencionados, segue a análise de um dos diagramas mais conhecidos no universo científico dos vidros, que é o gráfico entalpia em função da temperatura. Na Figura 10 podemos observar quatro estados distintos, sendo eles o estado líquido, o estado de líquido super resfriado (SCL^{20}), o estado vítreo e o estado cristalino. Também são mostradas duas temperaturas importantes no processo, sendo a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) (ZANOTTO; MAURO, 2017).

²⁰Do inglês *super cooled liquid* - *SCL*.

Figura 10 – Entalpia em função da temperatura, mostrando a formação de um vidro.



Fonte: Adaptado de Zanotto e Mauro (2017, p. 491).

Começando pela região onde se tem um líquido. Um líquido compreende um estado condensado da matéria que apresenta um fluxo viscoso, ou seja, ele escoa. Um líquido não possui capacidade de manter sua forma, de maneira que escoará sob ação da gravidade adquirindo a forma do recipiente por ele ocupado. Permanecendo acima do ponto de fusão (T_m), líquidos nunca cristalizarão, estando estáveis acima deste ponto. Líquidos super resfriados, existem entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m). Eles estão em uma condição de metaestabilidade, ou seja, uma barreira termodinâmica deverá ser vencida para que ocorra o processo de início de nucleação do cristal e desta forma, eventualmente, eles cristalizarão após determinado tempo (ZANOTTO; MAURO, 2017).

Um conceito muito importante relacionado aos líquidos super-resfriados é a temperatura espinodal (T_{ks}), definida como a temperatura na qual o tempo médio de relaxamento (τ_R) é igual ao tempo médio necessário para que seja formado o primeiro núcleo cristalino crítico (τ_N). Logo após o primeiro evento de nucleação o SCL se tornará instável em relação a cristalização ocorrendo imediatamente o crescimento do grão nucleado, sendo que, após determinado tempo, influenciado pelo material e temperatura, o SCL cristalizará completamente. Desta forma, considerando-se tempos infinitos, todo SCL eventualmente cristalizará (ZANOTTO; MAURO, 2017).

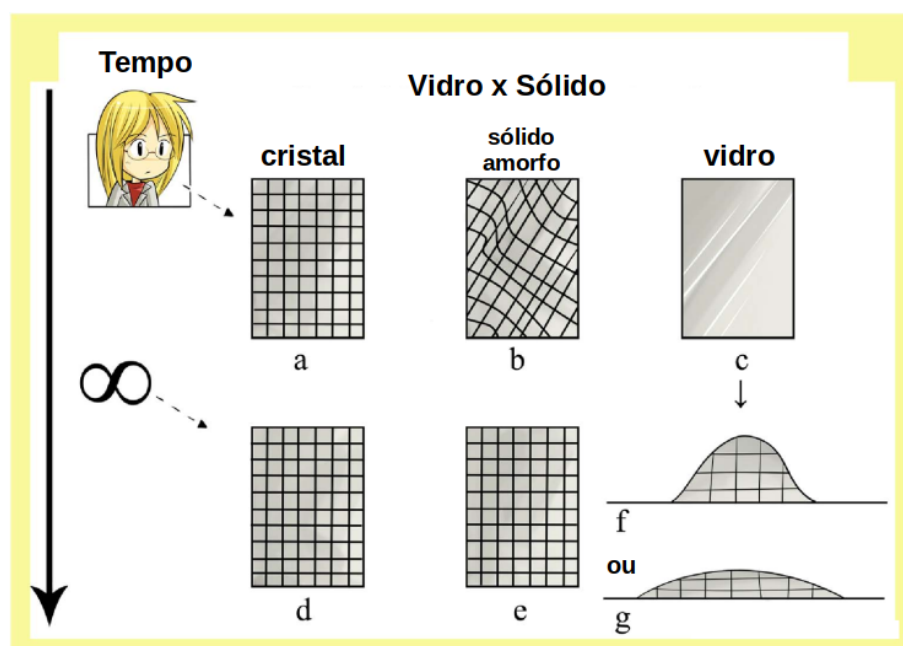
Assim, podemos conceituar que a temperatura de transição vítrea é aquela onde o tempo de observação (τ_{obs}) é da mesma ordem do tempo médio necessário para o relaxamento estrutural (τ_R) do SCL. Vidros existirão abaixo da temperatura de transição vítrea. Eles apresentam instabilidade termodinâmica e relaxam espontaneamente para o estado de líquido super resfriado em qualquer temperatura diferente do zero absoluto. Seguindo a direção positiva do gráfico (aquecimento), o vidro passará a ser um SCL ao atingir a T_g . Seja qual for a temperatura desde que positiva, acima ou abaixo da T_g e por um tempo suficientemente longo, qualquer vidro

relaxará e eventualmente cristalizará. De acordo com as condições impostas ao material, em direção ao resfriamento ou aquecimento, serão obtidos materiais que se apresentarão na forma de líquido, líquido super resfriado, vidro ou cristal (DOREMUS, 1994; SHELBY, 2005; ZANOTTO; MAURO, 2017).

Podemos perceber pelo explanado até o presente, que a estrutura de um vidro é bastante similar à de um líquido super resfriado. Levando-se em consideração uma escala de tempo extremamente longa, materiais de vidro não conservarão seu formato, pois diferentemente de um sólido, vidros espontaneamente começarão a relaxar. É inegável que vidros aparentam serem sólidos, mas fato é que eles não interrompem seu relaxamento estrutural até que cristalizem. Como exemplo, podemos citar vidros tradicionais formados a partir de cálcio, sódio e sílica, utilizados em janelas. Apresentando uma $T_g \approx 550^\circ C$, estes vidros relaxam estruturalmente em escala de tempo geológico a temperatura ambiente, enquanto para alguns vidros orgânicos, com $T_g \approx 20 - 50^\circ C$, este relaxamento ocorre em algumas horas (ZANOTTO; GUPTA, 1999; ZANOTTO; MAURO, 2017).

Observando a Figura 11, podemos entender melhor o que foi explicado até agora no que tange as características de cada material. Um sólido cristalino manterá sua estrutura interna e formato externo mesmo em tempos infinitos (caminho **a** para **d**). Não estando submetido a pressões externas, experimentando apenas a gravidade, está até passível da ocorrência de alguns eventos de difusão atômica ou acomodações mínimas que serão devido à rearranjos locais em virtude de vacâncias ou falhas, contudo o material conservará sua estrutura atômica e formato original (ZANOTTO; MAURO, 2017).

Figura 11 – Ilustração representando os destinos finais de alguns materiais considerando-se uma escala de tempo tendendo ao infinito.



Fonte: Adaptado de Zanotto e Mauro (2017, p. 493).

Os sólidos amorfos, ainda que em baixas temperaturas, recristalizarão por processo de difusão atômica diante de uma escala de tempo suficientemente longa, mas não exibirá fluxo viscoso (caminho **b** para **e**). Vidros por outro lado, estarão continuamente em relaxamento, fluindo até que se espalhem por onde se encontram (semelhante à uma gota sobre um substrato), até que atinjam um ângulo de equilíbrio que é determinado pela interface líquido/sólido e líquido/gás, sendo que sob tempo tendendo ao infinito a qualquer temperatura ($T > zero K$), todos os vidros irão cristalizar, antes ou após o completo relaxamento estrutural (caminho **c** para **f** ou **g**) (ZANOTTO; MAURO, 2017).

2.2.1 Definição Atualizada para Vidro

De acordo com o que foi exposto, é perceptível que a definição proposta por Zanotto e Mauro (2017) é a que parece ser mais adequada atualmente, e que faz jus a verdadeira complexidade do estado vítreo.

Na publicação em questão, define-se vidro como um estado da matéria não-cristalino, que se encontra em uma condição de não-equilíbrio, e que necessariamente exibe o fenômeno de transição vítrea. Possui uma estrutura muito similar a dos líquidos super resfriados, e relaxará espontaneamente para este estado. Para um vidro, seu destino final, considerando-se um tempo tendendo ao infinito, é a cristalização (ZANOTTO; MAURO, 2017).

2.2.2 Definição de Vidro Óptico

Vidros ópticos são materiais tecnológicos, possuindo determinado conjunto de características específicas resultantes de propriedades apresentadas, sendo estas passíveis de reprodução dentro de variações com margens limitadas, e possibilidade de obtenção de material com volume razoável. Na Tabela 1, são citadas algumas da características que definem essa classe de vidros, relacionando os requisitos esperados com as propriedades que os definem (HARTMANN, 2014).

Tabela 1 – Requisitos característicos de vidros ópticos e quais as propriedades físicas relacionadas a cada requisito.

Requisitos	Propriedades Físicas
Alta transmissão de luz	Transmitância interna
Desvio preciso da luz	Índice de refração e sua dependência em relação ao comprimento de onda
Desvio de onda altamente uniforme em todo o volume da amostra	Homogeneidade óptica do vidro
Material altamente homogêneo e límpido	Presença de bolhas, inclusões, monocristais, alterações pela presença de nanocristais
Comportamentos físico e químico adequados	Análises de resistência física e química

Fonte: Adaptado de Hartmann (2014, p. 8).

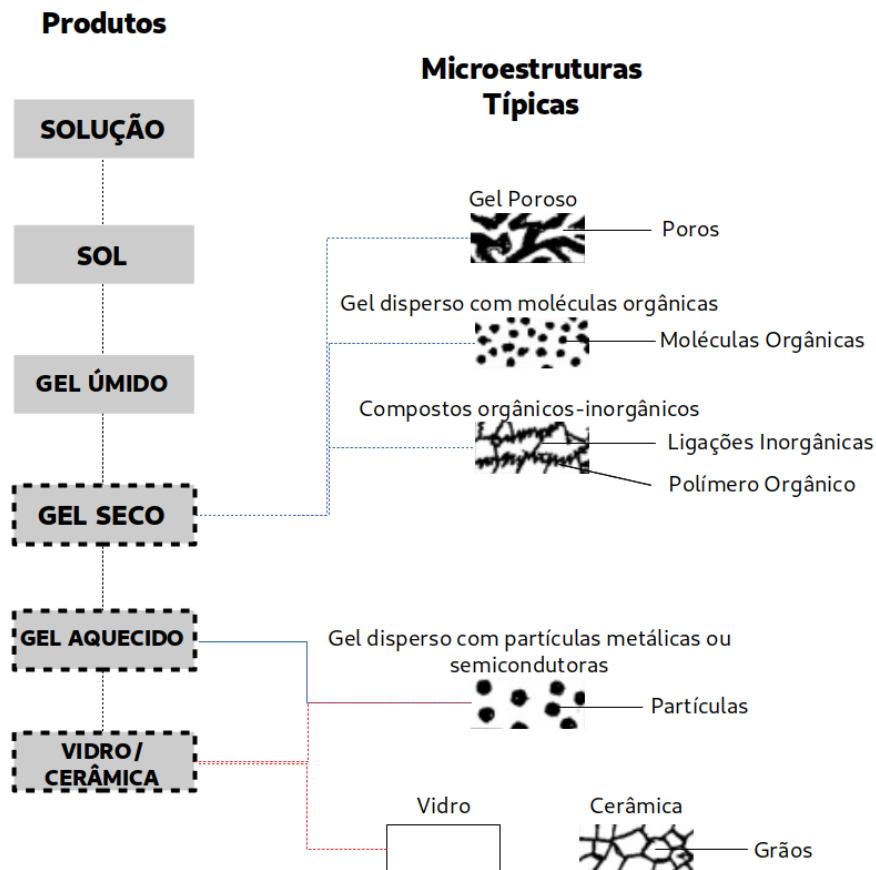
2.3 Métodos de Obtenção de um Vidro

Existem métodos diversos para a obtenção de vidros, e a escolha entre eles depende de fatores diversos, como a aplicação a qual se destina o material, características dos precursores e taxa de resfriamento necessária. A seguir são apresentados alguns processos de obtenção de vidros, salientando-se que o foco deste trabalho reside na técnica de fusão-resfriamento, que foi o método aplicado na obtenção de amostras deste estudo.

2.3.1 Sol-Gel

Um dos métodos possíveis para a obtenção de vidro é o processo Sol-Gel. A Figura 12 mostra os passos e produtos finais possíveis. A palavra “Sol” faz referência a dispersão de partículas sólidas (diâmetro entre 10 e 1000Å) em um líquido. Quando, por um motivo qualquer, esta solução é desestabilizada e a conectividade entre as partículas aumenta, verificamos um aumento da viscosidade, que pode se estender até que a solução passe a apresentar rigidez, tornando-se um gel. O método normalmente parte de uma solução contendo por exemplo, um alcóxido e acetilacetonado como fonte de óxidos, água, álcool como solvente e ácidos ou bases como catalisadores (DONATTI, 2003; SAKKA, 2013).

Figura 12 – Esquema mostrando os passos do método Sol-Gel. Retângulos com linha tracejada representam os produtos finais possíveis



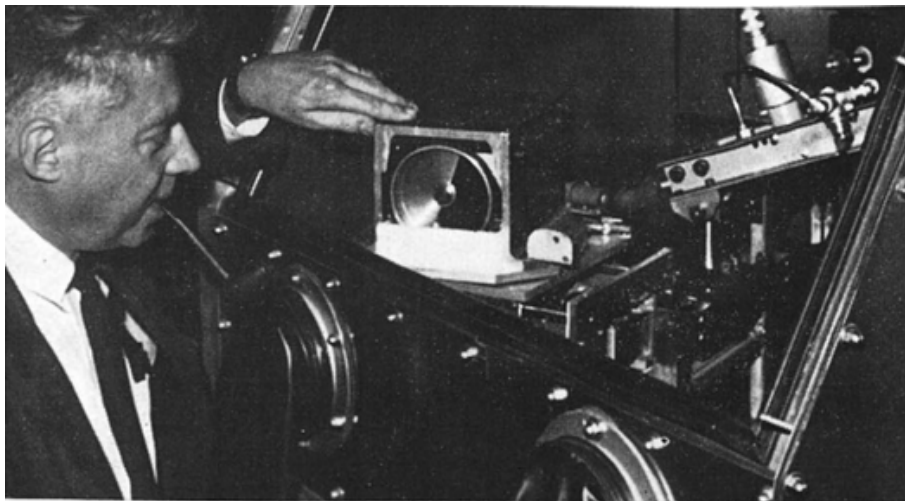
Fonte: Adaptado de Sakka (2013, p. 884).

Após as reações que ocasionam a conectividade das partículas, a solução ainda contendo água e solventes, inicia a solidificação, sendo nesta parte do processo que o material é conformado no formato desejado. Então, a evaporação da água e solventes resultarão em um gel seco, que pode ser aquecido de acordo com o produto final a ser gerado. O método possibilita a obtenção de vidros com várias composições, com alta homogeneidade, com baixa temperatura de preparação e baixo consumo de energia, eliminando a reatividade com o cadinho na preparação. Contudo, pode apresentar alto custo na matéria prima, grande redução volumétrica, longo tempo de processamento e dificuldades para a obtenção de peças de tamanhos relativamente grandes (DONATTI, 2003; SAKKA, 2013).

2.3.2 Splat-Cooling

A técnica de *splat cooling* foi desenvolvida no Instituto de Tecnologia da Califórnia pelo Dr. Pol Duwez²¹ (FIGURA 13) e os alunos de graduação Ronald Willens e William Klement Jr.

Figura 13 – Prof. Dr. Pol Duwez junto ao equipamento utilizado para o método Splat Cooling, desenvolvido por ele e alunos de graduação do Instituto de Tecnologia da Califórnia - Caltech, na década de 60.



Fonte: Chem. Eng. News (1960, p. 49).

A técnica desenvolvida na época, permitiu o desenvolvimento de ligas metálicas amorfas, e consiste no rápido resfriamento do material fundido através da aplicação deste fundido em materiais resfriados altamente condutores, neste caso rolos de cobre em movimento, gerando uma fina camada que é resfriada à uma taxa altíssima, impedindo o ordenamento dos átomos constituintes em uma estrutura ordenada, impossibilitando as fases constituintes de nuclearem e crescerem seus grãos (CHEM. ENG. NEWS, 1960).

²¹Professor de Física Aplicada e Ciência dos Materiais do Instituto de Tecnologia da Califórnia. Pioneiro na pesquisa que levou a descoberta de vidros metálicos (BONNER; DIETRICH, 1983).

2.3.3 Deposição Química de Vapor

Deposição química de vapor é um processo que envolve a introdução de um fluxo de gases para o interior de uma câmara onde ocorrerá a deposição em um substrato aquecido. Na superfície deste substrato ocorrerão reações químicas, ocorrendo a deposição de uma fina camada do material produzido. O processo garante a uniformidade da camada gerada ao longo de sua extensão assim como a possibilidade de formação de um material com alta pureza. Contudo os materiais precursores devem ser voláteis e podem apresentar alto custo (PARK, 2001).

2.3.4 Fusão/Resfriamento

A forma mais tradicional para a produção de um vidro consiste no resfriamento de um fundido viscoso a uma taxa suficientemente alta para evitar a cristalização, técnica conhecida como fusão-resfriamento ou fusão-choque térmico. O material fundido em cadinhos utilizando-se fornos, pode ser vertido em moldes metálicos onde serão resfriados. A relativa simplicidade do processo é sua principal vantagem assim como a capacidade produção de peças com variados tamanhos. Uma das principais desvantagens é a alta energia envolvida para a fusão de determinadas composições e taxas de resfriamento não tão elevadas quanto em outros processos (DEBENEDETTI; STILLINGER, 2001; DOREMUS, 1994; PAUL, 1982).

Com isso em mente então, teoricamente, poderíamos obter um vidro a partir de qualquer material. Bastaria atingir uma temperatura final em um intervalo de tempo que impedisse com que os átomos constituintes pudessem se organizar em uma estrutura ordenada, cristalina. Apesar da técnica ser conhecida por milênios, os processos moleculares que estão envolvidos para que um líquido adquira esta rigidez estrutural não-cristalina são objetos de constante estudo. (DEBENEDETTI; STILLINGER, 2001; DOREMUS, 1994; PAUL, 1982).

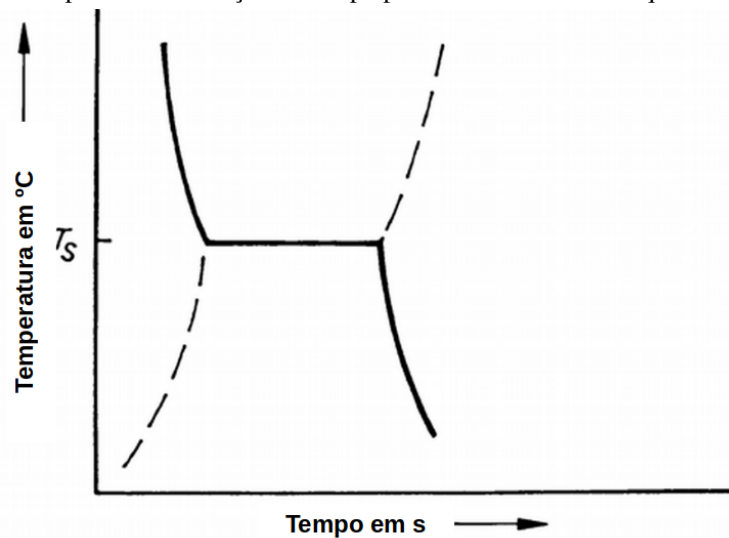
2.4 Influência da Temperatura

O figura que ilustra a dependência da entalpia (ou volume) de um líquido em função da temperatura já foi apresentado no item 2.2 deste trabalho (FIGURA 10). Primeiramente devemos entender o que ocorre quando aquecemos um sólido cristalino até o ponto de fusão (T_m).

Conforme é fornecida energia ao sistema, aumentamos a vibração dos átomos da estrutura cristalina. Quando a T_m é alcançada, parte dos elementos que compõem a estrutura vibrarão com energia suficiente para que se desconectem de seus elementos vizinhos formando uma porção líquida. Neste ponto, é necessário que seja fornecida ao sistema uma energia adicional para que todos os elementos sejam removidos dos seus locais de ligação, caso contrário, o sistema se manterá em equilíbrio, ou seja, a quantidade de átomos que é removida dos locais de ligação para a porção líquida será a mesma que retorna da porção líquida para a estrutura ordenada. Desta forma o cristal não fundirá completamente nem será observado seu crescimento (DEBENEDETTI; STILLINGER, 2001; VOGEL, 1985).

A energia adicional fornecida ao sistema será inteiramente aplicada na remoção dos elementos da estrutura, e portanto até que este processo esteja completo, a temperatura se manterá constante, conforme vemos na Figura 14. Quando a energia adicional for suficiente para que todos elementos vibrem de forma a não mais retornarem aos locais onde se encontravam ligados a elementos vizinhos, a estrutura colapsará e o sólido perderá sua forma. Desta forma teremos uma mudança do estado sólido para o estado líquido. (DEBENEDETTI; STILLINGER, 2001; VOGEL, 1985).

Figura 14 – Gráfico da temperatura em função do tempo para o resfriamento ou aquecimento de sólidos comuns.



Fonte: Vogel (1985, p. 17).

Quando o caminho inverso é percorrido (resfriamento), ao atingir a T_m toda a energia adicional absorvida durante a etapa anterior é perdida na forma de calor, enquanto os átomos estão buscando a ordenação em um estado de menor energia. O movimento das moléculas começa a diminuir, e quanto mais lentamente um líquido é resfriado, maior será o tempo disponível para que a estrutura se organize da forma mais estável para cada temperatura, e em consequência disto, menor será a temperatura em que ocorrerá a saída da condição de líquido. Durante este processo ocorrem a nucleação e o crescimento dos cristais que formarão o sólido cristalino (DEBENEDETTI; STILLINGER, 2001; VOGEL, 1985; ZANOTTO; MAURO, 2017).

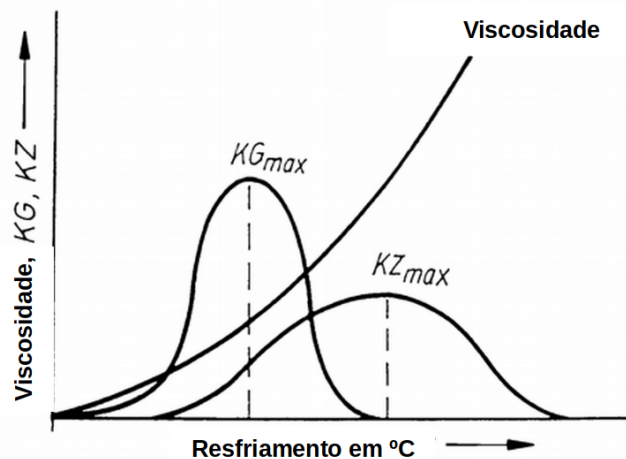
Para que um vidro seja formado deve haver uma modificação na curva, uma mudança no caminho percorrido. Isto pode ser realizado pela imposição de algum tipo de restrição para a ordenação dos átomos em uma estrutura cristalina. Para o caso da fusão/resfriamento, se a taxa de resfriamento for alta o bastante não haverá tempo suficiente disponível para a organização da estrutura interna dos átomos (ou moléculas) que buscam um estado energético mais estável (menor energia). O material passará de líquido para a condição de líquido super resfriado e finalmente formaremos um vidro, um material em condição de não-equilíbrio. (DEBENEDETTI; STILLINGER, 2001; VOGEL, 1985; ZANOTTO; MAURO, 2017).

Na intersecção encontrada no gráfico da Figura 10 entre as condições de líquido super resfriado e de vidro, se encontra a temperatura de transição vítrea (T_g). Esta mudança da condição de líquido super resfriado para vidro não é considerada uma transição de fase autêntica e não envolve mudanças descontínuas em qualquer propriedade física. Assim temos que, conforme a taxa de resfriamento aumenta, observaremos também um aumento da temperatura de transição vítrea. Contudo, em termos práticos, esta dependência da T_g em relação a taxa de resfriamento é relativamente baixa, tornando a T_g uma característica importante do material (DEBENEDETTI; STILLINGER, 2001; ZANOTTO; MAURO, 2017).

Sabemos então que o tempo desempenha um papel importante no processo de formação de um vidro. Então teoricamente, poderíamos formar vidros a partir de qualquer material, bastando para isso criar as condições necessárias para diminuir ou suprimir os eventos de nucleação e crescimento de grãos. Na prática, veremos mais a frente que existem outras variáveis que influenciam o processo (VOGEL, 1985).

As primeiras investigações sobre processos de resfriamento e formação de vidros foram realizadas por Gustav Tammann, onde seus estudos sugeriam que o comportamento do material fundido dependia de dois parâmetros, sendo eles: a quantidade de núcleos formada pela unidade de tempo, a frequência de nucleação; e a taxa de crescimento linear do núcleo. Estes dois fatores dependem da magnitude do resfriamento. Na Figura 15 temos um gráfico onde temos a dependência da nucleação, crescimento do grão e a viscosidade em função do resfriamento (VOGEL, 1985).

Figura 15 – Nucleação (KZ), crescimento (KG) e viscosidade em função do resfriamento.



Fonte: Adaptado de Vogel (1985, p. 17).

Através do gráfico (FIGURA 15) podemos visualizar que, tradicionalmente, o evento de nucleação KZ apresenta uma banda mais larga que o evento relacionado aos crescimentos dos cristais KG . Para valores de resfriamento altos temos que será favorecido o crescimento perante a nucleação, contudo não teremos formado núcleos em quantidade para o crescimento, logo, quanto maior for a distância entre KG_{max} e KZ_{max} mais favorável será a formação de um vidro a partir deste material (VOGEL, 1985).

2.5 Estrutura dos Vidros

Após início dos estudos por Tammann acerca da constituição dos vidros, diversos pesquisadores passaram a contribuir no refinamento dos conceitos. Goldschmidt²² iniciou a formulação de regras simples baseadas em seus experimentos na obtenção de vidros com composição genérica X_nZ_m . Segundo ele, as relações entre o tamanho do íons envolvidos na composição desempenhavam um papel de importância da formação de um vidro. Seus estudos indicavam que se a razão do cátion (X) para o ânion (Z) permanecesse entre 0,2 e 0,4 a composição estaria apta a formar material vítreo. Tal regra foi verificada para combinações como SiO_2 , B_2O_3 e P_2O_5 , entre outras (TABELA 2) (SHELBY, 2005; VOGEL, 1985).

Tabela 2 – Relação entre o raio do cátion e o raio do ânion para compostos que tipicamente formam vidros ($1\text{Å} = 10^{-10}m$).

Composto	Relação dos Raios
SiO_2	$r_{Si} : r_O = 0,39\text{Å} : 1,4\text{Å} \approx 0,28$
B_2O_3	$r_B : r_O = 0,20\text{Å} : 1,4\text{Å} \approx 0,15$
P_2O_5	$r_P : r_O = 0,34\text{Å} : 1,4\text{Å} \approx 0,25$
GeO_2	$r_{Ge} : r_O = 0,44\text{Å} : 1,4\text{Å} \approx 0,31$
BeF_2	$r_{Be} : r_F = 0,34\text{Å} : 1,36\text{Å} \approx 0,25$

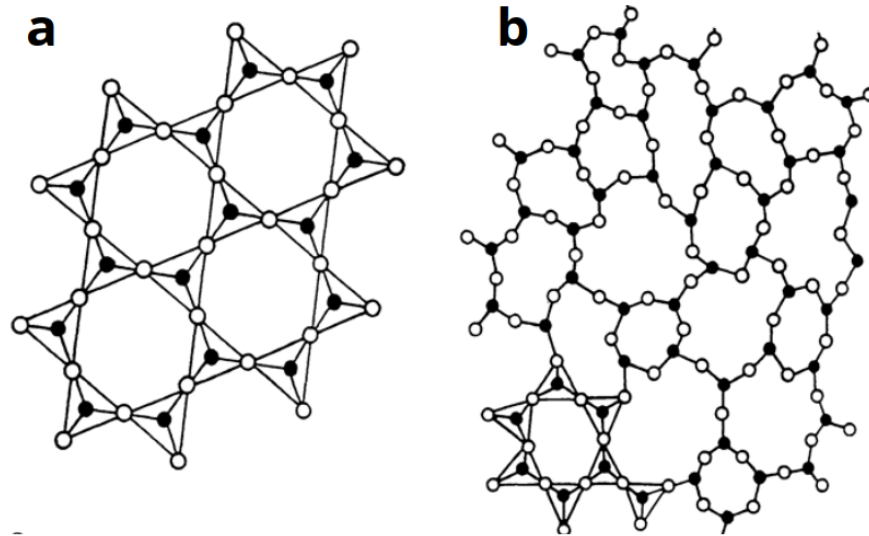
Fonte: Adaptado de Vogel (1985, p. 34).

Cátions que apresentavam estas relações tendem a estarem cercados por quatro oxigênios formando uma coordenação tetraédrica, e Goldschmidt acreditava que apenas as composições com tal coordenação tenderiam a formar vidros durante o resfriamento. Os argumentos propostos por ele foram apoiados puramente em observações feitas, sendo que não houve tentativa de explicação do motivo para o qual uma coordenação tetraédrica pudesse favorecer a formação de um vidro (PAUL, 1982; SHELBY, 2005).

Anos depois, Zachariasen ampliou as ideias propostas por Goldschmidt em uma tentativa de obter explicação para a relação dos números de coordenação e a tendência para formação de vidros. A hipótese formulada por ele foi reforçada por análises de difração de raios-x realizadas por Warren, e representaram um avanço significativo no entendimento sobre as características estruturais dos vidros. Tomando como exemplo a sílica, temos que a estrutura tetraédrica observada ordenadamente conectada na sua forma cristalina (FIGURA 16a), apresentava-se de forma irregularmente conectada na forma vítrea (FIGURA 16b), com ausência de periodicidade e energia comparável ao material correspondente em situação de sólido cristalino. (DOREMUS, 1994; SHELBY, 2005; VOGEL, 1985).

²²Victor Moritz Goldschmidt, mineralogista e petrologista suíço que criou as bases para a química de cristais inorgânicos e fundou a geoquímica moderna (BRITANNICA, 2017b).

Figura 16 – Tetraedro de sílica formando uma estrutura cristalina (a) e formando uma estrutura não-cristalina (b).



Fonte: Vogel (1985, p. 34).

Os vidros comerciais com notada importância são frequentemente composições de óxidos, e Zachariassen percebendo a relativa capacidade destes compostos em formarem vidros, concluiu que a capacidade destes elementos em formarem redes tridimensionais poderia ser um condicionante para a obtenção de um vidro. A formação de uma rede deste tipo a partir de unidades que apresentando baixo número de coordenação (3 ou 4), elucidava de forma convincente um notável aumento na viscosidade do material fundido durante o seu resfriamento (DOREMUS, 1994; VOGEL, 1985).

Assim como observado no cristal, as redes formadas pelos tetraedros se encontravam conectadas nos quatro cantos, contudo a já mencionada ausência de periodicidade e simetria garantia ao material formado a forma vítrea, com redes estendendo-se nas três dimensões e apresentando propriedades isotrópicas. A habilidade para que fossem formadas redes tais como estas seriam uma condição indispensável para a formação de um vidro (SHELBY, 2005; ZACHARIASEN, 1932).

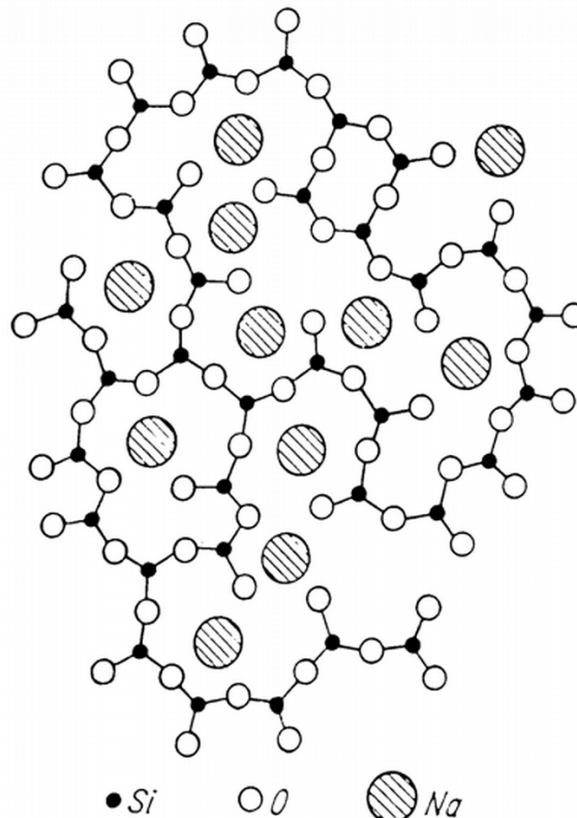
Baseando-se nesta observação, em conjunto com outras características percebidas, foram formadas regras válidas para a obtenção de vidros de composição simples como SiO_2 , B_2O_2 , P_2O_5 , GeO_2 , As_2S_3 e BeF_2 , conforme segue abaixo (SHELBY, 2005; VOGEL, 1985; ZACHARIASEN, 1932):

1. Um átomo de oxigênio (ou outro ânion como S^{2-} ou F^-) não deve estar conectado a mais de dois átomos do elemento formador do vidro;
2. O número de coordenação dos elementos formadores deve ser baixo;
3. Os poliedros de oxigênio devem estar compartilhando apenas os vértices;
4. As ligações entre os poliedros devem formar uma rede tridimensional.

Considerando estas regras, óxidos do tipo M_2O ou MO onde M é um metal, não formariam vidros. Para óxidos do tipo M_2O_3 , são satisfeitas as condições 1, 3 e 4 se o oxigênio estiver formando triângulos ao redor de cada átomo M . Já para óxidos MO_2 ou M_2O_5 , teremos as condições satisfeitas se o oxigênio formar um tetraedro ao redor do elemento M . De acordo com as regras era esperado que as composições Be_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , As_2O_3 , P_2O_3 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 formassem vidros, contudo à época foram realizados experimentos apenas com as 6 primeiras composições e já se sabe hoje que óxidos como Nb_2O_5 e Ta_2O_5 não formam vidros sozinhos, atuando como intermediários. (DOREMUS, 1994).

Caso fossem adicionados cátions maiores na fusão, como por exemplo SiO_2 e Na_2O ou CaO , seriam promovidas quebras de ligações. O ânion então seria ligado a alguma extremidade livre do tetraedro formador da rede, enquanto o cátion maior adicionado seria acomodado em um cavidade gerada durante a quebra de ligações, conforme exemplificado pela Figura 17. Esses elementos adicionados ao modificarem a estrutura do vidro exercem influência em diversas propriedades, como temperatura de transição vítrea T_g , temperatura de fusão, propriedades óticas e outras. (ARYA et al., 2015; VOGEL, 1985).

Figura 17 – Organização da estrutura de um vidro a base de sílica contendo óxido de sódio.



Fonte: Vogel (1985, p. 35).

As condições que foram demonstradas por Zachariasen mostram-se relativamente precisas na previsão da capacidade de formação de vidros e explicação de propriedades. Óxidos que formam vidros possuem energias de ligação superiores à $80kcal/mol$ apresentando um

fluxo viscoso que para ser vencido necessitaria da quebra de ligações primárias. Então podemos relacionar a esta tendência à formação com a força das ligações entre o cátion metálico e o ânion. Os compostos utilizados na obtenção de vidros podem ser classificados como formadores de rede, modificadores de rede e intermediários, conforme vemos na sequência (DOREMUS, 1994; SUN, 1947; VOGEL, 1985):

- **Formadores de rede:** óxidos que podem ser utilizados isoladamente para a formação de vidro. Geralmente apresentam energia de ligação entre o cátion e ânion geralmente superiores à 80kcal/mol . A Tabela 3 exemplifica os formadores mais comuns e valores das energias de ligação entre os íons (SUN, 1947; VANDANA, 2013; VOGEL, 1985).

Tabela 3 – Valores para a energia de ligação de componentes de óxidos classificados como formadores de rede.

Elemento	Valência	Número de Coordenação	Energia de ligação (kcal)
<i>B</i>	3	3	119
<i>Si</i>	4	4	106
<i>Ge</i>	4	4	108
<i>Al</i>	3	4	101 – 79
<i>P</i>	5	4	111 – 88
<i>V</i>	5	4	112 – 90
<i>As</i>	5	4	87 – 70
<i>Sb</i>	5	4	85 – 68
<i>Zr</i>	4	6	81

Fonte: Adaptado de Sun (1947, p. 279).

- **Modificadores de rede:** óxidos que possuem baixa energia de ligação entre os íons abaixo de 80kcal/mol (sendo a grande maioria abaixo de 40kcal/mol). Números de coordenação podem variar de 4 à 12. Estes óxidos não tendem a formar vidros se forem utilizados de forma isoladas. São adicionados em composições juntamente com formadores de rede com o objetivo de variar as propriedades dos vidros resultantes. A Tabela 4 traz alguns modificadores e as informações à eles relacionadas (SUN, 1947; VANDANA, 2013; VOGEL, 1985).
- **Intermediários:** Poderão atuar reforçando a rede se forem elementos com baixo número de coordenação e energia de ligação semelhante aos formadores, ou atuar enfraquecendo a rede quando o número de coordenação for maior que 6 e a energia de ligação for mais baixa. São compostos que não formam vidros isoladamente (TABELA 5) (SUN, 1947; SUN; HUGGINS, 1947; VANDANA, 2013; VOGEL, 1985).

Tabela 4 – Valores para a energia de ligação de componentes de óxidos utilizados na obtenção de vidros classificados como modificadores.

Elemento	Valência	Número de Coordenação	Energia de ligação (kcal)
<i>Sc</i>	3	6	60
<i>La</i>	3	7	58
<i>Y</i>	3	8	50
<i>Sn</i>	4	6	46
<i>Ga</i>	3	6	45
<i>In</i>	3	6	43
<i>Th</i>	4	12	43
<i>Pb</i>	4	6	39
<i>Mg</i>	2	6	37
<i>Li</i>	1	4	36
<i>Pb</i>	2	4	36
<i>Zn</i>	2	4	36
<i>Ba</i>	2	8	33
<i>Ca</i>	2	8	32
<i>Sr</i>	2	8	32
<i>Cd</i>	2	4	30
<i>Na</i>	1	6	20
<i>K</i>	1	9	13
<i>Rb</i>	1	10	12
<i>Cs</i>	1	12	10

Fonte: Adaptado de Sun (1947, p. 279).

Tabela 5 – Valores para a energia de ligação de componentes de óxidos classificados como intermediários.

Elemento	Valência	Número de Coordenação	Energia de ligação (kcal)
<i>Ti</i>	4	6	73
<i>Zn</i>	2	2	72
<i>Pb</i>	2	2	73
<i>Al</i>	3	6	53 – 67
<i>Th</i>	4	8	64
<i>Be</i>	2	4	63
<i>Zr</i>	4	8	61
<i>Cd</i>	2	2	60

Fonte: Adaptado de Sun (1947, p. 279).

A partir das considerações de Goldschmidt em relação a influência do tamanho dos íons na formação de vidros, Dietzel²³ realizou estudos sobre a importância das interações das forças

²³Adolf Dietzel, diretor do Instituto Max-Planck para Pesquisa do Silicato de 1951 à 1969 (KURSCHNERS DEUTCHER GELEHRTEN-KALENDER ONLINE, 2010).

existentes entre cátions e ânions durante o processo de resfriamento de um material fundido. Analisando conceitos fundamentais da física para atração e repulsão entre cargas elétricas e aplicando estes conceitos aos íons, introduziu o conceito de campo de força²⁴, onde para obter o efeito de um único cátion em relação ao oxigênio, aplica-se a Equação 1. (VOGEL, 1985):

$$F = \frac{Z_c}{a^2} \quad (1)$$

em que F descreve as forças de interação; Z_c é a valência do cátion e a é a soma do raio do cátion e do ânion oxigênio (valores em Å).

A Tabela 6 apresenta os valores obtidos para o campo de força F calculado para alguns cátions. É possível relacionar os valores obtidos para F com a classificação proposta por Zachariasen. Através do conceito de campo de força, tornou-se possível a proposição de regras que explicassem comportamentos que não eram abrangidos pela teoria de Zachariasen-Warren (VOGEL, 1985).

Tabela 6 – Valor para o campo de força F de alguns cátions em relação ao ânion oxigênio e classificação.

Elemento	Valência	Campo de Força $\left(\frac{Z_c}{a^2}\right)$
<i>Elementos Formadores $F \approx 1,4$ a 2</i>		
<i>B</i>	3	1,62
<i>Si</i>	4	1,56
<i>P</i>	5	2,08
<i>Elementos Intermediários $F \approx 0,5$ a $1,3$</i>		
<i>Mg</i>	2	0,45
<i>Zr</i>	4	0,77
<i>Be</i>	2	0,85
<i>Al</i>	3	0,84
<i>Ta</i>	5	1,25
<i>Elementos Modificadores $F \approx 0,1$ a $0,4$</i>		
<i>K</i>	1	0,13
<i>Na</i>	1	0,19
<i>Li</i>	1	0,23
<i>Pb</i>	2	0,27

Fonte: Adaptado de Dietzel (1942, p. 11).

Durante o resfriamento de uma fusão com composição binária, os dois cátions iniciarão uma competição pelos ânions, com objetivo de obter um empacotamento o mais denso possível. Se pensarmos em cátions que apresentem um campo de força similar, essa distribuição ocorrerá de forma similar e teremos a formação de duas fases. Da mesma forma, para valores de F diferentes, o cátion com maior força consumirá a maior parte dos ânions disponíveis, restando ao cátion com menor força uma compensação com um maior número de coordenação comparado

²⁴Do inglês *field strength*.

ao outro cátion. Assim, de acordo com a proposta de Dietzel, a cristalização será favorecida, ocorrendo para uma diferença no campo de força ΔF superior a 0,3 em um sistema binário (VOGEL, 1985).

De acordo com as condições de Zachariasen-Warren SiO_2 , B_2O_3 e P_2O_5 são formadores de vidro. Contudo, em algumas composições binárias, verificamos uma diminuição na tendência de formação de vidros, ou ainda imiscibilidade. Se a composição for realizada no sistema $SiO_2 - B_2O_3$, independentemente das proporções, serão obtidos vidros. Porém, para a maioria das proporções entre $SiO_2 - P_2O_5$ e $B_2O_3 - P_2O_5$, teremos a formação de sólidos cristalinos ou vidros que contenham separação de fases, contraditando os argumentos de Zachariasen (VOGEL, 1985).

De acordo com a Tabela 6, temos para Si^{4+} ($F = 1,56$); para B^{3+} ($F = 1,62$) e para P^{5+} ($F = 2,08$). Calculando-se as diferenças do campo de força ΔF para as composições binárias, explicamos a tendência de formação de sólido cristalino para as combinações mencionadas, conforme vemos na Tabela 7 (VOGEL, 1985).

Tabela 7 – Diferença no campo de força ΔF para composições binárias com elementos formadores de vidro SiO_2 , B_2O_3 e P_2O_5 .

Sistema Binário	ΔF	Resultado do Resfriamento
$Si - B$	0,06	Formação de vidro
$B - P$	0,46	Formação de cristais BPO_4
$P - Si$	0,52	Formação de cristais $SiO_2.P_2O_5$ e $3SiO_2.P_2O_5$

Fonte: Adaptado de Vogel (1985, p. 39).

Diante do fato de que a formação de vidros pode ocorrer a partir de materiais com variadas composições, envolvendo ligações e estruturas, torna-se útil considerar a taxa de resfriamento necessária para que um líquido ou vapor forme um vidro, evitando-se que uma fração volumétrica (10^{-6}) de cristais detectável seja formada. Para tal, relacionando-se a frequência de nucleação ($I[s^{-1}]$) e a taxa de crescimento ($u[cm.s^{-1}]$) em função da temperatura, podemos encontrar o tempo necessário para que o volume de cristais fique dentro do valor desejado, conforme Equação 2 (DOREMUS, 1994; VOGEL, 1985):

$$\frac{V_c}{V} = \left(\frac{\pi}{3}\right) \cdot I \cdot u^3 \cdot t^4 \quad (2)$$

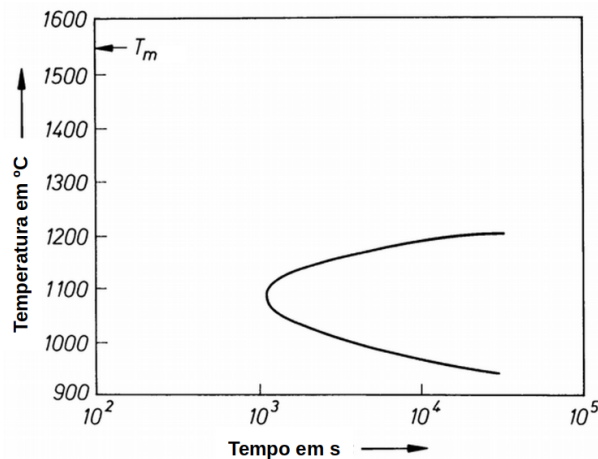
onde V_c é o volume dos cristais; V o volume da amostra; I a frequência de nucleação; u a taxa de crescimento e t o tempo.

O gráfico presente na Figura 18 é chamado curva T-T²⁵. O menor tempo que é neces-

²⁵Ou do inglês “nose curve” em uma alusão ao formato da curva que se assemelha a um nariz (nose).

sário para o crescimento a qualquer temperatura é o tempo t_n (*nose time*) sendo a temperatura correspondente T_n (*nose temperature*). O formato característico da curva advém pelo fato de, tanto I quanto u , possuírem pontos de máxima em função do resfriamento abaixo da temperatura de fusão. Ambos aceleram com a diminuição da temperatura por conta do aumento da força motriz termodinâmica, contudo essa influência passa a perder expressão com o aumento pronunciado da viscosidade (DOREMUS, 1994; VOGEL, 1985).

Figura 18 – Curva T-T-T. Temperatura vs tempo necessário para a obtenção de uma fração volumétrica de cristais baixo de 10^{-6} em relação ao volume do material.



Fonte: Adaptado de Vogel (1985, p. 46).

Uma estimativa para a taxa de resfriamento necessária para evitar o volume de cristalização desejado pode ser obtida através do gráfico T-T-T. Esta estimativa aproximada para a taxa crítica é dada pela Equação 3. Em termos práticos, a nucleação de grãos normalmente decorre de heterogeneidades fortemente influenciadas pela taxa crítica de resfriamento, fazendo com que a taxa seja mais rápida quando as heterogeneidades se fazem presentes, como impurezas ou a parede do cadinho por exemplo (DOREMUS, 1994; SHELBY, 2005; VOGEL, 1985).

$$\frac{dT}{dt} \approx \frac{\Delta T_n}{t_n} \quad (3)$$

em que $\Delta T_n = T_1 - T_n$ sendo que T_1 refere-se a temperatura do líquido.

Analisando-se a influência da viscosidade, temos que na cinética de nucleação e crescimento de grãos, é favorável quando o líquido apresenta alta viscosidade na temperatura T_1 ou ainda que a viscosidade seja acentuada abaixo da T_1 . Quando o líquido não apresentar a viscosidade necessária, processos alternativos poderão prover uma taxa de resfriamento que condicione a formação de vidro, em técnicas como *splat cooling* e deposição de vapor que apresentam taxas de resfriamento da ordem de $10^6 K \cdot s^{-1}$ (DOREMUS, 1994; VOGEL, 1985).

2.6 Vitrocerâmicas

Desde que as vitrocerâmicas foram descobertas, estes materiais com características únicas tem encontrado variadas aplicações no mercado consumidor, área médica, eletrônicos, óptica e fotônica, entre outras. Devido a possibilidade do controle de suas características e adaptabilidade de suas propriedades, este material é alvo constante de estudos, que tem por objetivo ampliar seu leque de aplicações. A seguir serão descritas as propriedades deste notável material, assim como o histórico e desenvolvimento que exemplificarão a versatilidade das vitrocerâmicas no tocante aos campos onde elas possuem aplicação (FU et al., 2016; SHELBY, 2005).

2.6.1 Definição e Propriedades

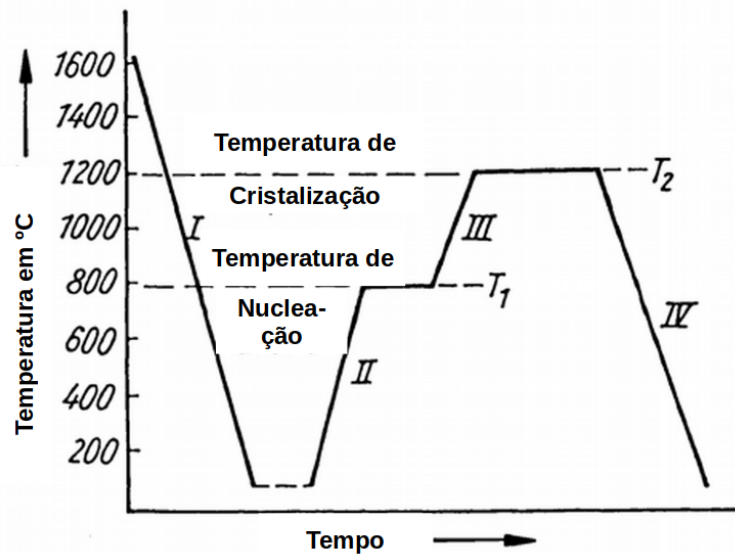
Uma vitrocerâmica pode ser definida como um material sólido, podendo apresentar uma ou mais fases cristalinas, obtidas através da devitrificação ou cristalização controlada de um vidro, formadas por variados processos, como exemplo, a partir da metalurgia do pó (ASTM, 2005; BEALL, 1992; SHELBY, 2005).

O presente trabalho tem foco na produção de vitrocerâmicas a partir da submissão de vidros à tratamento térmico controlado. As propriedades apresentadas pelas vitrocerâmicas estão diretamente relacionadas à composição do material de partida (vidro original), tratamento térmico e microestruturas formadas. Podem apresentar formatos complexos, obtidos através de processos desenvolvidos para a indústria do vidro, como conformação e sopro, porém com uma estrutura livre de heterogeneidades internas e poros, sendo esta uma vantagem em relação às cerâmicas tradicionais (FU et al., 2016; PAUL, 1982; SHELBY, 2005).

Após a obtenção do vidro, o material pode ser resfriado à temperatura ambiente ou seguir direto para a fase de tratamento térmico. Nesta etapa, um rigoroso controle na temperatura promoverá a criação de núcleos cristalinos (devido a presença de agentes nucleantes), sendo que estes diminutos cristais terão seu crescimento induzido até o tamanho desejado, etapas idealmente realizadas em temperaturas diferentes (FIGURA 19) (PAUL, 1982; SHELBY, 2005).

Nucleação e crescimento de grãos são dois processos distintos que juntos dizem respeito a cristalização. Para que ocorra a formação de uma fase cristalina, necessita-se a presença do núcleo, a partir do qual o cristal crescerá até um tamanho que seja detectável. Ainda que sejam formados os núcleos, sem que ocorra o crescimento do grão não será possível a detecção de fases, visto o tamanho extremamente pequeno daqueles. Sem a formação do núcleo para posterior crescimento, o material conservará as características de vidro. Ainda que possa se ter como objetivo a máxima cristalização do material, pequenas proporções de fase vítrea restarão presentes, exercendo forte influência em aspectos como resistência mecânica (PAUL, 1982; SHELBY, 2005).

Figura 19 – Esquema ilustrando a formação de uma vitrocerâmica em função da temperatura e tempo. I - Formação do vidro. II - Nucleação. III - Cristalização. IV - Recozimento do produto final.



Fonte: Adaptado de Vogel (1985, p. 294).

Vitrocerâmicas podem ser obtidas a partir de diversas composições de vidros. A composição influenciará a capacidade de formação das fases cristalinas. O correto estudo das propriedades do material enquanto vidro definirá os parâmetros aplicáveis aos tratamentos térmicos para formação da microestrutura desejada, sendo este fator primordial para a obtenção de propriedades mecânicas e ópticas desejadas. Este controle permite a variação de características como coeficiente de expansão térmica, resistência química e mecânica, propriedades luminescentes entre outras (BEALL, 1992; PAUL, 1982).

2.6.2 Histórico e Desenvolvimento

Em 1954 Stookey²⁶ realizou uma das mais importantes descobertas de sua carreira, pela qual recebeu a Medalha Nacional de Tecnologia e Inovação anos depois, pelo então presidente dos Estados Unidos, Ronald Reagan. Naquele ano, Stookey havia exposto à radiação ultravioleta um pedaço de vidro de lítio silicato fotossensível contendo prata e cério, com o nome comercial de *Fotoform*[®], e preparava o material para tratamento térmico. A temperatura teria sido programada para uma isoterma em 450°C, contudo devido à um defeito no termostato do forno, a temperatura acabou sendo elevada para 850°C (BEALL, 2014; CORNING INC., 2018; FU et al., 2016).

No término do processo ao verificar o forno, Stookey sabia que a temperatura apresentada se encontrava acima do ponto de amolecimento²⁷ do material, e esperava encontrar uma

²⁶Stanley Donald Stookey, após concluir seu Ph.D. em físico-química pelo *Massachusetts Institute of Technology - MIT* em 1940, ingressou na *Corning Incorporated*, onde obteve mais de 60 patentes durante sua carreira (CORNING INC., 2018).

²⁷Viscosidade aproximada de 10^{7,65} poise (BRITANNICA, 2016a).

massa fundida em formato de poça no fundo do forno. Porém, ao abrir o equipamento ele notou que uma cerâmica densa, opaca e de cor branca havia se formado, mantendo o formato original da peça. Ao retirá-la no forno a peça caiu no chão feito de concreto, e ressoou como se fosse um metal, permanecendo intacta. Acidentalmente, Stookey havia descoberto a vitrocerâmica (BEALL, 2014; FU et al., 2016; PAUL, 1982; VOGEL, 1985).

Do ocorrido, puderam ser formadas as seguintes considerações (BEALL, 2014):

- A prata adicionada ao vidro teria se comportado como agente nucleante para cristais de lítio ($Li_2Si_2O_5$);
- Era possível a conversão de um vidro em um material cerâmico que apresentava grãos extremamente finos através de um tratamento térmico adequado, mantendo-se o formato original da peça;
- O material produzido era uniforme e não apresentava poros, sendo aparentemente muito mais resistente que o material do qual havia se originado.

As pesquisas continuaram na década de 50 e foram lançados diversos materiais como por exemplo cones para mísseis, feitos a partir de vidros baseados em cordierita. Utensílios de cozinha a base de β -espodumênio apresentavam alta resistência à temperatura (FIGURA 20) (FU et al., 2016).

Figura 20 – Cone utilizado em mísseis guiados e utensílios de cozinha produzidos pela *Corning Inc.* após a descoberta da vitrocerâmica por Stookey.



Fonte: Ritter (2014).

A descoberta despertou o interesse de pesquisadores em todo o mundo, e no Reino Unido cientistas da *General Electric Co.* obtêm sucesso na substituição de metais nobres por pequenas quantidades de P_2O_5 para utilização como agente nucleante para composições de lítio silicato. A vitrocerâmica produzida, apresentava limites de $350MPa$ em ensaios de flexão, que foi um recorde à época. Posteriormente foram utilizados também ZrO_2 , SnO_2 , Cr_2O_3 e V_2O_5 como agentes nucleantes. (BEALL, 2014; PAUL, 1982).

Em 1963 a *Corning Glass* tinha como objetivo a obtenção de vitrocerâmicas transparentes. Iniciou pela tentativa de remoção da coloração marrom-amarelada que vitrocerâmicas a base de β -eucryptita apresentavam. Na composição era adicionado TiO_2 como agente nucleante, que era fonte da cor indesejada. Ao ser procedida a substituição do TiO_2 por ZrO_2 e uma troca parcial do LiO_2 por MgO e ZnO , o problema foi solucionado. O material obtido apresentava transparência, coeficiente de expansão térmica próximo do zero e através de processos de troca iônica, tinha sua resistência melhorada. O material foi aplicado na produção de utensílios de cozinha (BEALL, 2014).

No início dos anos 60 a *Schott Glaswerke* e a *Nippon Electric Glass* realizavam pesquisas na produção de vitrocerâmicas baseadas em β -quartzo, com o objetivo primário de aplicação na produção de telescópios, sendo que em 1967 Schott lança o material comercial sob o nome de *Zerodur*[®]. Na década de 70, a *Corning Glass* obtém a vitrocerâmica que seria aplicável para a construção de *cooktops*. Na mesma época, é desenvolvida um material vitrocerâmico a base de mica, usinável e com excelentes propriedades dielétricas além de isolante térmico. Este material foi aplicado na fabricação de portas e janelas de ônibus espaciais. A partir de 1980 já estavam disponíveis vitrocerâmicas antichamas para a fabricação de portas e janelas de segurança (BEALL, 2014; VOGEL, 1985).

Um material desenvolvido no princípio da década de 90 revolucionaria a área médica. Uma vitrocerâmica com composição $SiO_2 - CaO(MgO) - P_2O_5 - F$ com nome comercial *Cerabone A-W*[®] tornou-se a vitrocerâmica mas aplicada em técnicas para a substituição de ossos. Tratava-se de um material altamente bioativo que formava ligações com ossos naturais dispensando a presença de ligamentos. Após algum tempo, a ligação formada se apresentava mais resistente que o próprio osso. Vitrocerâmicas usináveis passaram a ser aplicadas também na odontologia (BEALL, 2014; PAUL, 1982).

2.6.3 Aplicações em Óptica e Fotônica

Apenas no final dos anos 80 e início da década de 90 que foram surgindo atividades que criaram a necessidade do desenvolvimento de cristais luminescentes e com propriedades ópticas diversas. As vitrocerâmicas estabelecidas, a base de β -quartzo por exemplo, não apresentavam características apropriadas, como a capacidade de hospedar cátions fluorescentes. Passaram a ser utilizadas composições a base de gahnita ($ZnAl_2O_4$) e mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), que apesar de pontos de fusão de aproximadamente $1700^\circ C$ aceitavam dopagem com cátions fluorescentes Ni^{2+} e Cr^{3+} . A adição de B_2O_3 e K_2O diminuía o ponto de fusão e os materiais puderam

ser aplicados como substrato para matrizes fotovoltaicas e coletores de luminescência solar (BEALL, 2014).

Para a utilização em telecomunicações, vidros de sílica dopados com íons Er^{3+} eram dotados de eficiência luminosa e ganho adequado na faixa de transmissão padrão, 1530 – 1570nm. Pensando em ampliar esta região, outros materiais começaram a ser estudados. Vitrocerâmicas contendo nanocristais de fluoreto foram desenvolvidas para aumentar o ganho promovido pelo Er^{3+} e utilizando Pr^{3+} como dopante, passou-se a ter acesso a banda de 1300nm. Materiais a base de forsterita (Mg_2SiO_4) dopadas com Cr^{3+} exibem banda de fluorescência de 1050 a 1350nm e vitrocerâmicas de lítio-alumínio-gálio dopadas com Ni^{3+} mostram fluorescência de 1200 a 1550nm. Fibras óticas produzidas a partir da combinação destes materiais poderiam produzir amplificação com alcance de 1050 a 1550nm. Vitrocerâmicas produzidas a partir da metalurgia do pó, com composição $(Y, Gd)_5Al_3O_{24}$ dopadas com Ce^{3+} exibem uma fluorescência branca impressionante no espectro visível quando excitadas em 465nm (BEALL, 2014).

2.7 Vidros Fosfatos

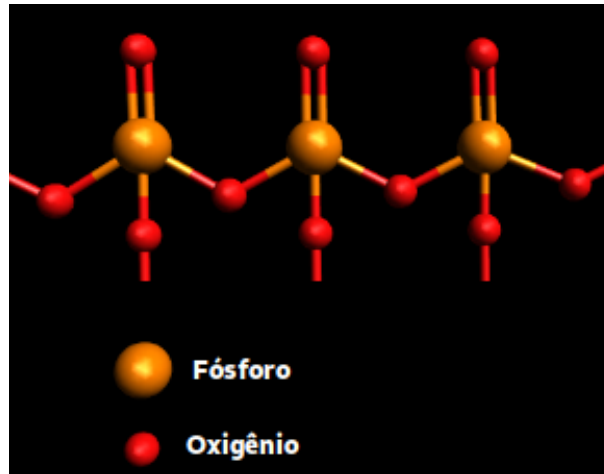
O fósforo é um elemento químico não metálico encontrado de forma farta em nosso planeta, contido em rochas sedimentares, ígneas e biogênicas. No Brasil, nossa fonte primária de fosfato concentra-se em jazidas de origem ígnea com presença de rocha carbonática e minerais micáceos (SOUZA, 2001).

Vidros a base de fosfatos, por conta das características que possuem, compõe um grupo com aplicações interessantes no campo da óptica. Entre as propriedades destes materiais são verificadas maior transmissão na região do ultravioleta em comparação aos vidros silicatos, alto coeficiente de expansão térmica e baixa viscosidade. Ainda assim, vidros fosfatos puros apresentam alta higroscopicidade e baixa estabilidade química, muitas vezes não sendo considerados para aplicações industriais (AL-SHAMIRIAND; EID, 2012; BARBOSA et al., 2008; POIRIER et al., 2005).

A estrutura formada pelos fosfatos é baseada em tetraedros PO_4 . O átomo de fósforo, que é pentavalente, formará ligações com átomos de oxigênio, sendo três ligações simples e uma dupla. As ligações simples podem ser terminais ($P - O^-$) ou formando ligações com outro fósforo ($P - O - P$). Para a descrição dos tetraedros, usa-se a nomenclatura Q^n estando n relacionado com o número de oxigênios no tetraedro que formam ligações em ponte ($P - O - P$) (DOREMUS, 1994; MANZANI, 2011; NETO, 2005).

A primeira estrutura de tetraedros que pode ser formada é a Q^3 (FIGURA 21) onde os oxigênios que formam ligações simples estão ligados a outro fósforo (oxigênios ponteantes), formando o composto denominado ultrafosfato. Esta rede pode ser facilmente quebrada, resultando em uma baixa temperatura de transição vítrea (DOREMUS, 1994; MANZANI, 2011).

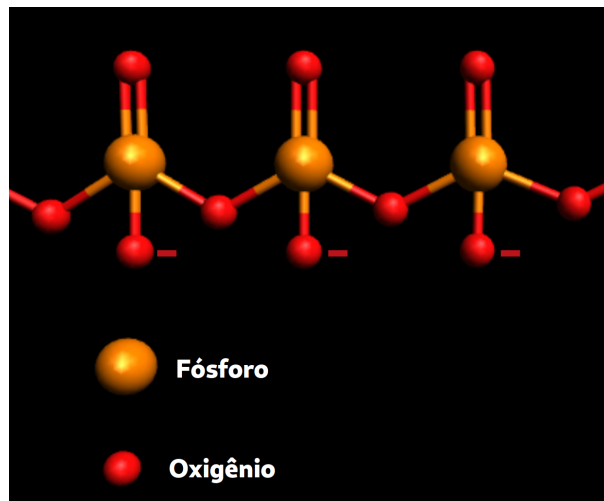
Figura 21 – Representação de um grupo ultrafosfato.



Fonte: Adaptado de Manzani (2005, p. 117).

Para a estrutura Q^2 (FIGURA 22) dois dos oxigênios que formam ligações simples estão ligados à outros átomos de fósforo enquanto um deles é terminal. Este composto recebe o nome de metafosfato, e as cargas negativas dos oxigênios terminais são estabilizados pela presença de cátions, como por exemplo o sódio, resultando no metafosfato de sódio ($NaPO_3$) (MANZANI, 2011).

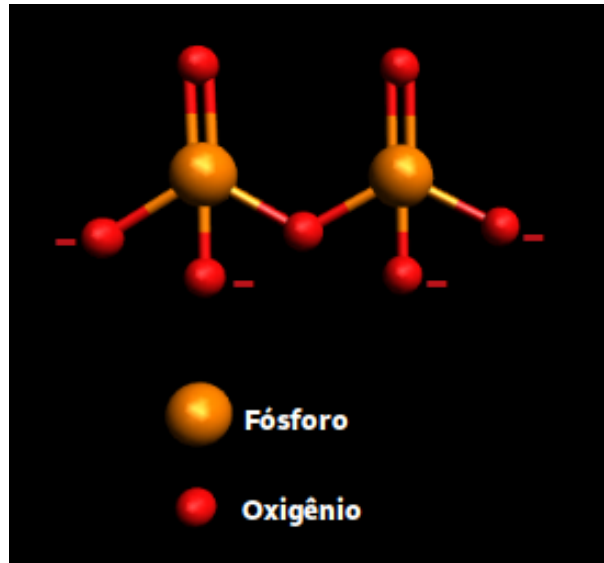
Figura 22 – Representação de um grupo metafosfato.



Fonte: Adaptado de Manzani (2005, p. 117).

Na estrutura Q^1 (FIGURA 23) percebe-se dois oxigênios terminais e apenas um pontual, sendo este tetraedro denominado de pirofosfato. Pode estar conectado à uma unidade Q^2 como no caso do $NaPO_3$ ou então ligado à outra unidade Q^1 (MANZANI, 2011).

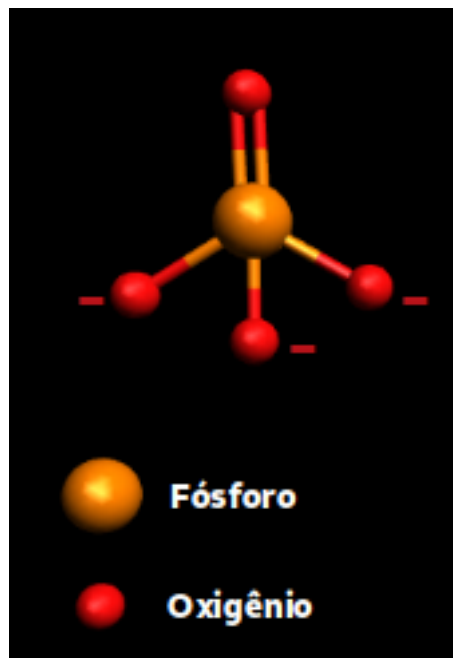
Figura 23 – Representação de um grupo pirofosfato.



Fonte: Adaptado de Manzani (2005, p. 118).

No caso dos tetraedros Q^0 (FIGURA 24) temos um tetraedro PO_4 isolado, já que todos os oxigênios são terminais. Estes compostos denominam-se ortofosfatos (MANZANI, 2011).

Figura 24 – Representação de um grupo ortofosfato.



Fonte: Adaptado de Manzani (2005, p. 118).

Por conta da razão cátion:oxigênio, os vidros fosfatos apresentam propriedades que não podem ser obtidas em outros vidros, como vidros silicatos, por exemplo. Comparando, temos que os vidros de sílica pura apresentam uma razão de 1 : 2, ou seja, um silício para dois oxigê-

nios. Desta forma, todos os vértices dos tetraedros estão compartilhados, onde cada oxigênio pertence à dois silícios, criando assim uma estrutura com grande estabilidade, rígida, com alto ponto de fusão. Nos vidros fosfatos, também ocorre a ligação pelos vértices, contudo pelo caráter pentavalente do fósforo, a razão cátion:oxigênio é de 1 : 2,5, onde teremos um dos oxigênios formando uma dupla ligação com o fósforo, impedindo a ligação à outro tetraedro neste vértice. Desta forma, teremos uma cadeia mais flexível, apresentando um ponto de fusão mais baixo (NETO, 2005).

Esta classe de vidros apresenta uma propriedade explorável que é a capacidade de suportar a incorporação de quantidades expressivas de óxidos metálicos de transição e óxidos alcalinos, mantendo ainda a habilidade para a formação de vidros. A adição de alcalinos ocasiona a quebra dos anéis formados e sua conversão da rede vítrea em um sistema de cadeias lineares de tetraedros de oxigênio e fósforo ligadas a outras cadeias pelos íons adicionados. A estrutura gerada lembra estruturas poliméricas encontradas em vidros orgânicos. Estudos mostram inclusive, que moléculas orgânicas podem ser incorporadas aos vidros fosfatos. A introdução de óxidos metálicos de transição e óxidos alcalinos, conferem ao vidro boa estabilidade química, mecânica e térmica (BARBOSA et al., 2008; DOREMUS, 1994; POIRIER et al., 2005).

Para este fim podem ser utilizados os óxidos de tungstênio (WO_3), molibdênio (MoO_3), titânio (TiO_2), nióbio (Nb_2O_5) e tântalo (Ta_2O_5). Segundo as condições de Zachariasen, estes óxidos são classificados como intermediários por conta do seu alto número de coordenação, induzindo a quebra das ligações internas dos tetraedros formadores do vidro (despolimerização da rede), promovendo novas ligações resultando em grande conectividade (ABDELGHANY, 2010; THIEME; RÜSSEL, 2015).

Além das melhorias já mencionadas, a incorporação de óxidos de metais de transição na rede vítrea resulta em modificações nas propriedades ópticas. Estes vidros ao serem dopados com elementos terras raras²⁸(ETR) torna possível a verificação de um aumento na eficiência da luminescência. Isto ocorre visto que estes vidros possuem baixa energia de fônons minimizando processos não radiativos nos ETR. Dessa forma tem-se o aumento da eficiência quântica, aumento no índice de refração e é possível notar o alargamento de algumas bandas de emissão. As melhorias proporcionadas tornam estes materiais bons candidatos para aplicações tecnológicas (AL-SHAMIRIAND; EID, 2012; CORDEIRO et al., 2014; PIETRO et al., 2015; MARCONDES et al., 2017).

Em composições utilizando WO_3 foram identificadas variações ópticas relacionadas ao fenômeno de fotossensibilidade. Este fenômeno envolve modificações em propriedades do vidro quando este é exposto à luz, sendo que tal interação pode provocar mudanças estruturais e ópticas. Variações de cor foram observadas em amostras que continha altas concentrações de tungstênio quando eram variados os valores para o tempo de fusão. Este efeito ainda era passível de ser desfeito quando o material era submetido à tratamento térmico por tempo apropriado. Foi sugerido que essas alterações eram devido a redução do íon W^{6+} para W^{5+} ou W^{4+} . Trata-

²⁸Os Elementos Terras Raras formam um grupo de elementos químicos pertencente à série dos Lantanídeos, acrescidos do escândio e do ítrio (ANDRADE, 2014).

se de um evento de notável importância, visto que tais materiais poderiam compor dispositivos para armazenamento 3D de dados ópticos e armazenamento holográfico (POIRIER et al., 2005; POIRIER et al., 2007).

Vidros fosfatos preparados utilizando óxido de nióbio em sua composição exibem comportamento semelhante. Amostras que apresentavam a mesma concentração molar do óxido continham colorações diferentes de acordo com a temperatura utilizada para a fusão. Vidros que apresentavam coloração tendendo a cor roxa, quando eram refundidos em uma temperatura mais baixa passaram a exibir uma coloração amarelada. Esta diferença está relacionada ao estado de oxidação apresentado pelo nióbio. Diferentes concentrações influenciaram influenciaram em outros aspectos. Conforme aumentava a parcela daquele óxido metálico na composição, foi possível verificar um aumento na temperatura de transição vítrea T_g , aumento da densidade da amostra e diminuição do *band-gap*²⁹. (BARBOSA et al., 2008).

Como se sabe, elementos classificados como intermediários não formam vidros sozinho. As ligações entre $Ta - O$ e $Nb - O$ são demasiadamente rígidas. Ao serem aplicados em conjunto com formadores clássicos, tenderão a compor a rede vítrea na forma de octaedros NbO_6 ou TaO_6 . Essas modificações na rede impõe aumentos expressivos na viscosidade do material, e assim influenciando na nucleação acarretando na sua diminuição. Desta forma, o tempo para a indução do fenômeno modifica-se, aumentando significativamente. Outro fator modificado é a velocidade no crescimento dos grãos (THIEME; RÜSSEL, 2015).

2.8 Vidros Contendo Tântalo

O tântalo, elemento químico número 73 da Tabela Periódica, foi descoberto em 1802 na Suécia, sendo que até o século XIX acreditava-se que ele e o nióbio eram os mesmos elementos, quando no ano de 1844, experimentos confirmaram a diferença entre a natureza química dos dois elementos. Nióbio e tântalo são elementos extremamente similares em suas características físicas e químicas, possuindo aproximadamente o mesmo raio iônico ($Nb = 0,69\text{Å}$ e $Ta = 0,68\text{Å}$) e tradicionalmente ocorrendo no estado pentavalente (PARKER; FLEISCHER, 1968; RODRIGUES, 2009). (SUN; SILVERMAN, 1941)

O tântalo pode ser considerado um elemento relativamente raro, estimando-se que esteja presente na crosta terrestre na ordem de 0,000017%. É um elemento com excelente resistência à ácidos e abaixo de $150^\circ C$ é praticamente imune à ataques químicos, incluindo água régia, sendo somente atacado pelo ácido fluorídrico e fusão alcalina. Merece destaque por conta do seu ponto de fusão de $2.996^\circ C$. Apresenta a maior capacitância por volume entre todos os elementos. Seu principal mineral-minério é a tantalita (FIGURA 25) (RODRIGUES, 2009).

²⁹Na física do estado sólido, refere-se a um nível de energia para um dado material que é impossível ao elétron acessar (BRITANNICA, 2016b).

Figura 25 – Tantalita, mineral-minério de tântalo.



Fonte: Rodrigues (2009, p. 493).

Estas características tornam o elemento aplicável à fabricação de ligas resistente à corrosão, ferramentas de usinagem e equipamento de laboratórios químicos. Propriedades de inércia química, resistência elevada, dureza e ductilidade assim como suas propriedades de capacitância elétrica o qualificam para o emprego em componentes eletrônicos, fornos de altas temperaturas, contêdores e canalizações em reatores nucleares. Atualmente, encontra-se aplicado também a indústria de telefonia móvel, ligas especiais aeroespaciais e composições de vidros com índices de refração especiais para aplicação em câmeras. O Brasil conta com reservas com aproximadamente 400 mil toneladas de minério primário, com teor médio de 0,02% de Ta_2O_5 (RODRIGUES, 2009).

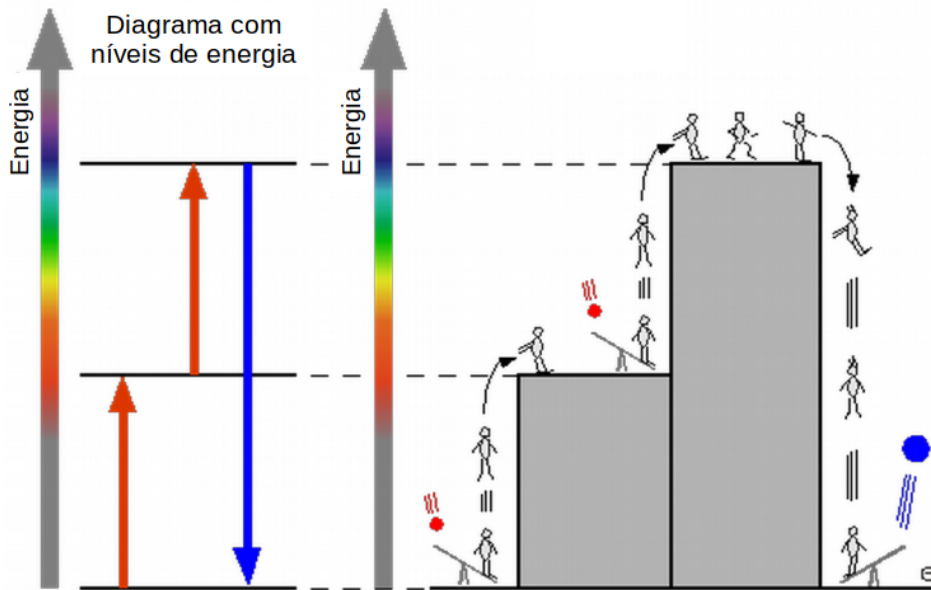
Vitrocerâmicas que possuem tântalo na composição, apresentam propriedades dielétricas e ópticas diferenciadas. Vidros silicatos alcalinos contendo tântalo ao serem tratados termicamente acima da faixa de temperatura de transição vítrea induzem a formação de fases cristalinas ferroelétricas. Íons Ta^{5+} ocupam sítios octaédricos na rede vítrea, eliminando os oxigênios não-pontantes. Espera-se que a conectividade da rede tenda ao máximo conforme a concentração de Ta_2O_5 aumente em relação ao óxido alcalino presente na composição (CONZONE; SHELBY, 2006; WETHERALL et al., 2009).

Vidros silicatos com óxidos alcalinos e Ta_2O_5 em sua composição mostram que a densidade, o índice de refração e temperatura de transição vítrea aumentam com o aumento da quantidade de óxido de tântalo, enquanto o coeficiente de expansão térmica diminui (CONZONE; SHELBY, 2006; SUN; SILVERMAN, 1941).

Vidros com composição $10CaO - 20Na_2O - 70SiO_2$, onde apenas 1% em fração molar de Ta_2O_5 foi adicionado substituindo o SiO_2 , exibiram uma intensa emissão no comprimento de onda do azul sob excitação no infravermelho próximo e UV visível. Este vidros exibiram emissão em 420nm quando excitados em 245 e 780nm. A composição que não continha tântalo não exibia esta emissão. A emissão de fótons de alta energia sob excitação em baixa energia está

associada ao fenômeno de absorção de multifótons. Quando excitados em 780nm , dois fótons são absorvidos para a emissão de um mais energético (neste caso 420nm), em um processo de conversão ascendente³⁰, que está exemplificado na Figura 26 (MENG et al., 2006b; MENG et al., 2006a).

Figura 26 – Processo de conversão ascendente onde dois fótons (esferas vermelhas) são absorvidos gerando a emissão de um fóton mais energético (esfera azul), ilustrado através de uma analogia.



Fonte: Adaptado de Felinto (2015).

É possível encontrar publicações relatando concentrações molares relativamente altas em composições contendo sílica, todavia preparados via método sol-gel. Trabalhos recentes reportam a obtenção de vidros estáveis com concentrações molares que variam em torno de 30%. Para algumas composições, a adição de $25\%mol$ já impedem a obtenção de vidros e requerem temperatura de fusão em torno de $1500^{\circ}C$. (CORDEIRO et al., 2014; MA; PENG; LI, 2014; PIETRO et al., 2015).

As mudanças nas propriedades ópticas que foram citadas, advindas da inserção de óxidos metálicos de transição na composição de vidros fosfatos são primariamente atribuídas a tendência de migração dos íons *ETR* que dopam estes materiais para as estruturas formadas pelos metais de transição. A obtenção de uma estrutura microcristalina de óxido de tântalo em uma base fosfato é uma opção que merece investigação. Publicações reportam um aumento linear na T_g acompanhando o aumento na concentração de óxido de tântalo, podendo indicar a completa solubilização deste óxido na composição. Ainda assim, não são frequentes os trabalhos que se dedicam ao estudo de estruturas vítreas que contenham óxido de tântalo em sua composição (CORDEIRO et al., 2014; CONZONE; SHELBY, 2006; PIETRO et al., 2015; WETHERALL et al., 2009).

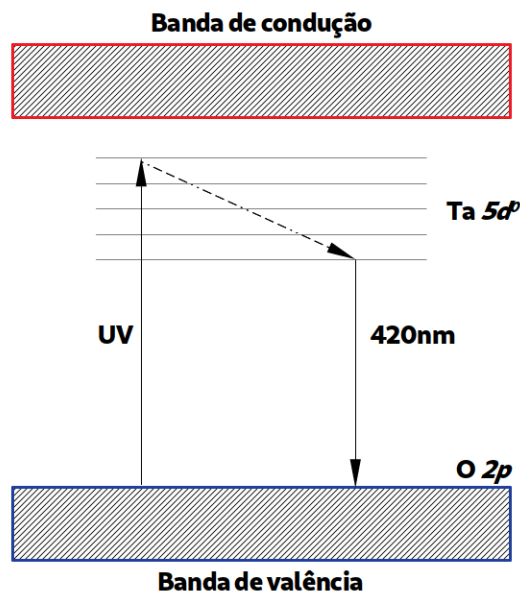
³⁰Do inglês *upconversion*.

Algumas publicações reportaram a emissão de cor azul sob excitação ultravioleta por filmes e vidros silicatos contendo tântalo em sua composição. Emissões variando entre 385nm e 420nm foram observadas em materiais com diferentes composições que continham em comum a adição de óxido de tântalo. Estas publicações atribuem à emissão característica às transições de transferência de carga do metal para o ligante, onde o tântalo é o íon metálico e o oxigênio é o ligante. (MENG et al., 2006a; POWELL; BLASSE, 1980; RACK et al., 1998).

Especificamente, estão envolvidos na transição eletrônica o estado excitado $5d^0$ do íon tântalo e o estado fundamental $2p^6$ associado ao oxigênio. Metais de transição coordenados octaedricamente são conhecidos pela eficiência luminosa através de transições metal para ligante (RACK et al., 1998).

A Figura 27 ilustra o possível mecanismo envolvido na emissão. Um elétron que se encontra no orbital $2p$ do oxigênio é excitado para o estado excitado $Ta\ 5d^0$ por conta da absorção de um fóton com comprimento UV, e decai através de processos não-radiativos (vibracionais) para o nível de menor energia vibracional do estado excitado. O elétron então relaxa para a banda de valência através da emissão de um fóton com comprimento de onda na faixa do azul (MENG et al., 2006a; RACK et al., 1998).

Figura 27 – Possível mecanismo para a emissão do íon Ta em vidros.



Fonte: Adaptado de Meng et al(2006, p. 90)

Esta transição foi observada em materiais onde estavam presentes octaedros TaO_6 e estas estruturas foram observadas neste estudo, tendo o espectro Raman demonstrado que quanto maior a concentração molar do óxido de tântalo, maior a banda de absorção atribuída às ligações presentes nesta estrutura (MENG et al., 2006a; RACK et al., 1998).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Síntese de vidros e vitrocerâmicas a base de fosfato de Tântalo e caracterização do material obtido verificando suas propriedades com foco em aplicações ópticas.

3.2 Objetivos Específicos

- Estudo e obtenção de vidros com composição $(100 - x)NaPO_3 - xTa_2O_5$ variando valor de x , pelo método fusão/choque térmico;
- Caracterização dos vidros obtidos em relação aos parâmetros térmicos e estruturais, através de análises de calorimetria exploratória diferencial, difração de raios-x, espectroscopia FTIR, espectroscopia Raman e absorção UV-Visível;
- Estudo de nucleação e cristalização para determinação dos parâmetros de tratamento térmico para obtenção de vitrocerâmicas;
- Caracterização das vitrocerâmicas obtidas.

4 METODOLOGIA

4.1 Obtenção de Amostras

A técnica utilizada para o preparo das amostras foi a de fusão/resfriamento. Os reagentes de partida utilizados foram o fosfato de sódio monobásico anidro (NaH_2PO_4) 99% Labsynth[®] e óxido de tântalo (Ta_2O_5) 99,9% Sigma-Aldrich[®], ambos em forma de pó. As composições foram calculadas em fração molar, de forma que os vidros formados tivessem a composição $(100 - x)NaPO_3 - xTa_2O_5$ variando-se o valor para x até que não fossem obtidas mais amostras com aspecto vítreo, para uma massa total de 8g. Assim, o fosfato será utilizado como elemento formador, o sódio atuando como modificador e por fim, o óxido de tântalo aplicado com características de elemento intermediário.

Após o cálculo do valor em massa de cada reagente, estes foram pesados em balança analítica Bioprecisa[®] modelo FA – 2104N, e homogeneizados em almofariz de ágata por 30min. Em seguida a mistura foi transferida para um cadinho de platina, onde seguiu para fusão em forno EDG[®] modelo F1800, pré aquecido de $1.400^{\circ}C$ a $1.600^{\circ}C$, visto que para maiores concentrações de Ta_2O_5 eram necessárias maiores temperaturas de fusão. Após a estabilização da temperatura, o material permaneceu no forno por 20min, sendo então vertido em molde de aço inox à temperatura ambiente.

4.2 Técnicas de Caracterização

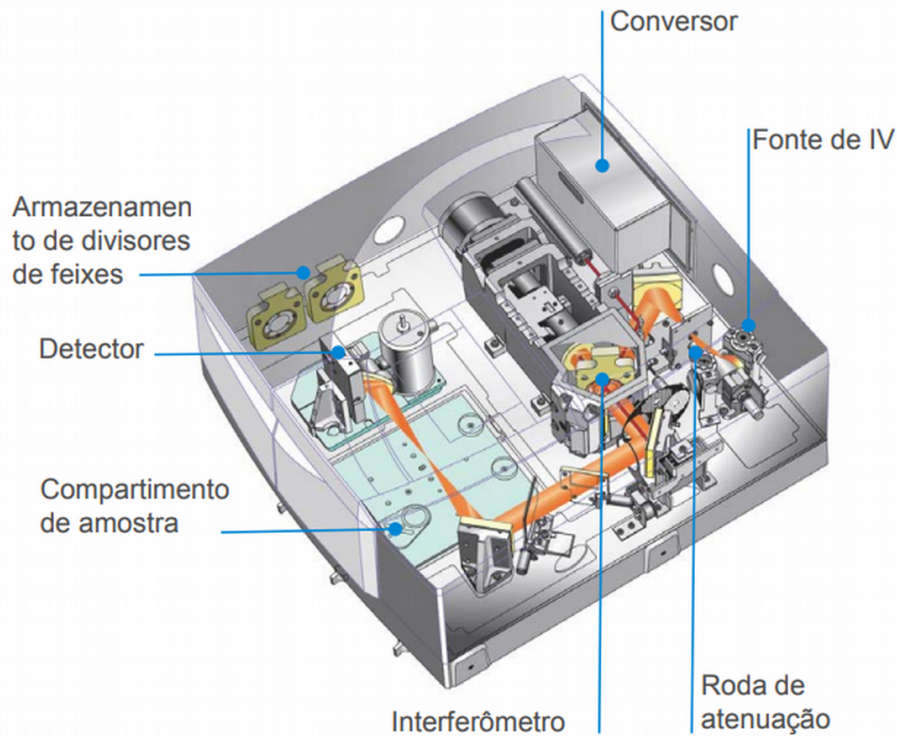
4.2.1 Espectroscopia FTIR

A região do espectro eletromagnético que compreende o infravermelho diz respeito a faixa do comprimento de onda que vai de 780 a 10^6nm . Essa extensa faixa é dividida em infravermelho próximo, médio e distante. O infravermelho médio é compreendida pelo comprimento de onda na faixa entre 2.500 a $50.000nm$, sendo a faixa mais utilizada para análises a que se encontra entre 2.500 a $15.000nm$ (número de onda de 670 a $4.000cm^{-1}$). Materiais ópticos como o vidro, absorvem fortemente na região do infravermelho e os espectros são originados em modos diferentes de rotação e vibração de moléculas. O comprimento de onda absorvido depende das massas relativas dos átomos que compõe a molécula, a geometria e a constante de força das ligações (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; SILVERSTEIN, 2006; VOGEL, 2002).

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformações de Fourier (FTIR) é uma técnica que utiliza procedimentos baseados na interferometria para a obtenção do espectro na região do infravermelho. Os instrumentos são baseados no interferômetro de Michelson, onde a radiação contendo todos os comprimentos de onda de interesse é dividida em dois feixes perpendiculares através de um espelho que se encontra a 45° . Através da variação das distâncias percorridas por ambos feixes, será obtida uma sequências de interferências e variações na intensidade recebidas pelo detector. O interferograma resultante irá incorporar as características

espectrais do material analisado. A Figura 28 ilustra o esquema de um equipamento utilizado para análise FTIR (HAGE, 2011; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; SILVERSTEIN, 2006; VOGEL, 2002).

Figura 28 – Esquema ilustrativo de equipamento de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.



Fonte: Agilent Technologies (2016, p. 41).

A análise das amostras foi realizada através do método da refletância total atenuada (ATR), que se baseia no fenômeno da reflexão interna do material, permitindo a obtenção de espectros de sólidos independentemente de suas espessuras. Quando um material que apresenta um índice de refração menor que a do meio transmissor é colocado em contato com a superfície refletora, a radiação atravessa o material por poucos micrômetros e pode ser absorvida seletivamente em comprimentos de onda característicos para o material. A atenuação da reflexão é medida pelo equipamento e o espectro é equivalente ao espectro de absorção da amostra (SILVERSTEIN, 2006; VOGEL, 2002).

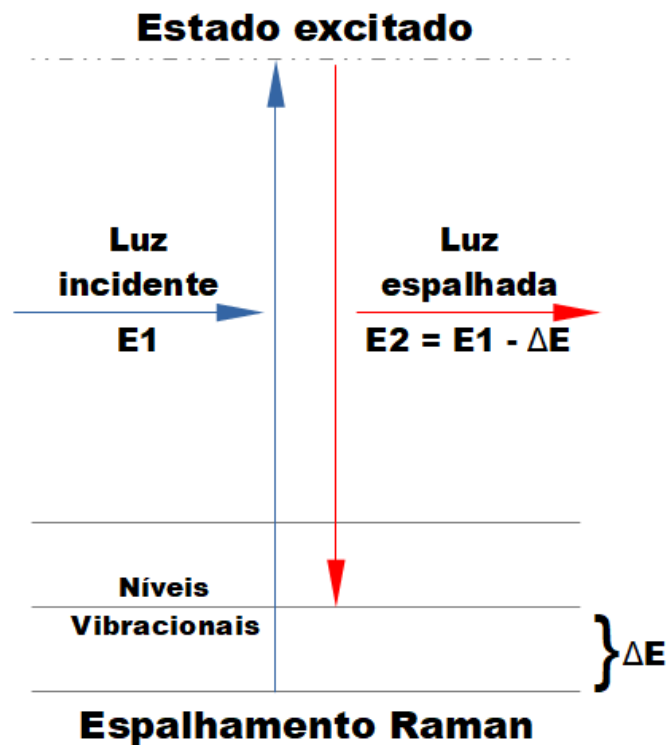
Para a obtenção dos espectros na região do infravermelho médio, foi utilizado um espectrômetro Cary 630 FTIR Agilent®, no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas. As medidas foram realizadas na faixa de número de onda compreendida entre 650 e 4.000cm^{-1} , em amostras na forma de pó em modo ATR. .

4.2.2 Espectroscopia Raman

Informações acerca das transições vibracionais de uma molécula não podem ser apenas obtidos através da espectroscopia na região do infravermelho. Tais dados também podem ser

obtidos através da Espectroscopia Raman, técnica nomeada por conta de Chandrasekhara Vancata Raman³¹, que estudou o efeito onde a dispersão da luz por moléculas estava relacionada à uma variação no comprimento de onda da radiação. A diferença entre a radiação da fonte original e as novas frequências de radiação espalhada (bandas de Raman) é equivalente a energia dos níveis vibracionais da molécula, processo conhecido como espalhamento Raman (FIGURA 29) (HAGE, 2011; VOGEL, 2002).

Figura 29 – Ilustração da transição de energia no espalhamento Raman.

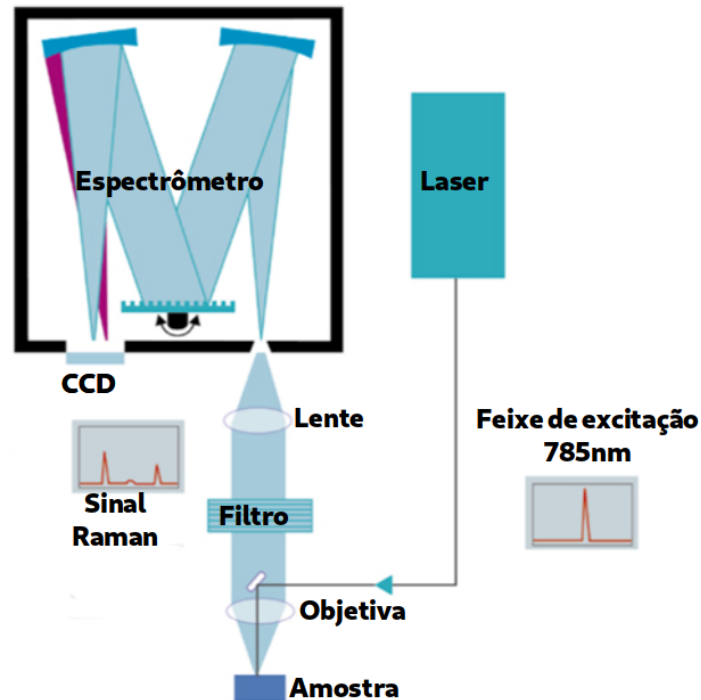


Fonte: Adaptado de Hage (p. 447, 2011)

Os espectros Raman são obtidos quando uma amostra é irradiada com um potente laser monocromático, e o espectro espalhado é medido em um determinado ângulo com um espectrômetro apropriado. O espalhamento Raman mostrado na Figura 29, onde ocorre a perda de energia da radiação incidente e a molécula termina em um estado de energia vibracional maior é denominado espalhamento Stokes. Caso ocorra o contrário, e a molécula termine com um nível de energia vibracional menor, tem-se o processo denominado anti-Stokes. Um esquema de um equipamento utilizado para a análise encontra-se ilustrado na Figura 30 (HAGE, 2011; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; VOGEL, 2002).

³¹Cientista indiano laureado com o Prêmio Nobel de Física em 1930 (HAGE, 2011).

Figura 30 – Esquema ilustrativo de equipamento de espectroscopia Raman.



Fonte: Adaptado de Andreah.

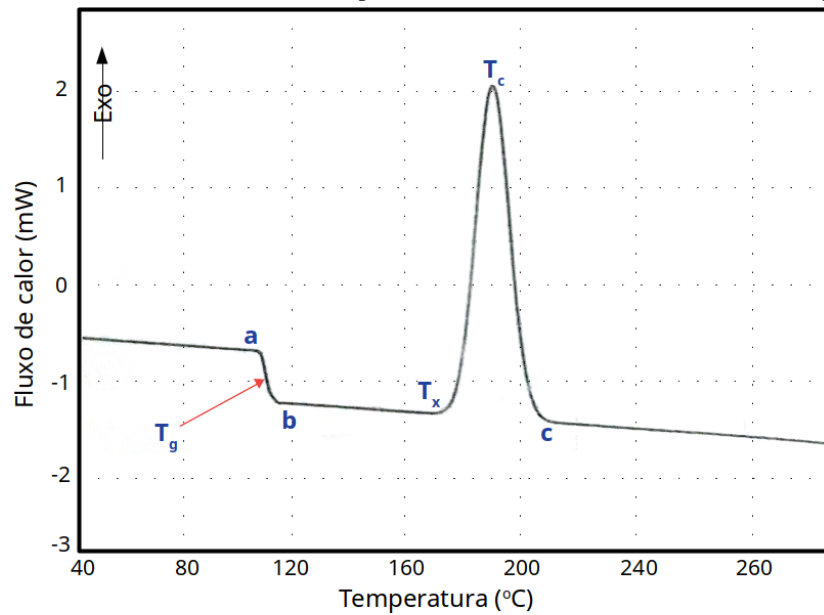
As análises de espectroscopia RAMAN foram realizadas em espectrômetro Horiba Jobin-Yvon, no Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos da Universidade Federal de Alfenas, campus Alfenas utilizando laser de estado sólido com comprimento de onda de 785nm e potência de 20mW , lente objetiva de $50x$ em faixa de 200 a 1250cm^{-1} , em amostras em forma de monólito.

4.2.3 Análise Térmica

As propriedades térmicas caracterizadas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC^{32}), remetem à um método de análise muito utilizado devido sua velocidade, simplicidade e confiabilidade. A análise de calorimetria exploratória diferencial consiste em um equipamento que acondiciona a amostra e uma referência, sendo que conforme a temperatura aumenta à uma taxa específica (ou se mantém constante por determinado tempo), onde são obtidas as diferenças existentes no fluxo de calor entre a amostra analisada e a referência, gerando dados quantitativos (FIGURA 31) (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

³²Do inglês *differential scanning calorimetry*.

Figura 31 – Curva com os dados da calorimetria exploratória diferencial de um vidro com composição hipotética.



Fonte: Adaptado de Holler (2009, p. 917).

A curva DSC apresenta dados indispensáveis para a análise da amostra do material obtido. Nela são fornecidos os valores para a temperatura de início do evento de transição vítrea (*a*) e término deste evento (*b*); A temperatura de transição vítrea (T_g) obtida no ponto de inflexão local do evento ($a \rightarrow b$); A temperatura do início do evento de cristalização (T_x); A temperatura do pico de cristalização (T_c) e o final do evento de cristalização (*c*). A diferença entre a temperatura T_x e T_g indica a estabilidade térmica (ΔT_{xg}) da amostra, conforme Equação 4. Um valor relativamente elevado para a ΔT_{xg} indica que a composição pode permanecer na condição de líquido super resfriado por uma faixa ampla de temperatura sem que ocorram eventos de cristalização (LI et al., 2014).

$$\Delta T_{xg} = T_x - T_g \quad (4)$$

Para a realização da análise térmica de calorimetria exploratória diferencial, foi utilizado equipamento STA 449 F3 Jupiter[®] da Netzsch, no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas. Pequenos pedaços das amostras foram selecionados e preparados de forma a terem a base mais plana possível para um melhor contato com o porta amostra e massa aproximada de 40mg. O material de análise foi acondicionado em porta amostra de platina com tampa, sendo os parâmetros de configuração do equipamento estão especificados na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros de configuração do equipamento de análise de calorimetria exploratória diferencial STA 449 F3 Jupiter®.

Parâmetro	Configuração
Temperatura de análise	200 a 1200°C
Taxa de aquecimento	5°C.min ⁻¹
Atmosfera de purga	Gás N ₂ - Fluxo 100ml.min ⁻¹
Atmosfera de proteção	Gás N ₂ - Fluxo 20ml.min ⁻¹

Fonte: Elaborada pelo Autor.

4.2.3.1 Estudo de Nucleação

O entendimento sobre os parâmetros ideais de formação de núcleos e o crescimento de grãos a diferentes temperaturas, possui importância científica e tecnológica na ciência dos vidros. A determinação destes parâmetros auxiliam no conhecimento necessário sobre o comportamento e estabilidade do material para aplicações práticas onde se deseja evitar a formação de núcleos e subsequente crescimento de grãos, como em fibras óticas, lasers e comutadores ópticos, assim também como para a formação de vitrocerâmicas com microestruturas controladas (RAY; DAY, 1990).

A temperatura e tempo ideal para a nucleação pode ser determinada através da realização de tratamentos térmicos à diferentes temperaturas e tempos em amostras e a análise destas amostras por calorimetria exploratória diferencial. A nucleação eficiente poderá ser identificada por uma mudança na curva gerada na análise, onde o pico de cristalização mudará para temperaturas mais baixas (MARCONDES et al., 2017; RAY; DAY, 1990).

É importante ressaltar, que estas alterações são relativas à fase para a qual se deseja a precipitação, sendo que para outros eventos exotérmicos visualizados na análise, o ideal seria que houvesse a menor modificação possível em relação a análise inicial. Para o estudo de nucleação, foram utilizadas amostras com massa aproximada de 40mg e os parâmetros do equipamento de análise são os mesmos especificados na Tabela 8 (MARCONDES et al., 2017; RAY; DAY, 1990).

4.2.3.2 Estudo dos Mecanismos de Cristalização

Uma vez que o entendimento sobre a cinética do crescimento de grãos é imprescindível para um ajuste otimizado dos parâmetros relativos à temperatura e tempo de tratamento, objetivando a obtenção de uma vitrocerâmica com a microestrutura e propriedades desejadas, foi iniciado o estudo de cristalização da amostra com composição considerada como promissora.

O método consiste em analisar a amostra moída e classificada em diferentes frações granulométricas, identificar e diferenciar as formas de cristalização volumétrica e superficial. Com os resultados das análises térmicas, serão plotados gráficos contendo curvas relacionando a altura do pico de cristalização (δT_p) e o tamanho da partícula (RAY; DAY, 1996).

Sabe-se que para uma massa fixa, verifica-se um aumento da área superficial conforme temos a diminuição do tamanho da partícula. Desta maneira, a quantidade de núcleos formados superficialmente e o calor gerado por esta modalidade de cristalização diminuirá com o aumento da partícula. Assim, analisando o gráfico formado, se for verificado o aumento da altura do pico de cristalização acompanhando a diminuição do tamanho da partícula, teremos que o mecanismo predominante de cristalização é o superficial. Caso a altura do pico diminua de acordo com a diminuição do tamanho da partícula, o mecanismo predominante será a cristalização volumétrica (RAY; DAY, 1996).

Para a análise, parte da amostra vítrea foi moída em almofariz de ágata e classificada granulometricamente com o uso de peneiras de malha de *nylon*. O peneiramento foi realizado à úmido, com o uso de solução de água e etanol (1 : 1). Após a classificação as amostras foram encaminhadas para o forno e submetidas à temperatura constante de 100°C pelo tempo de 60min para remoção de umidade. As faixas de classificação são informadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Faixas granulométricas utilizadas para a classificação da amostra com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$, em relação ao tamanho da partícula (ps).

Faixas Granulométricas	
Mesh	μm
$ps > 100$	$ps > 150$
$100 > ps > 170$	$150 > ps > 90$
$170 > ps > 325$	$90 > ps > 45$
$ps < 325$	$ps < 45$

Fonte: Elaborada pelo Autor.

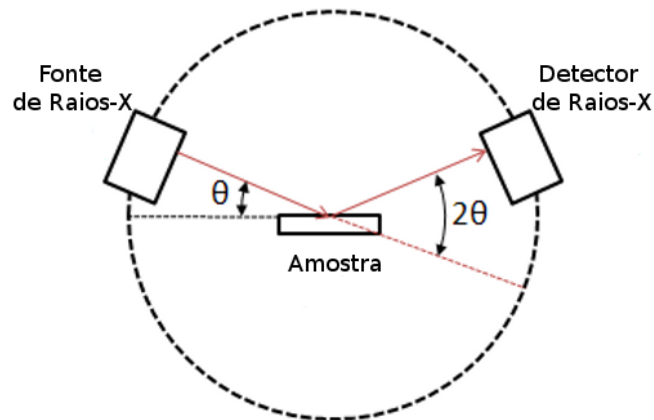
Após a classificação, amostras com massa padrão de 40mg foram submetidas à análise térmica com os parâmetros de configuração conforme já informados na Tabela 8, no item 4.2.3.

4.2.4 Difração de Raios-X

Quando a radiação eletromagnética interage com um material, verificamos o fenômeno de espalhamento resultante desta interação. Raios-x são espalhados pelo ambiente ordenado de um cristal, resultando em interferências construtivas e destrutivas de acordo com a ordenação atômica da estrutura. Este fenômeno recebe o nome de difração (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

O princípio de funcionamento básico do equipamento consiste em uma fonte emissora da radiação eletromagnética, que incidirá sobre a amostra fixa em um porta amostra, e um detector que receberá a radiação difratada pelos átomos que compõem o plano cristalográfico. A análise permitirá a identificação das fases cristalinas presentes na amostra. Um esquema genérico do equipamento está ilustrado na Figura 32 (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

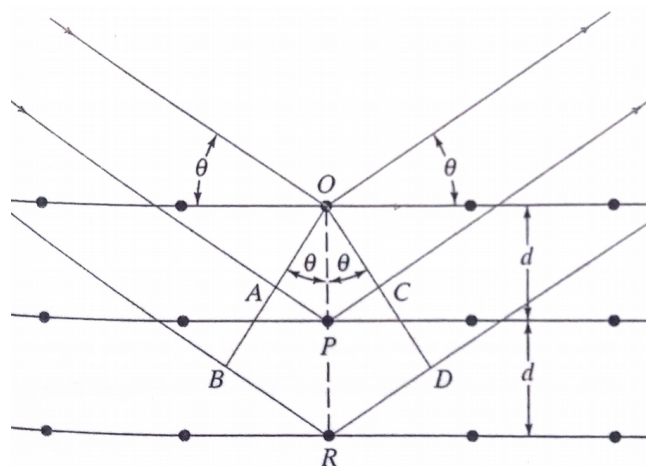
Figura 32 – Ilustração exemplificando um esquema genérico de equipamento utilizado para a análise de difração de raios-x.



Fonte: Instituto de Física Gleb Wataghin.

Na ocorrência de um feixe de radiação eletromagnética sobre a superfície de um cristal, verificamos um espalhamento parcial deste feixe provocada pela interação deste com a camada de átomos da superfície (FIGURA 33). A parcela da radiação que não sofreu espalhamento, avança para a uma camada de átomos posterior, podendo ou não encontrar outros átomo pelo seu caminho, e assim sucessivamente. Desta maneira, o efeito cumulativo da difração provocada pelos sucessivos encontros pelos átomo será captada pelo detector, gerando um padrão que é uma espécie de assinatura específica para cada estrutura, permitindo assim sua comparação com um banco de dados e desta forma, sua identificação (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Figura 33 – Ilustração demonstrando a interação do feixe de raios-x com os planos atômicos de um cristal. Na figura são mostradas as distâncias interplanares (d).



Fonte: Holler (2009, p. 323).

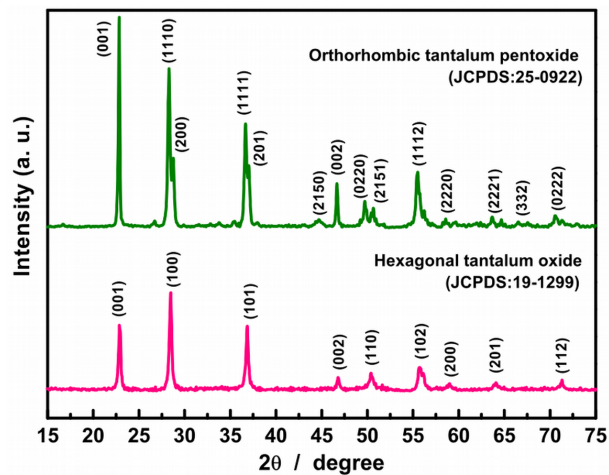
Esta assinatura estará baseada na distância interplanar do cristal e intensidades da difração para cada plano de átomos registradas pelo detector, que é obtida pela aplicação da Lei de Bragg, conforme a Equação 5 (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009):

$$n.\lambda = 2.d.\sin\theta \quad (5)$$

em que n é um valor inteiro; λ refere-se ao comprimento de onda; d é a distância interplanar do cristal e θ o ângulo de incidência da radiação eletromagnética.

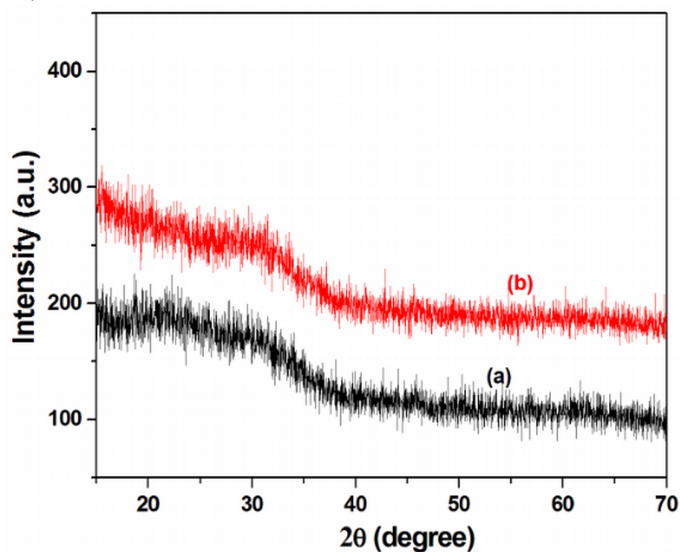
Um exemplo é mostrado na Figura 34 onde tem-se o resultado de uma análise onde são identificadas duas estruturas para o óxido de tântalo. Como sabemos, os vidros apresentam ausência da ordenação estrutural a curto, médio e longo alcance. Desta forma, análises de difração de raios-x em vidros exibirão um padrão característico resultante por consequência da desordenação da estrutura, conforme exemplificado pela Figura 35. (LANGAR et al., 2017).

Figura 34 – Análise de difração de raios-x onde são identificadas duas estruturas, sendo a superior o pentóxido de tântalo ortorrômbico e a inferior o óxido de tântalo hexagonal.



Fonte: Yun (2012, p. 70).

Figura 35 – Análise de difração de raios-x de vidros fosfatos contendo zinco e lítio dopados com íons Sm^{3+} (a) e co-dopados com íons Sm^{3+}/Eu^{3+} (b).



Fonte: Langar (2017, p. 15).

Para a realização da análise de difração de raios-x, foi utilizado difratômetro Ultima IV® da Rigaku, no Laboratório de Cristalografia da Unifal-MG, campus Alfenas. Amostras com aproximadamente 1g foram moídas para obtenção de um pó fino, utilizando almofariz de ágata pelo tempo necessário para que apresentassem homogeneidade visual. Os parâmetros de configuração do equipamento utilizado na análise de difração de raios-x encontram-se descritos na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros de configuração do equipamento para análise de difração de raios-x, difratômetro Ultima IV® da Rigaku.

Parâmetro	Configuração
Alvo	Cobre ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$)
Tipo de varredura	Contínua
Alcance	10 a $70^\circ 2\theta$
Velocidade	$1,2^\circ 2\theta$
Passo	$0,02^\circ$
Fenda	10mm
Voltagem	40kV
Corrente	30mA

Fonte: Elaborada pelo Autor.

4.2.5 Espectroscopia Ultravioleta-Visível

A espectroscopia de absorção da eletromagnética UV-Vis compreende a faixa de comprimento de onda entre 160 e 780nm. A espectroscopia de absorção baseia-se na medida da transmitância ou absorbância do material analisado através de um caminho óptico, conforme a Equação 6 (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009):

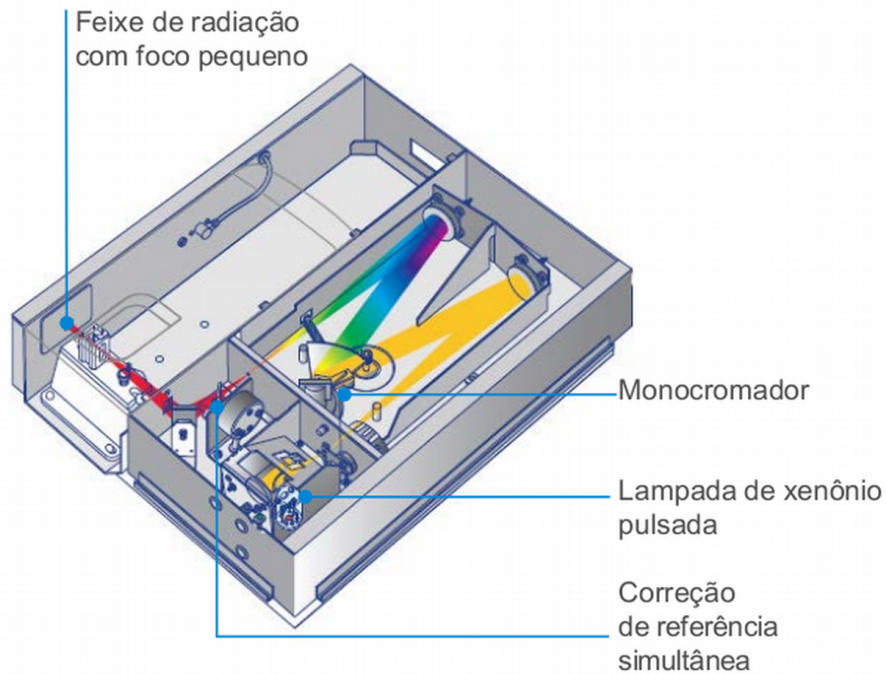
$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \alpha bc \quad (6)$$

em que A é a absorbância; T é a transmitância; P_0 é a potência de radiação do feixe incidente [$\frac{\text{erg.s}}{\text{cm}^2}$]; P é a potência de radiação do feixe emergente [$\frac{\text{erg.s}}{\text{cm}^2}$]; α é a absorvidade molar [mol/L]; b é a distância ou espessura do corpo atravessada pela radiação eletromagnética [cm] e c é a concentração da substância absorvente no meio [mol/L] sendo para sólidos considerada com valor de 1.

O material ao absorver radiação ultravioleta ou visível utiliza esta energia de fótons na excitação de elétrons de ligação, logo é possível correlacionar os comprimentos de ondas absorvidos com os tipos de ligação existentes no material. Para vidros, a análise de espectroscopia UV-Vis possibilita a obtenção de dados referente ao *band gap*, bandas de absorção de íons e determinação da janela de transparência no visível. A determinação do *band gap* pode ser realizada através da plotagem de um gráfico $(\alpha E)^2$ em função da energia (eV) com a extrapolação da parte linear do gráfico obtido até a interceptação no eixo das abscissas, através da aplica-

ção do método de Tauc. Um esquema de um equipamento utilizado para a análise encontra-se ilustrado na Figura 36 (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; MARCONDES et al., 2017).

Figura 36 – Esquema ilustrativo de equipamento de espectroscopia UV-Vis.



Fonte: Agilent Technologies (2016, p. 41).

Para a obtenção dos espectros de absorção na região do UV-Vis, foi utilizado um espectrômetro Cary 60 Agilent®, no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas, com leitura na faixa de 200 a 800nm, sendo a análise realizada em amostras na forma de monólito.

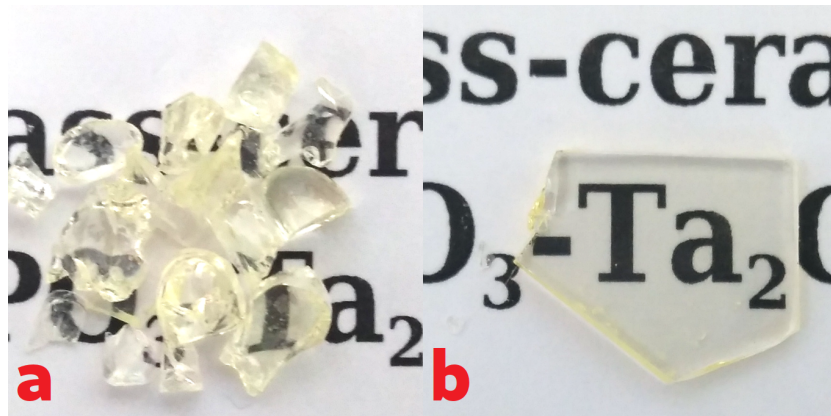
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Domínio Vítreo

Amostras com composição $90NaPO_3 - 10Ta_2O_5$ eram facilmente fundidas à temperatura de $1.400^\circ C$ formando fundido homogêneo, que vertido em molde a temperatura ambiente apresentava aspecto visual vítreo, contudo devido a extrema higroscopicidade, não foram consideradas como viáveis para a continuidade dos estudos.

Amostras com composição $(100 - x)NaPO_3 - xTa_2O_5$ com valores para $x = 20$ e $x = 30$, foram fundidas à temperatura de $1500^\circ C$, apresentando fundido homogêneo e formavam vidro quando vertidas em molde a temperatura ambiente. Logo após serem vertidas, enquanto esfriavam, trincavam por completo ainda no interior do molde. Para a composição $80NaPO_3 - 20Ta_2O_5$ a amostra quebrou em pequenos pedaços, conforme pode ser visualizado na Figura 37a. Já em relação a amostra com composição $70NaPO_3 - 30Ta_2O_5$ foi possível obter um monólito com dimensão razoável conforme vemos na Figura 37b.

Figura 37 – Amostra vítrea com composição $80NaPO_3 - 20Ta_2O_5$ (a) e amostra vítrea com composição $70NaPO_3 - 30Ta_2O_5$ (b).



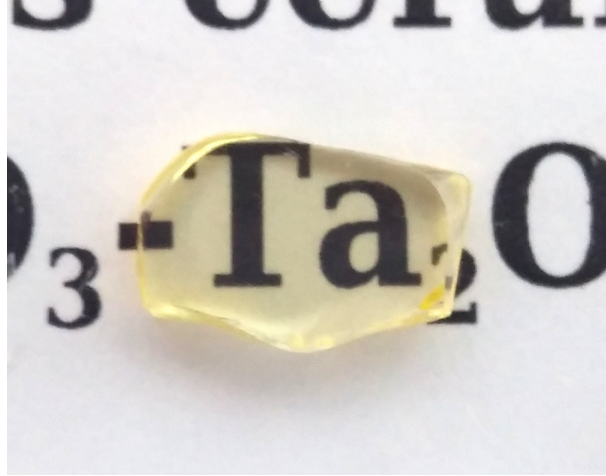
Fonte: Do autor.

As amostras vítreas obtidas apresentam boa transparência no espectro visível, são homogêneas e praticamente incolores. Foram realizados testes com pré aquecimento do molde a temperaturas inferiores a temperatura de transição vítrea T_g , além de tentativas com o fundido sendo vertido e submetido a choque entre duas placas de aço inox a temperatura ambiente, com objetivo de obter amostras destas composições com um melhor tamanho, porém as amostras obtidas não apresentaram melhorias significativas.

A amostra com composição $60NaPO_3 - 40Ta_2O_5$ foi fundida à temperatura de $1.600^\circ C$ por $20min$, formando um fundido homogêneo, sendo então vertida em molde a temperatura ambiente, apresentando aspecto visual vítreo, contudo trincavam e quebravam em toda a sua extensão ainda no interior do molde. Novamente, foram realizados testes com pré aquecimento do molde com temperaturas variadas, de 300 a $620^\circ C$, porém o resultado dos teste não ocasionou melhora significativa no tamanho do material que era recuperado. A Figura 38 permite

verificar que visualmente a amostra obtida apresenta-se homogênea, transparente, com a coloração tendendo levemente ao amarelo.

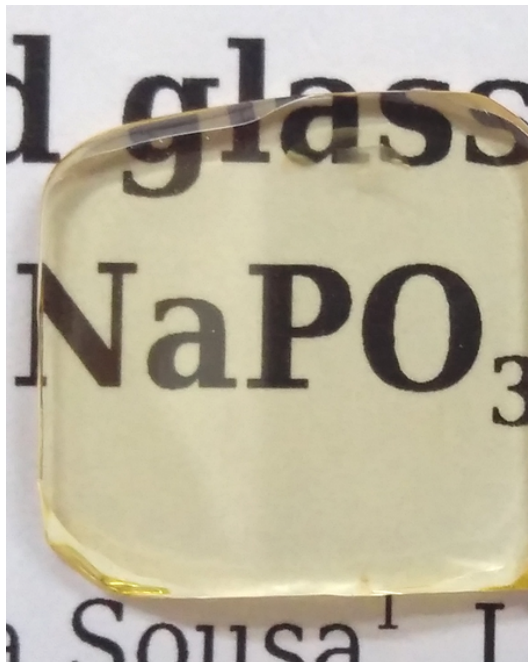
Figura 38 – Amostra vítrea com composição $60NaPO_3 - 40Ta_2O_5$.



Fonte: Do autor.

A amostra com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$ foi fundida à temperatura de $1.600^{\circ}C$ também por $20min$, formando fundido homogêneo e foi vertida em molde a temperatura ambiente, porém enquanto resfriava, trincou inteiramente no interior do molde. Ao serem realizados testes com pré aquecimento do molde, foi verificado que com a utilização de molde pré aquecido à temperatura de $620^{\circ}C$, foi possível a obtenção de um monólito estável. A Figura 39 exibe a amostra obtida após a realização de polimento.

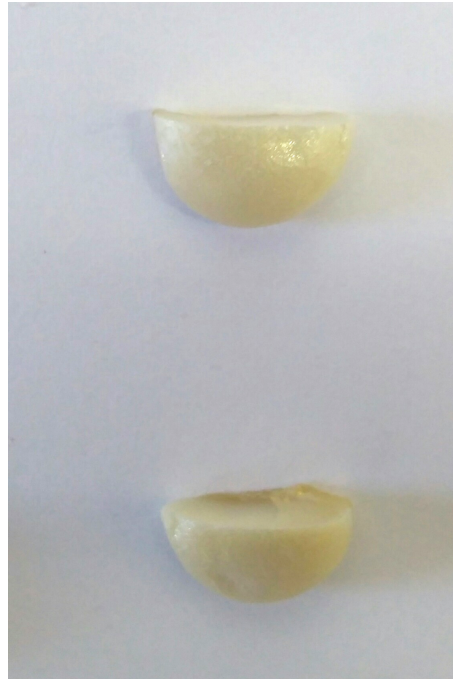
Figura 39 – Amostra de vidro com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$.



Fonte: Do autor.

Amostra com composição $40\text{NaPO}_3 - 60\text{Ta}_2\text{O}_5$ foi apenas parcialmente fundida à temperatura de 1600°C . Foi realizado um teste com composição $45\text{NaPO}_3 - 55\text{Ta}_2\text{O}_5$, que foi fundida à 1.600°C , contudo logo após ser vertida, mesmo em molde a temperatura ambiente, a amostra apresentava cristalização por completo resultando em um material completamente opaco, conforme pode ser observado na Figura 40.

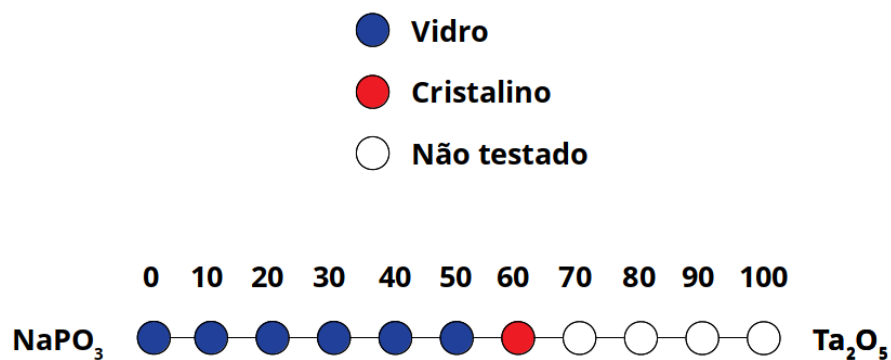
Figura 40 – Amostra com composição $45\text{NaPO}_3 - 55\text{Ta}_2\text{O}_5$.



Fonte: Do autor.

Desta forma, com base nos resultados obtidos, foi determinado o domínio vítreo da composição conforme ilustrado pela Figura 41.

Figura 41 – Domínio vítreo para a composição $(100 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Ta}_2\text{O}_5$. Valores para x apresentados em porcentagem de massa molar.

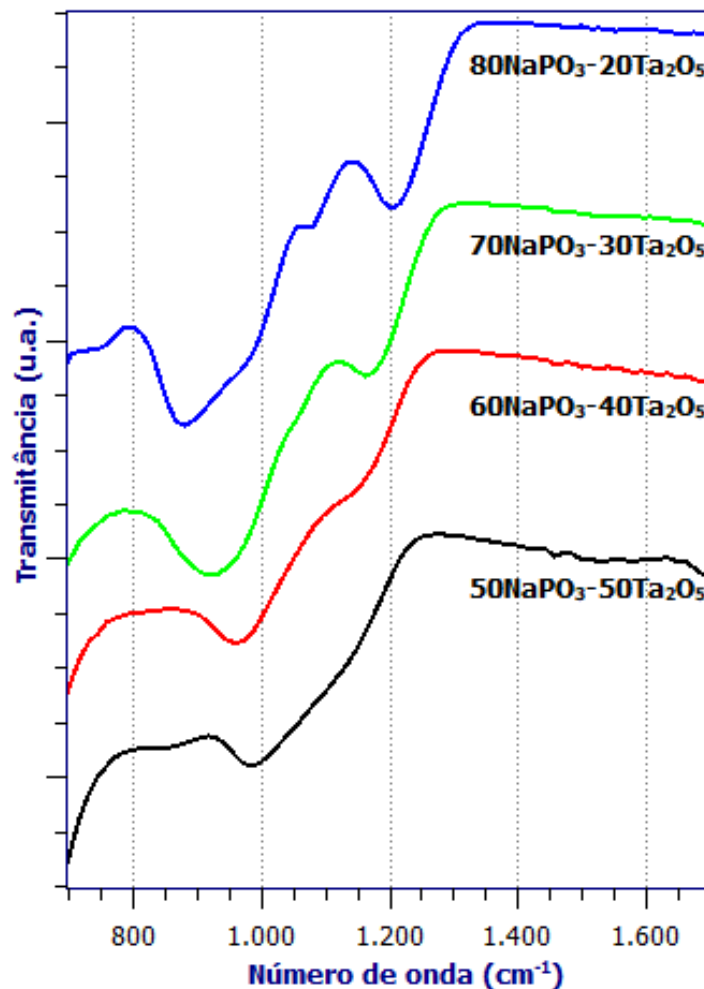


Fonte: Elaborado pelo Autor.

5.2 Espectroscopia FTIR

Os espectros de absorção no infravermelho das amostras vítreas encontram-se na Figura 42. Para a amostra contendo 20% em fração molar de óxido de tântalo, em 870cm^{-1} é verificada uma absorção correspondente às vibrações de estiramento assimétricas relacionadas às ligações $P-O-P$. Conforme a fração molar de óxido de tântalo aumenta, esta banda diminui em intensidade e desloca para número de ondas maiores. Este comportamento é devido à inserção do óxido de tântalo na matriz, promovendo à quebra das ligações $P-O-P$ (MOUSTAFA; EL-EGILI, 1998).

Figura 42 – Análise de espectroscopia FTIR.



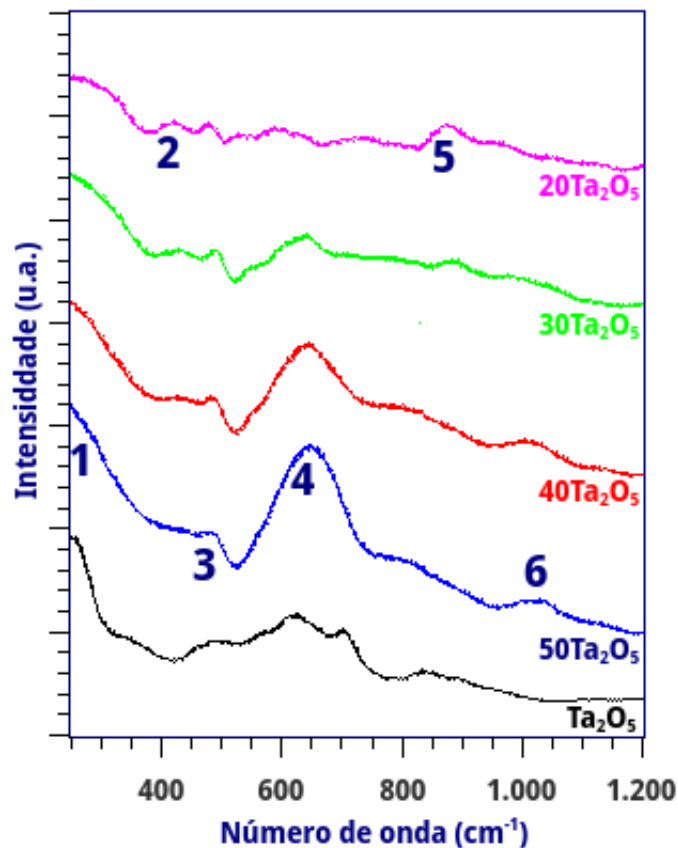
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Em 1.190cm^{-1} às vibrações de estiramento assimétricas que se referem as ligações dos tetraedros de metafosfato, ficando esta banda também menos evidente conforme aumenta a concentração de tântalo. Os resultados indica a solubilização do óxido de tântalo como agente intermediário na estrutura vítrea (MANZANI, 2011; MOUSTAFA; EL-EGILI, 1998).

5.3 Espectroscopia RAMAN

Os espectros Raman dos vidros do sistema binário $(100-x)NaPO_3 - xTa_2O_5$ encontram-se na Figura 43, assim como os espectros dos precursores utilizados para comparação. A comparação entre as bandas exibidas pelas amostras vítreas e materiais precursores foi realizada com base em dados obtidos através de pesquisa bibliográfica.

Figura 43 – Análise de espectroscopia RAMAN.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

É possível confirmar a mudança estrutural nas amostras conforme a quantidade de Ta_2O_5 é acrescida na composição. A Tabela 11 exibe a relação entre as bandas de absorção e as respectivas atribuições (DOBAL et al., 2000; GHULE; MURUGAN; CHANG, 2001; JOSEPH; BOURSON; FONTANA, 2012; MENG et al., 1997; NYQUIST; PUTZIG; LEUGERS, 1996; PEREZ et al., 2017; WETHERALL et al., 2009).

A banda de absorção 1 em 250cm^{-1} para óxidos como o Ta_2O_5 normalmente está relacionada às vibrações angulares (flexões) nas ligações $Ta - O - Ta$ presentes nos octaedros TaO_6 . Esta banda está presente em todas as amostras e mostra um aumento de intensidade que acompanha o aumento da concentração de óxido de tântalo (DOBAL et al., 2000; MENG et al., 1997).

Tabela 11 – Relação entre as bandas de absorção visualizadas no espectro Raman e suas atribuições.

Banda	Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
1	250	Ligações $Ta - O - Ta$ em octaedros TaO_6
2	410	Ligações tetraedro PO_4^{3-}
3	485	Ligações tetraedro PO_4
4	650	Ligações $Ta - O$ formando a rede TaO_6
5	890	Ligações em octaedros isolados TaO_6
6	1.020	Ligações em tetraedros PO_4 tipos Q^1 e Q^2

Fonte: Elaborada pelo Autor.

A banda assinalada como 2 encontra-se em $410cm^{-1}$ e está relacionada ao íon fosfato PO_4^{3-} tetraédrico. Nas amostras contendo 20 e 30% de óxido de tântalo esta banda é visível ainda que com baixa intensidade. Para a amostra com 40% é observada a diminuição da banda e na amostra com 50% ela não é visível (GHULE; MURUGAN; CHANG, 2001).

Em $485cm^{-1}$ ocorre a presença da banda devida às ligações de tetraedros PO_4 , presente em todas as amostras com intensidade semelhante, mesmo em amostras com maior teor de tântalo, fazendo parte da rede vítrea (WETHERALL et al., 2009).

Assinalada como banda 4, em $650cm^{-1}$, o espectro de absorção é atribuído às ligações $Ta - O$ da rede de octaedros TaO_6 . A sequência de espectros mostra um aumento pronunciado desta banda acompanhando o aumento da fração molar de óxido de tântalo. Fica evidente assim, a incorporação do óxido de tântalo na forma octaédrica TaO_6 na rede vítrea (PEREZ et al., 2017; WETHERALL et al., 2009).

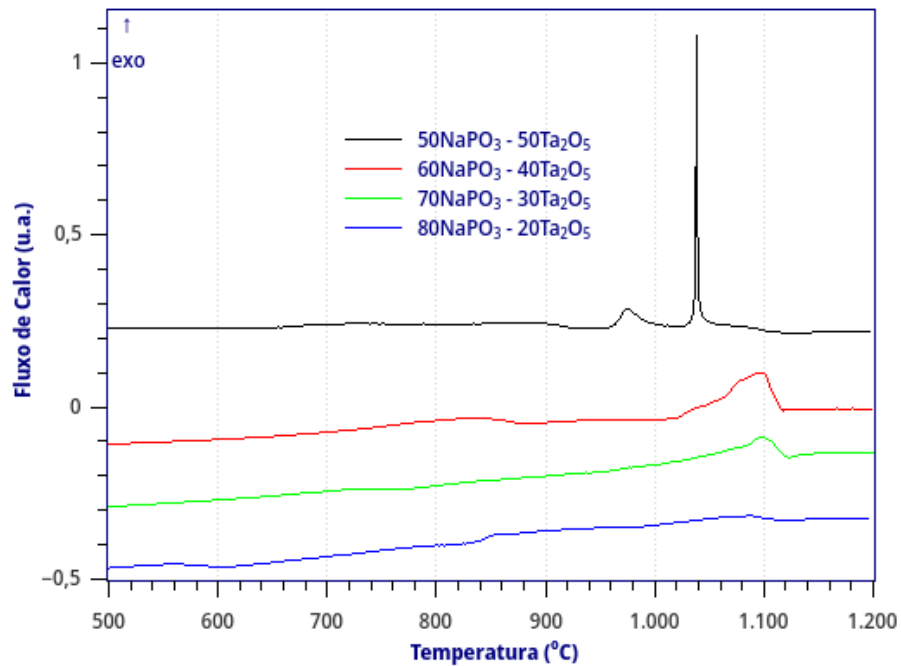
A banda de absorção em $890cm^{-1}$ se refere às ligações entre octaedros TaO_6 que estão isolados. Conforme a concentração de tântalo aumenta, percebemos a diminuição da intensidade desta banda, visto que o fosfato está cada vez em menor quantidade e os octaedros de tântalo passam a fazer parte da rede vítrea. Por fim, a banda de absorção 6 está atribuída a tetraedros de PO_4 dos tipos Q^1 e Q^2 (PEREZ et al., 2017; WETHERALL et al., 2009).

Com a formação da rede octaédrica do tântalo, espera-se que estes vidros, que apresentem alta quantidade de Ta_2O_5 em sua composição, tenham a capacidade de incorporação de íons terras raras, visto que estes íons apresentam uma tendência a migrarem para a estrutura formada pelo tântalo.

5.4 Análise Térmica

A Figura 44 exibe as curvas de análise de calorimetria exploratória diferencial para as amostras vítreas de composição $(100 - x)NaPO_3 - xTa_2O_5$ com valores para $x = (20, 30, 40$ e $50)$ em fração molar. Os dados coletados através das análises térmicas encontram-se descritos na Tabela 12.

Figura 44 – Curvas DSC para amostras vítreas com composição $(100 - x)NaPO_3 - xTa_2O_5$.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Tabela 12 – Dados obtidos através das análises de calorimetria exploratória diferencial para amostras vítreas com composição $(100 - x)NaPO_3 - xTa_2O_5$.

Composição da Amostra	Valores Obtidos ($^{\circ}C$)					
	T_g	T_{x1}	$T_x - T_{gx1}$	T_{c1}	T_{x2}	T_{c2}
$20Ta_2O_5$	588	952	364	1.086	*	*
$30Ta_2O_5$	753	937	184	1.093	*	*
$40Ta_2O_5$	871	995	124	1.098	*	*
$50Ta_2O_5$	920	952	32	974	1.024	1.038

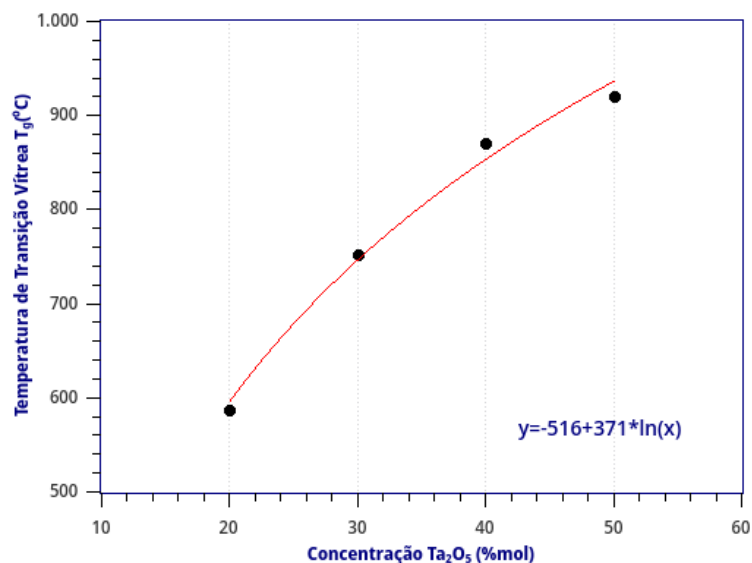
*Não apresenta este evento.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Na amostra com 20% de Ta_2O_5 foi observado um evento exotérmico muito discreto com pico em $1.086^{\circ}C$. Para a amostra com 30% de Ta_2O_5 é possível a identificação de um evento exotérmico que tem seu pico em $1.093^{\circ}C$, sendo que este evento torna-se mais perceptível quando a fração molar de Ta_2O_5 aumenta para 40%, onde este evento apresenta seu pico em $1.098^{\circ}C$. Na amostra contendo 50% de óxido de tântalo podemos verificar uma mudança no comportamento da curva, que passa a exibir dois eventos exotérmicos bem definidos, o primeiro com pico em $974^{\circ}C$ e o segundo em $1.038^{\circ}C$. O primeiro de menor intensidade e o segundo de maior intensidade ocorrendo em uma faixa estreita de temperatura.

Pode-se verificar também um aumento significativo na T_g em razão do aumento da concentração de óxido de tântalo, que pode ser atribuído a incorporação do óxido como agente intermediário da rede, aumentando assim a conectividade e consequentemente a viscosidade do fundido. A Figura 45 mostra o comportamento da temperatura de transição vítrea em relação à fração molar de óxido de tântalo, sugerindo a solubilização do óxido de tântalo na composição, ocasionando em sítios com maior número de coordenação aumentando a conectividade total da rede.

Figura 45 – Gráfico exibindo o comportamento da temperatura de transição vítrea T_g em função da concentração de óxido de tântalo.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Nota-se também a diminuição da estabilidade térmica da amostra com 50% de Ta_2O_5 em relação as amostras com menor teor de óxido de tântalo. Esta diminuição pode ter relação com o fato da quantidade de tântalo presente na composição ocasionando uma maior formação de *clusters* TaO_6 que propiciam a precipitação de fase cristalina.

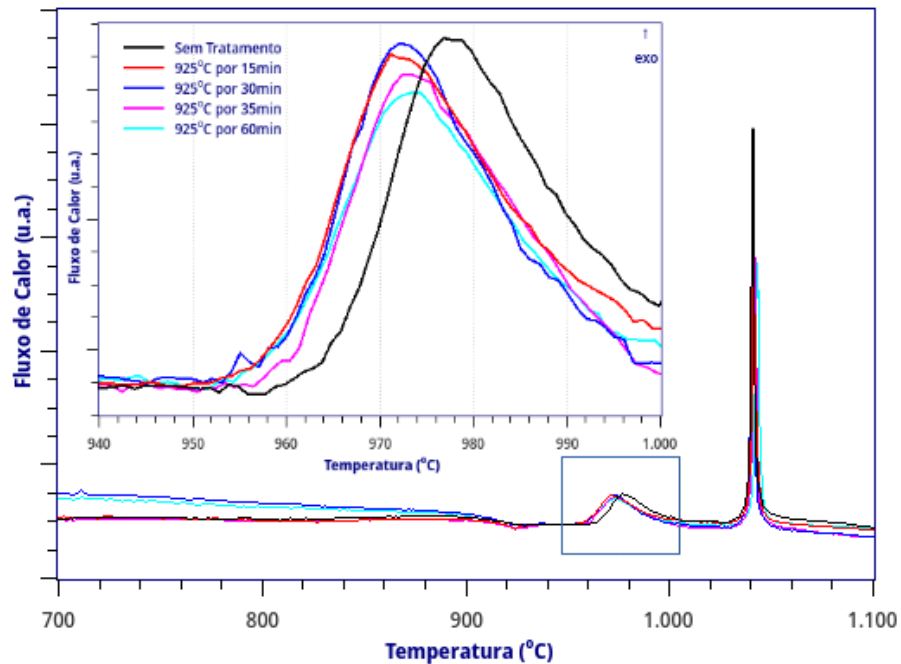
Baseando-se nas análises térmicas das amostras, face à existência de dois eventos exotérmicos que estão relacionados à formação de fases cristalinas, a amostra com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$ foi aquela considerada como a mais promissora. Através de um estudo de nucleação e cristalização, é possível definir um tratamento térmico adequado, que priorize a formação da primeira fase, exercendo a menor influência possível na segunda, que tenha por objetivo a obtenção de uma vitrocerâmica.

5.4.1 Estudo de Nucleação

Após a seleção da composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$ como promissora, foram realizados tratamentos térmicos de amostras, superiores a temperatura de transição vítrea $T_g = 920^\circ C$. As análises térmicas foram realizadas conforme as condições já mencionadas no item 4.2.3.1.

A Figura 46 apresenta as análises térmicas realizadas nas amostras submetidas a tratamento térmico, com destaque para a faixa de temperatura compreendida entre 940 e 1.000°C, onde se situa o primeiro evento exotérmico.

Figura 46 – Curvas DSC do primeiro evento exotérmico após tratamentos térmicos realizados em amostra com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$ visando nucleação.

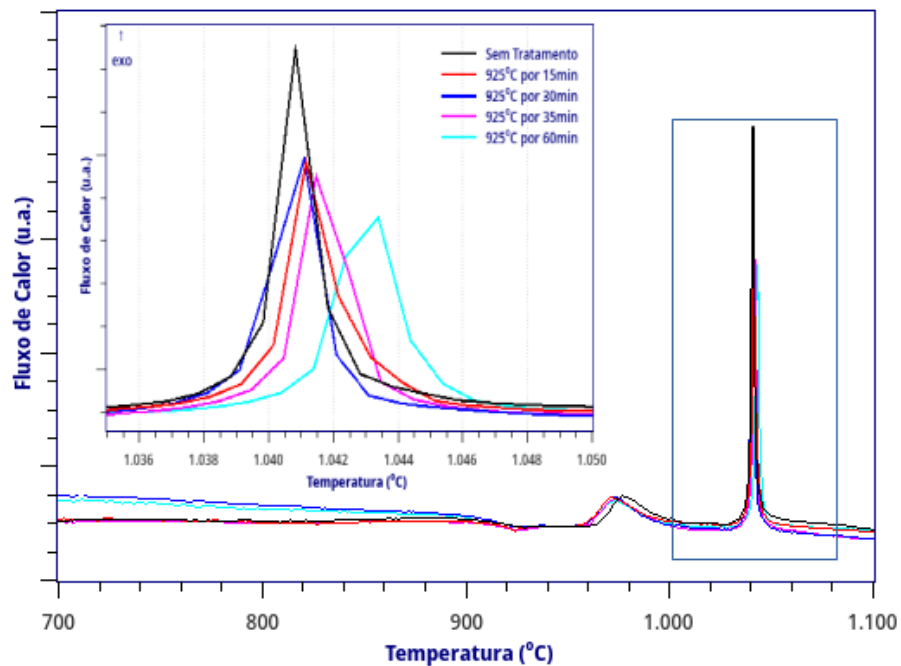


Fonte: Elaborado pelo Autor.

A Figura 46 mostra que para a temperatura de 925°C em todos os tempos de tratamento houve o deslocamento da curva para temperaturas menores de picos de cristalização do evento estudado, dessa forma, todos estes tempos seriam suficientes para que ocorresse a nucleação. Para os tempos de 15 e 30min as curvas apresentam praticamente o mesmo comportamento. Para tempos superiores a 30min verifica-se uma tendência de diminuição do pico, conforme vemos nas curvas para 35 e 60min. Este comportamento pode estar relacionado com o início do crescimento dos grãos, algo que não é desejado nesta etapa. Foram realizados também tratamentos com temperaturas diferentes de 925°C e variados tempos, porém a diminuição da T_c não foi tão pronunciada, ou não foi verificada diminuição.

Outro parâmetro observado foi a menor influência no segundo pico, pois uma diminuição muito acentuada do segundo pico seria um indicativo de um início de cristalização da segunda fase. Na Figura 47 é dado destaque para a faixa compreendida entre 1.035 e 1.050°C. Para os tempos de 15 e 30min a influência no pico é praticamente a mesma, enquanto que para tempos superiores já ocorre uma diminuição mais acentuada.

Figura 47 – Curvas DSC do segundo evento exotérmico após tratamentos térmicos realizados em amostra com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$ visando nucleação.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

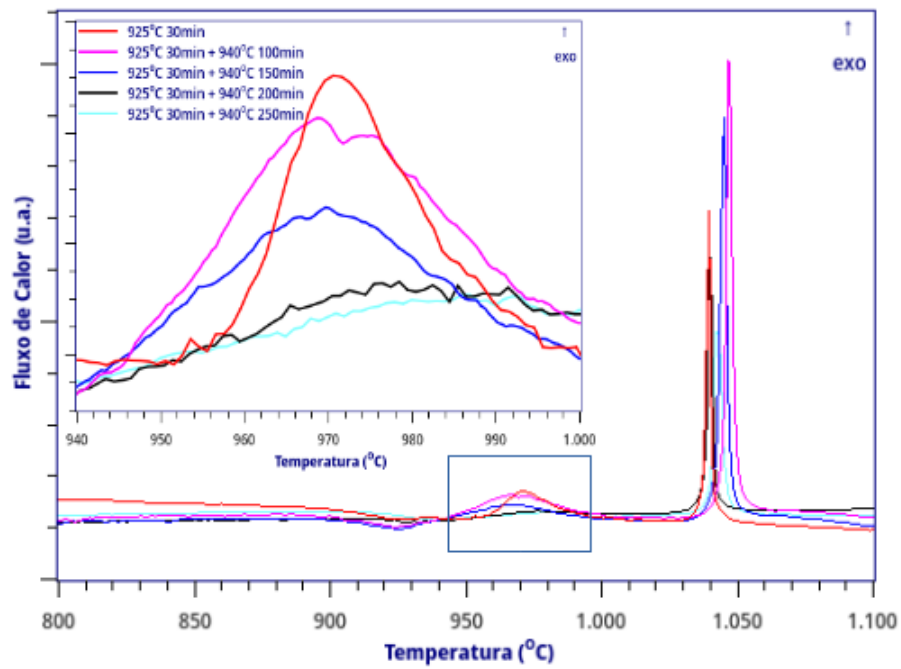
Desta forma, baseando-se nos resultados obtidos, os parâmetros para o tratamento térmico com o objetivo de otimização da nucleação da primeira fase cristalina da amostra com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$ foram estabelecidos como sendo à uma temperatura de $925^{\circ}C$ pelo tempo de $30min$. A etapa seguinte consistiu em testes em diferentes tempos e temperaturas para o patamar subsequente à nucleação, com foco na eliminação do primeiro evento exotérmico apenas, formando assim um material parcialmente cristalino e parcialmente vítreo, ou seja, uma vitrocerâmica.

5.4.2 Parâmetros de Tratamento Térmico para Obtenção de Vitrocerâmica

Foram realizados diversos tratamentos térmicos combinando-se tempo e temperatura com objetivo de precipitação parcial ou completa da primeira fase, de maneira que haja também a menor modificação possível no segundo evento. Entre os parâmetros experimentados, são apresentados na Figura 48 os resultados da série de tentativas utilizando para o crescimento de grãos a temperatura de $940^{\circ}C$, variando-se os tempos de tratamento.

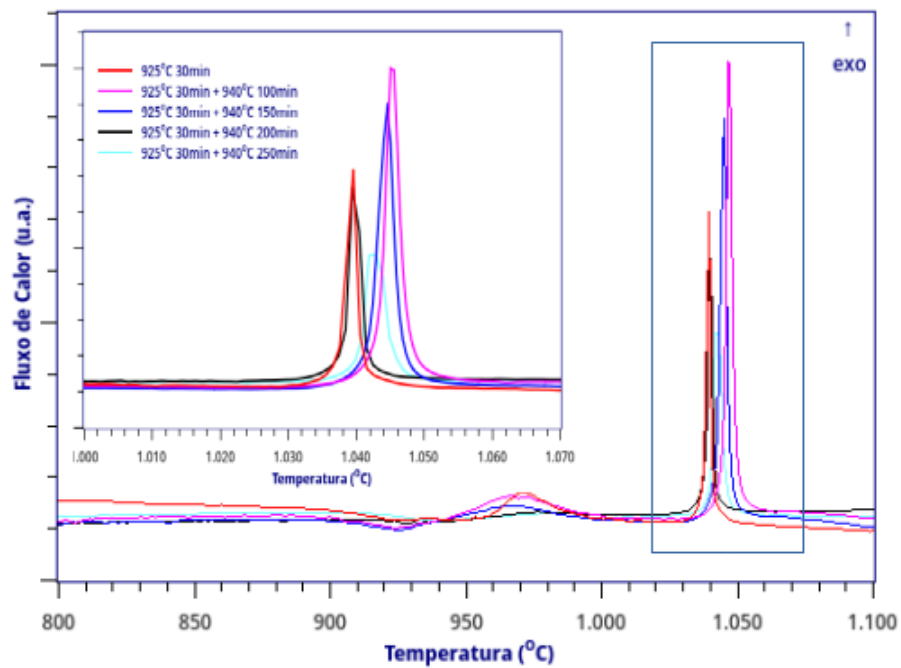
Foi verificado uma diminuição gradual do evento exotérmico conforme aumentava o tempo de tratamento térmico no segundo patamar, sendo o evento foi suprimido quase que em sua totalidade para as curvas com tempo de $200min$ e $250min$. Desta forma, foi realizada uma análise tendo como critério o tempo de tratamento térmico para cristalização que exercesse menor influência no segundo evento exotérmico (FIGURA 49).

Figura 48 – Curvas DSC de amostras submetidas à nucleação e cristalização em tempos diferentes, com destaque no primeiro evento exotérmico.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figura 49 – Curvas DSC de amostras submetidas à nucleação e cristalização em tempos diferentes, com destaque no segundo evento exotérmico.



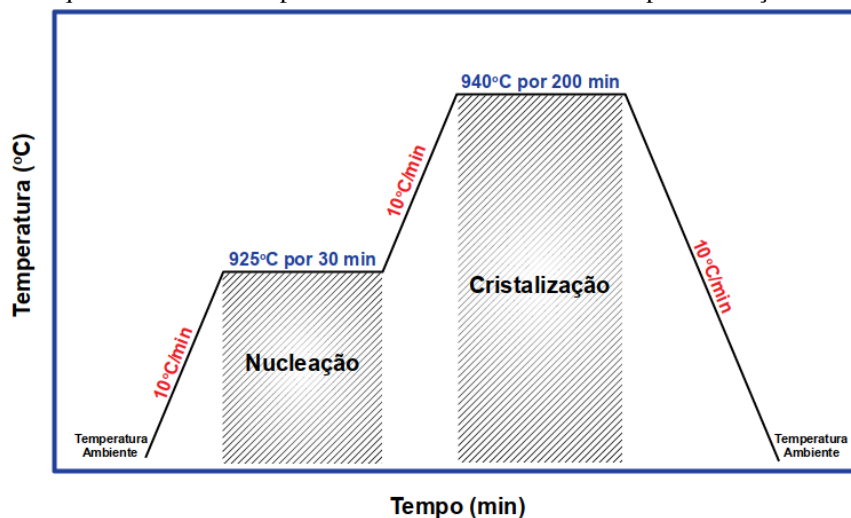
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Em destaque tem-se as alturas dos picos referente ao segundo evento exotérmico exibido pela amostra, e a menor diminuição ocorre para o tempo de 200min. Para os tempos de 100min e 150min observa-se um aumento deste pico, que pode estar indicando que o tratamento térmico com estes parâmetros pode estar induzindo a nucleação do segundo evento.

5.4.3 Obtenção da Vitrocerâmica

Com base nas análises térmicas e estudo de nucleação realizados, foi definido os parâmetros de tratamento térmico para a formação de uma vitrocerâmica a partir do vidro com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$. O vidro já a temperatura ambiente, foi reconduzido ao forno teve sua temperatura elevada até o patamar de $925^\circ C$ à uma taxa de $10^\circ C/min$, permanecendo nesta temperatura por 30min, na sequência a temperatura foi elevada à $940^\circ C$ também à uma taxa de $10^\circ C/min$, permanecendo assim por mais 200min, para posterior resfriamento à temperatura ambiente na mesma taxa na qual foi aquecido, conforme exemplificado na Figura 50.

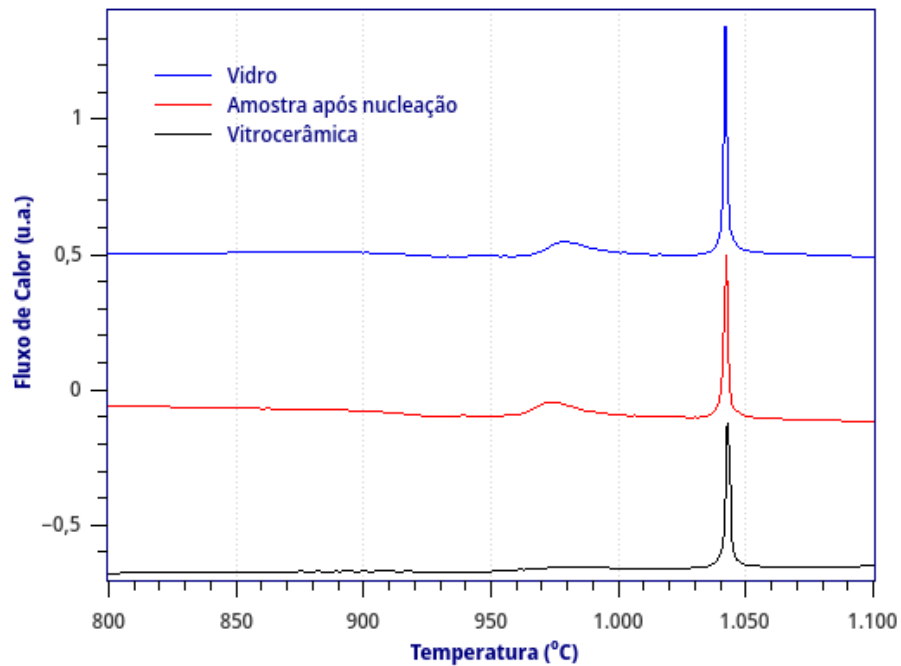
Figura 50 – Esquema ilustrando os parâmetros do tratamento térmico para obtenção da vitrocerâmica.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

A Figura 51 apresenta as curvas DSC da amostra de vidro sem qualquer tratamento térmico, após a nucleação e na forma de vitrocerâmica.

Figura 51 – Curvas DSC da amostra vítrea, amostra após a nucleação e vitrocerâmica.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Na Figura 52 é exibida a vitrocerâmica obtida. Na imagem temos a mesma amostra antes do tratamento térmico, na condição vítrea e após a formação da vitrocerâmica.

Figura 52 – Vitrocerâmica obtida após a definição dos parâmetros para tratamento térmico.



Fonte: Acervo do Autor.

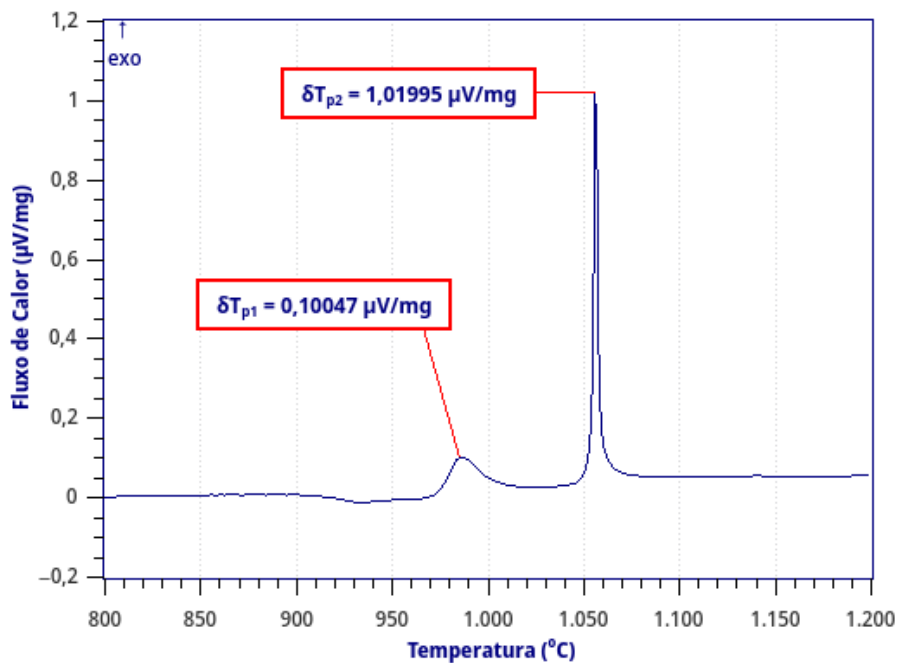
É perceptível uma modificação na coloração da amostra, que apesar de transparente mostra-se tendendo ao azul. Este fato pode ser explicado por uma mudança no estado de oxidação do tântalo durante o tratamento térmico ou pela indução da nucleação e crescimento de grãos, que modificam a forma como a luz interage com o material.

5.4.4 Estudo dos Mecanismos de Cristalização

O estudo de cristalização foi realizado através das análises térmicas das frações granulométricas presentes na Tabela 9, acrescida da análise térmica realizada no monólito. Visto que, já foi verificado que a amostra apresenta mais de um pico, serão informados os valores para cada pico constantes na curva, e posteriormente, estes eventos serão analisados comparativamente entre si, de forma a determinar se existem diferenças no mecanismo de cristalização para cada um dos eventos exibidos pela análise da amostra.

A Figura 53 apresenta a curva DSC para o monólito, informando a altura dos picos dos dois eventos exotérmicos encontrados, sendo $\delta T_{p1} = 0,10047 \mu V/mg$ e $\delta T_{p2} = 1,01995 \mu V/mg$.

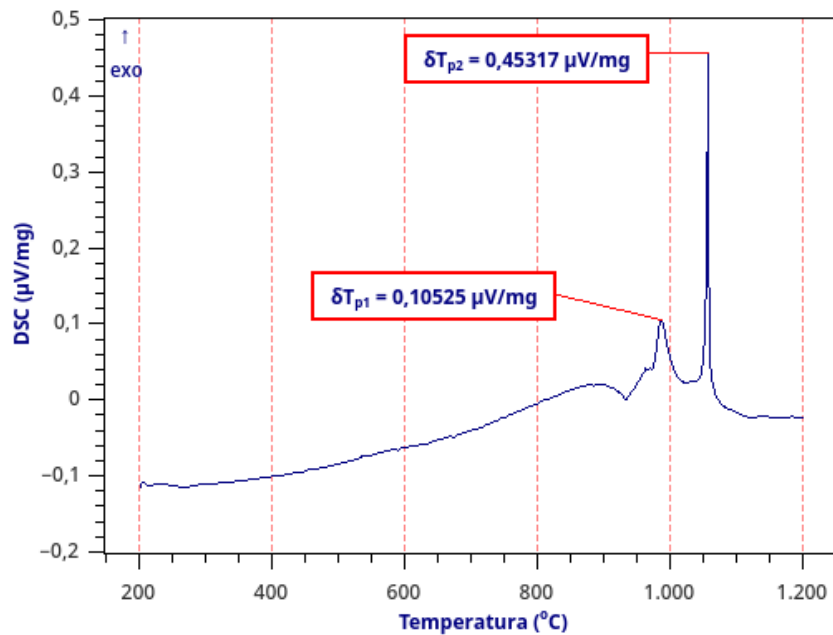
Figura 53 – Curva DSC para amostra vítrea com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$ na forma de monólito.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

A Figura 54 mostra a curva DSC para a fração com partículas que apresentam tamanho superior a $150 \mu m$. São exibidos os valores para a altura dos picos de $\delta T_{p1} = 0,10525 \mu V/mg$ e $\delta T_{p2} = 0,45317 \mu V/mg$.

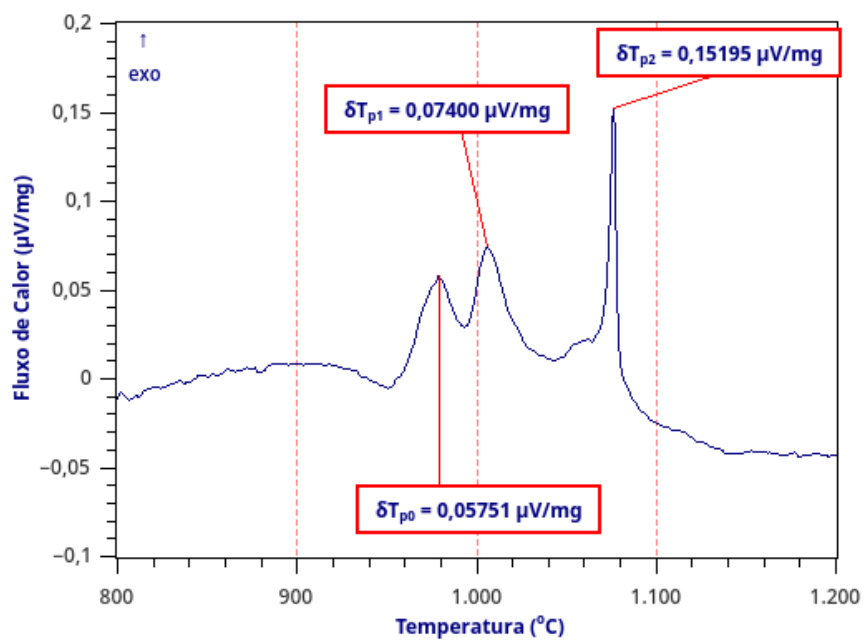
Figura 54 – Curva DSC para amostra vítrea com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$ com tamanho de partícula maior que $150\mu m$.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

A curva DSC para a amostra com tamanho de partícula situada entre $150\mu m$ e $90\mu m$ encontra-se ilustrada na Figura 55.

Figura 55 – Curva DSC para amostra vítrea com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$ com tamanho de partícula menor que $150\mu m$ e maior que $90\mu m$.

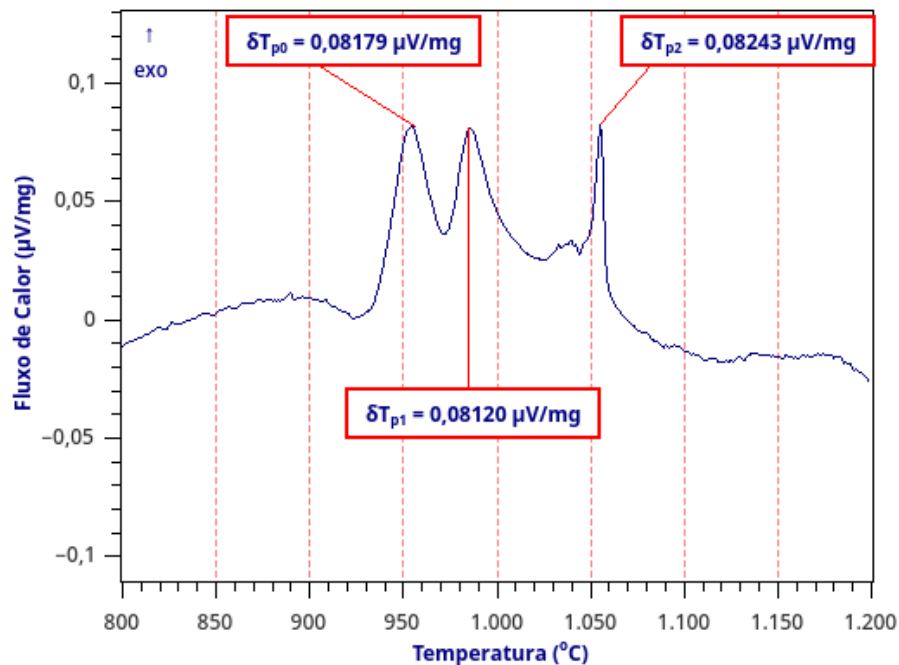


Fonte: Elaborado pelo Autor.

Ocorre o surgimento de um evento exotérmico com altura $\delta T_{p0} = 0,05751 \mu V/mg$ que não era visível nas amostras anteriores. Para os eventos já presentes, é verificada a diminuição da altura, com valores $\delta T_{p1} = 0,07400 \mu V/mg$ e $\delta T_{p2} = 0,15195 \mu V/mg$.

Na Figura 56 está apresentada a curva DSC para a fração de partícula com tamanho compreendido entre $90 \mu m$ e $45 \mu m$. Pelo gráfico percebemos três eventos exotérmicos com intensidades semelhantes, exibindo valores $\delta T_{p0} = 0,08179 \mu V/mg$, $\delta T_{p1} = 0,08120 \mu V/mg$ e $\delta T_{p2} = 0,08243 \mu V/mg$.

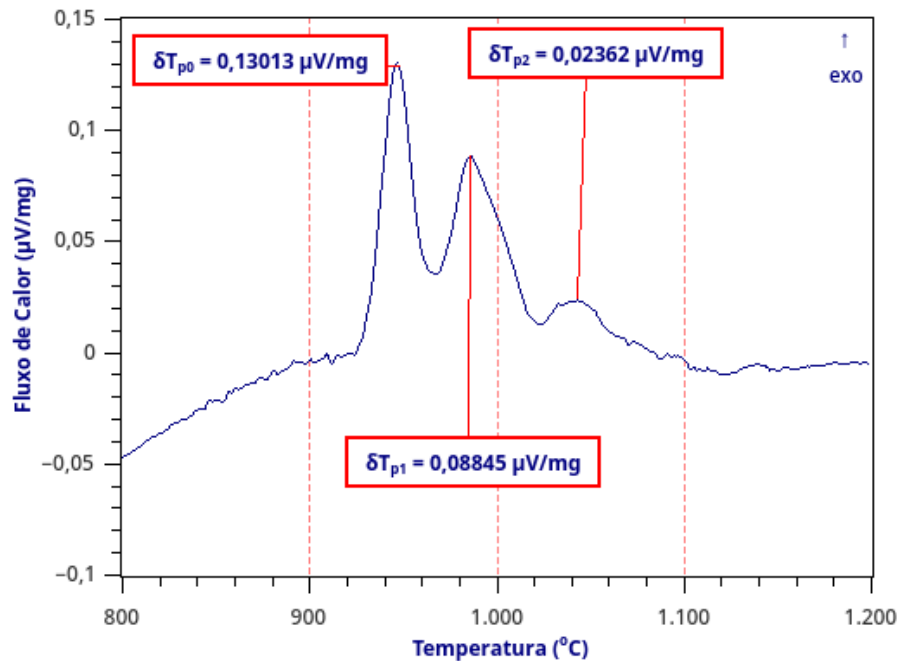
Figura 56 – Curva DSC para amostra vítrea com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$ com tamanho de partícula menor que $90 \mu m$ e maior que $45 \mu m$.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Na última fração, temos as partículas com tamanho inferior a $45 \mu m$. A Figura 57 traz os valores para $\delta T_{p0} = 0,13013 \mu V/mg$, $\delta T_{p1} = 0,08845 \mu V/mg$ e $\delta T_{p2} = 0,02362 \mu V/mg$. O último evento, que na análise da amostra na forma de monólito era o maior e mais definido, praticamente desapareceu nesta fração.

Figura 57 – Curva DSC para amostra vítrea com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$ com tamanho de partícula menor que $45\mu m$.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Na Tabela 13 estão compilados os valores para cada evento exotérmico observado nas análises térmicas, organizados de acordo com o tamanho de partícula estudado, facilitando a observação do comportamento dos picos.

Tabela 13 – Comparação das temperaturas dos eventos visualizados nas análises térmicas para a amostra com composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$ de acordo com o tamanho da partícula (ps).

Amostra $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$	Picos Observados ($\mu V/mg$)			
	Tamanho de partícula	δT_{p0}	δT_{p1}	δT_{p2}
<i>Bulk</i>		*	0,10047	1,01995
$ps > 150\mu m$		*	0,10525	0,45317
$150\mu m > ps > 90\mu m$		0,05751	0,07400	0,15195
$90\mu m > ps > 45\mu m$		0,08179	0,08120	0,08243
$ps < 45\mu m$		0,13013	0,08845	0,02362

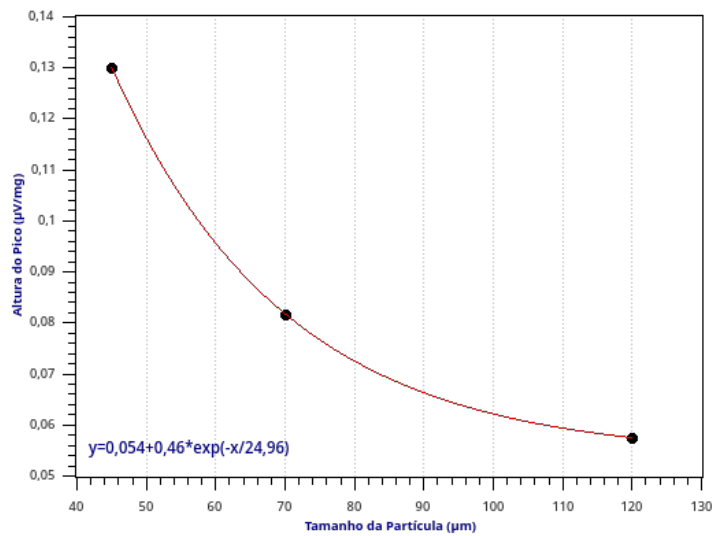
*Não visível.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Na Figura 58, relaciona-se a altura do evento δT_{p0} e o tamanho da partícula para as análises térmicas realizadas. Vê-se uma tendência na diminuição exponencial de δT_{p0} conforme o tamanho da partícula aumenta. A presença deste evento poderia estar relacionada à uma fase

com mecanismo de cristalização superficial, uma vez que sua intensidade aumenta conforme a área superficial da amostra aumenta.

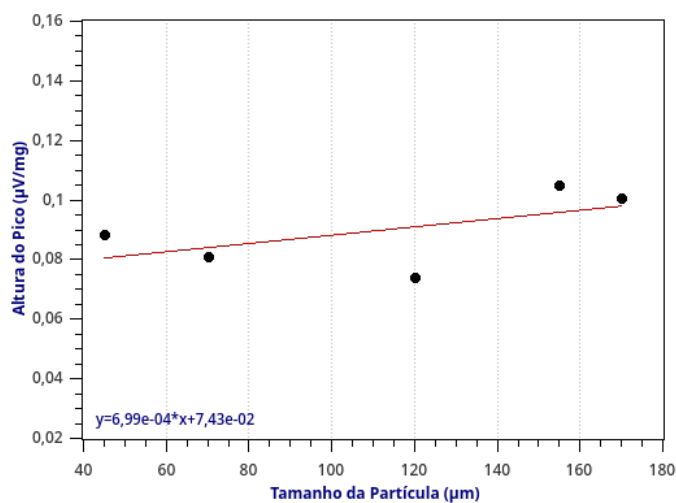
Figura 58 – Gráfico com os dados relativos à altura do pico δT_{p0} em função do tamanho de partícula.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Na Figura 59, relaciona-se o evento δT_{p1} com o tamanho das partículas e é visto um comportamento relativamente constante. Podemos inferir um mecanismo de cristalização volumétrico, visto que a altura do pico sofreu pequenas alterações em seus valores em relação à grandes variações na fração granulométrica.

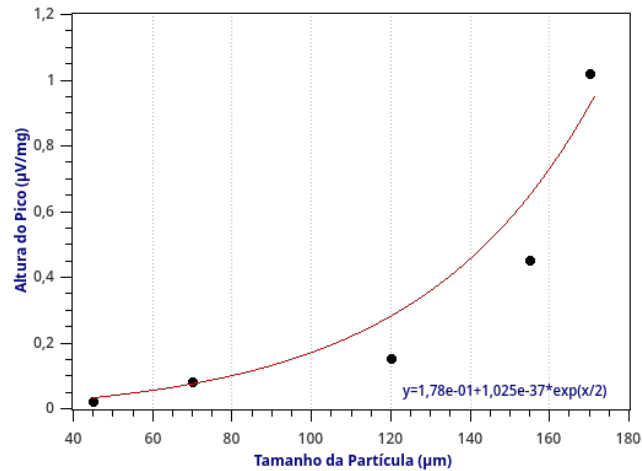
Figura 59 – Gráfico com os dados relativos à altura do pico δT_{p1} em função do tamanho de partícula.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Na Figura 60, estão relacionados os valores para a altura do pico δT_{p2} em função do tamanho de partícula.

Figura 60 – Gráfico com os dados relativos à altura do pico δT_{p2} em função do tamanho de partícula.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

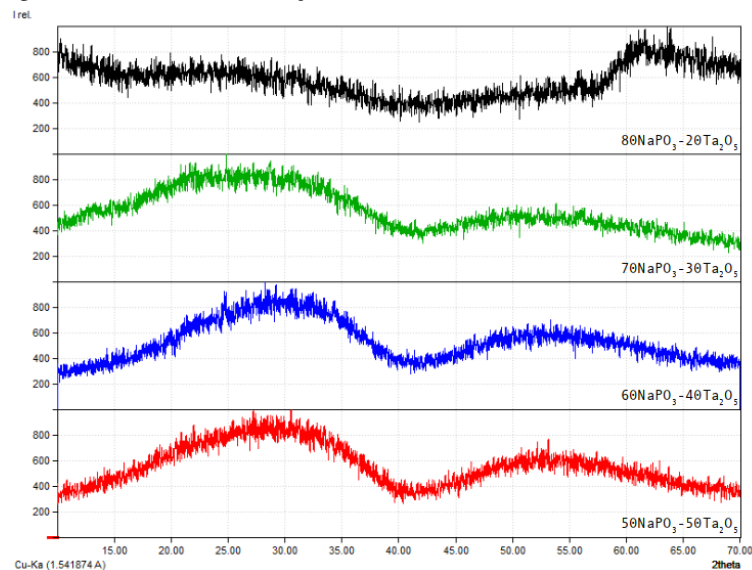
O comportamento exibido pela curva mostra que a altura do pico aumenta exponencialmente conforme aumenta o tamanho da partícula, demonstrando que esta fase apresenta um mecanismo de cristalização volumétrico.

5.5 Difração de Raios-X

5.5.1 Amostras Vítreas

As amostras na composição $(100-x)NaPO_3 - xTa_2O_5$ com valor para $x = (20, 30, 40, 50)$ foram submetidas a análise de difração de raios-x para a confirmação do caráter vítreo. Os resultados das análises encontram-se dispostos na Figura 61.

Figura 61 – Análise de difração de raios-x das amostras de vidro obtidas.



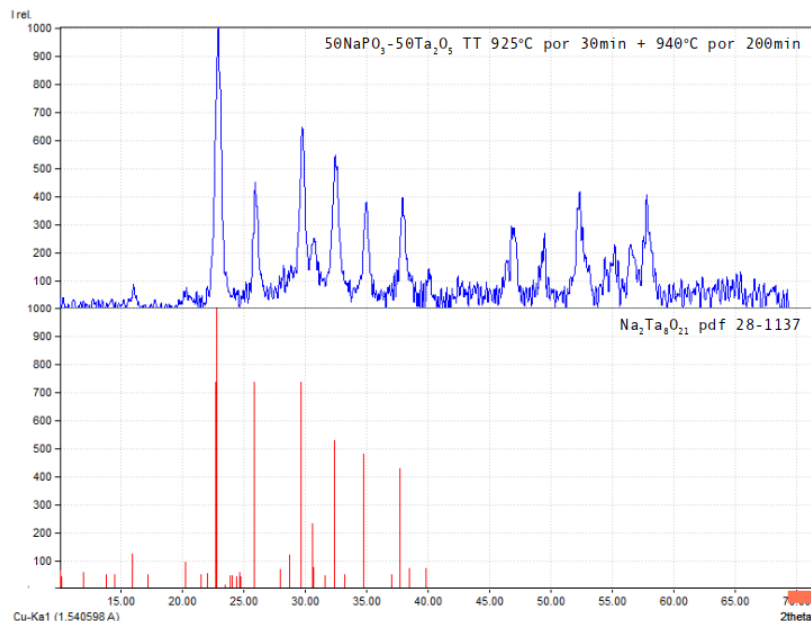
Fonte: Elaborado pelo Autor.

É possível visualizar que os padrões de difração não apresentam picos definidos, sendo característico de análises de materiais que apresentam a condição de não-cristalinidade, confirmando o carácter vítreo das amostras.

5.5.2 Vitrocerâmica

A amostra contendo 50% de óxido de tântalo na composição foi submetida aos parâmetros de tratamento térmico que foram definidos após a análise térmico e estudo de nucleação e crescimento de grãos. Após o tratamento térmico, a amostra passou por análise de difração raios-x de forma a verificar se houve formação de estrutura cristalina e a identificação da fase formada. O resultado da análise encontra-se na Figura 62.

Figura 62 – Análise de difração de raios-x da amostra tratada termicamente por 925°C por 30min + 940°C por 200min.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

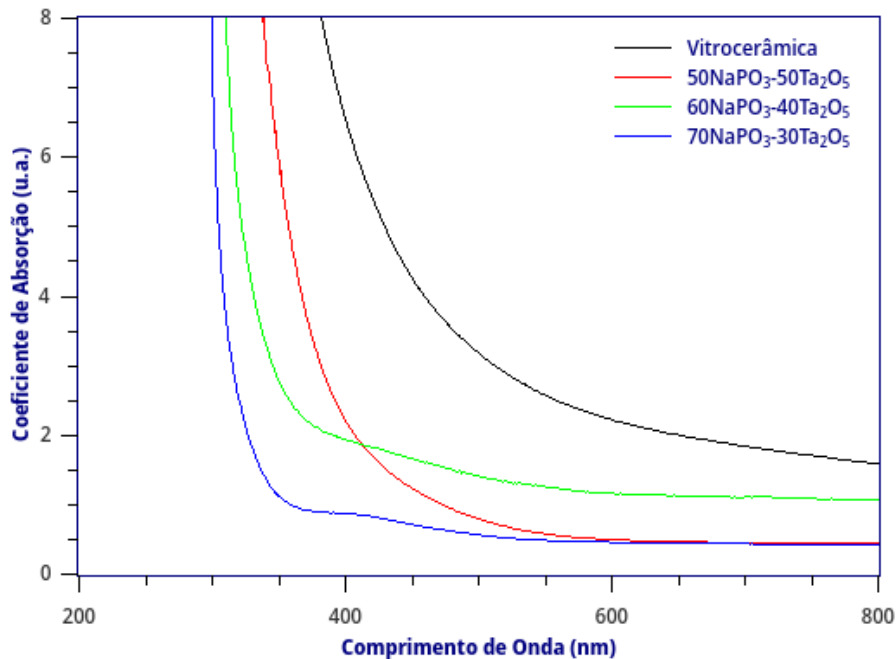
O resultado confirma a obtenção de uma vitrocerâmica. A fase que foi identificada pela análise é compatível com o padrão para a estrutura ortorrômbica $Na_2Ta_8O_{21}$. Não é possível determinar a compatibilidade dos picos em ângulos maiores visto que não foi encontrada indexação dos picos para esses ângulos, devido a antiguidade da referência. Contudo os picos da referência em ângulos menores apresentam excelente compatibilidade tanto nas posições quanto intensidade.

5.6 Análise de Absorção UV-Visível

A Figura 63 apresenta os espectros de absorção ultravioleta e visível. É notado que o gráfico não contempla os dados da amostra contendo 20% de óxido de tântalo. Isto ocorre dado o tamanho das amostras obtidas, que após sucessivas tentativas em utilizá-las para a análise, os

resultados apresentavam-se com excessivo ruído e espectros que não eram condizentes com as características visuais da amostra.

Figura 63 – Análise de absorção Uv-Visível.



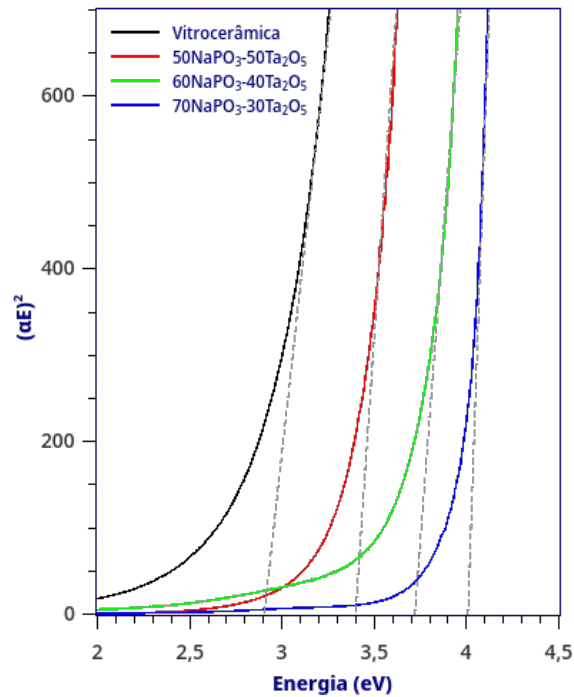
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Através da análise dos espectros, percebemos que ocorre um deslocamento da absorção para comprimentos de onda de menor energia, acompanhada por uma pequena redução na transparência dos vidros, que passam a apresentar um tom tendendo ao amarelado conforme aumenta a fração molar de óxido de tântalo.

A Figura 64 traz o gráfico utilizado para a determinação do *bandgap*, através da aplicação do método de Tauc. É observado que conforme aumenta a concentração de óxido de tântalo ocorre a diminuição do valor para o *bandgap*. Para a vitrocerâmica, o valor é menor que para a amostra vítrea com a mesma composição. Os valores encontrados são exibidos na Tabela 14.

A diminuição do *bandgap* observada pode ser explicada pela inserção dos octaedros TaO_6 na rede vítrea, e assim aumentando a sua conectividade. Essa inserção foi demonstrada pelo aumento da temperatura de transição vítrea e pela espectroscopia Raman, onde a banda de absorção atribuída as ligações presentes no octaedro apresenta comportamento crescente acompanhando o aumento da fração molar de óxido de tântalo.

Figura 64 – Gráfico bandgap.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Tabela 14 – Valores para o *bandgap* das amostras vítreas e vitrocerâmica.

Amostra	<i>Bandgap</i> (eV)
70NaPO ₃ – 30Ta ₂ O ₅	4,0
60NaPO ₃ – 40Ta ₂ O ₅	3,7
50NaPO ₃ – 50Ta ₂ O ₅	3,4
Vitrocerâmica	2,9

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Uma vez que o íon tântalo apresenta mais orbitais moleculares quando comparado aos demais elementos da composição, sua adição na rede irá promover um aumento dos orbitais moleculares disponíveis. Desta forma, a diminuição entre as distâncias entre bandas de valência e condução, ocasionada pela sobreposição de orbitais, conduz a redução no valor do *bandgap* (MARCONDES et al., 2017).

Outro ponto de destaque é a modificação da cor da vitrocerâmica obtida em relação a amostra vítrea (FIGURA 65).

Figura 65 – Vitrocerâmica apresentando coloração tendendo ao azul.



Fonte: Acervo do Autor.

Sob a luz visível é possível perceber uma coloração tendendo ao azul, que pode ser explicada pela alteração no estado de oxidação do tântalo quando a vitrocerâmica foi formada ou ainda, pela mudança na absorção e refração da luz pelo material devido às mudanças estruturais, como a formação e tamanho dos grãos que foram induzidos pelo tratamento térmico.

6 CONCLUSÃO

Para a composição que foi objeto de estudo, foi comprovada a possibilidade de obtenção de vidros com composição binária $(100 - x)NaPO_3 - xTa_2O_5$, variando-se o valor de x entre 10 e 50% em fração molar. A amostra contendo 10% foi descartada devido sua intensa higroscopicidade, não parecendo apropriada para as aplicações propostas neste estudo. As amostras vítreas para concentrações molares de óxido de tântalo com 20, 30 e 40% trincavam ainda no interior do molde, mesmo após diversas tentativas de variação na temperatura do molde. Foram obtidas amostras na forma de monólito com tamanho considerável contendo 50% de Ta_2O_5 quando o molde era pré aquecido a $620^\circ C$. A amostra com 55% de óxido de tântalo cristalizou logo após ser vertida, apresentando um aspecto completamente opaco. Com os dados obtidos, foi possível a determinação do domínio vítreo para a composição estudada.

Como destaque tem-se a obtenção da amostra contendo 50% de Ta_2O_5 , visto que pelas pesquisas realizadas, não foram encontradas menções de obtenção de monólitos estáveis pelo método fusão/choque térmico possuíssem esta quantidade de óxido de tântalo. A amostra vítrea apresentou boa transparência no visível e em seu volume não foram constatadas inclusões, defeitos ou outros fatores que pudessem comprometer seu aspecto homogêneo.

Análises térmicas realizadas na amostras, confirmaram a tendência para o aumento da temperatura de transição vítrea do material conforme a fração de óxido de tântalo era aumentada. Este fator indica a solubilidade deste óxido na composição, atuando como elemento intermediário aumentado a conectividade da rede vítrea. Conforme a quantidade de Ta_2O_5 foi sendo aumentada na composição, foi perceptível um aumento na definição de eventos exotérmicos exibidos nas análises térmicas, sendo que para a amostra com 50% de óxido de tântalo, foram encontrados dois eventos bem definidos. Este exemplar apresentou uma temperatura de transição vítrea incomum, exibindo $T_g = 920^\circ C$. A amostra também apresenta estabilidade térmica relativamente baixa, com $\Delta T_x = 32^\circ C$, que é esperado visto que uma maior concentração de tântalo na amostra induz a formação de *clusters* que propiciam a precipitação de fase cristalina. Os eventos exotérmicos desta amostra apesar de serem próximos, puderam ser bem diferenciados, levando a consideração desta amostra para estudos de nucleação e crescimento de grãos com o objetivo de formação de uma vitrocerâmica.

Dados obtidos através do estudo de nucleação e crescimento conduziram a obtenção dos parâmetros para o tratamento térmico para a obtenção de vitrocerâmica. Esses parâmetros foram fixados como sendo a submissão da amostra a temperatura de $925^\circ C$ pelo tempo de $30min$ para a máxima nucleação, seguido de uma temperatura de $940^\circ C$ pelo tempo de $200min$ para a completa cristalização da fase.

As análises de difração de raios-x confirmaram o caráter não cristalino das amostras de vidro obtidas para todas as composições. Foi confirmada também a obtenção de uma vitrocerâmica a partir da amostra vítrea composição $50NaPO_3 - 50Ta_2O_5$, confirmando que após o tratamento térmico foi detectada a formação de fase cristalina $Na_2Ta_8O_{21}$ com ótima compatibilidade.

As análises de espectroscopia FTIR mostraram modificações estruturais de acordo com as mudanças nas frações molares das composições, indicando a diminuição das bandas de absorção atribuídas aos fosfatos, indicando também a solubilização do óxido de tântalo nas amostras.

A espectroscopia Raman indicou um aumento da banda de absorção atribuída às ligações $Ta-O$ em octaedros TaO_6 incorporados na rede vítrea, comprovando a solubilização do óxido de tântalo nas amostras. A maior presença dos octaedros qualifica o vidro como promissor para a incorporação de íons terras raras, devido a tendência que estes íons apresentam em migrarem para a estrutura de tântalo, por conta da similaridade química entre os elementos.

As análises de absorção UV-Vis mostram a boa transparência do material em relação ao espectro visível das amostras vítreas e da vitrocerâmica. Foi realizado o cálculo do *bandgap* sendo verificada uma diminuição deste valor conforme a fração de óxido de tântalo aumentava. Houve também redução do *bandgap* da vitrocerâmica em relação a amostra vítrea com composição com 50% de Ta_2O_5 . Esta diminuição pode ser devida a inserção dos octaedros TaO_6 na rede, promovendo maior conectividade. Essa inserção foi evidenciada também pelo aumento da T_g e banda de absorção relacionadas às ligações deste octaedro exibidas na espectroscopia Raman.

A vitrocerâmica apresenta uma coloração tendendo ao azul quando exposta a luz, fenômeno que não ocorria antes do tratamento térmico. Publicações reportam a emissão de cor azul sob excitação ultravioleta por filmes finos e vidros silicatos com óxido de tântalo na composição e atribuem o fenômeno às transições de transferência de carga do metal para o ligante. Mudanças no estado de oxidação do tântalo durante o tratamento térmico também podem ser considerada para explicar a mudança observada. Com o tratamento térmico para a obtenção da vitrocerâmica temos a formação e crescimento de grãos que fazem parte da estrutura do material. A presença destes grãos altera a forma como ocorre a interação da luz com o material, e fenômenos de refração podem ocasionar na mudança de cor observada. Os dados obtidos no estudo demonstram que vidros e vitrocerâmicas contendo óxido de tântalo são materiais promissores para aplicação em dispositivos ópticos.

7 PERSPECTIVAS

O objetivo proposto para o presente estudo foi alcançado, onde vidros com alto teor de óxido de tântalo foram obtidos e foi provada a capacidade destes materiais em formarem vitrocerâmicas. Investigações futuras incluem estudos obtidos vidros e vitrocerâmicas dopados com íons terras raras. A caracterização dos materiais dopados e não dopados quanto às suas propriedades luminescentes poderão determinar e confirmar quanto ao potencial desta composição para aplicações ópticas.

Outros parâmetros também podem ser melhor detalhados, como por exemplo, a influência do tempo de fusão na coloração das amostras e a identificação das fases cristalinas que estão presentes de acordo com a granulometria das amostras.

REFERÊNCIAS

- ABDELGHANY, A. M. The elusory role of low level doping transition metals in lead silicate glasses. *Silicon*, Springer Nature, v. 2, n. 3, p. 179–184, jul 2010.
- AGILENT TECHNOLOGY. *Princípios da espectroscopia molecular: Hardware*. 2016.
- AL-SHAMIRIAND, H. A. S.; EID, A. S. Optical and ultrasonic properties of chromium oxide in sodium zinc phosphate glass. *Photonics and Optoelectronics*, v. 1, p. 1–8, 2012.
- AMERICAN MUSEUM OF NATURAL HISTORY. *Obsidian*. 2018. Acesso em 22 jan. 2018. Disponível em: <<https://goo.gl/Nmzth4>>.
- ANDRADE, R. H. P. *Sumário Mineral Brasileiro: Terras Raras*. Brasília - DF: DNPM, 2014.
- ANDREAH. *Espectroscopia Raman*. Acesso em 14 abr. 2018. Disponível em: <http://www.fisica.unam.mx/andrea/tecnicas_equipos/raman.html>.
- ARYA, S. K. et al. Optical and thermal properties of $(70-x)\text{SiO}_2-x\text{Na}_2\text{O}-15\text{CaO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{TiO}_2$ ($10 \leq x \leq 25$) glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer Nature, v. 120, n. 2, p. 1163–1171, 2015.
- ASTM. *Terminology of Glass and Glass Products: C162-05*. US: ASTM International, 2005.
- BAJARIN, T. *Why glass is critical to the future of tech*. 2015. Acesso em 20 fev. 2018. Disponível em: <<https://goo.gl/SehRSD>>.
- BARBOSA, A. J. et al. Er^{3+} doped phosphoniobate glasses and planar waveguides: structural and optical properties. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 20, n. 28, p. 285224, jun 2008.
- BEALL, G. H. Design and properties of glass-ceramics. *Annual Review of Materials Science*, Annual Reviews, v. 22, n. 1, p. 91–119, 1992.
- BEALL, G. H. Milestones in glass-ceramics: A personal perspective. *International Journal of Applied Glass Science*, Wiley-Blackwell, v. 5, n. 2, p. 93–103, 2014.
- BINGHAM, P. A.; HYATT, N. C.; HAND, R. J. Vitrification of uk intermediate level radioactive wastes arising from site decommissioning: property modelling and selection of candidate host glass compositions. *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A*, v. 53, n. 3, p. 83–100, 2012.
- BONNER, J.; DIETRICH, J. Pol Duwez. *Engineering & Science*, California Institute Of Technology, v. 46, n. 4, 3 1983.
- BRITANNICA. *Academic Britannica: Bertram Eugene Warren*. Encyclopædia Britannica, 2003. Acesso em 01 fev. 2018. Disponível em: <<https://goo.gl/SeVhM1>>.
- BRITANNICA. *Academic Britannica: Joseph von Fraunhofer*. Encyclopædia Britannica, 2010. Acesso em 24 jan. 2018. Disponível em: <<https://goo.gl/RnEKgt>>.
- BRITANNICA. *Academic Britannica: Gustav Tammann*. Encyclopædia Britannica, 2011. Acesso em 23 jan. 2018. Disponível em: <<https://goo.gl/ki6wsi>>.

- BRITANNICA. *Carl Zeiss*. Encyclopædia Britannica, 2015. Acesso em 23 jan. 2018. Disponível em: <<https://www.britannica.com/biography/Carl-Zeiss>>.
- BRITANNICA. *Academic Britannica: Industria Glass*. Encyclopædia Britannica, 2016. Acesso em 23 jan. 2018. Disponível em: <<https://goo.gl/SeVhM1>>.
- BRITANNICA. *Band Gap*. Encyclopædia Britannica, 2016. Acesso em 03 fev. 2018. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/band-gap>>.
- BRITANNICA. *Obsidian*. Encyclopædia Britannica, 2016. Acesso em 20 jul. 2017. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/obsidian>>.
- BRITANNICA. *Academic Britannica: Antoine-Laurent Lavoisier*. Encyclopædia Britannica, 2017. Acesso em 24 jan. 2018. Disponível em: <<https://goo.gl/SyL1r3>>.
- BRITANNICA. *Academic Britannica: Victor Moritz Goldschmidt*. Encyclopædia Britannica, 2017. Acesso em 29 jan. 2018. Disponível em: <<https://goo.gl/LerKQW>>.
- BRITANNICA. *Sir George Gabriel Stokes, 1st Baronet*. Encyclopædia Britannica, 2017. Acesso em 23 jan. 2018. Disponível em: <<https://goo.gl/C97r5r>>.
- CHAI, C. What is a glass ceramic? *AZO Materials*, 2014.
- CHEM. ENG. NEWS. Splat cooling yields new alloys. *Chemical & Engineering News*, American Chemical Society (ACS), v. 38, n. 25, p. 49, jun 1960.
- CONZONE, S. D.; SHELBY, J. E. Formation and properties of sodium tantalum silicate glasses. *European Journal of Glass Science and Technology*, v. 47, n. 3, p. 283–287, 2006.
- CORDEIRO, L. et al. Thermal and structural properties of tantalum alkali-phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier BV, v. 402, p. 44–48, oct 2014.
- CORNING INC. *Legendary Scientist: Dr. S. Donald Stookey*. 2018. Acesso em 02 fev. 2018. Disponível em: <<https://goo.gl/BRVuZt>>.
- CROWE, J. H.; CARPENTER, J. F.; CROWE, L. M. The role of vitrification in anhydrobiosis. *Annual Review of Physiology*, Annual Reviews, v. 60, n. 1, p. 73–103, 1998.
- DEBENEDETTI, P. G.; STILLINGER, F. H. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, Springer Nature, v. 410, n. 6825, p. 259–267, 2001.
- DIETZEL, A. Die kationenfeldstärken und ihre beziehungen zu entglasungsvorgängen, zur verbindungsbildung und zu den schmelzpunkten von silicaten. *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, v. 48, p. 9–23, 1942.
- DOBAL, P. S. et al. Raman scattering study of a phase transition in tantalum pentoxide. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley, v. 31, n. 12, p. 1061–1065, 2000.
- DONATTI, D. A. *Estudo do Processo Sol-Gel Para a Obtenção de Xerogéis Monolíticos*. Tese (Livre Docência) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003.
- DOREMUS, R. H. *Glass Science*. New York: John Wiley & Sons Inc, 1994. 352 p. ISBN 0471891746.
- FELINTO, M. C. F. da C. *Materiais luminescentes contendo íons terras raras*. 2015. Acesso em 05 fev. 2018. Disponível em: <<https://goo.gl/bggz6B>>.

FU, Q. et al. Strong, tough glass-ceramics for emerging markets. *International Journal of Applied Glass Science*, Wiley-Blackwell, v. 7, n. 4, p. 486–491, 2016.

GHULE, A.; MURUGAN, R.; CHANG, H. Thermo-raman studies on $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ for dehydration, condensation, and phase transformation. *Inorganic Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 40, n. 23, p. 5917–5923, nov 2001.

GLASS. Direção de Don Cambou. Produção de Bruce Nash. Roteiro: Matthew P. Hickey. History Channel. (46 min.), son., color. legendado. Tv Series Modern Marvels. 2006. Acesso em 20 jan. 2018. Disponível em: <<https://goo.gl/zyAVj7>>.

GLASSTIC BOTTLE CO. *Glass: A Brief History of Glass*. 2014. Acesso em 22 jan. 2018. Disponível em: <<https://goo.gl/2NjeFs>>.

GRAŽULIS, S. et al. Crystallography open database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Research*, Oxford University Press (OUP), v. 40, n. D1, p. D420–D427, nov 2011.

GRIFFIN, J. *A Practical Treatise on The Use of The Blowpipe in Chemical and Mineral Analysis*. London: Richard Griffin & Co., 1827.

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

HAGE, D. S. *Química Analítica e Análise Quantitativa*. São Paulo: Pearson, 2011. ISBN 9788576059813.

HARTMANN, P. *Optical Glass*. Washington: SPIE Press, 2014. ISBN 9781628412925.

HEYDE, M.; SHAIKHUTDINOV, S.; FREUND, H. J. Two-dimensional silica: crystalline and vitreous. *Chemical Physics Letters*, Elsevier BV, v. 550, p. 1–7, 2012.

HÖLAND, W.; BEALL, G. H. Glass-ceramics. In: *Handbook of Advanced Ceramics*. Cambridge: Elsevier, 2013. p. 371–381.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. ISBN 8577804607.

INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN. *Laboratório de Física Moderna: Difração de Raios-X*. 2018. Acesso em 07 fev. 2018. Disponível em: <<https://goo.gl/ZrRYHz>>.

IUPAC. International Union of Pure And Applied Chemistry. *Periodic Table of The Elements*. 2016. Acesso em 11 fev. 2018. Disponível em: <<https://goo.gl/k5YpkN>>.

JOHNSON, S. *How We Got to Now: Six Innovations That Made the Modern World*. Riverhead Books, 2014. ISBN 978-0-698-15450-6. Disponível em: <<https://goo.gl/uDmYSh>>.

JONES, H. Splat cooling and metastable phases. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 36, n. 11, p. 1425–1497, 1973.

JOSEPH, C.; BOURSON, P.; FONTANA, M. D. Amorphous to crystalline transformation in Ta_2O_5 studied by raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley, v. 43, n. 8, p. 1146–1150, jun 2012.

KURSCHNERS DEUTCHER GELEHRTEN-KALENDER ONLINE. *Personen, Publikationen, Kontakte*. Berlin, Boston: De Gruyter, 2010. Acesso em 30 jan. 2018. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/db/kdgo>>.

LANGAR, A. et al. Investigation of spectroscopic properties of Sm-Eu codoped phosphate glasses. *Displays*, Elsevier BV, v. 48, p. 61–67, jul 2017.

LI, L. et al. Effects of Nb addition on glass-forming ability, thermal stability and mechanical properties of Ti-based bulk metallic glasses. *Rare Metal Materials and Engineering*, Elsevier BV, v. 43, n. 8, p. 1835–1838, aug 2014.

LUCENA, P. R. de et al. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. *Cerâmica*, FapUNIFESP (SciELO), v. 50, n. 314, p. 138–144, jun 2004.

MA, X.; PENG, Z.; LI, J. Effect of Ta₂O₅ substituting on thermal and optical properties of high refractive index La₂O₃-Nb₂O₅ glass system prepared by aerodynamic levitation method. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley-Blackwell, v. 98, n. 3, p. 770–773, dec 2014.

MANZANI, D. *Vidros óxidos contendo átomos pesados para aplicações em óptica não linear e fotônica na região do infravermelho*. 227 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

MARCONDES, L. M. et al. High niobium oxide content in germanate glasses: Thermal, structural, and optical properties. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley-Blackwell, v. 101, n. 1, p. 220–230, sep 2017.

MARTINS, S. *História das Artes: Catedral de Chartres*. 2016. Acesso em 23 jan. 2018. Disponível em: <<https://goo.gl/gKKmma>>.

MAZURIN, O. Glass properties: compilation, evaluation, and prediction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier BV, v. 351, n. 12-13, p. 1103–1112, 2005.

MENG, J. et al. Raman investigation on (Ta₂O₅)_{1-x}(TiO₂)_x system at different temperatures and pressures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier BV, v. 58, n. 10, p. 1503–1506, oct 1997.

MENG, X. et al. Intense blue emission from tantalum-doped silicate glass. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 89, n. 6, p. 061914, aug 2006.

MENG, X. et al. Two-photon-excited fluorescence from silicate glass containing tantalum ions pumped by a near-infrared femtosecond pulsed laser. *Optics Letters*, The Optical Society, v. 31, n. 19, p. 2867, sep 2006.

MOREY, G. W. *The Properties of Glass*. New York: Reinhold, 1938. 561 p.

MORSE, D. L.; EVENSON, J. W. Welcome to the glass age. *International Journal of Applied Glass Science*, Wiley-Blackwell, v. 7, n. 4, p. 409–412, oct 2016.

MOUSTAFA, Y.; EL-EGILI, K. Infrared spectra of sodium phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier BV, v. 240, n. 1-3, p. 144–153, oct 1998.

NALIN, M. et al. Glassy materials and light: part 2. *Química Nova*, GN1 Genesis Network, 2016.

- NETO, W. T. *Preparação e Caracterização Estrutural de Vidros Fosfato Dopados com Érbio*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- NORTON, F. J. Permeation of gaseous oxygen through vitreous silica. *Nature*, Springer Nature, v. 191, n. 4789, p. 701–701, aug 1961.
- NYQUIST, R. A.; PUTZIG, C. L.; LEUGERS, M. A. *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts: Raman Spectra, Vol. 2*. Cambridge: Academic Press, 1996. ISBN 0125234465.
- PARK, J.-H. *Chemical Vapor Deposition*. 1. ed. Novelty: ASM International, 2001. v. 2. 450 p. ISBN 978-0871706928.
- PARKER, R.; FLEISCHER, M. *Geochemistry of Niobium and Tantalum*. Washington: Geological Survey professional paper, 1968. (Geological Survey professional paper).
- PAUL, A. *Chemistry of Glasses*. New York: Springer Netherlands, 1982.
- PEPINSKY, R. Frederik William Houlder Zachariassen, 1906-1979. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 36, n. 4, p. 739–740, 1980.
- PEREZ, I. et al. Evidence for structural transition in crystalline tantalum pentoxide films grown by RF magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier BV, v. 712, p. 303–310, jul 2017.
- PIETRO, G. M. de et al. Thermal, structural, and crystallization properties of new tantalum alkali-germanate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley-Blackwell, v. 98, n. 7, p. 2086–2093, apr 2015.
- POIRIER, G. et al. Photochromic properties of tungstate-based glasses. *Solid State Ionics*, Elsevier BV, v. 178, n. 11-12, p. 871–875, may 2007.
- POIRIER, G. et al. New tungstate fluorophosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier BV, v. 351, n. 4, p. 293–298, feb 2005.
- POWELL, R. C.; BLASSE, G. Energy transfer in concentrated systems. In: *Luminescence and Energy Transfer*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1980. p. 43–96.
- RACK, P. D. et al. Luminescence properties of thin film Ta₂Zn₃O₈ and mn doped Ta₂Zn₃O₈. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 84, n. 8, p. 4466–4470, oct 1998.
- RAY, C.; DAY, D. Identifying internal and surface crystallization by differential thermal analysis for the glass-to-crystal transformations. *Thermochimica Acta*, Elsevier BV, v. 280-281, p. 163–174, jul 1996.
- RAY, C. S.; DAY, D. E. Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley, v. 73, n. 2, p. 439–442, feb 1990.
- RITTER, S. K. *Donald Stookey — The Guy Who Gave Us CorningWare — Dies At 99*. Chemical & Engineering News, 2014. Acesso em 02 fev. 2018. Disponível em: <<https://goo.gl/SaUuXq>>.

- RODRIGUES, A. F. da S. *Economia Mineral do Brasil: Tântalo*. Brasília - DF: DNPM, 2009. 764 p.
- ROWE, D. *William Vernon Harcourt*. 2015. Acesso em 23 jan. 2018. Disponível em: <<https://goo.gl/1AKbYQ>>.
- SAKKA, S. Sol-gel process and applications. In: *Handbook of Advanced Ceramics*. Cambridge: Elsevier, 2013. p. 883–910.
- SCHEELE, C. W. *Chemical Treatise on Air and Fire: A Selection (Illustrated Edition) (Dodo Press)*. LULU PR, 2009. ISBN 1409937739. Disponível em: <<https://goo.gl/JZUj9e>>.
- SHELBY, J. E. *Introduction to Glass Science and Technology*. Cambridge: Royal Society Of Chemistry, 2005. ISBN 0854046399.
- SILVERSTEIN, R. M. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Rio de Janeiro: LTC, 2006. ISBN 9788521615217.
- SOUZA, A. E. de. *Balanço Mineral Brasileiro: Fosfato*. Brasília - DF: DNPM, 2001. 692 p.
- SUN, K.-H. Fundamental condition of glass formation. *Journal of The American Ceramic Society*, v. 30, n. 9, p. 277–281, 1947.
- SUN, K.-H.; HUGGINS, M. L. Energy additivity in oxygen-containing crystals and glasses. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 51, n. 2, p. 438–443, 1947.
- SUN, K.-H.; SILVERMAN, A. Tantalum Glass: $K_2O-Ta_2O_5-SiO_2$ series. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley, v. 24, n. 5, p. 160–167, may 1941.
- THIEME, K.; RÜSSEL, C. The effect of niobium and tantalum oxide on nucleation and growth kinetics in lithium disilicate glasses. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier BV, v. 162, p. 354–363, jul 2015.
- VANDANA, S. *Synthesis and characterisation of cadmium containing sodium borate glasses*. 137 p. Tese (Doutorado em Física), Patiala (India), 2013. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10603/25204>>.
- VOGEL, A. I. *Análise Química Quantitativa*. Rio de Janeiro: LTC, 2002. ISBN 9788521613114.
- VOGEL, W. *Chemistry of Glass*. New York: John Wiley & Sons Inc, 1985. 325 p. ISBN 0916094731.
- WETHERALL, K. M. et al. The atomic structure of niobium and tantalum containing borophosphate glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 37, p. 375106, aug 2009.
- WIKIMEDIA COMMONS. File: L'arte vetraria.jpg. *Wikimedia Commons, the free media repository*. 2017. Acesso em 20 jul. 2017. Disponível em: <<https://goo.gl/55dKEH>>.
- WRAY, P. Cotton candy that heals?: Borate glass nanofibers look promising. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 90, n. 4, p. 25–29, 2011.

YUN, S. et al. Non-Pt counter electrode catalysts using tantalum oxide for low-cost dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, Elsevier BV, v. 24, p. 69–73, oct 2012.

ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 54, n. 10, p. 3841–3851, 1932.

ZANOTTO, E. D.; GUPTA, P. K. Do cathedral glasses flow?—additional remarks. *American Journal of Physics*, American Association of Physics Teachers (AAPT), v. 67, n. 3, p. 260–262, 1999.

ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier BV, v. 471, p. 490–495, 2017.