

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

RODRIGO CASSANI

**ESTUDO DE CRISTALIZAÇÃO EM VIDROS DE FOSFATOS
ALCALINOS CONTENDO ÓXIDO DE NIÓBIO**

Poços de Caldas/ MG

2022

RODRIGO CASSANI

Estudo de cristalização em vidros de fosfatos alcalinos contendo óxido de nióbio

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

Área de concentração: Desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Fabia Castro Cassanjes.

Poços de Caldas/ MG

2022

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Cassani, Rodrigo.

Estudo de cristalização em vidros de fosfatos alcalinos contendo óxido de nióbio / Rodrigo Cassani. - Poços de Caldas, MG, 2022.

96 f. : il. -

Orientador(a): Fabia Castro Cassanjes.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2022.

Bibliografia.

1. Vidro. 2. Vitrocerâmica. 3. Fosfato. 4. Nióbio. I. Cassanjes, Fabia Castro, orient. II. Título.

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor.

RODRIGO CASSANI

ESTUDO DE CRISTALIZAÇÃO EM VIDROS DE FOSFATOS ALCALINOS CONTENDO ÓXIDO DE NIÓBIO

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 pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Aprovada em: 18 de agosto de 2022

Profa. Dra. Fábيا Castro Cassanjes
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Jefferson Luís Ferrari
Instituição: Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. Maurício Antônio Pereira da Silva
Instituição: Universidade Federal de Juiz de Fora



Documento assinado eletronicamente por **Fábيا Castro Cassanjes, Professor do Magistério Superior**, em 18/08/2022, às 14:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mauricio Antônio Pereira da Silva, Usuário Externo**, em 19/08/2022, às 14:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jefferson Luis Ferrari, Usuário Externo**, em 23/08/2022, às 08:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0798044** e o código CRC **2FAB8935**.

Agradecimentos

Acima de tudo, agradeço aos meus pais pela confiança, suporte e incentivo que sempre me deram ao longo de toda minha vida, sem eles esse trabalho, bem como uma série de outras conquistas nunca seriam possíveis.

À minha orientadora, Prof. Dra. Fábiana Castro Cassanjes, pela oportunidade, conhecimento, conselhos, tempo, confiança e paciência. Sou grato também aos puxões de orelha, pois eles ensinam e moldam caráter.

Ao Prof. Dr. Gaël Yves Poirier, pelas contribuições e discussões, pelo aprendizado, tempo e paciência.

Aos servidores da UNIFAL, por prestarem os serviços de segurança, limpeza, administração, jardinagem e tantos outros essenciais para o funcionamento do campus. Em especial ao técnico do LABMAT Cristiano, por estar sempre pronto a fazer tudo que está ao seu alcance para ensinar e auxiliar no que for preciso.

Ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara, em especial a Lia, a professora Sílvia e ao técnico Serginho, pelo espaço cedido para as análises Raman, pelos ensinamentos e pelo apoio.

Aos professores: Neide, Alfeu, Carolina, Sylma, Tânia, Sílvia, Rodolfo e novamente Gael e Fabiana pelo conhecimento transmitido durante as disciplinas do programa. Foi um período de muito aprendizado e contribuição para minha formação acadêmica.

Aos amigos que fiz durante essa jornada: Everton, Allef, Alex, Spyridion, Layra, Guilherme, Khalil. Agradeço à amizade, companheirismo boas risadas. Em especial, agradeço ao pessoal do grupo de pesquisa: Roni, Valentina e Gislene pela pronta contribuição e auxílio quando solicitados e pelos ótimos momentos.

À minha irmã Ana Paula, por todo apoio e companheirismo. Minha quarentena durante a pandemia do Covid-19 não seria a mesma sem as nossas conversas.

Sou muito grato também à minha melhor amiga e namorada Talita. Obrigado por sempre me apoiar de todas as formas, por todo incentivo, conselhos, paciência e por dividir sonhos comigo ao longo de todos esses anos.

Muito obrigado a todos que de alguma forma colaboraram para o meu desenvolvimento nessa etapa da minha vida.

Agradeço também à UNIFAL e CAPES, por todo suporte estrutural e financeiro para tornar possível a realização desse trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo sintetizar e caracterizar amostras vítreas à base de fosfato alcalino contendo óxido de nióbio, estudando diferentes precursores de fosfato alcalino. Vitrocerâmicas foram obtidas através do tratamento térmico controlado de vidros fosfatos alcalinos de nióbio do sistema $(50 - x) \text{NaPO}_3 - (x) \text{KPO}_3 - 50 \text{Nb}_2\text{O}_5$, sendo $x = 0, 25$ e 50 . Foram sintetizados pelo método clássico de fusão/resfriamento, vidros visualmente transparentes com até 50 mol % de Nb_2O_5 . Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas para determinar as temperaturas características e o parâmetro de estabilidade térmica frente a cristalização dos vidros obtidos. Através dessas curvas DSC foi possível também estabelecer parâmetros de tratamento térmico para crescimento de fases cristalinas para a obtenção de vitrocerâmicas transparentes a partir dos vidros precursores. As amostras com 50 mol % de Nb_2O_5 ($50 \text{NaPO}_3 - 50 \text{Nb}_2\text{O}_5$; $50 \text{KPO}_3 - 50 \text{Nb}_2\text{O}_5$; $25 \text{NaPO}_3 - 25 \text{KPO}_3 - 50 \text{Nb}_2\text{O}_5$) apresentaram dois picos de cristalização evidentes e separados, sendo o primeiro relacionado à formação de regiões ricas em nióbio (contendo espécies NbO_6) que quando precipitado, podem formar fases cristalinas de niobatos, que são de grande interesse tecnológico em óptica. As vitrocerâmicas foram obtidas a partir de tratamento térmico por 12 horas nas temperaturas de início de cristalização (T_{x1}) das amostras com 50 mol % de Nb_2O_5 . As análises de difração de raios-x (DRX) permitiram confirmar o caráter vítreo das amostras sintetizadas e identificar as fases cristalinas precipitadas (Nb_2O_5 , NaNbO_3 e $\text{Na}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$) nas vitrocerâmicas obtidas. As análises espectroscópicas na região do ultravioleta-visível (UV-Vis-Nir) e infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) permitiram determinar a janela de transparência das amostras obtidas. A espectroscopia Raman indicou que o nióbio foi incorporado na matriz de fosfato, confirmando seu caráter intermediário na formação da rede vítrea, na forma de octaedros de NbO_6 . Foi observado também que essas unidades octaédricas precipitam também como parte da fase cristalina nas vitrocerâmicas. Por fim, foram obtidas vitrocerâmicas transparentes com fases cristalinas de niobatos para as amostras de composição $50 \text{KPO}_3 - 50 \text{Nb}_2\text{O}_5$ e $25 \text{NaPO}_3 - 25 \text{KPO}_3 - 50 \text{Nb}_2\text{O}_5$ e translúcida para a amostra de composição $50 \text{NaPO}_3 - 50 \text{Nb}_2\text{O}_5$.

Palavras-chave: Vidro; Vitrocerâmica; Fosfato; Nióbio.

ABSTRACT

The present work aimed to synthesize and characterize vitreous samples based on alkali phosphate containing niobium oxide, studying different precursors of alkaline phosphate. Glass ceramics were obtained through the controlled heat treatment of alkaline niobium phosphate glasses of the system $(50 - x) \text{NaPO}_3 - (x) \text{KPO}_3 - 50 \text{Nb}_2\text{O}_5$, where $x = 0, 25$ and 50 . They were synthesized by the classical melting/cooling method, visually clear glasses with up to 50 mol % Nb_2O_5 . Differential scanning calorimetry (DSC) analyzes were performed to determine the characteristic temperatures and the thermal stability parameter against crystallization of the obtained glasses. Through these DSC curves it was also possible to establish heat treatment parameters for the growth of crystalline phases to obtain transparent glass-ceramics from the precursor glasses. The samples with 50 mol % of Nb_2O_5 ($50 \text{NaPO}_3 - 50 \text{Nb}_2\text{O}_5$; $50 \text{KPO}_3 - 50 \text{Nb}_2\text{O}_5$; $25 \text{NaPO}_3 - 25 \text{KPO}_3 - 50 \text{Nb}_2\text{O}_5$) showed two clear and separate crystallization peaks, the first being related to the formation of niobium-rich regions (containing NbO_6 species) that when precipitate, can form crystalline phases of niobates, which are of great technological interest in optics. The glass-ceramics were obtained from heat treatment for 12 hours at the initial crystallization temperatures (T_{x1}) of the samples with 50 mol % of Nb_2O_5 . X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed the vitreous character of the synthesized samples and identified the precipitated crystalline phases (Nb_2O_5 , NaNbO_3 and $\text{Na}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$) in the glass-ceramics obtained. Spectroscopic analysis in the ultraviolet-visible (UV-Vis-Nir) and Fourier transform infrared (FTIR) region allowed us to determine the transparency window of the samples obtained. Raman spectroscopy indicated that niobium was incorporated into the phosphate matrix, confirming its intermediate character in the formation of the vitreous network, in the form of NbO_6 octahedra. It was also observed that these octahedral units also precipitate as part of the crystalline phase in glass-ceramics. Finally, transparent glass-ceramics with niobate crystalline phases were obtained for the samples of composition $50 \text{KPO}_3 - 50 \text{Nb}_2\text{O}_5$ and $25 \text{NaPO}_3 - 25 \text{KPO}_3 - 50 \text{Nb}_2\text{O}_5$ and translucent for the sample of composition $50 \text{NaPO}_3 - 50 \text{Nb}_2\text{O}_5$.

Keywords: Glass; Glass-ceramic; Phosphate; Niobium.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Representação bidimensional: (A) do arranjo simétrico, cristalino e periódico de um cristal de composição Al_2O_3 ; (B) Representação do mesmo composto, entretanto, com ausência de simetria e periodicidade..... | 22 |
| Figura 2 - Diagrama de volume versus temperatura: Diferenças entre um sólido cristalino e não cristalino | 23 |
| Figura 3 - (a) Representação esquemática das estruturas típicas para um líquido, um vidro e um sólido cristalino. | 24 |
| Figura 5 - Esquema da estrutura de vidros niobofosfatos com o aumento da concentração de óxido de nióbio | 36 |
| Figura 6 - Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) característica de materiais vítreos | 38 |
| Figura 7 - Ilustração demonstrando a interação do feixe de raios-x com os planos atômicos de um cristal. Na figura são mostradas as distâncias interplanares (d) | 39 |
| Figura 8 - Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração..... | 40 |
| Figura 9 - Esquema ilustrativo das etapas de preparação das amostras vítreas para os sistemas: $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{NaPO}_3\text{-KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ | 45 |
| Figura 10 - Relação entre as curvas TG e DSC da mistura de reagentes referente a composição $50\text{NaPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$ | 54 |
| Figura 11 - Curvas de análise térmica DSC para os vidros sintetizados com 40 mol% de Nb_2O_5 , variando entre os fosfatos precursores NaH_2PO_4 e KH_2PO_4 em composição | 62 |
| Figura 12 - Curvas de análise térmica para os vidros do sistema $(100 - x) \text{NaPO}_3 - (x) \text{Nb}_2\text{O}_5$, sendo $x = 30, 40$ e 50 | 64 |
| Figura 13 - Curvas de análise térmica DSC para os vidros sintetizados com 50 mol% de Nb_2O_5 , variando entre os fosfatos precursores NaH_2PO_4 e KH_2PO_4 em composição | 66 |
| Figura 14 - Curvas DSC das amostras vítreas com 40 % (Na40Nb , K40Nb , NaK40Nb) e 50% de Nb_2O_5 (Na50Nb , K50Nb , NaK50Nb). Amostras em monólito representadas pelas curvas de linha contínua e amostras trituradas pelas curvas de linha tracejada..... | 68 |

| | |
|--|----|
| Figura 15 - Difratoograma das amostras vítreas sintetizados | 69 |
| Figura 16 - Espectros de absorção UV-Vis-Nir..... | 70 |
| Figura 17 - Energias de <i>band gap</i> dos vidros com 40 e 50 mol% de Nb ₂ O ₅ | 71 |
| Figura 18 - Espectros de transmissão FTIR dos vidros do sistema (100 – x – y) NaPO ₃ – (x) KPO ₃ – (y) Nb ₂ O ₅ , sendo y = 40 e 50 | 73 |
| Figura 19 - Espectros Raman dos vidros do sistema (100 – x – y) NaPO ₃ – (x) KPO ₃ – (y) Nb ₂ O ₅ com atribuição das bandas enumeradas de 1 a 4 | 74 |
| Figura 20 - Comparação entre as curvas de análise térmica DSC obtidas para vidros e vitrocerâmicas do sistema (50 – x) NaPO ₃ – (x) KPO ₃ – 50 Nb ₂ O ₅ , com x = 0, 25 ou 50..... | 77 |
| Figura 21 - Difratoograma das vitrocerâmicas do sistema (50 – x) NaPO ₃ – (x) KPO ₃ – 50 Nb ₂ O ₅ , sendo x = 0, 25 e 50 | 79 |
| Figura 22 - Espectros de absorção UV-Vis-Nir das amostras do sistema (50 – x) NaPO ₃ – (x) KPO ₃ – 50 Nb ₂ O ₅ , sendo x = 0, 25 e 50. Antes do tratamento térmico representado pela linha contínua e após tratamento térmico representado pela linha tracejada | 81 |
| Figura 23 - Espectros de transmissão FTIR do sistema (50 – x) NaPO ₃ – (x) KPO ₃ – 50 Nb ₂ O ₅ , sendo x = 0, 25 e 50. Antes do tratamento térmico representado pela linha contínua e após tratamento térmico representado pela linha tracejada..... | 82 |
| Figura 24 - Espectros Raman das amostras do sistema 50 NaPO ₃ – 50 Nb ₂ O ₅ , antes e após tratamento térmico | 83 |
| Figura 25 - Espectros Raman das amostras do sistema 50 KPO ₃ – 50 Nb ₂ O ₅ , antes e após tratamento térmico | 84 |
| Figura 26 - Espectros Raman das amostras do sistema 25 NaPO ₃ – 25 KPO ₃ – 50 Nb ₂ O ₅ , antes e após tratamento térmico | 84 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Taxa de resfriamento crítico (R_c) e espessura crítica (y_c) para formação de vidros..... | 25 |
| Tabela 2 - Composição nominal das amostras vítreas e respectiva nomenclatura... | 45 |
| Tabela 3 - Condições de síntese para obtenção das amostras vítreas..... | 48 |
| Tabela 4 – Cadinho com reagentes em temperatura ambiente e após aquecimento em forno a 900 °C pelo período de 30 e 60 minutos | 51 |
| Tabela 5 - Cadinho após aquecimento em forno a 1300 °C pelo período de 30 e 60 minutos..... | 52 |
| Tabela 6 - Cadinho após aquecimento em forno a 1400 °C pelo período de 30 e 60 minutos..... | 52 |
| Tabela 7 - Amostra após aquecimento em forno a 1500 °C pelo período de 30 e 60 minutos..... | 53 |
| Tabela 8 - Composições, temperaturas e tempos de fusão para síntese de vidros com 40% de óxido de nióbio com variação do metal alcalino utilizado | 55 |
| Tabela 9 - Amostras vítreas sintetizadas a partir das condições descritas na Tabela 8 com diferentes taxas de resfriamento..... | 56 |
| Tabela 10 - Composições, temperaturas e tempos de fusão para síntese de amostras vítreas com teor de óxido de nióbio variando de 30 a 50 mol% | 56 |
| Tabela 11 - Amostras sintetizadas a partir das condições descritas na Tabela 10 para a amostra Na50Nb em diferentes taxas de resfriamento | 57 |
| Tabela 12 - Amostras vítreas no sistema (100-X) NaPO ₃ – (X) Nb ₂ O ₅ , com X = 30, 40 e 50 | 58 |
| Tabela 13 - Composições, temperaturas e tempos de fusão para síntese de vidros com 50 mol% de óxido de nióbio variando o fosfato precursor | 58 |
| Tabela 14 – Amostras obtidas a partir das condições de síntese descritas na Tabela 13 com 5,1 mm de espessura | 59 |
| Tabela 15 – Amostras vítreas de composição 50NaPO ₃ – 50Nb ₂ O ₅ sintetizadas a 1300 °C e vertidas em moldes de espessura: 2,5 mm; 3,0 mm e 5,1 mm | 60 |
| Tabela 16 - Composições, temperaturas e tempos de fusão para síntese de vidros com 50 mol% de óxido de nióbio com variação do metal alcalino utilizado | 61 |

| | |
|--|----|
| Tabela 17 - Amostras vítreas obtidas a partir de condições de síntese descritas na Tabela 17 com 2,25 mm de espessura | 61 |
| Tabela 18 – Temperaturas características obtidas por análise térmica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das amostras com concentração de Nb ₂ O ₅ em 40 % | 63 |
| Tabela 19 - Temperaturas características obtidas por análise térmica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) dos vidros do sistema (100 – x) NaPO ₃ – (x) Nb ₂ O ₅ , sendo x = 30, 40 e 50 | 64 |
| Tabela 20 - Temperaturas características obtidas por análise térmica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das amostras com concentração de Nb ₂ O ₅ em 50 mol% | 66 |
| Tabela 21 - Atribuições das bandas observadas no Raman com seus respectivos números de onda..... | 75 |
| Tabela 22 – Vitrocerâmicas obtidas no sistema (50 – x) NaPO ₃ – (x) KPO ₃ – 50 Nb ₂ O ₅ , sendo x = 0, 25 e 50 | 76 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|----------------|---|
| % | Porcentagem |
| a.C. | Antes de Cristo |
| d.C. | Depois de Cristo |
| DSC | Calorimetria Exploratória Diferencial |
| DRX | Difração de raios X |
| FTIR | Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier |
| IR (ou IV) | Infravermelho |
| IUPAC | União internacional de química pura e aplicada |
| MG | Minas Gerais |
| n | Índice de refração |
| R _c | Taxa de resfriamento crítico |
| T _c | Temperatura de cristalização |
| T _f | Temperatura de início da fusão |
| T _g | Temperatura de transição vítrea |
| T _i | Temperatura de final da fusão |
| T _x | Temperatura de início de cristalização |
| TT | Tratamento térmico |
| UNIFAL | Universidade Federal de Alfenas |
| UV-Vis-Nir | Ultravioleta-Visível-Infravermelho próximo |
| VOMP | Vidros óxidos de metais pesados |
| y _c | Espessura crítica |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 | OBJETIVO GERAL | 17 |
| 2.1 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 17 |
| 3 | JUSTIFICATIVA | 18 |
| 4 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 19 |
| 4.1 | HISTÓRIA DOS VIDROS | 19 |
| 4.2 | CONCEITO SOBRE VIDROS..... | 20 |
| 4.3 | VITROCERÂMICAS..... | 26 |
| 4.4 | VIDROS ÓXIDOS | 29 |
| 4.5 | VIDROS FOSFATOS..... | 32 |
| 4.6 | VIDROS COM ÓXIDO DE NIÓBIO..... | 35 |
| 5 | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 37 |
| 5.1 | ANÁLISE TÉRMICA DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) | 37 |
| 5.2 | DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)..... | 38 |
| 5.3 | ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)..... | 41 |
| 5.4 | ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) | 42 |
| 5.5 | ESPECTROSCOPIA RAMAN..... | 43 |
| 6 | METODOLOGIA | 44 |
| 6.1 | SÍNTESE DOS VIDROS | 44 |
| 6.2 | CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS | 48 |
| 6.2.1 | Análise térmica (DSC) | 48 |
| 6.2.2 | Difração de raios-x (DRX) | 48 |
| 6.2.3 | Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) | 49 |

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 6.2.4 | Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) | 49 |
| | | |
| 6.2.5 | Espectroscopia Raman | 49 |
| 7 | RESULTADOS | 50 |
| 7.1 | ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO DOS REAGENTES PRECURSORES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E TEMPO DE AQUECIMENTO | 50 |
| | | |
| 7.2 | OBTENÇÃO DOS VIDROS | 55 |
| | | |
| 7.2.1 | Análise térmica DSC | 61 |
| | | |
| 7.2.2 | Difração de raios-x (DRX) | 69 |
| | | |
| 7.2.3 | Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis-Nir) | 70 |
| | | |
| 7.2.4 | Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) | 72 |
| | | |
| 7.2.5 | Espectroscopia Raman | 73 |
| | | |
| 7.3 | OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICAS | 76 |
| | | |
| 7.3.1 | Análise térmica (DSC) | 77 |
| | | |
| 7.3.2 | Difração de raios-x (DRX) | 78 |
| | | |
| 7.3.3 | Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis-Nir) | 80 |
| | | |
| 7.3.4 | Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) | 81 |
| | | |
| 7.3.5 | Espectroscopia Raman | 82 |
| | | |
| 8 | CONSIDERAÇÕES FINAIS DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS | 86 |
| 9 | CONCLUSÕES | 88 |
| | | |
| 10 | TRABALHOS FUTUROS | 89 |
| | | |
| | REFERÊNCIAS | 90 |
| | | |

1 INTRODUÇÃO

O vidro é um dos materiais mais antigos conhecidos pelo homem e desde os primórdios da civilização vem sendo usado como ferramentas de corte, joias, arte, utensílios domésticos, entre outros. Os primeiros experimentos para produção de vidro foram feitos a milhares de anos pelos antigos fenícios e egípcios, desde então, a composição química e processos industriais estão em constante evolução (ALVES *et al.*, 2001; BATISTA, 2018; ZANOTTO, 1989). De maneira geral os vidros se caracterizam estruturalmente pela ausência de periodicidade a longo alcance, são extremamente versáteis e podem ser produzidos de várias formas e tamanhos com excelente homogeneidade, além de apresentarem alta janela de transparência no espectro visível em grande parte das composições (ASAHARA; YAMANE, 2000).

Com o avanço das pesquisas em aplicações tecnológicas, foi possível o desenvolvimento de vidros com propriedades especiais como por exemplo os vidros ópticos. Os estudos destes nos permitiu avançar significativamente em diversas áreas, tais como as telecomunicações e dispositivos fotônicos (ZANOTTO, 1989).

Além dos vidros, as vitrocerâmicas têm despertado grande interesse nas pesquisas pela possibilidade de combinar propriedades vítreas e cristalinas, dando origem a uma espécie de compósito com características superiores aos materiais constituintes. Os cristais formados ao longo do material vítreo, podem fornecer propriedades específicas (mecânicas, eletrônicas, luminescentes, etc) para cada composição e tipo de processamento (SILVA, 2000; ZANOTTO, 1986). Desta forma, as vitrocerâmicas podem ser caracterizadas por um material vítreo obtido a partir da precipitação controlada de uma ou mais fases cristalinas (ZANOTTO, 1986).

Tradicionalmente o crescimento desses cristais se faz por um tratamento térmico, com nucleação e crescimento de fase cristalina controlados, afim de se atingir as propriedades desejáveis (ZANOTTO, 1986). Para aplicações ópticas, busca-se o crescimento cristalino em escala nanométrica, pois nessa escala, os nanocristais podem apresentar melhores propriedades eletrônicas, estruturais e ópticas, além de que o menor tamanho de cristal favorece a diminuição da dispersão óptica (AMARAL, 2010). Dentre as milhares de composições existentes para vidros e vitrocerâmicas, este trabalho focou-se no estudo e preparo de vidros de fosfatos alcalinos contendo óxido de nióbio e obtenção de vitrocerâmicas visualmente transparentes a partir dos vidros precursores por meio de tratamento térmico controlado.

A adição do óxido de nióbio em vidros fosfatos, pode alterar consideravelmente as propriedades estruturais, térmicas e ópticas, aumentando o leque de aplicações. As matrizes vítreas de fosfato puro apresentam altos coeficientes de expansão térmica, alta higroscopicidade e estabilidade térmica contra a cristalização. A inserção de óxidos de metais de transição como o óxido de nióbio, pode melhorar essas propriedades, além de resultar em uma diminuição significativa da energia de fônons, minimizando os processos não radiativos quando dopados com íons terras raras. Vidros dopados com terras raras podem ser extremamente atraentes para aplicações ópticas como lasers e dispositivos de telecomunicações (MARCONDES *et al.*, 2019).

Neste trabalho procurou-se verificar também, a possibilidade de precipitação de fases cristalinas de niobatos alcalinos que possam ser hospedeiros eficientes de íons terras raras e que apresentem propriedades ópticas não lineares de segunda ordem, como geração de segundo harmônico devido à estrutura não-centrossimétrica de diversos tipos de perovskitas (MARCONDES *et al.*, 2019).

Nesse sentido o presente trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar as propriedades térmicas e estruturais de vitrocerâmicas preparadas a partir do tratamento térmico controlado de vidros de fosfatos alcalinos contendo óxido de nióbio. Para isso, foram realizadas análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a partir dos dados obtidos, como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x) e temperatura do pico de cristalização (T_c), foi verificada a estabilidade térmica dos vidros frente à cristalização ($T_x - T_g$), bem como as temperaturas de tratamento térmico para precipitação de fase cristalina e obtenção de vitrocerâmicas. A técnica de difração de raios-x (DRX) foi realizada com o objetivo de confirmar o caráter vítreo das amostras e caracterizar as fases cristalinas presentes nas vitrocerâmicas obtidas a partir dos vidros precursores. O estudo estrutural dos vidros e respectivas vitrocerâmicas foi realizado por espectroscopias Raman com intuito de identificar as variações estruturais em função da composição vítrea e cristalização de fases. A janela de transparência dos materiais obtidos foi determinada a partir de análises de espectroscopia ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-Vis-Nir) e Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

2 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar composições vítreas de fosfatos alcalinos contendo óxido de nióbio no sistema $(100 - x - y) \text{NaPO}_3 - (x) \text{KPO}_3 - (y) \text{Nb}_2\text{O}_5$, visando obter vitrocerâmicas transparentes a partir dessas composições que apresentem fases cristalinas de niobatos, verificando suas propriedades a fim de avaliar sua aplicabilidade em óptica.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar vidros de fosfatos alcalinos contendo óxido de nióbio pelo método de fusão-resfriamento;
- b) Caracterizar as amostras obtidas em relação aos parâmetros térmicos através de análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- c) Identificar a presença de fase cristalina por difração de raios-x (DRX).
- d) Estudar a evolução estrutural das amostras por análise de espectroscopia Raman;
- e) Realizar medidas de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis-Nir) e infravermelho (FTIR) para o estudo da janela de transparência das amostras;
- f) Obter vitrocerâmicas transparentes contendo fases cristalinas de niobatos.

3 JUSTIFICATIVA

A facilidade de alteração de composição aliada à transparência característica, fazem dos vidros materiais amplamente utilizados pelas suas propriedades ópticas. No que se diz respeito às telecomunicações, há uma gradativa necessidade de produção de novos materiais e otimização de sistemas que possuam capacidade de transmissão, armazenamento e reprodução de dados. Conseqüentemente, os estudos dedicados a vidros e vitrocerâmicas com potenciais de aplicação fotônica, tem despertado grande interesse. Nesse sentido, a composição química dos materiais constituintes, é de extrema importância para se atingir propriedades específicas que são requisitos necessários para o produto final (AKERMAN, 2000; ALVES *et al.*, 2001).

Estudos recentes de vitrocerâmicas sintetizadas a partir de fosfatos contendo nanocristalitos de niobatos alcalinos mostram que a obtenção de nanocristais desses óxidos pode resultar em maior eficiência de luminescência, alto índice de refração e baixa energia de fônons, bem como a tendência da migração dos íons terras raras para a fase cristalina durante a cristalização controlada. Além disso, existe a possibilidade de precipitação de fases cristalinas do tipo perovskitas de caráter não-centrossimétrico, que quando dopadas com íons terras raras, podem conferir propriedades ópticas não lineares de segunda ordem às vitrocerâmicas obtidas (MARCONDES *et al.*, 2019).

Quando comparado com os tradicionais vidros de sílica, os fosfatos em geral apresentam menores temperaturas de fusão, o que facilita e reduz o custo do seu processamento. Além disso, de acordo com Szczesniak (2016) o Brasil é detentor da maior reserva de nióbio do mundo (95%), fato este que impulsiona a pesquisa em materiais tecnológicos a partir destes constituintes.

O presente trabalho teve por objetivo investigar as propriedades das composições vítreas obtidas e justifica-se pelo potencial tecnológico em aplicações ópticas a partir de possíveis resultados científicos inovadores, além de contribuição bibliográfica para estudos e pesquisas que possam caracterizar os parâmetros de obtenção, as propriedades e comportamento desses vidros e vitrocerâmicas.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 HISTÓRIA DOS VIDROS

Os vidros estão entre os materiais mais antigos do planeta, mas nem sempre foram fabricados pelo homem. As obsidianas por exemplo, são vidros naturais obtidos através de erupções vulcânicas quando a rocha derretida é projetada para fora do vulcão e sofre um resfriamento rápido dando origem a um tipo de vidro natural de cor escura, que vai do negro azulado ao cinza esverdeado. As fulguritas são vidros naturais de forma cilíndrica ou tubular e geralmente ocos, formados a partir de descargas elétricas de origem atmosférica em areias quartzosas ou rochas, podendo medir de centímetros a metros e possuindo a exata forma do raio ao atingir o solo. As tectitas por sua vez, são vidros naturais formados pela colisão de grandes meteoros na superfície da terra, provocando a fusão dos materiais terrestres e os projetando a distâncias de até centenas de quilômetros, que quando resfriados formam vidros naturais de cor negra ou verde translúcida (ALVES *et al.*, 2001).

Esses vidros foram muito utilizados pela raça humana na Idade da Pedra para confeccionar ferramentas de corte para caça, uso doméstico e defesa pessoal. As características estéticas fizeram que esses vidros naturais agregassem alto valor comercial ao longo da história, a ponto de ser considerado material precioso pelos egípcios, sendo encontrados em adornos nas tumbas e máscaras mortuárias de ouro de antigos Faraós (ALVES *et al.*, 2001).

O primeiro relato de obtenção de vidros pelo homem foi atribuído aos fenícios, que ao desembarcarem na costa da Síria a cerca de 7000 a.C. improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia. Após algum tempo de fogo, notava-se o escoamento de um líquido brilhante que se solidificava rapidamente. Acredita-se que a combinação do sal marinho (NaCl) e talvez ossos (CaO), presentes nos pedaços de madeira utilizados para fazer fogo sobre a areia (SiO₂), na beira da água salgada do mar, reduziria suficientemente o ponto de fusão dos materiais ali presentes a ponto de se formar um vidro bruto de baixa qualidade (ALVES *et al.*, 2001).

Segundo Zanotto (1989), acredita-se que o primeiro vidro fabricado pelo homem em 4000 a.C. foi no Oriente médio e era utilizado como ornamento. Vasilhames de vidro eram fabricados por volta de 1500 a.C. no Egito pela cobertura

de um molde de barro com vidro fundido e pequenos objetos eram produzidos pela prensagem em moldes de barro (AKERMAN, 2000).

A introdução da técnica de sopro no primeiro século a.C. causou uma revolução em artigos de vidros, que agora poderiam ser produzidos em larga escala. A expansão do império romano garantiu a disseminação da técnica, sendo os primeiros vidros opacos e coloridos, datando o primeiro século d.C. o domínio de vidros transparentes com a introdução de óxido de manganês nas composições e melhorias importantes nos fornos (AKERMAN, 2000; ALVES *et al.*, 2001; ZANOTTO, 1989).

Entre 1000 e 1100 d.C. na França e Alemanha foi desenvolvido os famosos vitrais, que eram pequenos pedaços de vidro polido com tiras de chumbo formando janelas decorativas de igrejas e palácios (ALVES *et al.*, 2001).

Em 1200 d.C., Veneza era conhecida como a "capital do vidro", devido aos artigos de vidros famosos por sua beleza e qualidade. Para proteger seu segredo dos ingleses e franceses, em 1292 os mestres vidreiros foram confinados na ilha de Murano (PADILHA, 2007). Por volta de 1700, os copos e jarras brilhantes produzidos por Veneza, os chamados "cristais", se tornaram famosos (ZANOTTO, 1989).

Somente no século XIX começou a produção automatizada de recipientes de vidro, vidros planos, tubos e fibras. O primeiro departamento dedicado a ensino e pesquisa em vidros foi inaugurado em 1915 na Universidade de Sheffield na Inglaterra. A partir dos anos 60 houve um significativo avanço científico e tecnológico no desenvolvimento de vidros especiais (ZANOTTO, 1989).

4.2 CONCEITO SOBRE VIDROS

Atualmente os vidros são materiais fundamentais no dia-a-dia, sendo utilizado constantemente na construção civil, materiais domésticos, máquinas fotográficas, equipamentos de laboratórios, nas telecomunicações por meio das fibras ópticas, células solares, entre outros (ARAUJO, 2010).

A descoberta do vidro abriu novas perspectivas para a ciência, a tecnologia envolvida e aplicada deu origem a uma série de produtos com propriedades únicas. Seu peso foi sensivelmente reduzido, ao mesmo tempo que se tornou ainda mais resistente. Os vidros foram empregados de diversas maneiras ao longo dos anos, entretanto, pouco se sabia sobre como se caracterizava um vidro (AKERMAN, 2000).

De acordo com a literatura, Michael Faraday foi o primeiro a estudar cientificamente esses materiais, definindo-os em 1830 como "materiais mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que de um composto em si", definição essa, que era baseada no conceito de viscosidade dos sólidos e partir do princípio que os vidros eram preparados unicamente por processo de fusão-resfriamento (ALVES et al., 2001).

Em 1921 Lebedev propôs a hipótese do cristalino, afirmando que vidros são "um fundido comum cristalino de cristais altamente dispersos", que levava em consideração a inter-relação entre as propriedades e estrutura interna dos vidros (ALVES et al., 2001).

No ano de 1932 Zachariasen definiu vidros como "sólidos essencialmente não cristalinos obtidos por resfriamento de líquidos", hipótese incompleta, visto que essa definição não engloba outros processos de obtenção de vidros, como os métodos químicos de sol-gel/emulsão, deposição química a vapor, irradiação de nêutrons, entre outros métodos (KHADAR; SEBASTIAN, 2004). Contudo, também propôs que "o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade e que as forças interatômicas eram comparáveis aquelas do cristal correspondente", sendo essa ausência de periodicidade e simetria o fator de diferenciação entre um vidro e um cristal (ALVES et al., 2001). Para efeito comparativo, a Figura 1 ilustra um esquema bidimensional para uma rede cristalina (A) e para um vidro (B).

Com o passar dos anos o conceito de vidros foi aos poucos ficando mais elaborado. No ano de 1991 Zarzycki propôs que o vidro consistia em: "um sólido não cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea". A transição vítrea (T_g), pode ser considerada como a temperatura em que todo líquido passa ao estado vítreo, ou mais rigorosamente, é o intervalo de temperaturas que tem o início da relaxação estrutural, quando algumas propriedades como viscosidade, capacidade calorífica e expansão térmica começam a manifestar um comportamento diferente do observado até então (ALVES et al., 2001).

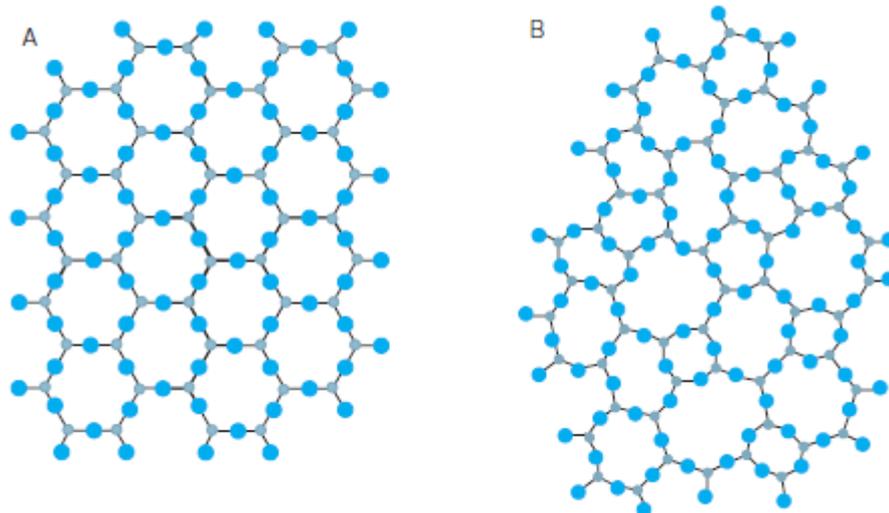
No ano de 2017, Zanotto e Mauro publicaram a definição mais atual para se determinar se um material é ou não um vidro, que consiste em:

"Vidro é um estado condensado da matéria, não cristalino, não equilibrado e que exibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é similar à do seu líquido super-resfriado (LSR) precursor, e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado LSR. Seu destino final, em um limite de tempo infinito, é cristalizar." (ZANOTTO; MAURO, 2017, traduzido pelo autor).

Dentre os métodos de obtenção de vidros, o mais comum é o de fusão/resfriamento. O método consiste na mistura de materiais que são fundidos a uma determinada temperatura, formando um líquido viscoso e homogêneo, que então é resfriado assumindo as propriedades de um sólido.

De acordo com as definições anteriores o vidro formado deve apresentar caráter amorfo, ou seja, o tempo de resfriamento não pode ser suficiente para que o material cristalize, dando origem ao processo de transição vítrea. No caso de uma taxa de resfriamento suficientemente baixa, os átomos do material terão tempo suficiente para se rearranjarem em uma estrutura com ordem a longo alcance e periodicidade, reduzindo drasticamente o seu volume na temperatura T_f , resultando em uma estrutura cristalina (ZANOTTO; MAURO, 2017).

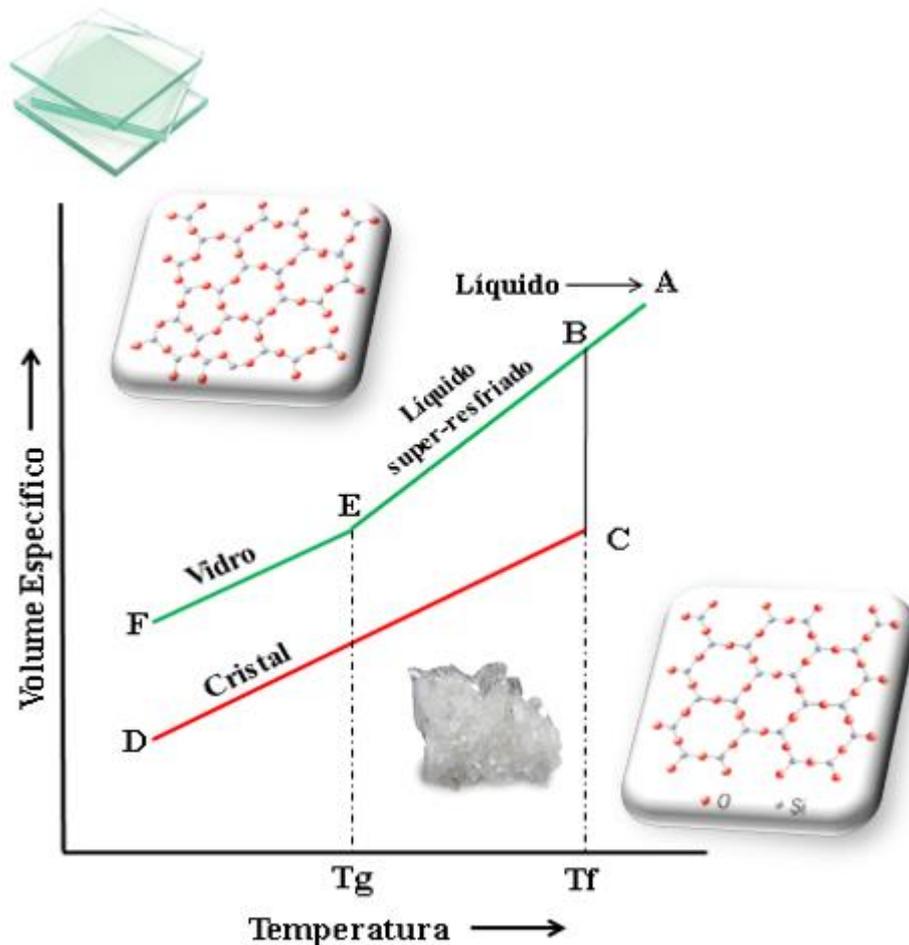
Figura 1 - Representação bidimensional: (A) do arranjo simétrico, cristalino e periódico de um cristal de composição Al_2O_3 ; (B) Representação do mesmo composto, entretanto, com ausência de simetria e periodicidade



Fonte: ALVES *et al.* (2001, p. 16).

O processo de formação de um vidro pode ser representado, simplificada, de acordo com a Figura 2.

Figura 2 - Diagrama de volume versus temperatura: Diferenças entre um sólido cristalino e não cristalino



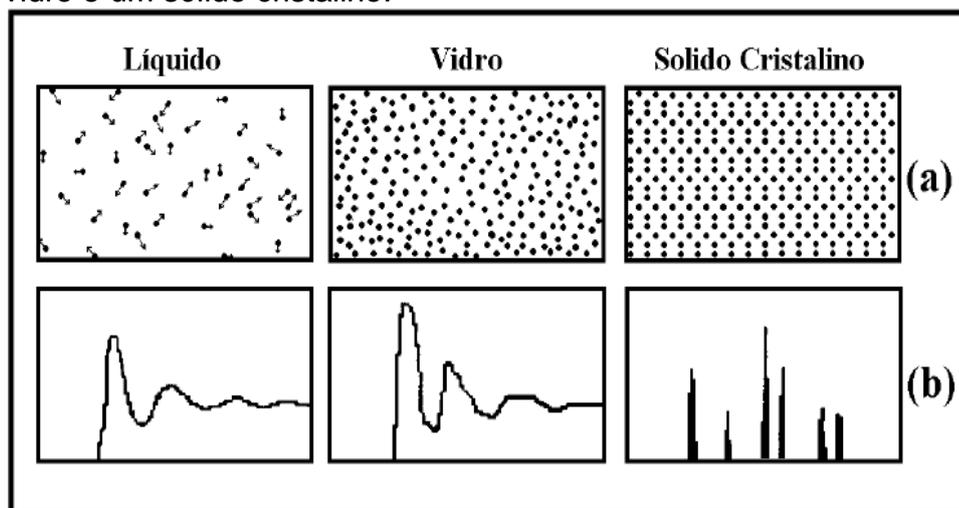
Fonte: Adaptado de CASSAR (2014).

O líquido resfriado pode seguir dois caminhos distintos de acordo com a velocidade de resfriamento. Em um resfriamento lento, ao atingir o ponto de fusão T_f , o líquido se solidifica com redução considerável do volume, por outro lado, a partir de um resfriamento rápido o suficiente, o líquido não se solidifica e continua a se comportar como líquido mesmo abaixo da T_f , encontrando-se num estado metaestável de líquido super resfriado (LSR). Em determinada temperatura, a inclinação da curva mostra que há uma variação mais sutil do volume em função da temperatura. A temperatura onde ocorre essa inclinação é determinada de temperatura de transição vítrea T_g , temperatura essa, onde o material passa por uma ligeira alteração de algumas de suas propriedades, como entalpia e volume. A T_g não é fixa como a T_f , sendo variável de acordo com a taxa de resfriamento, onde um resfriamento mais rápido desloca a T_g para temperaturas mais altas. Devido a essa condição é normalmente usado um intervalo de transição vítrea, sendo os limites inferior e

superior definidos a partir das taxas mais altas e mais baixas possíveis para o material em questão. Na T_g , a viscosidade do líquido encontra-se na ordem de 10^{12} Pa.s, que equivale a de um sólido. Abaixo desta temperatura, o material mantém uma estrutura desordenada similar à existente no estado líquido. A partir desse ponto o material se comporta-se como um sólido amorfo e relaxa espontaneamente em direção ao estado de LSR, que em um longo período de tempo tende a cristalização. (ZANOTTO; COUTINHO, 2004; ZANOTTO; MAURO, 2017).

Para efeito comparativo entre líquido, vidro e sólido cristalino, a Figura 3 apresenta uma representação esquemática do arranjo dos átomos, bem como, as funções de distribuição radiais típicas. A partir dela, é possível verificar a semelhança estrutural que os vidros tem com os líquidos.

Figura 3 - (a) Representação esquemática das estruturas típicas para um líquido, um vidro e um sólido cristalino.



Fonte: FRAGOSO (2003, p. 04).

Legenda: a) Representação esquemática da estrutura.
b) Funções de distribuição radial típicas.

Os vidros obtidos pelo método de fusão/resfriamento podem apresentar uma alta fragilidade devido as tensões internas geradas no processo de resfriamento e por esse motivo, estes vidros podem ser submetidos a um tratamento térmico de recozimento para aliviar essas tensões geradas e conseqüentemente aumentar a resistência mecânica desses materiais (MANZANI, 2011).

Há duas variáveis importantes para se obter um vidro: a taxa de resfriamento crítico (R_c) e espessura crítica (y_c). Juntas, essas variáveis determinam as condições que o material pode ser resfriado sem que a cristalização ocorra. Em teoria, qualquer

substância pode ser obtida no estado vítreo, no entanto, muitas vezes a taxa de resfriamento precisa ser tão alta com uma espessura tão pequena que o processo se torna impraticável ou impossível com a atual tecnologia (FRAGOSO, 2003; ZANOTTO; COUTINHO, 2004). A Tabela 1 a seguir mostra as condições necessárias (R_c , y_c) para se formar um vidro a partir de algumas substâncias.

Dentre as substâncias apresentadas, a sílica e o dióxido de germânio podem formar vidro com certa facilidade, para estes, a taxa de resfriamento e espessura necessária para que o material vitrifique são bem mais acessíveis que para a água e a prata.

Tabela 1 - Taxa de resfriamento crítico (R_c) e espessura crítica (y_c) para formação de vidros

| SUBSTÂNCIA | R_c ($K s^{-1}$) | y_c (cm) |
|---------------------|---|------------------------------|
| Sílica | 2×10^{-4} | 400 |
| Dióxido de Germânio | 7×10^{-2} | 7 |
| Água | 10^7 | 10^{-4} |
| Prata | 10^{10} | 10^{-5} |

Fonte: FRAGOSO (2003, p. 6).

Nesse contexto, Zachariasen (1932) estabeleceu um conjunto de regras sobre os arranjos estruturais que poderiam produzir a rede vítrea a partir de óxidos, onde os compostos utilizados são classificados de acordo com sua contribuição para a formação vítrea.

São considerados formadores vítreos, as substâncias que podem formar vidro facilmente, mesmo quando puros, sendo a maior parte destes formadores vítreos óxidos de semi-metais ou não-metais, principalmente pela capacidade de formação de uma rede covalente tridimensional de ligações entre o oxigênio e o semi-metal ou não-metal. Essa rede confere uma alta viscosidade ao líquido, o que favorece a formação vítrea devido a limitada mobilidade atômica que dificulta a reorganização dos átomos em uma estrutura cristalina ordenada. Baseado em sua teoria, Zachariasen concluiu que os seguintes óxidos podem ocorrer em formas vítreas: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , Be_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_5 , P_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 e Ta_2O_5 (CUNHA, 2018; ZACHARIASEN, 1932).

São considerados modificadores vítreos, aqueles que individualmente são incapazes de formar vidro, mas podem ser inseridos nos mesmos rompendo a rede

covalente e formando oxigênios terminais, resultando na diminuição do ponto de fusão do formador, assim como a diminuição da viscosidade do material fundido, sendo os óxidos alcalinos e alcalinos-terrosos os modificadores mais comuns. Além disso, a adição de modificadores pode aumentar a reatividade química do vidro formado. Entre os principais modificadores estão: Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO e BaO (BATISTA, 2018; CUNHA, 2018).

Além dos formadores e modificadores, são considerados intermediários aqueles que não formam vidros individualmente, mas que quando misturados aos formadores podem entrar na rede vítrea ocupando tanto a posição do formador quanto a do modificador, sendo geralmente inseridos na rede covalente para melhorar determinadas propriedades. Entre os principais intermediários estão: Al_2O_3 , PbO , ZnO , CdO e TiO_2 (BATISTA, 2018; CUNHA, 2018).

4.3 VITROCERÂMICAS

Os primeiros relatos sobre as vitrocerâmicas ocorreram por volta de 1930 quando um pesquisador francês colocou algumas garrafas de vidro em um forno e no dia seguinte observou que estavam opacas. O motivo deste fenômeno, se deve a cristalização descontrolada do vidro das garrafas a partir de impurezas em sua superfície, que com o tratamento térmico, nuclearam cristais que cresceram em direção ao interior das garrafas, formando partes cristalizadas e partes não cristalizadas. Este fenômeno ficou conhecido como devitrificação, e desde aquela época foi estabelecido então que materiais vítreos de determinadas composições, quando aquecidos em regiões acima de 500 a 600 °C, cristalizavam, se tornando opacos (ZANOTTO, 1986).

O termo vitrocerâmica passou a ser utilizado somente em 1957. Naquela época, Stookey, que era pesquisador da *Corning Glass Works*, trabalhava com vidros fotossensíveis dopados com partículas de ouro e resolveu aquecer alguns desses vidros. No dia seguinte, seus vidros estavam opacos, porém, apresentavam alta resistência mecânica e um baixo coeficiente de expansão térmica, a partir daí, ele começou a caracterizar esses materiais obtidos a partir de cristalização controlada e patenteou como vitrocerâmicas: "...feito pela primeira fusão e formando vidros especiais contendo agentes nucleantes e sofrendo cristalização controlada das partículas de vidro" (DEUBENER et al., 2018; ZANOTTO, 1986).

Desde então, definições semelhantes começaram a ser utilizadas para identificar materiais produzidos a partir da cristalização controlada de vidros. Desta forma, vitrocerâmicas ficaram majoritariamente definidas como: "materiais policristalinos, que contém uma fase vítrea residual, produzindo a partir da cristalização controlada (devitrificação) através de tratamentos térmicos". Entretanto, alguns autores restringem ainda mais essa definição, determinando faixas de percentagens diferentes de material cristalino no material vítreo ou faixas de tamanho de cristais (DEUBENER *et al.*, 2018).

Essas definições são baseadas no conceito inicial de vitrocerâmica de acordo com o material obtido na época e levam em consideração apenas o produto final, restringindo os meios de obtenção. Além disso, era considerado apenas materiais com alta percentagem de cristalização, excluindo vitrocerâmicas com percentuais significativamente menores que foram desenvolvidas nos últimos anos (DEUBENER *et al.*, 2018).

Através de estudos, Deubner *et al.* (2018) publicaram o artigo: "*Update definition of glass-ceramic*", que revisou diferentes métodos de obtenção de vitrocerâmicas e percentual de fase cristalina no material vítreo, chegando a uma nova definição:

"Vitrocerâmicas são materiais inorgânicos e não-metálicos, preparados por cristalização controlada de vidros por diferentes métodos de processamento. Eles contêm pelo menos um tipo de fase cristalina funcional e um vidro residual. A fração de volume cristalizada pode variar de ppm a quase 100%." (DEUBENER *et al.*, 2018, p. 07, traduzido pelo autor).

Contudo, estes excluem materiais que apresentam cristalização descontrolada, pois geram microestruturas e propriedades indesejadas, outra restrição é que uma mistura de vidro com cerâmica não pode ser catalogada como vitrocerâmica e sim como um material compósito (DEUBENER *et al.*, 2018). Ainda há divergências entre as definições de outros autores, alguns consideram que as vitrocerâmicas são compostos (CALLISTER, 2012), outros como um "vidro híbrido" (ZHAO *et al.*, 2016), entre outros conceitos.

Os vidros são considerados frágeis de modo geral por apresentarem baixa resistência mecânica, por outro lado, as vitrocerâmicas devido ao controle do crescimento de cristais, podem apresentar melhor resistência mecânica, além de que, na maioria das vezes o cristal possui maior dureza que a fase vítrea, tornando menos

provável o aparecimento de defeitos durante o uso e conseqüentemente, aumentando a vida útil do material. (BATISTA, 2018; SHELBY, 2005).

O potencial tecnológico das vitrocerâmicas, está relacionado principalmente a sua obtenção a partir de vidros, o que confere uma série de propriedades que levam vantagens quando comparadas as cerâmicas tradicionais. As vitrocerâmicas são em geral mais homogêneas que as cerâmicas obtidas por sinterização além de não apresentarem poros ao longo de toda sua estrutura, o acabamento superficial é geralmente muito bom, tornando desnecessário o polimento da peça, além de ótimas propriedades mecânicas e físicas. A taxa de retração de uma vitrocerâmica é em torno de 3% a 5%, sendo muito menor que das cerâmicas tradicionais que chegam a 40% de retração durante a sinterização, o que facilita no controle dimensional. São também de fácil aderência a metais pelo fato de serem vidros. Existe um tipo de vitrocerâmica (*machinable glass ceramics*), que são usináveis assim como os metais, possibilitando a produção de peças de geometria complexa. Possuem propriedades dielétricas de grande aplicação em eletrônica e tecnologia de vácuo. Além disso, outras vitrocerâmicas possuem um baixíssimo coeficiente de expansão térmica (próximo a zero), tornando-as muito resistentes a choques térmicos, ou seja, objetos confeccionados com esse tipo de material podem ser retirados de um *freezer* e colocados diretamente sob uma chapa de aquecimento sem o risco de o material estilhaçar (ALVES *et al.*, 2001; BARBOSA, 2017; ZANOTTO, 1986).

No que se diz respeito a transparência do material, de modo geral a cristalização faz com que o material se torne cada vez mais opaco, ainda assim, é possível obter vitrocerâmicas transparentes na luz visível, e isso dependerá, dentre outros fatores, da diferença entre o índice de refração das fases vítrea e cristalina, de modo que a dispersão de luz seja mínima na interface vidro/cristal, da anisotropia óptica e do tamanho controlado de cristais (influencia na dispersão óptica). De acordo com os estudos de Malakho (2006), para a obtenção de vitrocerâmicas transparentes o tamanho dos cristais não pode ser superior a 100 nm (BATISTA, 2018; SANTOS *et al.*, 2009).

Dentre os métodos de obtenção de vitrocerâmicas, o tratamento térmico do vidro promovendo a formação controlada de cristais na amostra é o mais comum. Este método clássico de obtenção de vitrocerâmicas se dá inicialmente a partir de um vidro comum, que deve ser tratado termicamente em temperaturas acima da T_g para que no seu interior sejam desenvolvidos cristais. Esse tratamento térmico pode ser

realizado em duas etapas, que se dá inicialmente para a nucleação seguido do aumento da temperatura para a cristalização, ou em apenas uma única etapa de aquecimento, visto que já existem núcleos provenientes do processo de resfriamento ou aquecimento até a temperatura de cristalização (GIMENEZ; MAZALI; ALVES, 2008; ZANOTTO, 1986).

O processo de nucleação pode ocorrer de duas maneiras: superficial ou volumétrica. Na nucleação superficial os cristais são precipitados na superfície do material com direção ao seu interior, processo esse gerado por uma cristalização a partir de defeitos e impurezas na superfície do material, já na nucleação volumétrica, os cristais se formam de maneira aleatória e homoganeamente ao longo de todo volume do monolito (ACÁCIO, 2006; ZANOTTO, 1986).

O entendimento dos parâmetros ideais de formação de núcleos e crescimento de grãos é de grande importância tecnológica na ciência dos vidros, pois determiná-los auxilia 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 fibras ópticas, lasers e comutadores ópticos, também como para a formação de vitrocerâmicas com estruturas controladas (RAY; DAY, 1996).

Na obtenção de vitrocerâmicas é importante que seja formado um número suficiente de núcleos nos quais os cristais possam crescer para obter a fase cristalina. A forma dos cristais irá depender do tipo de crescimento que ocorre no sistema vítreo e da química do cristal, além disso, o tamanho dos cristais irá depender de como são realizadas as etapas de nucleação e crescimento. Experimentalmente, a separação das etapas de nucleação e crescimento cristalino envolve o procedimento de síntese adequada e escolha da matriz correta. O controle destes processos pode ser ainda mais complexo devido a formação de várias fases cristalinas simultâneas dentro do vidro. De modo geral, a composição do cristal é diferente da composição da matriz vítrea, indicando que a composição da interface cristal-vidro está em constante variação (MARCONDES *et al.*, 2017; MASSERA, 2009).

4.4 VIDROS ÓXIDOS

Dentre todas as composições vítreas, os vidros óxidos são os mais conhecidos, pois os silicatos, feitos à base de sílica (SiO_2) os compõem. Neste grupo são

encontrados vidros de uso doméstico, construção civil e vidrarias de laboratório em geral, entre outros. Uma das composições mais conhecidas e utilizadas atualmente são os vidros sodo-cálcicos, que consiste em sílica (SiO_2) como formador vítreo, carbonato de sódio (Na_2CO_3) como modificador, a fim de diminuir a temperatura de fusão do processo e óxido de cálcio (CaO) para aumentar a estabilidade química do produto final. A família dos vidros óxidos é muito ampla e está em constante desenvolvimento, entretanto, os formadores mais comuns correspondem a boratos, silicatos e fosfatos (NALIN, 2016).

As teorias mais antigas e simples de formação de vidros foram baseadas na teoria de Goldschmidt, que acreditava que para se formar um vidro, era necessário seguir uma fórmula geral (R_nO_m), de modo que, formavam-se vidros mais facilmente quando as razões dos raios iônicos do cátion R e do oxigênio estivessem na faixa entre 0,2 a 0,4, que tendem a produzir cátions com quatro átomos de oxigênio em uma configuração tetraédrica, que era característica comum a todos os vidros da época (ALVES *et al.*, 2001).

Com base nessa teoria, Zachariasen (1932) em seu trabalho *The atomic arrangement in glass*, tentou explicar porque certas ordenações de números de oxigênios ao redor do cátion favorecem a formação vítrea. Zachariasen notou que os óxidos que formavam vidro ao invés de se cristalizarem, exibiam cadeias na forma de tetraedros conectados entre si pelos vértices e com isso estabeleceu que a formação de cadeias seria a condição fundamental para a existência de um vidro e como consequência desse requisito, obteve outras conclusões sobre o arranjo ao redor dos átomos de rede (ALVES *et al.*, 2001; ZACHARIASEN, 1932).

Primeiramente, que nenhum átomo de oxigênio deveria estar ligado a mais de que dois cátions da rede, visto que algumas coordenações de mais alta ordem impediriam as variações nos ângulos das ligações, impedindo a formação de uma rede não-cristalina. Notou-se, a partir de estudos nos vidros conhecidos da época, que as estruturas formadas eram de coordenação triangular e tetraédrica, o que sustentava a ideia de que o número de oxigênios ao redor do cátion deveria ser pequeno e que os poliedros deveriam estar ligados entre si pelos vértices, a fim de distanciar o máximo possível os cátions, e por fim que pelo menos três dos vértices do poliedro de oxigênio sejam compartilhados com outros poliedros. A partir desse estudo Zachariasen definiu então como formadores de vidros, os seguintes óxidos:

B₂O₃, SiO₂, GeO₂, P₂O₅, As₂O₅, P₂O₃, As₂O₃, Sb₂O₃, V₂O₅, Sb₂O₅, Cb₂O₅, Ta₂O₅ (ALVES *et al.*, 2001; ZACHARIASEN, 1932).

Na família dos vidros óxidos existem duas classes principais: vidros à base de sílica e vidros à base de metais pesados (VOMP) como Sb, W, Pb, Ga, Ge, Te, entre outros. Os primeiros são mais conhecidos devido a suas aplicações comerciais, baixo custo e facilidade de produção, fibras ópticas, redes de Bragg e dispositivos de telecomunicações são exemplos de suas aplicações. Por outro lado, os VOMP possuem em sua composição mais de 50% em mols de cátions, introduzidos na forma de óxidos que possuem elevada massa atômica e baixas energias de ligação metal-oxigênio. Essas baixas energias de ligação proporcionam elevada transmissão de luz com comprimentos de ondas consideravelmente grandes podendo chegar na região do infravermelho. Através de cálculos para a determinação da frequência vibracional na região do infravermelho é possível verificar que a frequência de vibração é inversamente proporcional a massa do cátion, ou seja, quanto maior a massa do cátion, maior será a transparência do vidro na região do infravermelho. Nesse contexto, vale lembrar que, para sistemas vítreos óxidos formados por multicomponentes, o óxido de menor massa será o limitador da janela de transparência (MONTESSO, 2016; NALIN *et al.*, 2016).

É sabido, que os VOMP podem apresentar elevados níveis de transparência no infravermelho, bem como altos níveis de refração. De uma maneira geral materiais com altos níveis de refração são caracterizados com $n > 2,0$. Como parâmetro de comparação, a sílica possui índice de refração de 1,45, já os VOMP podem atingir valores mais elevados como por exemplo 2,4. O aumento do índice de refração do material vítreo está diretamente relacionado a presença de átomos grandes e/ou átomos com pares de elétrons isolados, devido à alta polarizabilidade eletrônica. Outro fator que contribui para elevar o índice de refração é a presença de cátions pequenos com carga elevada, pois também possuem alto poder polarizador, sendo a combinação desses fatores, a receita para se formar um material vítreo de alto índice de refração (NALIN *et al.*, 2016).

As características específicas dos VOMP, garantem a eles uma série de aplicações interessantes, como termometria, pirografia, sensoriamento remoto, lasers e dispositivos militares que possuam transparência na região do infravermelho. Também tem muitas aplicações fotônicas como limitadores e chaveadores ópticos e demais dispositivos ópticos que necessitam de vidros com altos valores de refração.

Por fim, dependendo da composição desses vidros, eles podem se apresentar coloridos ou incolores (região da luz visível), podendo ser aplicados na preparação de filtros ópticos utilizados em espectrômetros ou na preparação de vidros fotossensíveis (NALIN *et al.*, 2016).

4.5 VIDROS FOSFATOS

Segundo a teoria de Zachariasen, o pentóxido de fósforo (P_2O_5) é um dos clássicos formadores de vidros com vasta região de formação vítrea, podendo se obter vidros de P_2O_5 puro e também de uma grande faixa de composições binárias, ternárias ou mais complexas a partir da mistura do fósforo com óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e outros cátions modificadores de rede. O vidro de P_2O_5 tende a ser altamente higroscópico em teores mais elevados de pureza, o que limita o seu leque de aplicações, e por esse motivo, esses vidros não eram muito estudados antigamente (ARANHA, 1994).

Alguns formadores vítreos como GeO_2 e B_2O_3 podem ser encontrados nas formas tetraédrica e/ou octaédrica na rede do vidro, já o P_2O_5 é encontrado apenas na forma tetraédrica tendo três ligações simples e uma dupla entre os átomos de oxigênio e fósforo. A presença da dupla ligação foi confirmada por Galeener através do espectro Raman do P_2O_5 , onde foi observada uma banda em 1390 cm^{-1} referente a vibração $P=O$. Também concluiu que P_2O_5 é constituído de tetraedros PO_4 ligados pelos vértices, resultando em uma estrutura tridimensional, onde cada tetraedro apresenta três oxigênios em ponte ("*bridging*") e um oxigênio formando uma dupla ligação com o átomo de fósforo (ARANHA, 1994; GALEENER *et al.*, 1978).

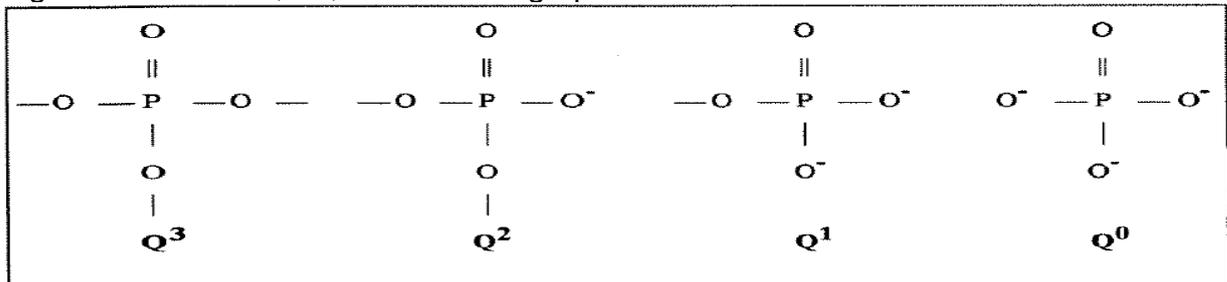
Os vidros fosfatos apresentam estrutura polimérica composta por tetraedros de $(PO_4)^{3-}$, que por sua vez podem se interligar a outros três destes tetraedros por meio de ligações $-P-O-P-$, formando vastas cadeias de polifosfato. A inserção de cátions nestas cadeias provoca a quebra das ligações $-P-O-P-$ e o surgimento de oxigênios terminais, $-P-O^-$ e, conseqüentemente, desfavorece a polimerização da rede tridimensional promovendo a formação de cadeias longas dos tetraedros (ARANHA, 1994; SENE, 2004).

Ainda com o aumento da concentração de cátions, há a diminuição dos comprimentos das cadeias, já que mais oxigênios não-ligados são formados. O tetraedro formado por um átomo de fósforo no centro e quatro átomos de oxigênio

pode ser definido por Q^n , em que "n" representa o número de oxigênios ligados à fósforos de outros tetraedros (ARANHA, 1994; SENE, 2004). A Figura 4 representa os sítios Q^n dos grupos fosfatos.

Vidros ultrafosfatos (Q^3), são altamente higroscópicos e apresentam cadeias interconectadas tridimensionalmente com os três oxigênios *bridging* ligados a outros fósforos. Com a adição de modificadores do tipo óxido alcalino os cátions são ligados aos oxigênios, promovendo oxigênios terminais (O^-) na estrutura. Quando apenas um átomo de oxigênio é ligado ao cátion e outros dois ligados ao fósforo, tem-se o metafosfato (Q^2), de menor higroscopicidade e com cadeias longas lineares. O pirofosfato (Q^1), é obtido quando dois oxigênios se ligam a cátions e apenas um ao fósforo e o ortofosfato (Q^0), quando os três oxigênios são terminais (SENE, 2004). Estudos mostraram que conforme a adição cátions modificadores, $P=O$ perde seu "caráter" de dupla ligação e tem-se um "equilíbrio ressonante" das duplas ligações (ARANHA, 1994).

Figura 4 - Sítios Q^3 , Q^2 , Q^1 e Q^0 dos grupos fosfatos



Fonte: ARANHA (1994, p. 20).

Em função da razão cátion/oxigênio, os vidros fosfatos apresentam propriedades que não são possíveis de se obter em outros vidros, como os tradicionais silicatos por exemplo. Fazendo um comparativo, os vidros de sílica pura apresentam a razão de um silício para dois oxigênios. Desta forma, todos os vértices dos tetraedros se encontram compartilhados de modo que cada átomo de oxigênio se ligue a dois átomos de silício, resultando em uma estrutura com grande estabilidade, rígida e com alto ponto de fusão. Nos vidros fosfatos também ocorre a ligação pelos vértices, no entanto, devido ao caráter pentavalente do fósforo, um dos oxigênios forma uma dupla ligação com o fósforo, impedindo a ligação a outro tetraedro neste vértice, resultando em uma cadeia mais flexível e com menor ponto de fusão (MAESTRI, 2018; SOUSA, 2018).

Os vidros fosfatos também podem suportar a incorporação de grande quantidade de óxidos metálicos de transição e óxidos alcalinos sem prejudicar a capacidade de formação vítrea. A adição de óxidos alcalinos provoca 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, que acaba por gerar uma estrutura semelhante a estruturas poliméricas de vidros orgânicos. Estudos mostram inclusive, que moléculas orgânicas podem ser incorporadas em vidros fosfatos. A incorporação de óxidos metálicos de transição e óxidos alcalinos conferem maior estabilidade química, térmica e mecânica a esta classe de vidros (BARBOSA *et al.*, 2008; MAESTRI, 2018; POIRIER *et al.*, 2005).

A incorporação de metais de transição na rede vítrea também resulta em modificações das propriedades ópticas desses vidros. Ao serem dopados com elementos terras raras, há um aumento na eficiência da luminescência. Isso ocorre porque estes vidros possuem baixa energia de fônons, minimizando processos não radiativos nos elementos terras raras. Desta forma, tem-se o aumento da eficiência quântica, aumento no índice de refração e alargamento de algumas bandas de emissão, melhorias estas, que tornam esses materiais promissores para aplicações ópticas (CORDEIRO, *et al.*, 2014; MARCONDES *et al.*, 2017).

Os vidros fosfatos podem ser utilizados na fabricação de fibras e de dispositivos ópticos não-lineares ou como material biomédico por exemplo. Na medicina, materiais poliméricos reforçados com fibras de vidros fosfatos vêm sendo utilizados como implantes reabsorvíveis para regeneração óssea residual devido às suas características mecânicas similares as dos ossos e também por não causar tensão mecânica como as geradas pelos tradicionais implantes metálicos. Além disso, dependendo de sua composição, os vidros fosfatos podem se degradar de maneira controlada para realizar estímulos terapêuticos no organismo (COLQUHOUN; TANNER, 2016).

Na produção de fibras para lasers e amplificadores ópticos, os vidros fosfatos têm se sobressaído em relação aos tradicionais vidros de sílica devido sua maior solubilidade de íons terras raras, resultando em um aumento na atividade luminescente do material. Esses vidros possuem estrutura mais desordenada quando comparada aos vidros silicatos, e por esse motivo, a dopagem de íons terras raras pode ser até cinquenta vezes maior (BOETTI *et al.*, 2017).

4.6 VIDROS COM ÓXIDO DE NIÓBIO

O Brasil possui a maior parte das reservas de nióbio do mundo, devido a isso, o nióbio vem sendo objeto de estudo em diversos trabalhos na busca por aplicações tecnológicas de materiais que contenham esse elemento. A melhoria das propriedades dos vidros fosfatos por meio da adição de óxido de nióbio possibilita aplicações desses materiais como: eletrodos, fibras e lentes ópticas, vedação hermética, hospedeiros de íons terras raras, entre outros (SENE *et al.*, 2004).

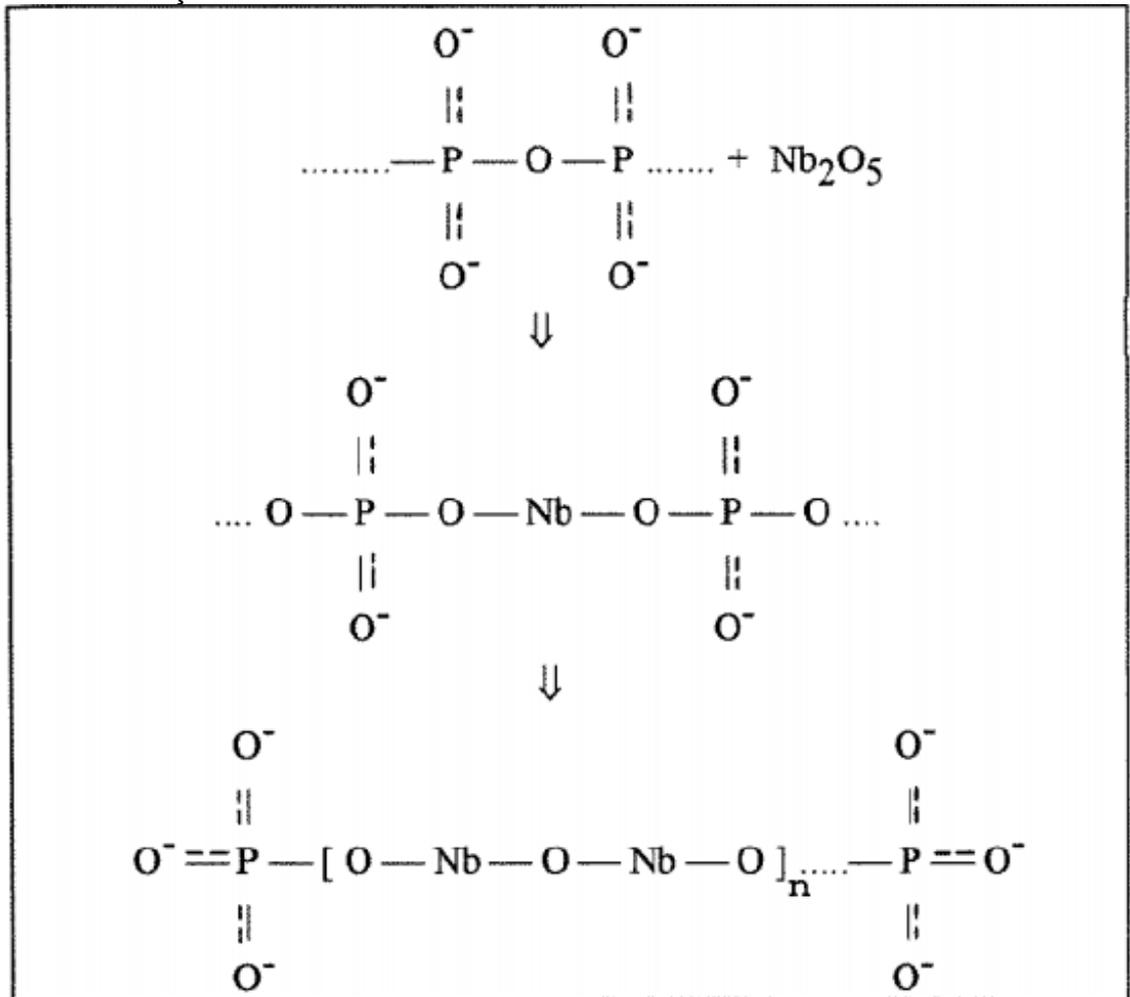
O óxido de nióbio (Nb_2O_5) apresenta alto índice de refração ($n=2,4$), largo *bandgap* (3,6 eV), baixa energia de fônons e uma alta constante dielétrica que varia de 29 a 200 dependendo da fase cristalina. Também apresenta interessantes propriedades de polimorfismo, de modo que seja possível obter diferentes fases cristalinas dependendo das condições de preparo e tratamento térmico que for submetido (AQUINO, 2013; BLANQUART *et al.*, 2012; PASTENA, 2016).

Vidros niobofosfatos podem ser produzidos com altas concentrações de óxido de nióbio sem que ocorra a cristalização, para isso, a taxa de resfriamento após a fusão deve ser controlada em função da concentração de óxido de nióbio. Isso ocorre, pois a T_g desses vidros aumenta em função do acréscimo de nióbio, que está associado ao fato de que as ligações Nb-O-P e Nb-O-Nb são mais fortes que as ligações O-P e por esse motivo, é necessária uma temperatura mais alta para relaxação. Na estrutura molecular, o nióbio substitui o fósforo nas ligações P-O-P de coordenação tetraédrica e forma uma estrutura octaédrica com seis átomos de oxigênio localizados nos vértices (ARANHA, 1994; VIEIRA, 2008). A representação esquemática deste processo pode ser observada na Figura 5.

A estabilidade contra a devitrificação, densidade e dureza desses vidros será maior à medida que aumenta o teor de nióbio, já o coeficiente de expansão térmica diminuirá proporcionalmente (CARBONARI, 2003; SENE *et al.*, 2004; VIEIRA, 2008).

A inserção de Nb_2O_5 em diversos sistemas vítreos dopados com íons terras raras para aplicações fotônicas, tem sido reportado na literatura com melhorias significativas na estrutura desses materiais, além de aumento do índice de refração, solubilidade de íons terras raras e redução da energia de fônons, afetando diretamente as propriedades ópticas e luminescentes desses materiais (AQUINO, 2013).

Figura 4 - Esquema da estrutura de vidros niobofosfatos com o aumento da concentração de óxido de nióbio



Fonte: ARANHA (1994, p. 69).

5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

5.1 ANÁLISE TÉRMICA DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

De acordo com a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC), análise térmica pode ser definida por: “Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura” (GABOTT, 2008).

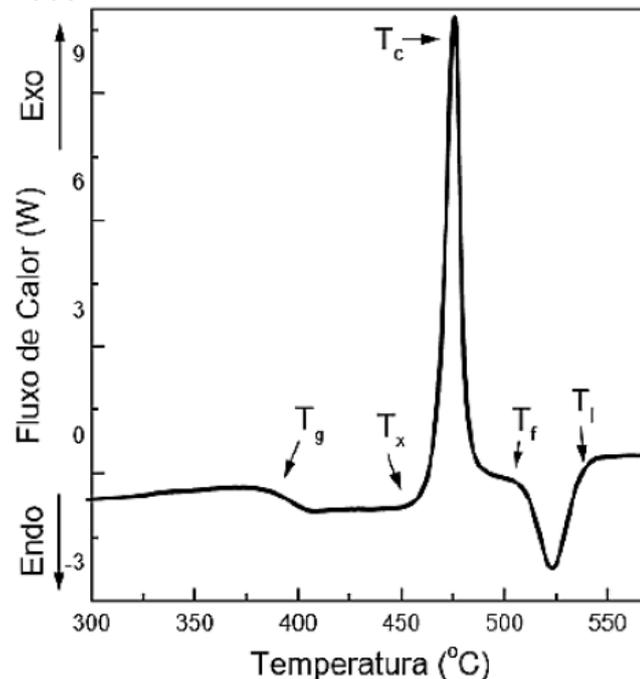
A calorimetria exploratória diferencial (DSC – *Differential scanning calorimetry*) é uma das técnicas fundamentais utilizadas na caracterização de vidros, pois a partir dela é possível determinar as temperaturas características de um vidro, parâmetros esses fundamentais para a realização de tratamentos térmicos controlados. Para isso, o equipamento recebe a amostra e uma referência (geralmente um cadinho vazio), submete ambos a um aquecimento programado e mensura a diferença existente no fluxo de calor entre a amostra e a referência (CASSANJES, 2003; GABOTT, 2008; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A técnica DSC detecta qualquer fenômeno que produza mudança entálpica ou mudança na capacidade calorífica. À medida que surgem reações químicas ou mudanças estruturais, a amostra vítrea libera ou absorve energia na forma de calor que é detectado como picos nas curvas do DSC. Em geral, transições de fase (sólido-líquido, líquido-gás), desidratações, fusões e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e decomposição produzem efeitos exotérmicos. Deste modo, é possível obter informações a respeito das características térmicas do material vítreo: temperatura de transição vítrea (T_g); temperatura de início da cristalização (T_x); temperatura de máximo de cristalização (T_c); temperatura de início da fusão (T_f); temperatura final da fusão (T_i) (CASSANJES, 2003; LI *et al.*, 2014).

A obtenção desses parâmetros permite determinar as melhores condições para realizar o recozimento, que tem como objetivo, eliminar as tensões geradas durante o processo de resfriamento, neste caso, utilizam-se temperaturas abaixo da T_g . Também permite determinar as temperaturas ideais de cristalização para obtenção de vitrocerâmicas através do tratamento térmico em temperaturas acima da T_g (BATISTA, 2018; CASSANJES, 2003).

A capacidade de formação vítrea pode ser determinada pela razão T_g/T_i , que a partir de altos valores, indicam que a composição pode formar vidro com facilidade. Já a estabilidade térmica pode ser determinada pela diferença $T_x - T_g$, sendo mais estáveis frente a cristalização composições vítreas que apresentarem maiores valores (LI *et al.*, 2014).

Figura 5 - Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) característica de materiais vítreos



Fonte: CASSANJES (2003, p. 41).

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

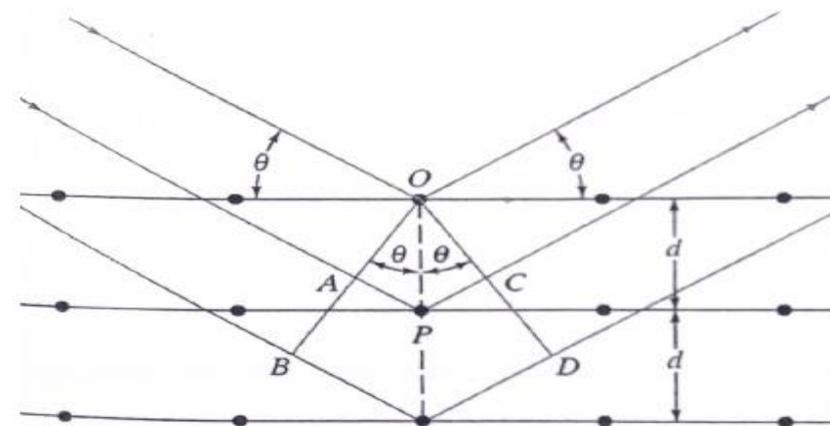
A difração de raios-x (DRX), é uma técnica que permite identificar fases cristalinas presentes em um determinado material. O difratograma gerado por análise representa a “impressão digital” de cada amostra, pois cada substância difrata a luz com um padrão diferente, relacionado com sua respectiva estrutura cristalina. Deste modo, a partir do difratograma é possível obter informações estruturais e da composição química da fase identificada (WARREN, 1940).

Essa técnica de caracterização estrutural de materiais, consiste da interação de ondas eletromagnéticas na faixa dos raios-x com os planos atômicos de uma estrutura cristalina. Quando a radiação eletromagnética interage com o material, raios-x são espalhados pelo ambiente ordenado do cristal, resultando em interferências

construtivas e destrutivas de acordo com a ordenação atômica da estrutura (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009).

O equipamento consiste em uma fonte emissora de radiação eletromagnética que incidirá sobre uma amostra e um detector que receberá a radiação difratada pelos átomos que compõe o plano cristalográfico. Quando a radiação eletromagnética é incidida sobre a superfície da amostra, há um espalhamento parcial do feixe provocado pela interação deste com a camada de átomos da superfície. A radiação que não sofreu espalhamento, avança para uma camada de átomos posterior, podendo ou não, encontrar átomos pelo seu caminho e assim sucessivamente. Desta forma, o efeito cumulativo da difração provocada pelos sucessivos encontros dos átomos será captado pelo detector, gerando uma espécie de assinatura específica para cada estrutura, permitindo assim sua comparação com um banco de dados e consequentemente sua identificação (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009).

Figura 6 - 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: SKOOG (2009, p. 323).

O fenômeno de difração de raios-x ocorre nas direções de difração que satisfazem a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (01)$$

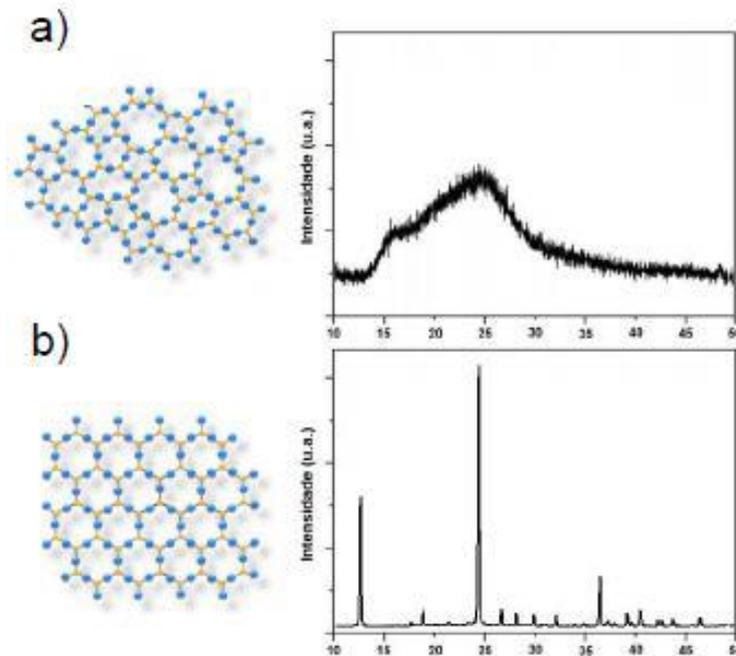
sendo, n um valor inteiro; λ o comprimento de onda; d a distância interplanar do cristal e θ o ângulo de incidência da radiação eletromagnética.

A difração de raios-x será observada apenas se o comprimento de onda dos raios-x incididos na amostra possuir dimensões equiparáveis com as distâncias entre

os planos atômicos e se o ângulo de incidência da radiação for adequado para provocar reflexão. Neste caso, será gerado um difratograma com as informações da intensidade da difração em função do ângulo no qual a radiação foi difratada (CALLISTER, 2012).

No caso dos vidros, a difração de raios-x permite identificar o caráter amorfo característico onde, não se observa picos de difração definidos devido a estrutura desorganizada, sem ordem a longo alcance e, portanto, incapaz de difratar ondas que gerem uma interferência construtiva. A difração de raios-x também permite obter dados sobre as distâncias interatômicas e o número de átomos vizinhos sobre cada tipo de átomo, assim como as fases cristalinas precipitadas nas vitrocerâmicas e o tamanho dos cristais a ela associados (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; WARREN, 1940). A Figura 8 a seguir é um exemplo de representação estrutural esquemática dos padrões de difração para: a) materiais vítreos, b) materiais cristalinos.

Figura 7 - Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração.



Fonte: PEREIRA (2016, p. 62).

Legenda: a) Material vítreo.
b) Material cristalino.

5.3 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

A técnica de espectroscopia na região do UV-Visível explica-se pelas transições eletrônicas. As moléculas podem absorver fótons com energia suficiente para promover elétrons do estado fundamental de menor energia, para o estado excitado de maior energia. A energia absorvida corresponde exatamente à diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental. O resultado do processo de absorção funciona como uma “impressão digital” de cada substância, pois o *gap* de energia varia para cada composto e só poderá ser vencido quando a fonte de excitação tiver determinada energia específica, comumente encontrada na região do UV-Visível (MARTINHO, 1994). Assim, a transparência de determinado material na região do espectro visível é limitada pelas absorções eletrônicas dos átomos do mesmo, conhecida por fronteira de *band-gap* (MANZANI, 2011).

Os equipamentos para essa técnica possuem em geral uma ou mais lâmpadas como fonte de luz, conjuntos de monocromadores e fendas que têm a função de selecionar o comprimento de onda que será incidido na amostra, e fotomultiplicadoras que captam a intensidade luminosa transmitida. A absorção é então obtida pela relação entre a intensidade da luz incidida e transmitida conforme a Eq.02:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \quad (02)$$

onde, A corresponde a absorbância, I_0 a intensidade da luz incidente, I a intensidade da luz transmitida, ϵ a absorvidade, l o caminho óptico (espessura) e C a concentração da espécie absorvedora. Os resultados obtidos não levam em consideração a espessura da amostra, logo, em amostras sólidas, se divide a absorbância pela espessura, obtendo o coeficiente de absorção. Assim, os espectros podem ser expressos pelo coeficiente de absorção versus comprimento de onda (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; MARCONDES *et al.*, 2017).

Os espectros no UV-Vis podem ser de transmitância ou absorbância, indicando em quais comprimentos de onda nestas regiões o material transmite ou absorve. Esta técnica, juntamente com a espectroscopia na região do IV, podem ser utilizadas para determinar a janela de transparência ou transmissão, de materiais vítreos por

exemplo, ou seja, a região do espectro em que são visualmente transparentes (MANZANI, 2011).

5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A absorção ou emissão de radiação eletromagnética na região do infravermelho (IV ou em inglês, IR – *infrared*) por um material se dá, devido à ocorrência de variação periódica de seu momento dipolo elétrico durante o movimento vibracional das moléculas. Se a frequência da radiação eletromagnética for exatamente igual a uma frequência de vibração em uma molécula, ocorrerá absorção por radiação. Por outro lado, moléculas em que não há momento dipolar durante a vibração não absorvem radiação IV, ou seja, não são ativas no IV (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A espectroscopia na região do infravermelho pode ser tanto para análises estruturais, quanto para determinar a fronteira multifônion da janela de transparência nos vidros. A região do espectro eletromagnético que compreende o infravermelho se estende de 780 a 10^6 nm, que é dividida em infravermelho próximo, médio e distante, sendo mais utilizado em análises, a faixa que compreende entre 2500 a 15000 nm, do infravermelho médio (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

No vidro, o limite de transmitância no infravermelho é devido a vibrações de ligações químicas ou harmônicas destas vibrações. Se incorporado elementos pesados ao vidro, aumenta-se a massa reduzida da ligação, e então, o corte do comprimento de onda é deslocado para maiores valores, estendendo assim, a janela de transparência do vidro. Portanto, o limite no infravermelho está relacionado à massa molar dos átomos constituintes do vidro (CASSANJES, 2003).

Um dos equipamentos mais utilizados para realizar as medidas de absorção ou transmissão no IV é o espectrômetro por transformada de Fourier – FTIR. Neste equipamento, a amostra é exposta à radiação IV e a energia transmitida é detectada e comparada aquela na ausência da amostra. O sinal medido no final é um interferograma, que após a realização de transformada de Fourier, resulta num espectro que seria obtido em um espectrômetro convencional (CASSANJES, 2003).

No espectro obtido, o número de onda é proporcional a energia incidida e o percentual de transmitância correspondente a fração de luz incidente que atravessa a amostra. Quando a energia incidente corresponde à energia de vibração específica,

ocorre a absorção que aparece como banda no espectro. Essas bandas podem então ser comparadas a valores de referência e assim identificar as possíveis ligações do material. Através desses espectros também é possível identificar o limite da janela de transparência de um vidro, que se dá, quando o material não apresenta mais transmissão (BATISTA, 2018; SOUZA, 2018).

5.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia molecular vibracional, também conhecida como espectroscopia de espalhamento Raman refere-se a uma técnica espectroscópica capaz de identificar, através da diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada, como os átomos estão ligados e portanto, dar informações sobre a geometria molecular e sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

O espectro Raman é obtido através do espalhamento inelástico de uma radiação monocromática na região do visível ou infravermelho próximo que incide em uma amostra. As frequências vibracionais são determinadas pela diferença entre as frequências das radiações incidente e espalhada. Quando a frequência da radiação espalhada é menor que a da radiação incidente, tem-se o espalhamento *Stokes*, porém, quando a frequência da espalhada é maior que a da incidente há o espalhamento *anti-Stokes* (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Na espectrometria Raman, uma fonte de radiação monocromática (normalmente um laser na região do visível) incide sobre a amostra através da lente de um microscópio. Os fótons espalhados, com comprimentos de onda diferentes do laser são selecionados e separados por meio de filtros holográficos. Esses fótons, com comprimento de onda alterados, são dissipados por uma grade de difração e detectados por uma câmera CCD (dispositivo de carga acoplada) (HINRICHS, 2014).

Deste modo, é obtido um espectro que a partir das posições, largura e forma dos picos, possibilita obtenção de informações sobre o caráter estrutural da amostra. Nos espectros Raman de materiais vítreos, as bandas são alargadas em relação a bandas referentes a materiais cristalinos devido à falta de simetria que faz com que os níveis vibracionais não sejam bem definidos como em cristais. Sendo assim, para vidros é feita a comparação das bandas com uma referência de composição similar no estado cristalino (PEREIRA, 2016).

6 METODOLOGIA

Para a execução desse trabalho, foram sintetizadas amostras vítreas no sistema $(100 - x - y) \text{NaPO}_3 - (x) \text{KPO}_3 - (y) \text{Nb}_2\text{O}_5$, sendo $y = 30, 40$ e 50 . As amostras foram obtidas pelo método de fusão/resfriamento, variando-se os fosfatos precursores e o teor de Nb_2O_5 em cada composição.

Este trabalho foi realizado durante a pandemia do covid-19, ocasionando em restrições de acesso ao laboratório e atraso de análises. O Laboratório de Materiais da UNIFAL–MG (*Campus Poços de Caldas*) permaneceu totalmente fechado no início na pandemia, retomando as atividades meses depois com restrições de acesso e falta de colaboradores. Em paralelo a isso, o Laboratório de cristalografia de Alfenas estava sem técnico para realizar as análises DRX, resultando em uma espera de seis meses para a obtenção dos resultados. Os vidros com 50 mol % de Nb_2O_5 foram sintetizados em um forno com capacidade para temperaturas mais elevadas, no entanto esse forno esteve disponível por menos de dois meses devido a queima das resistências e longo período de espera para manutenção o que limitou as atividades relacionadas a síntese de amostras mais ricas em nióbio.

6.1 SÍNTESE DOS VIDROS

As amostras vítreas foram sintetizadas pelo método clássico de fusão/resfriamento utilizando os seguintes reagentes de partida: fosfato de potássio monobásico anidro (KH_2PO_4 – Vetec 99%), fosfato de sódio monobásico anidro (NaH_2PO_4 – Nuclear 98 a 103%) e óxido de nióbio (Nb_2O_5 – CBMM 99,9%). A Figura 9, esquematiza as etapas de preparação para a síntese dessas amostras.

Os reagentes fosfatos precursores à base de fosfato decompõem-se à elevadas temperaturas em KPO_3 ou NaPO_3 e H_2O que evapora durante o processo de aquecimento no forno. As reações de decomposição estão descritas nas Equações químicas 3 e 4.





Figura 8 - Esquema ilustrativo das etapas de preparação das amostras vítreas para os sistemas: $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{NaPO}_3\text{-KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$



Fonte: Do autor.

A Tabela 2 a seguir, relaciona as diferentes composições nominais de cada amostra vítrea com sua respectiva nomenclatura. Essas nomenclaturas serão utilizadas no decorrer desse trabalho e representam o metal alcalino presente na amostra seguido pelo percentual de óxido de nióbio.

Tabela 2 - Composição nominal das amostras vítreas e respectiva nomenclatura

| Nomenclatura | Composição nominal do vidro |
|--------------|--|
| Na30Nb | 70%NaPO ₃ – 30%Nb ₂ O ₅ |
| Na40Nb | 60%NaPO ₃ – 40%Nb ₂ O ₅ |
| K40Nb | 60%KPO ₃ – 40%Nb ₂ O ₅ |
| NaK40Nb | 30%NaPO ₃ – 30%KPO ₃ – 40%Nb ₂ O ₅ |
| Na50Nb | 50%NaPO ₃ – 50%Nb ₂ O ₅ |
| K50Nb | 50%KPO ₃ – 50%Nb ₂ O ₅ |
| NaK50Nb | 25%NaPO ₃ – 25%KPO ₃ – 50%Nb ₂ O ₅ |

Fonte: Do autor.

Para a obtenção das amostras vítreas, o percentual em mol de cada componente foi determinado por cálculos estequiométricos para cada composição. Os reagentes precursores foram pesados em balança analítica, triturados e

homogeneizados em almofariz de ágata por 30 minutos, tempo esse, que foi considerado suficiente para a garantia da homogeneidade dos reagentes de partida. Após a homogeneização, os reagentes foram transferidos para cadinho de platina e submetidos a fusão em forno de resistência elétrica.

Para as composições com 40 mol% de Nb_2O_5 , o processo de aquecimento foi realizado em um único forno à 1150 °C por 30 minutos. Após esse período, o material fundido foi vertido em molde de aço inoxidável à temperatura ambiente, obtendo amostras que se estilhaçaram ao vitrificarem devido às tensões residuais geradas no processo de resfriamento. Como as primeiras amostras (Na_4ONb , K_4ONb e NaK_4ONb) foram sintetizadas com o objetivo principal de identificar as temperaturas características de cada composição por análise térmica DSC, a obtenção da amostra fraturada não foi um problema, pois essa técnica não necessita de amostras inteiras e regulares para análise. Nesta etapa, a identificação das temperaturas características se fez necessária para a obtenção de parâmetros importantes para a realização de tratamentos térmicos como o de recozimento por exemplo.

Para a obtenção de amostras vítreas com maior resistência mecânica, o material fundido foi vertido em molde de aço pré-aquecido à 500 °C e mantido no forno a essa temperatura por 4 horas para eliminar as tensões residuais geradas pelo choque térmico ao vitrificarem (recozimento). A partir do recozimento à 500 °C foram obtidas amostras vítreas inteiras e sem fraturas, mas não muito resistentes mecanicamente, de modo que se estilhaçavam ao serem cortadas. De acordo com a literatura, o tratamento térmico de recozimento deve ser realizado em temperaturas em torno de 40 °C abaixo da T_g de cada composição, em função disso, após a obtenção da T_g por análise DSC, as amostras foram submetidas a outro tratamento térmico de recozimento pelo período de 10 horas. Para a obtenção de amostras vítreas mais resistentes mecanicamente, o processo de recozimento foi obrigatoriamente realizado em duas etapas pois o molde de aço disponível não suporta temperaturas superiores a 500 °C sem resultar em danos ao mesmo, sendo necessário para as composições estudadas uma segunda etapa de recozimento em temperaturas mais elevadas utilizando cadinhos de platina como recipientes. As amostras vítreas obtidas após o segundo tratamento térmico de recozimento se apresentaram mais resistentes, uma vez que não mais estilhaçavam quando cortadas.

Para as composições estudadas, a temperatura de fusão aumenta proporcionalmente em função da concentração de Nb_2O_5 , sendo necessário a

utilização de um forno mais potente que seja capaz de atingir as temperaturas necessárias para a fusão das composições mais ricas em nióbio. O laboratório de materiais da UNIFAL-MG (*Campus Poços de Caldas*) dispõe de alguns fornos de resistência elétrica com capacidade de atingir até 1200 °C e apenas um único forno de resistência elétrica capaz de atingir temperaturas mais elevadas de até 1700 °C. Para a utilização dos fornos, algumas normas e procedimentos de uso geral devem ser seguidas. Para o forno de alta temperatura, essas normas e procedimentos são ainda mais restritivas devido à extrema sensibilidade das resistências, alto custo de manutenção em relação aos demais fornos e segurança do operador.

Nesse sentido, para as amostras com 50 mol% de Nb₂O₅, o processo de aquecimento foi realizado em duas etapas, sendo a primeira o aquecimento até 900 °C pelo período de 1 hora no forno de menor temperatura, seguido da fusão que variou de 1300 a 1400 °C por 30 minutos no forno de maior temperatura. O aquecimento em duas etapas para as composições com maior teor de Nb₂O₅, teve por objetivo realizar a decomposição dos reagentes fosfatos precursores antes de submetê-los à fusão em temperaturas mais elevadas. O aquecimento prévio a 900 °C, foi um método adotado para eliminar a água resultante da decomposição dos fosfatos precursores e assegurar que os reagentes não “espirrem” ou “respinguem” dentro do forno de alta temperatura devido a rápida evaporação da água ocasionada pelo superaquecimento dos reagentes, resultando em possíveis danos as resistências do forno que são extremamente frágeis e sensíveis a choques térmicos.

Após 30 minutos, as amostras fundidas foram vertidas em molde de aço pré-aquecido e submetidas ao tratamento térmico de recozimento a 500 °C por 4 horas, seguido de resfriamento lento dentro do forno até a temperatura ambiente após esse período. O resfriamento lento após o recozimento se fez necessário para garantir que novas tensões não sejam geradas pelo choque térmico das amostras com o ar a temperatura ambiente. Assim como as amostras com menor teor de nióbio, as composições com 50 mol% de Nb₂O₅ também foram submetidas a um segundo tratamento térmico de recozimento em 40 °C abaixo da T_g pelo período de 10 horas. As condições de síntese das amostras sintetizadas estão descritas na Tabela 3.

Adicionalmente, algumas composições foram sintetizadas a partir de diferentes taxas de resfriamento a fim de identificar alguma possível diferença de coloração visível entre amostras vítreas de mesma composição. Esses testes de coloração são discutidos com mais detalhes no tópico 7.2 deste trabalho.

Tabela 3 - Condições de síntese para obtenção das amostras vítreas

| Nomenclatura | Temperatura de fusão/ Tempo |
|---------------------|------------------------------------|
| Na30Nb | 1150 °C/ 30 min |
| Na40Nb | 1150 °C/ 30 min |
| K40Nb | 1150 °C/ 30 min |
| NaK40Nb | 1150 °C/ 30 min |
| Na50Nb | 1300 °C/ 30 min – 1400 °C/ 30 min |
| K50Nb | 1300 °C/ 30 min – 1400 °C/ 30 min |
| NaK50Nb | 1300 °C/ 30 min – 1400 °C/ 30 min |

Fonte: Do autor.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

6.2.1 Análise térmica (DSC)

Para a caracterização térmica de cada uma das amostras foi utilizado o equipamento DSC/TG da marca NIETZCH, modelo STA 449F3 Júpiter, situado no Laboratório de Materiais da UNIFAL – *Campus* Poços de Caldas. As medições foram feitas tanto em monolitos de aproximadamente 30 mg, como em pó, sem superar os 60 mg. Todas as amostras foram colocadas em cadinhos de Pt/Rh tampados, em atmosfera de nitrogênio, com um fluxo de gás de N₂ de 100 mL/min e proteção de 20 mL/min. A taxa de aquecimento usada foi de 10°C de 200 a 1200°C.

6.2.2 Difração de raios-x (DRX)

Para a caracterização estrutural das amostras foi feita o análise por DRX. As amostras foram trituradas em almofariz de ágata até convertê-las em pó com uma granulometria homogênea. Foi usado o Difratômetro Rigaku Ultima IV, com radiação de CuK α de 1.5418 Å. Utilizou-se varredura contínua, com fenda de 10 nm e passo de 0,02° em 2 θ de 10 a 70°, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Todas as medidas foram realizadas no Laboratório de Cristalografia da UNIFAL – *Campus* Alfenas.

6.2.3 Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis)

As análises de espectroscopias de absorção UV-Vis-Nir foram realizadas na Unifal no *campus* de Poços de Caldas com as amostras na forma de monólito para identificar a janela de transparência dos materiais na região do espectro visível. A espectroscopia de absorção UV-Vis-Nir foi realizada no equipamento Agilent Technologies Cary 7000, com intervalo de 200 a 2000 nm.

6.2.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopias de absorção FTIR foram realizadas na Unifal no *campus* de Poços de Caldas com as amostras na forma de monólito para identificar a janela de transparência dos materiais na região do espectro infravermelho. A espectroscopia FTIR foi feita no equipamento Agilent Technologies Cary 630 FTIR, com intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} .

6.2.5 Espectroscopia Raman

Para as análises de espectroscopia Raman foram utilizadas amostras na forma de monólitos. As medidas foram realizadas em um espectrômetro Raman Lab Ram Jobin-Yvon-Horiba, no Laboratório de Materiais Fotônicos da Universidade Estadual Paulista, *campus* Araraquara, com fonte de *laser* He-Ne com comprimento de onda de irradiação de 632,81 nm, lente de 50x, com intervalo de 1200 a 50 cm^{-1} .

7 RESULTADOS

7.1 ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO DOS REAGENTES PRECURSORES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E TEMPO DE AQUECIMENTO

Como já discutido no tópico 6.1 deste trabalho, os reagentes fosfatos precursores se decompõem à elevadas temperaturas em KPO_3 ou $NaPO_3$ e H_2O que evapora durante o processo de aquecimento no forno.

Observando os cadinhos utilizados para síntese das amostras vítreas, em especial às que foram submetidas a temperaturas mais elevadas de fusão, notou-se a formação de crostas ao longo da borda interna e externa do cadinho. Seguindo do princípio que Nb_2O_5 funde a $1512\text{ }^\circ\text{C}$ e $NaPO_3$ a $628\text{ }^\circ\text{C}$ (SIGMA-ALDRICH, 2021), levantou-se a hipótese de uma possível evaporação de fosfato durante o processo de fusão. Com o intuito de quantificar a perda de massa em cada etapa de aquecimento, os reagentes precursores utilizados para a preparação da amostra vítrea de composição $50\text{ NaPO}_3 - 50\text{ Nb}_2\text{O}_5$ foram pesados, homogeneizados e submetidos a variações de temperatura e tempo de aquecimento, verificando a massa do cadinho em cada etapa.

Para isso, foram pesados na seguinte ordem: cadinho; reagente; cadinho + reagentes (25,1086 g). Descontando a massa do cadinho, resta 10,3087 g referente a mistura dos reagentes precursores. Inicialmente, o cadinho com os reagentes foi levado ao forno previamente aquecido a $900\text{ }^\circ\text{C}$, sendo retirado após 30 minutos de aquecimento e submetido a uma nova pesagem. Em seguida, retornou ao forno ao forno a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por mais 30 minutos. Ao atingir um total de 60 minutos de aquecimento, o cadinho foi novamente pesado. Na Tabela 4 que se encontra a seguir, é possível observar o cadinho com os respectivos valores das massas de reagente em cada etapa de aquecimento.

Tabela 4 – Cadinho com reagentes em temperatura ambiente e após aquecimento em forno a 900 °C pelo período de 30 e 60 minutos

| Início | 30 min a 900 °C | 60 min a 900 °C |
|---|---|---|
|  |  |  |
| 10,3087g – 100 % | 9,7983 g – 95,05% | 9,7976 g – 95,04% |

Fonte: Do autor.

Por estequiometria, 3,2626 g de NaH_2PO_4 se decompõe em 0,4899 g de H_2O e 2,7727 g de NaPO_3 , ou seja, o processo de pré-aquecimento a 900° C pelo período de 1 hora foi suficiente para evaporação de 0,5111 g de reagente que corresponde a total evaporação da água presente no fosfato precursor e uma pequena parcela de 0,0212 g que seria correspondente ao fosfato, entretanto, por se tratar de reagentes de partida que não possuem 100% de pureza e com possível contaminação por menor que seja, pressupõe-se que a evaporação de fosfato nessa etapa foi desprezível e que essa massa de 0,0212g pode ser referente à água, alguma contaminação de impureza nos reagentes ou erro de medição da balança analítica. Além disso, não foi observado a fusão dos reagentes de partida e formação de crostas na parte interna ou externa do cadinho. Adicionalmente, foi constatado que do total evaporado (0,5111 g), 0,5104 g correspondem aos primeiros 30 minutos de aquecimento a 900 °C e apenas 0,0007 g aos 30 minutos seguintes, deixando claro que apenas 30 minutos a 900 °C são suficientes para a total evaporação da água presente nos reagentes de partida utilizados para a síntese das amostras vítreas deste trabalho.

O mesmo cadinho foi submetido à temperatura de 1300 °C pelo período de 30 e 60 minutos, com sua massa pesada após cada etapa. Na Tabela 5, é possível observar o cadinho após os respectivos tempos de aquecimento.

Tabela 5 - Cadinho após aquecimento em forno a 1300 °C pelo período de 30 e 60 minutos

| 30 min a 1300 °C | 60 min a 1300 °C |
|---|--|
|  |  |
| 9,7891 g – 94,96% | 9,779 g – 94,86% |

Fonte: Do autor.

Nos primeiros 30 minutos de aquecimento a 1300 °C foi identificado uma perda de massa de 0,0085 g, totalizando 0,0186 g após 60 minutos. Nesta etapa observou-se a fusão dos reagentes de partida e formação de pequenas crostas ao longo do cadinho, dando indícios de evaporação de fosfato mesmo que em pequena quantidade. Até o momento, nenhuma evaporação foi observada ao retirar a amostra do forno.

Em seguida o cadinho foi novamente submetido ao mesmo processo, mas dessa vez a temperatura de 1400 °C. Na Tabela 6 é possível observar o cadinho após os respectivos tempos de aquecimento.

Tabela 6 - Cadinho após aquecimento em forno a 1400 °C pelo período de 30 e 60 minutos

| 30 min a 1400 °C | 60 min a 1400 °C |
|---|--|
|  |  |
| 9,7295 g – 94,38% | 9,6870 g – 93,97% |

Fonte: Do autor.

Em 30 minutos de aquecimento a 1400 °C foi observado uma maior formação de crostas em relação a etapa anterior que se intensificou após 60 minutos de aquecimento. A perda de massa foi de 0,0485 g para os primeiros 30 minutos

totalizando 0,0920 g após 60 minutos. Adicionalmente, foi observado a formação de vapores no topo do cadinho ao retirar do forno, dando indícios da evaporação ainda mais intensa do fosfato presente na composição.

Por fim, a amostra foi submetida a uma temperatura final de aquecimento de 1500 °C. Na Tabela 7 é possível observar o cadinho após os respectivos tempos de aquecimento.

Tabela 7 - Amostra após aquecimento em forno a 1500 °C pelo período de 30 e 60 minutos

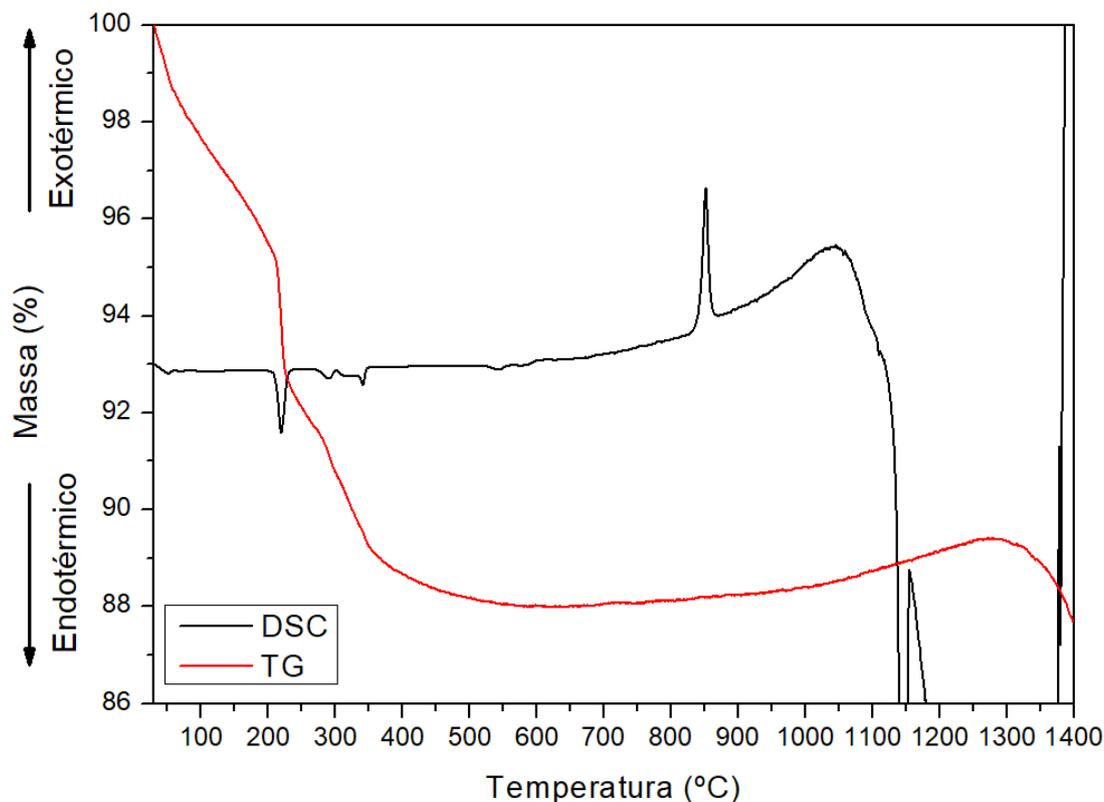
| 30 min a 1500 °C | 60 min a 1500 °C |
|--|---|
|  |  |
| 9,5311 g – 92,45% | 9,3661 g – 90,85% |

Fonte: Do autor.

A 1500 °C, uma maior formação de vapores foi observada ao retirar o cadinho do forno em 30 e 60 minutos de aquecimento, além disso, as crostas observadas nas bordas do cadinho se intensificaram ainda mais. A perda de massa também foi significativamente maior, sendo 0,1559 g para os primeiros 30 minutos e totalizando 0,3209 g após 60 minutos de aquecimento a 1500 °C.

Em relação a massa inicial pesada de reagente antes de qualquer aquecimento, houve uma perda de massa total de 0,9426 g, entretanto, essa perda de massa foi mensurada apenas por pesagem em balança analítica, que não considera como fosfato evaporado, as crostas formadas nas bordas do cadinho. Nesse sentido, para melhor quantificar esses valores, foi feito uma análise termogravimétrica dos mesmos reagentes de partida para identificar a relação entre perda de massa e temperatura. A relação entre a curva termogravimétrica e a curva de DSC para a composição analisada pode ser observada na Figura 10 abaixo.

Figura 9 - Relação entre as curvas TG e DSC da mistura de reagentes referente a composição $50\text{NaPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$



Fonte: Do autor.

Pela relação entre as curvas de análise TG e DSC foi possível identificar uma perda de massa contínua até em torno de 500°C , sendo mais acentuada em 218°C , onde se encontra um evento endotérmico que pode ser associado a decomposição do NaH_2PO_4 em NaPO_3 e H_2O , visto que a decomposição do NaH_2PO_4 ocorre entre 200 e 350°C (JAGER *et al.*, 2001). Essa perda de massa inicial pode ser atribuída a evaporação da água resultante da decomposição do fosfato precursor. Em torno de 1300°C , exatamente na temperatura que foi observado a formação de crostas no interior e exterior do cadinho a amostra retomou a perda massa, dando indícios de evaporação do fosfato nessa etapa. Para identificar a composição das fases cristalinas referente as crostas formadas nas bordas do cadinho seria necessário submetê-las a análise DRX, entretanto, devido à pequena espessura das crostas formadas e alta aderência nas paredes do cadinho, o processo de remoção por raspagem com espátula poderia danificar o mesmo e por esse motivo, optou-se pela não raspagem dessas crostas.

7.2 OBTENÇÃO DOS VIDROS

Inicialmente foram preparados vidros com teor de Nb_2O_5 fixado em 40 mol% e variando o fosfato alcalino utilizado. As composições e tempo/temperatura de fusão são descritos na Tabela 8.

Tabela 8 - Composições, temperaturas e tempos de fusão para síntese de vidros com 40% de óxido de nióbio com variação do metal alcalino utilizado

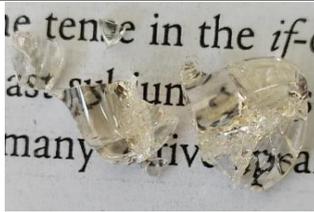
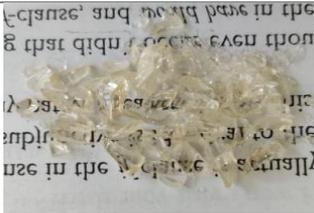
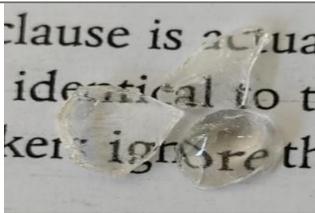
| Amostra | Composição (mol%) | Temperatura e tempo de fusão |
|----------------|---|-------------------------------------|
| Na40Nb | 60NaPO ₃ – 40Nb ₂ O ₅ | 1150 °C, 30 min |
| K40Nb | 60KPO ₃ – 40Nb ₂ O ₅ | 1150 °C, 30 min |
| NaK40Nb | 30NaPO ₃ – 30KPO ₃ – 40Nb ₂ O ₅ | 1150 °C, 30 min |

Fonte: Do autor.

De acordo com o artigo publicado por Poirier et. al. (2008), que investigou a influência do teor de molibdênio e tungstênio em vidros fosfatos na banda de absorção do espectro visível e infravermelho próximo, dentre outros fatores, uma mesma composição vítrea pode sofrer alterações de coloração em função da temperatura de fusão e taxa de resfriamento. Dada esta informação, o material fundido foi submetido a diferentes taxas de resfriamento, sendo vertido parcialmente em molde de aço inox a temperatura ambiente e parcialmente resfriado dentro do próprio cadinho já fora forno. Desta forma, pode-se obter duas amostras de mesma composição, mas com diferentes taxas de resfriamento. As amostras vítreas obtidas podem ser observadas na tabela 9.

Para essas amostras, não foi observado nenhuma mudança significativa de coloração em função da taxa de resfriamento que foram submetidas, no entanto, amostras sintetizadas a partir de KH_2PO_4 como reagente precursor apresentaram coloração menos intensa quando comparadas as amostras sintetizadas com NaH_2PO_4 .

Tabela 9 - Amostras vítreas sintetizadas a partir das condições descritas na Tabela 8 com diferentes taxas de resfriamento

| Resfriamento | Na40Nb | K40Nb | NaK40Nb |
|--------------------------------|---|--|---|
| Molde a temperatura ambiente |  |  |  |
| Cadinho a temperatura ambiente |  |  |  |

Fonte: Do Autor.

Amostras vítreas foram sintetizadas desta vez, utilizando apenas NaH_2PO_4 como fosfato precursor e variando o teor de Nb_2O_5 de 30 a 50 mol%. As composições das amostras obtidas e tempo/temperatura de fusão são descritos na Tabela 10.

Tabela 10 - Composições, temperaturas e tempos de fusão para síntese de amostras vítreas com teor de óxido de nióbio variando de 30 a 50 mol%

| Amostra | Composição (mol%) | Temperatura e tempo de fusão |
|---------|--|------------------------------|
| Na30Nb | 70NaPO ₃ – 30Nb ₂ O ₅ | 1150 °C, 30 min |
| Na40Nb | 60NaPO ₃ – 40Nb ₂ O ₅ | 1150 °C, 30 min |
| Na50Nb | 50NaPO ₃ – 50Nb ₂ O ₅ | 1300 °C, 30 min |

Fonte: Do autor.

Assim como as amostras descritas na Tabela 8, a composição com 30 mol% de Nb_2O_5 foi submetida as mesmas taxas de resfriamento, e assim como as outras, não apresentou mudança de coloração aparente. Por outro lado, a composição com 50 mol% de Nb_2O_5 foi submetida a condições diferentes das sintetizadas anteriormente, além de maior temperatura necessária para fusão (1300 °C), esta foi vertida parcialmente em molde de aço pré-aquecido a 500°C com recozimento de 4 horas e o restante retornou para o forno a 1300 °C para uma refusão por 10 minutos e deixada para resfriar lentamente dentro do próprio forno até a temperatura ambiente. As amostras obtidas podem ser observadas na tabela 11.

Tabela 11 - Amostras sintetizadas a partir das condições descritas na Tabela 10 para a amostra Na50Nb em diferentes taxas de resfriamento

| Resfriamento | Na50Nb |
|---|---|
| Recozimento a 500 °C/ 4h |  |
| Resfriamento lento no cadinho dentro do próprio forno de fusão |  |

Fonte: Do Autor.

Para a composição com 50 mol% de Nb_2O_5 , o resfriamento lento dentro do forno ocasionou na total cristalização da amostra, por outro lado, a parcela de material fundido que foi vertido no molde pré-aquecido vitrificou, obtendo uma amostra vítrea de 2,25 mm de espessura. Para essa composição, notou-se que a 1300 °C, o material fundido apresentava viscosidade relativamente alta, semelhante ao mel de abelha e por esse motivo, não foi possível que todo material fundido escoasse para dentro do molde de modo a obter uma amostra mais uniforme.

A partir dos resultados obtidos até o presente momento, foi possível notar que as variações das taxas de resfriamento aplicadas em amostras vítreas de mesma composição não tiveram influência significativa na mudança de coloração das amostras sintetizadas. Foi observado também, que o aumento do teor de óxido de nióbio na composição, além de aumentar a temperatura necessária para fusão dos reagentes, aumenta a intensidade da coloração amarelada nas amostras vítreas obtidas. Observando as imagens apresentadas na Tabela 12, é possível identificar

essa diferença de intensidade da coloração entre as composições em função da concentração de Nb_2O_5 .

Tabela 12 - Amostras vítreas no sistema $(100-X) \text{NaPO}_3 - (X) \text{Nb}_2\text{O}_5$, com $X = 30, 40$ e 50



Fonte: Do autor.

Amostras vítreas foram sintetizadas também fixando o teor de Nb_2O_5 em 50 mol% e variando o fosfato precursor utilizado. As composições e tempo/temperatura de fusão são descritos na Tabela 13.

Tabela 13 - Composições, temperaturas e tempos de fusão para síntese de vidros com 50 mol% de óxido de nióbio variando o fosfato precursor

| Amostra | Composição (mol%) | Temperatura e tempo de fusão |
|----------------|--|------------------------------|
| Na50Nb | $50\text{NaPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$ | 1300 °C, 30 min |
| K50Nb | $50\text{KPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$ | 1300 °C, 30 min |
| NaK50Nb | $25\text{NaPO}_3 - 25\text{KPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$ | 1300 °C, 30 min |

Fonte: Do autor.

Para a síntese das amostras descritas na Tabela 13, os reagentes precursores foram pesados, homogeneizados e pré-aquecidos a 900 °C por 1 hora para decomposição do fosfato, seguido de fusão a 1300 °C por 30 minutos. O material fundido foi vertido em molde pré-aquecido e levado para tratamento térmico de recozimento a 500 °C por 4 horas. Devido à alta viscosidade do material fundido, utilizou-se molde com 5,1 mm de espessura para assegurar o total escoamento do

fluido para dentro do molde antes da vitrificação. As amostras obtidas estão apresentadas na Tabela 14.

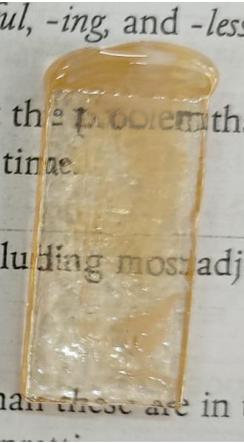
Tabela 14 – Amostras obtidas a partir das condições de síntese descritas na Tabela 13 com 5,1 mm de espessura



Fonte: Do autor.

Observando as amostras apresentadas na Tabela 14, é possível observar que em todas elas houve a precipitação de fase cristalina, mas com menor intensidade nas amostras que foi utilizado KH_2PO_4 como fosfato precursor, de modo que a presença de fase cristalina em $\text{Na50Nb} > \text{NaK50Nb} > \text{K50Nb}$. Comparando com amostras sintetizadas de mesma composição e condição de síntese, variando apenas a espessura da amostra obtida, foi possível perceber que a precipitação de fase cristalina ocorreu com maior intensidade em amostras mais espessas. A Tabela 15 apresenta a composição $50\text{NaPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$ sintetizada em três espessuras diferentes.

Tabela 15 – Amostras vítreas de composição $50\text{NaPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$ sintetizadas a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ e vertidas em moldes de espessura: 2,5 mm; 3,0 mm e 5,1 mm

| Na50Nb 2,25 mm | Na50Nb 3,0 mm | Na50Nb 5,1 mm |
|---|---|---|
|  |  |  |

Fonte: Do autor.

A partir das amostras obtidas, foi pressuposto que neste caso, a precipitação de fase cristalina foi resultado de uma taxa de resfriamento mais lenta no interior da amostra, resultando em uma amostra vítrea na parte externa em contato com o molde e cristalina na região mais interna. Dentre as espessuras testadas para a síntese de amostras vítreas com 50% em teor de Nb_2O_5 , 2,25 mm foi considerado a espessura máxima para obtenção de amostras sem precipitação de fase cristalina.

Neste trabalho, foi sintetizado uma amostra vítrea de composição $50\text{NaPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$, sem presença de fase cristalina e com 2,25 mm de espessura, porém a viscosidade do material a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ não permitiu o completo escoamento do fundido pelo molde, resultando em uma amostra pequena e sem uniformidade. A fim de reduzir a viscosidade do material fundido, a temperatura de síntese para amostras com 50% em teor de Nb_2O_5 foi elevada de 1300 para $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Amostras Na50Nb, K50Nb e NaK50Nb foram então novamente sintetizadas e vertidas em moldes com 2,25 mm de espessura. As condições de síntese e amostras obtidas são apresentados nas Tabelas 16 e 17 respectivamente.

Tabela 16 - Composições, temperaturas e tempos de fusão para síntese de vidros com 50 mol% de óxido de nióbio com variação do metal alcalino utilizado

| Amostra | Composição (mol%) | Temperatura e tempo de fusão |
|----------------|---|------------------------------|
| Na50Nb | 50NaPO ₃ – 50Nb ₂ O ₅ | 1400 °C, 30 min |
| K50Nb | 50KPO ₃ – 50Nb ₂ O ₅ | 1400 °C, 30 min |
| NaK50Nb | 25NaPO ₃ – 25KPO ₃ – 50Nb ₂ O ₅ | 1400 °C, 30 min |

Fonte: Do autor.

Tabela 17 - Amostras vítreas obtidas a partir de condições de síntese descritas na Tabela 16 com 2,25 mm de espessura



Fonte: Do autor.

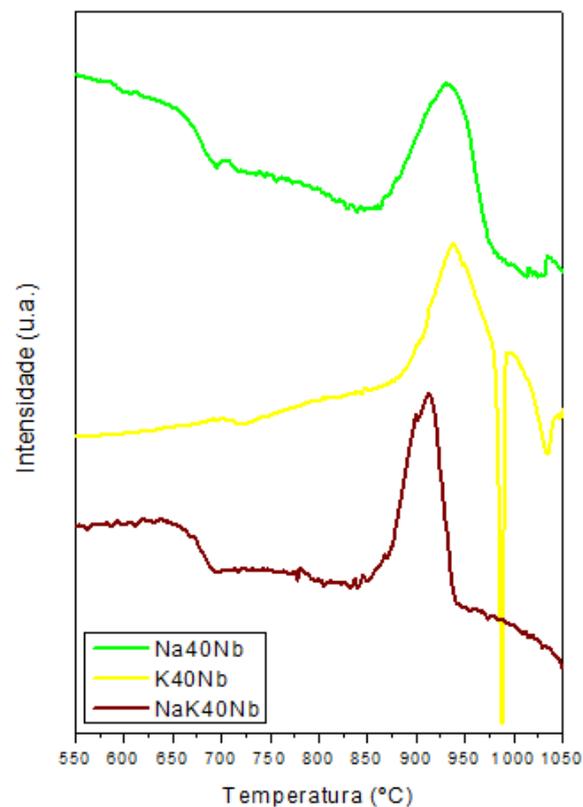
Por fim, a partir das condições de síntese expostas na Tabela 16, foi possível sintetizar vidros planos com 2,25 mm de espessura, transparentes utilizando NaH₂PO₄ ou KH₂PO₄ como fosfato precursor ou também a combinação de ambos para obtenção de amostras vítreas com 50 mol% de Nb₂O₅. Além disso, notou-se que as amostras sintetizadas a 1400 °C tendem a ser mais escuras que as sintetizadas a 1300 °C.

7.2.1 Análise térmica DSC

Foram realizadas análises térmicas de calorimetria diferencial exploratória (DSC) para as amostras vítreas sintetizadas em função da concentração de Nb₂O₅ e fosfato alcalino utilizado. A partir das curvas de DSC, foi possível determinar as temperaturas características para cada composição e também o parâmetro de estabilidade térmica frente a cristalização ($T_x - T_g$), parâmetro esse, que trata da

diferença de temperatura entre o início da primeira cristalização e a temperatura de transição vítrea. Afim de se investigar os efeitos dos diferentes fosfatos alcalinos utilizados na síntese dos vidros de nióbio, foram analisados inicialmente, vidros com teor de Nb_2O_5 fixo em 40 mol%, referente aos primeiros vidros sintetizados neste trabalho. A escolha da concentração de óxido de nióbio levou em consideração dados obtidos de trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa em vidros da UNIFAL-MG em que, vidros fosfatos com elevada concentração de óxido de nióbio tendem a formar de regiões onde o nióbio substitui o fósforo das ligações P-O-P em Nb-O-P e Nb-O-Nb (NbO_6) e que quando tratado termicamente, pode formar vitrocerâmicas com fases cristalinas de niobatos, que é um dos objetivos deste trabalho. No entanto, neste período o forno de alta temperatura estava com as resistências danificadas e por esse motivo, a incorporação máxima de Nb_2O_5 nas matrizes vítreas foi de 40 mol% devido ao limite de temperatura dos fornos disponíveis. As curvas de DSC obtidas e as temperaturas características podem ser observadas na Figura 11 e Tabela 18.

Figura 10 - Curvas de análise térmica DSC para os vidros sintetizados com 40 mol% de Nb_2O_5 , variando entre os fosfatos precursores NaH_2PO_4 e KH_2PO_4 em composição



Fonte: Do autor.

Tabela 18 – Temperaturas características obtidas por análise térmica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das amostras com concentração de Nb₂O₅ em 40 %

| Vidros | T _g | T _x | T _x - T _g | T _{c1} | T _{c2} |
|----------------|----------------|----------------|---------------------------------|-----------------|-----------------|
| Na40Nb | 667 °C | 866 °C | 199 °C | 931 °C | - |
| K40Nb | 707 °C | 882 °C | 175 °C | 942 °C | - |
| NaK40Nb | 671° C | 853 °C | 182 °C | 898 °C | 912 °C |

Fonte: Do autor.

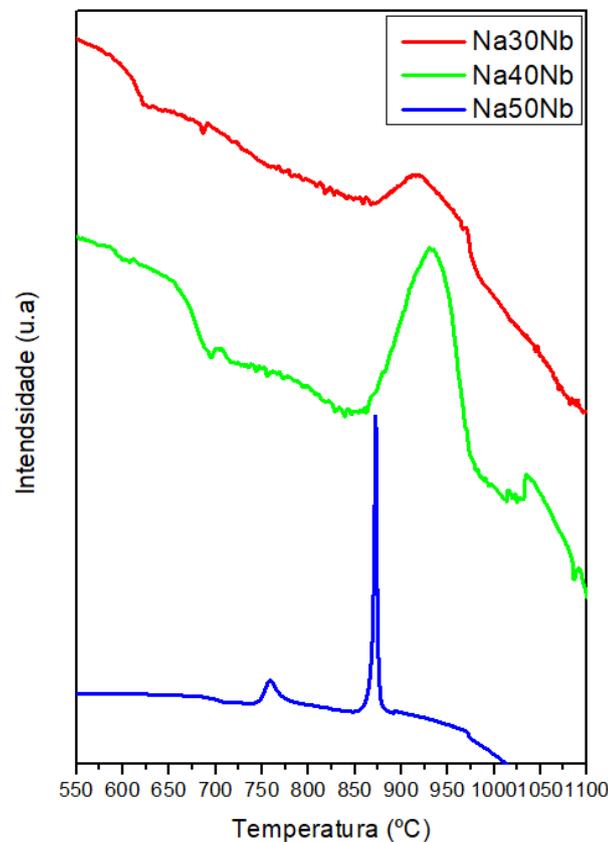
Através das curvas de DSC obtidas foi possível observar a ocorrência de um evento exotérmico mais largo para cada uma das amostras analisadas. Esses eventos podem ser associados a precipitação de fase cristalina, entretanto picos mais largos podem significar a precipitação de outras fases cristalinas na mesma faixa de temperatura, o que atrapalhar quando se deseja realizar o tratamento térmico para cristalização de apenas uma fase cristalina. Em relação as demais, a amostra NaK40Nb foi a única que apresentou dois picos de cristalização evidentes, que mesmo sobrepostos é possível identificar um pico de cristalização em 912 °C (T_{c2}) e um ombro em 898 °C (T_{c1}) que pode ser associado a precipitação de outra fase cristalina.

A presença da T_g em todas as composições indica a formação da fase vítrea na amostra, com valor aumentando em função do metal alcalino utilizado, onde um maior raio e massa atômica desloca a T_g para maiores valores de temperatura (CUNHA, 2018). Nesse sentido, foi identificado que os vidros Na40Nb e NaK40Nb apresentaram T_g menor em relação ao vidro K40Nb, no entanto, deve-se levar em consideração que a T_g pode variar também em função da taxa de resfriamento do material fundido, ou seja, o tempo que o operador leva para retirar o fundido do forno e verter no molde ou então a temperatura que o molde se encontra, são fatores que podem influenciar no deslocamento da T_g para maiores ou menores valores de temperatura.

No geral, as amostras obtidas apresentaram alta estabilidade térmica frente a cristalização (T_x - T_g) que foi ligeiramente maior para a amostra Na40Nb em relação as amostras K40Nb e NaK40Nb. Altos valores desse parâmetro indicam vidros mais estáveis durante o processo de síntese o que justifica a facilidade de obtenção desses vidros sem a presença de fase cristalina.

O próximo passo foi investigar a influência do aumento da concentração de Nb_2O_5 na composição. Para isso, foi utilizado NaH_2PO_4 como fosfato precursor e variou-se a concentração de Nb_2O_5 em 30, 40 e 50 mol%. A escolha do NaH_2PO_4 se deve ao seu menor custo quando comparado com KH_2PO_4 . As curvas de análise obtidas e as temperaturas características podem ser observadas na Figura 12 e Tabela 19.

Figura 11 - Curvas de análise térmica para os vidros do sistema $(100 - x) \text{NaPO}_3 - (x) \text{Nb}_2\text{O}_5$, sendo $x = 30, 40$ e 50



Fonte: Do autor.

Tabela 19 - Temperaturas características obtidas por análise térmica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) dos vidros do sistema $(100 - x) \text{NaPO}_3 - (x) \text{Nb}_2\text{O}_5$, sendo $x = 30, 40$ e 50

| Vidros | T_g | T_{x1} | $T_{x1} - T_g$ | T_{c1} | T_{x2} | T_{c2} |
|---------------|--------|----------|----------------|----------|----------|----------|
| Na30Nb | 605 °C | 871 °C | 266 °C | 915 °C | - | - |
| Na40Nb | 667 °C | 866 °C | 199 °C | 931 °C | - | - |
| Na50Nb | 703 °C | 743 °C | 40 °C | 758 °C | 854 °C | 872 °C |

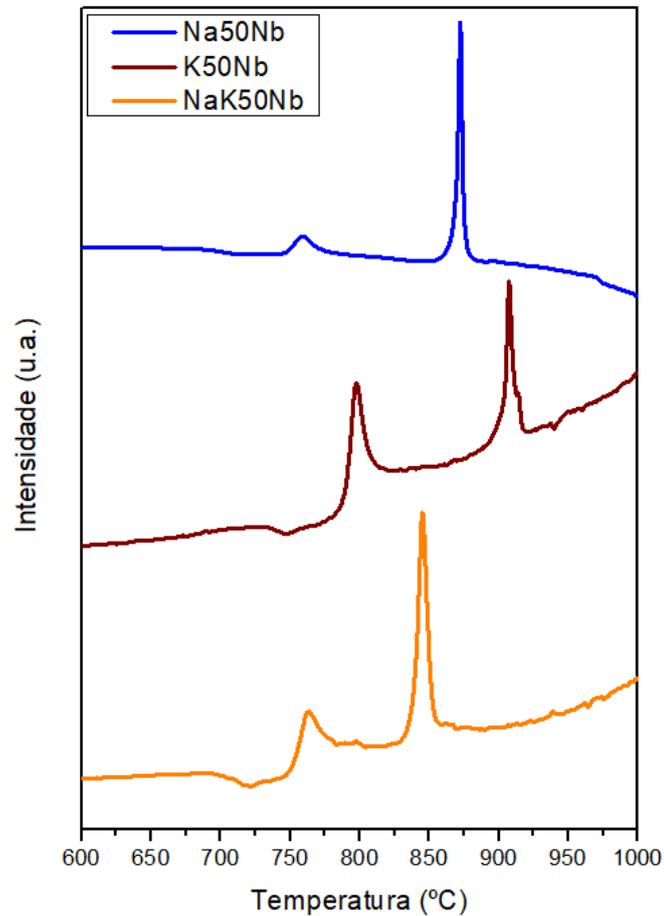
Fonte: Do autor.

A partir das curvas de DSC foi possível identificar o afinamento dos picos referente aos eventos exotérmicos para as amostras com maior teor de Nb_2O_5 e também a presença de um segundo evento exotérmico para a amostra com 50% de Nb_2O_5 . Além disso, houve um aumento significativo da T_g em razão do aumento da concentração de óxido de nióbio, que pode ser atribuído a incorporação do óxido como agente intermediário da rede (ligações Nb-O-P e Nb-O-Nb são mais fortes que ligações O-P), aumentando a conectividade da rede e consequentemente a viscosidade do fundido.

A diminuição da estabilidade térmica frente a cristalização da amostra com 50% de Nb_2O_5 em relação as de 30 e 40%, pode ser justificada pela formação de uma segunda fase cristalina rica em nióbio como consequência da alta concentração de Nb_2O_5 presente na composição (MANZANI, 2011). A presença de dois eventos exotérmicos evidentes e separados torna essa amostra promissora para a preparação de vitrocerâmicas, sendo possível realizar tratamento térmico para cristalizar apenas a fase cristalina referente ao primeiro evento exotérmico.

Com base nos dados obtidos até o momento, a amostra vítrea com concentração de 50 mol% de Nb_2O_5 foi considerada a mais promissora para obtenção de vitrocerâmica por tratamento térmico controlado. Nesse sentido, foram sintetizadas novas amostras vítreas com 50 mol% de Nb_2O_5 e variando os fosfatos precursores. As curvas de análise obtidas e as temperaturas características podem ser observadas na Figura 13 e Tabela 20.

Figura 12 - Curvas de análise térmica DSC para os vidros sintetizados com 50 mol% de Nb_2O_5 , variando entre os fosfatos precursores NaH_2PO_4 e KH_2PO_4 em composição



Fonte: Do autor.

Tabela 20 - Temperaturas características obtidas por análise térmica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das amostras com concentração de Nb_2O_5 em 50 mol%

| Vidros | T_g | T_{x1} | $T_{x1} - T_g$ | T_{c1} | T_{x2} | T_{c2} |
|----------------|--------|----------|----------------|----------|----------|----------|
| Na50Nb | 703 °C | 743 °C | 40 °C | 758 °C | 854 °C | 822 °C |
| K50Nb | 741 °C | 781 °C | 40 °C | 798 °C | 889 °C | 907 °C |
| NaK50Nb | 712° C | 745 °C | 33 °C | 762 °C | 829 °C | 845 °C |

Fonte: Do autor.

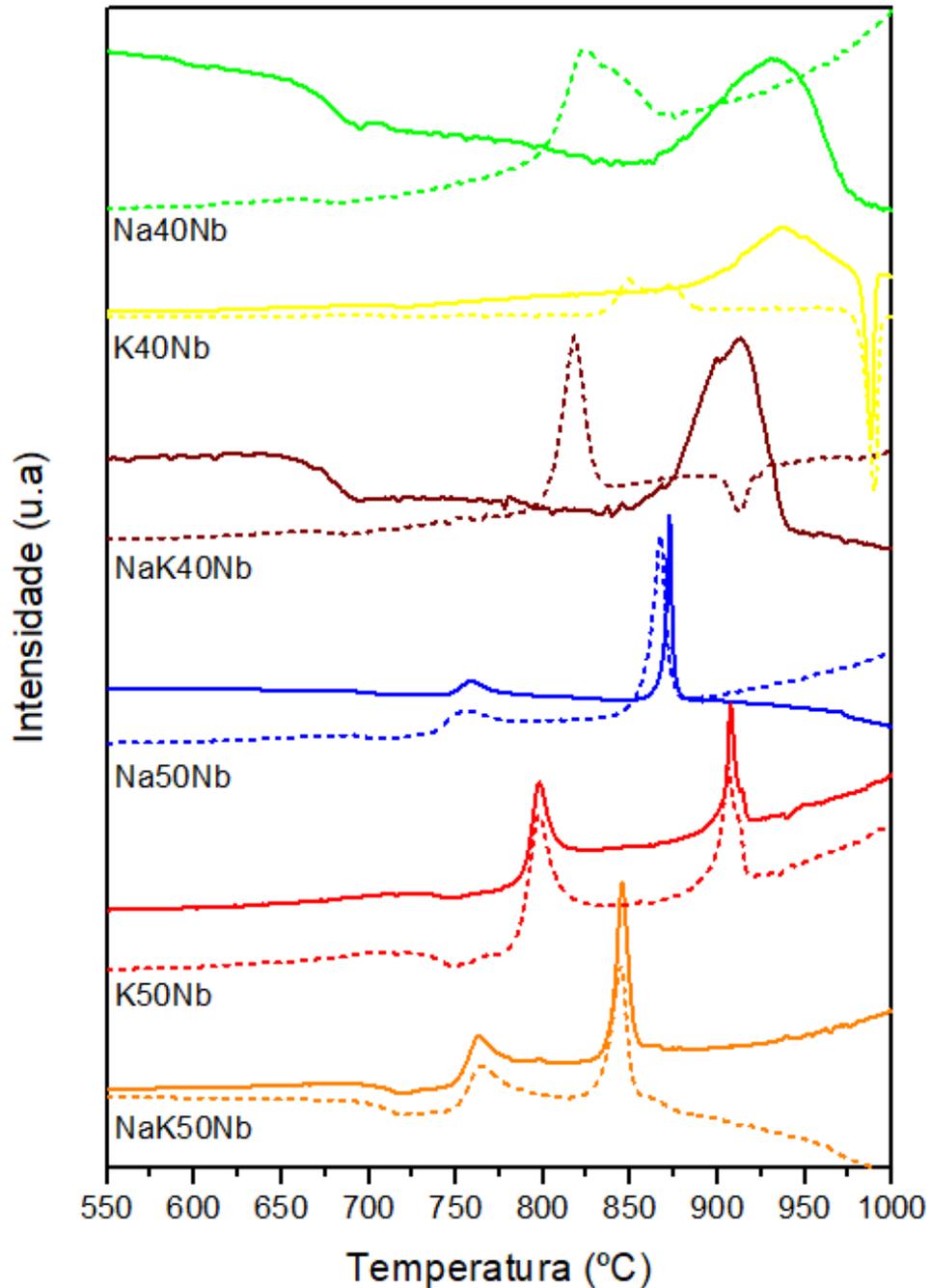
Assim como já discutido para a amostra Na50Nb, as amostras K50Nb e NaK50Nb também apresentaram dois picos de cristalização bem evidentes e separados. De modo geral, estas amostras apresentaram uma estreita faixa de estabilidade térmica, justificando a tendência de cristalização observada no seu preparo, no entanto, independentemente dos valores de estabilidade térmica (Tabela

20), ainda foi possível sintetizar amostras vítreas, indicando que a matriz estudada é excelente para este fim.

Um dos critérios para à obtenção de vitrocerâmicas transparentes por tratamento térmico é que a precipitação de fase cristalina referente a cada evento não seja influenciada pela área superficial da amostra, ao invés disso, os mecanismos de nucleação devem ser induzidos pelo volume. Uma maneira de identificar o mecanismo de cristalização preferencial do sistema vítreo é comparar as curvas de análise DSC de amostras de mesma composição na forma de monólito e em pó. Desta forma, o comportamento similar entre as curvas de análise indica mecanismos de nucleação preferencial pelo volume, por outro lado, a não similaridade das curvas de análise indica mecanismos de nucleação preferencial pela superfície.

Para a realização desse estudo, amostras com 40 % (Na40Nb, K40Nb, NaK40Nb) e 50% de Nb₂O₅ (Na50Nb, K50Nb, NaK50Nb) foram trituradas e submetidas a análise DSC. As curvas de análise do monólito e do pó das amostras de mesma composição foram sobrepostas e comparadas. Observando a Figura 14 a seguir, é possível identificar graficamente essa semelhança entre as curvas de cada composição, sendo representadas por linha contínua as curvas de análise das amostras na forma de monólito e por linha tracejada, as amostras trituradas.

Figura 13 - Curvas DSC das amostras vítreas com 40 % (Na40Nb, K40Nb, NaK40Nb) e 50% de Nb₂O₅ (Na50Nb, K50Nb, NaK50Nb). Amostras em monólito representadas pelas curvas de linha contínua e amostras trituradas pelas curvas de linha tracejada



Fonte: Do autor.

Observando as curvas de análise apresentadas na Figura 14, foi possível identificar que para as amostras com 40% de Nb₂O₅ os picos de cristalização das amostras trituradas são deslocados para temperaturas inferiores em comparação aos monólitos, sugerindo mecanismos de cristalização preferencial pela superfície, por outro lado, nas amostras com 50 % de Nb₂O₅, os picos de cristalização referente a

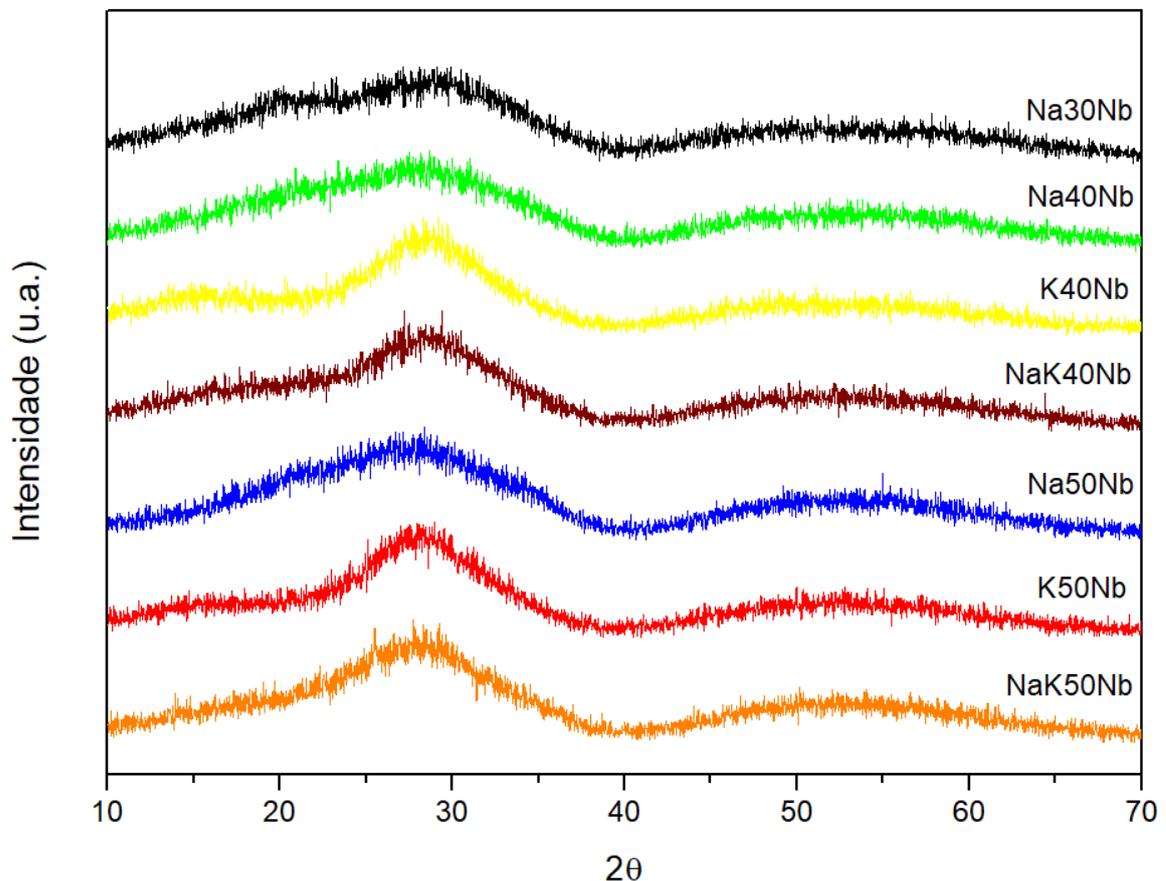
cada evento das amostras trituradas se encontram na mesma faixa de temperatura dos picos de cristalização dos monólitos, sugerindo mecanismos de cristalização preferencial pelo volume da amostra.

A partir dos dados obtidos, foi considerado que dentre as amostras vítreas sintetizadas as de concentração de 50 mol% de Nb_2O_5 (Na50Nb, K50Nb e NaK50Nb) são promissoras para a obtenção de vitrocerâmicas transparentes pelo método de tratamento térmico controlado.

7.2.2 Difração de raios-x (DRX)

Para efeito de confirmação do caráter vítreo das amostras, foi realizado a análise de difração de raios-x (DRX) de cada composição vítrea obtida neste trabalho. Na Figura 15, são apresentados os difratogramas das amostras vítreas do sistema $(100 - x - y) \text{NaPO}_3 - (x) \text{KPO}_3 - (y) \text{Nb}_2\text{O}_5$, sendo $y = 30, 40$ e 50 .

Figura 14 - Difratograma das amostras vítreas sintetizados



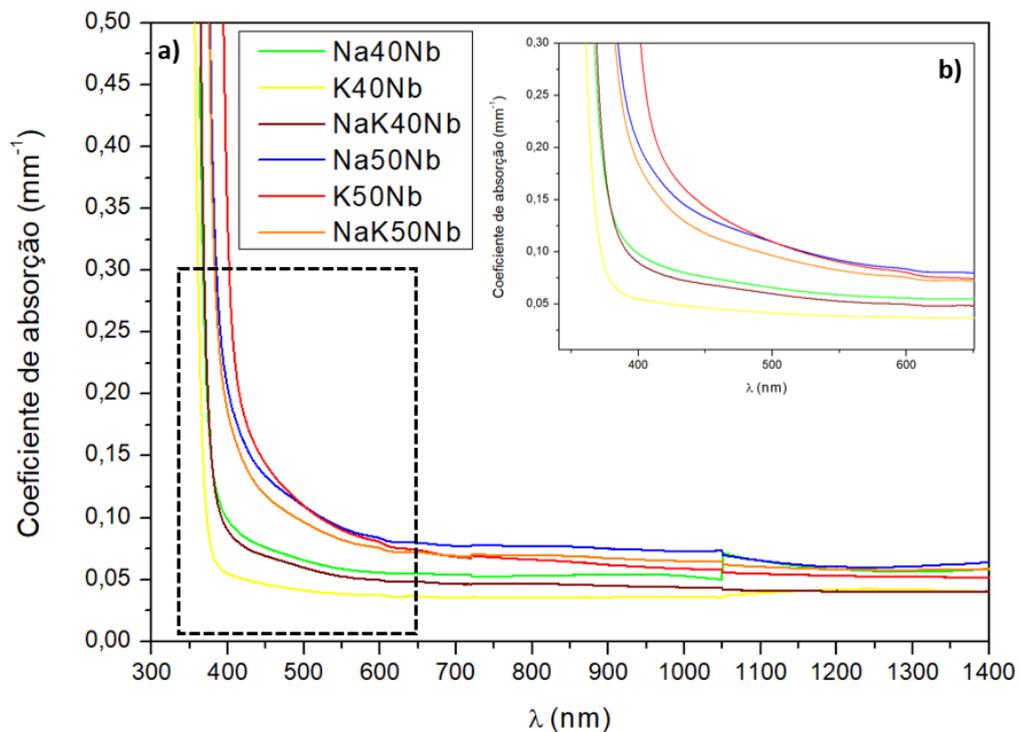
Fonte: Do autor.

Analisando os difratogramas apresentado na Figura 15, foi possível visualizar que os padrões de difração não apresentaram picos definidos, constando apenas o halo característico dos materiais amorfos, confirmando o caráter vítreo das composições analisadas.

7.2.3 Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis-Nir)

As amostras vítreas obtidas apresentaram coloração de tom amarelado, essa intensidade variou em função da composição das amostras e da temperatura de fusão. Visualmente, o aspecto amarelado se intensificou para as composições com NaH_2PO_4 como fosfato precursor e também para as composições com maior concentração de Nb_2O_5 . A fim de se identificar os limites de transparência, as amostras vítreas sintetizadas foram polidas e analisadas por UV-Vis-Nir. Os coeficientes de absorção foram obtidos dividindo a absorbância medida pela espessura (mm) das amostras.

Figura 15 - Espectros de absorção UV-Vis-Nir.



Fonte: Do autor.

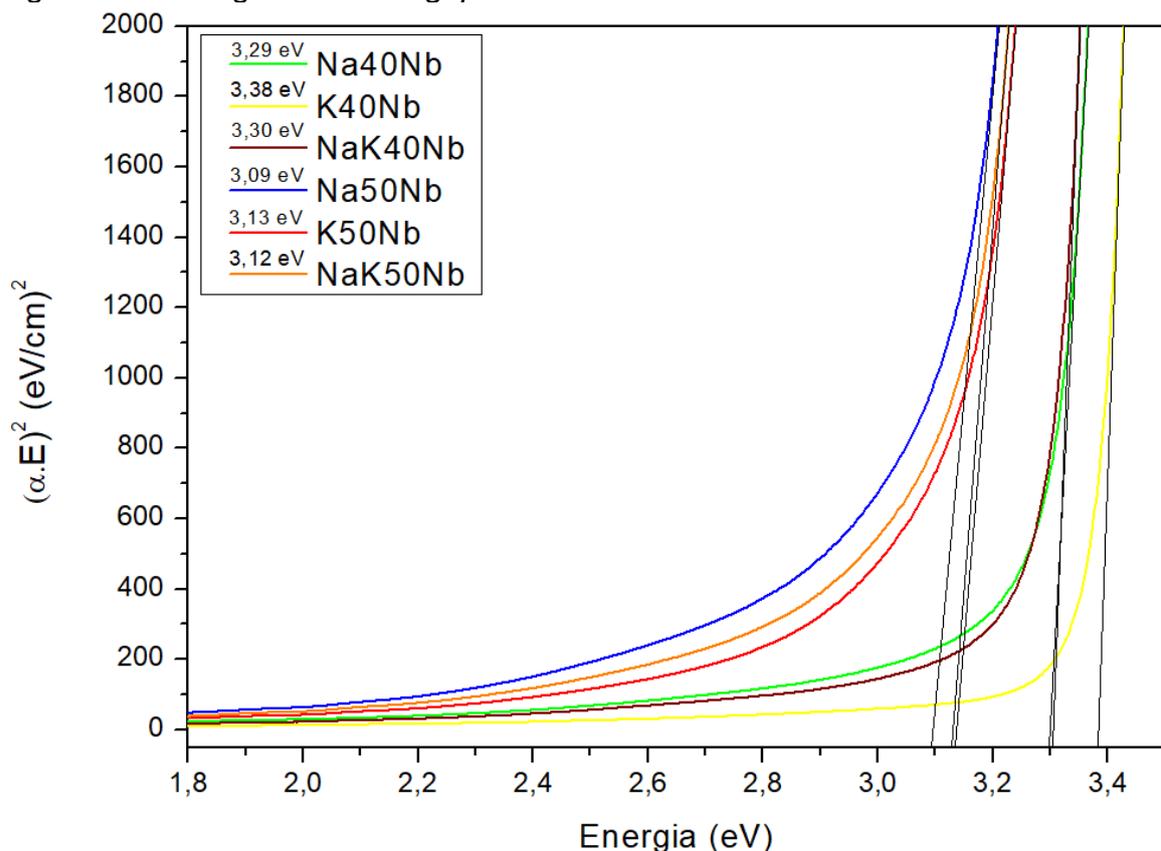
Legenda: a) Vidros polidos.

b) Aproximação da região pontilhada em a).

A partir dos espectros de absorção da Figura 16, foi possível identificar que os limites de transparência para os vidros com 40% de Nb_2O_5 (Na40Nb, K40Nb, NaK40Nb) estão próximos de 390 nm. Aumentando-se o teor de óxido de nióbio na composição ocorre o deslocamento do início da banda de absorção para comprimentos de onda maiores de aproximadamente 420 nm para as composições com 50 % de Nb_2O_5 (Na50Nb, K50Nb e NaK50Nb). Além da influência do teor de Nb_2O_5 nas amostras, a colocação amarelada mais intensa pode ser também atribuída a temperaturas de fusão mais elevadas e a presença de espécies reduzidas de nióbio Nb^{4+} , ou então, uma possível incorporação de partículas de platina do próprio cadinho nas amostras (POIRIER et. al., 2008; Yu et al., 2017).

A janela de transparência dos vidros tem ainda a fronteira de *band gap* aproximadamente em 390 nm, correspondente à região do ultravioleta.

Figura 16 - Energias de *band gap* dos vidros com 40 e 50 mol% de Nb_2O_5



Fonte: Do autor.

Pela Figura 17 identificou-se que para amostras com maior teor de Nb_2O_5 os valores de energia de *band gap* são menores - aproximadamente 3,1 eV para as

amostras com 50 mol% de Nb₂O₅ e aproximadamente 3,3 eV para as amostras com 40 mol% de Nb₂O₅.

A diminuição no valor do *band gap* com o aumento de Nb₂O₅ pode ser atribuída à inserção de octaedros NbO₆ na rede fosfato, que aumentam a conectividade da rede vítrea. Considerando que as bandas de valência e de condução são formadas por orbitais moleculares preenchidos e vazios, respectivamente, a adição de Nb (átomo mais pesado que P, portanto com mais orbitais atômicos) promove aumento no número de orbitais moleculares na rede, aumentando a polarizabilidade da mesma, diminuição da distância entre as bandas de valência e condução, e consequente diminuição do *band gap* (MARCONDES *et al.*, 2017).

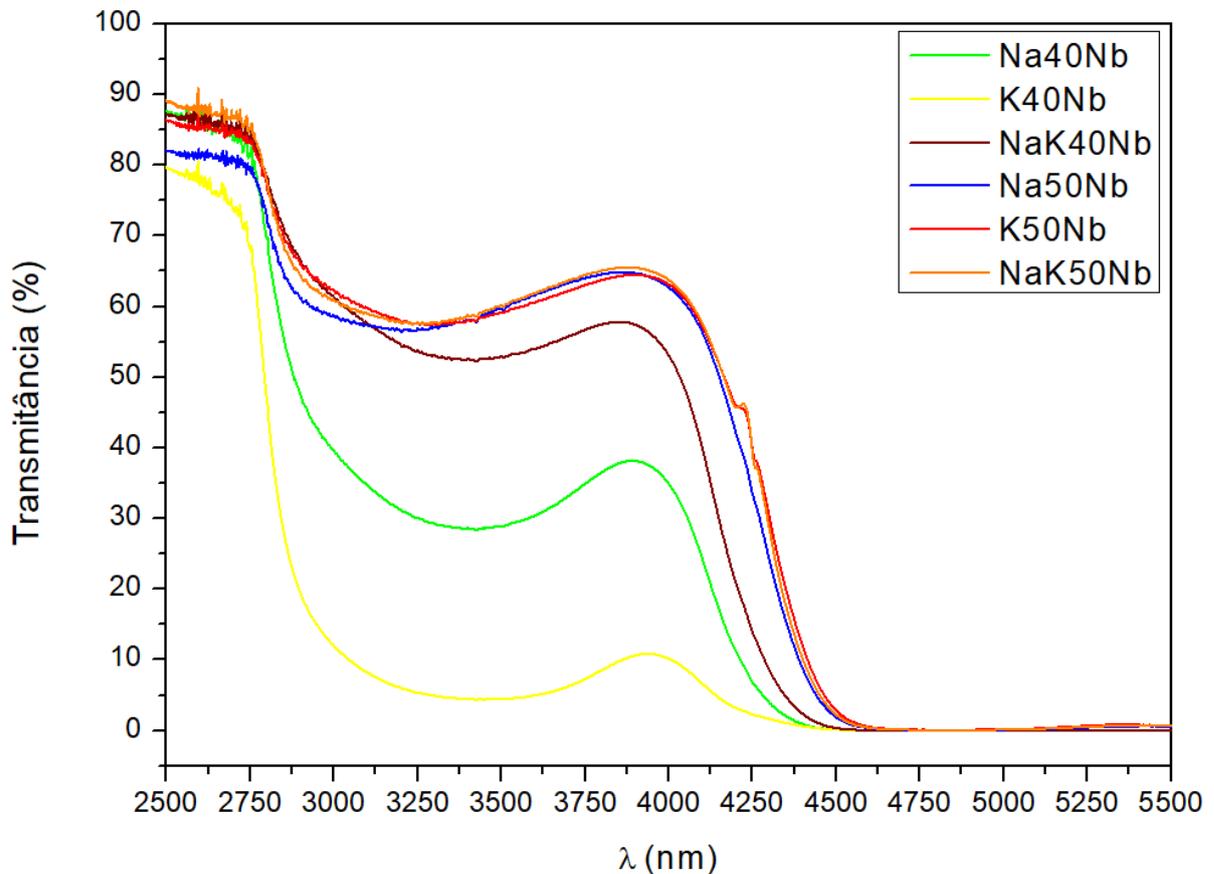
7.2.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Pela análise de transmissão da região do IV (FTIR) foi verificado outro limite de transparência nos materiais vítreos que corresponde a fronteira multifônion. A Figura 18 apresenta os espectros de transmissão na região do IV dos vidros obtidos.

Na região do infravermelho (de 2500 a 5500 nm) observou-se que a fronteira multifônion é deslocada para comprimento de ondas maiores nas amostras com maiores concentrações de Nb₂O₅. A partir das curvas de análise obtidas foi possível identificar que a transparência na região do IV se entendeu até aproximadamente 4250 nm para amostras com 40% de Nb₂O₅ e até aproximadamente 4400 nm para as amostras com 50% de Nb₂O₅. A limitação da transparência das amostras vítreas obtidas na região do IV pode ser relacionada à saturação de banda de absorção intensa em torno de 2800 nm referente a vibração de ligações P-O-H devido à grupos hidroxilas presentes na estrutura das amostras vítreas (ABDEL-KADER *et al.*, 1991).

Em torno de 3200 nm foi observado uma banda de absorção que pode ser atribuída à absorção multifônion das cadeias P-O-P na estrutura de polifosfato (POIRIER. *et al.*, 2005). Essa banda tende a diminuir para amostras mais ricas em Nb₂O₅, pois o nióbio tende a substituir os átomos de fósforo dessas cadeias diminuindo o número de ligações P-O-P na estrutura.

Figura 17 - Espectros de transmissão FTIR dos vidros do sistema $(100 - x - y) \text{NaPO}_3 - (x) \text{KPO}_3 - (y) \text{Nb}_2\text{O}_5$, sendo $y = 40$ e 50



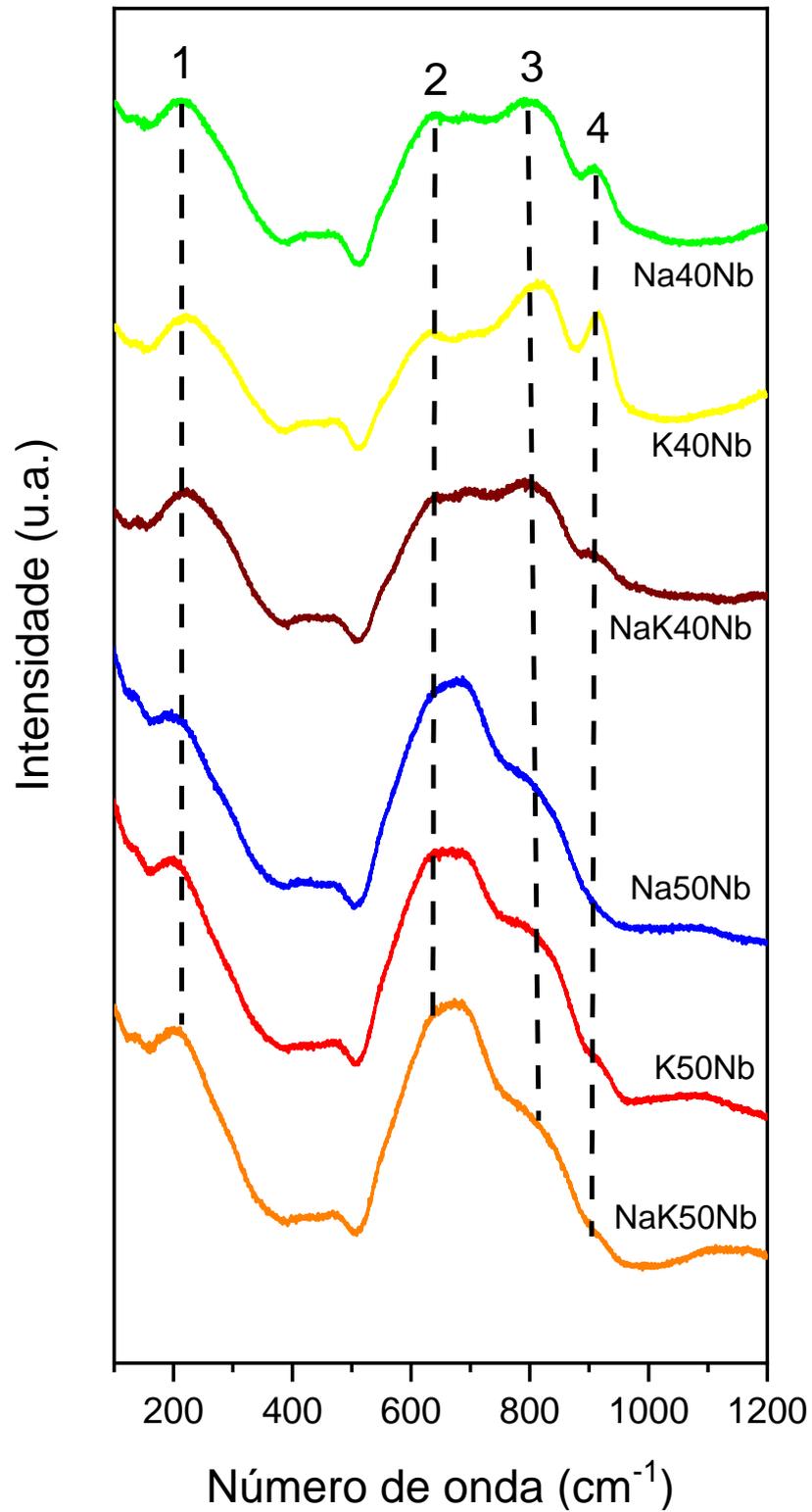
Fonte: Do autor.

7.2.5 Espectroscopia Raman

A partir da análise dos espectros Raman, foi investigado a evolução estrutural em função da composição dos vidros obtidos pela comparação dos dados obtidos com os resultados relatados na literatura. A Figura 19 apresenta os espectros Raman dos vidros analisados.

A Tabela 21 apresenta a atribuição dos modos vibracionais aos números de onda das bandas observadas na Figura 19 com base nos trabalhos de Flambard *et al.* (2008), Guo *et al.* (2005) e Koudelka *et al.* (2021).

Figura 18 - Espectros Raman dos vidros do sistema $(100 - x - y) \text{NaPO}_3 - (x) \text{KPO}_3 - (y) \text{Nb}_2\text{O}_5$ com atribuição das bandas enumeradas de 1 a 4



Fonte: Do autor.

Tabela 21 - Atribuições das bandas observadas no Raman com seus respectivos números de onda

| Banda | Nº. de onda (cm ⁻¹) | Atribuição |
|-------|---------------------------------|-----------------------------|
| 1 | 230 | Deformação NbO ₆ |
| 2 | 620 | Rede 3D de NbO ₆ |
| 3 | 817 | Nb-O-Nb em cadeias fosfatos |
| 4 | 910 | Nb-O-P. |

Fonte: Do autor.

Primeiramente, é importante ressaltar que a intensidade das bandas de espalhamento Raman está diretamente relacionada com a polarizabilidade das ligações envolvidas nos modos vibracionais. Nesse sentido, os espectros Raman apresentados, referentes à vidros com altos teores de Nb₂O₅, são dominados pelas absorções de espécies relacionadas com grupos niobatos e não permitem monitorar as variações estruturais relacionadas com grupos fosfatos, uma vez que a polarizabilidade de unidades PO₄ é muito menor que unidades NbO₆.

As variações estruturais ocorrendo nos vidros estudados podem ser acompanhadas pela análise das bandas Raman 1 a 4 conforme Figura 19. De acordo com resultados anteriores obtidos em vidros borofosfatos de nióbio, a banda 1 pode ser atribuída às deformações de ligações O-Nb-O em octaedros NbO₆, sugerindo a incorporação de átomos de nióbio na geometria octaédrica na rede vítrea. Conforme trabalhos anteriores (FLAMBARD *et al.*, 2008; GUO *et al.*, 2005; KOUDELKA *et al.*, 2021),

A banda 4 é observada com bastante intensidade em baixos teores de Nb₂O₅ em vidros fosfatos e borofosfatos e portanto, é atribuída às vibrações de estiramento Nb-O em octaedros NbO₆ descritos na literatura como “isolados”, ou seja octaedros de NbO₆ inseridos em cadeias fosfatos de tetraedros PO₄ através de ligações Nb-O-P e sem interação direta com demais NbO₆. Essa incorporação permite a formação de ligações cruzadas entre cadeias lineares de metafosfatos e aumenta a conectividade da rede vítrea, levando ao aumento de temperaturas de transição vítrea e estabilidade térmica frente à cristalização, assim como maior durabilidade química e melhores propriedades de resistência mecânica.

A banda 3 aumenta em intensidade com teores intermediários de Nb₂O₅ (20 a 40%) e é atribuída às vibrações de estiramento Nb-O-Nb em cadeias fosfatos, ou seja,

octaedros NbO_6 ligados entre si em cadeias fosfatos tridimensionais. Portanto, nessa faixa de composição, essas unidades niobatos continuam atuando como intermediários de rede formando uma rede vítrea mista niobofosfato.

Finalmente, para altos teores de Nb_2O_5 (>30%), a banda 2 aumenta continuamente em intensidade, sendo atribuída às vibrações de estiramento de ligações Nb-O envolvidas em redes tridimensionais de octaedros NbO_6 . Nessa faixa de composição, parte do óxido de nióbio não é dissolvido na rede fosfato e forma agregados de NbO_6 , que podem ser entendidos como uma separação de fase nanométrica com regiões ricas em óxido de nióbio incorporados na rede mista niobofosfato responsável da formação vítrea (FLAMBARD *et al.*, 2008; GUO *et al.*, 2005; KOUDELKA *et al.*, 2021).

7.3 OBTENÇÃO DE VITROCERÂMICAS

Com o objetivo de cristalizar apenas a fase cristalina referente ao primeiro evento exotérmico observado em cada amostra com 50 mol% de Nb_2O_5 , foi realizado o tratamento térmico dos vidros obtidos em suas respectivas temperaturas de início de cristalização (T_{x1}) em forno elétrico pelo período de 12 horas. As vitrocerâmicas obtidas estão apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22 – Vitrocerâmicas obtidas no sistema $(50 - x) \text{NaPO}_3 - (x) \text{KPO}_3 - 50 \text{Nb}_2\text{O}_5$, sendo $x = 0, 25$ e 50

| Na50Nb | K50Nb | NaK50Nb |
|---|---|---|
|  |  |  |

Fonte: Do autor.

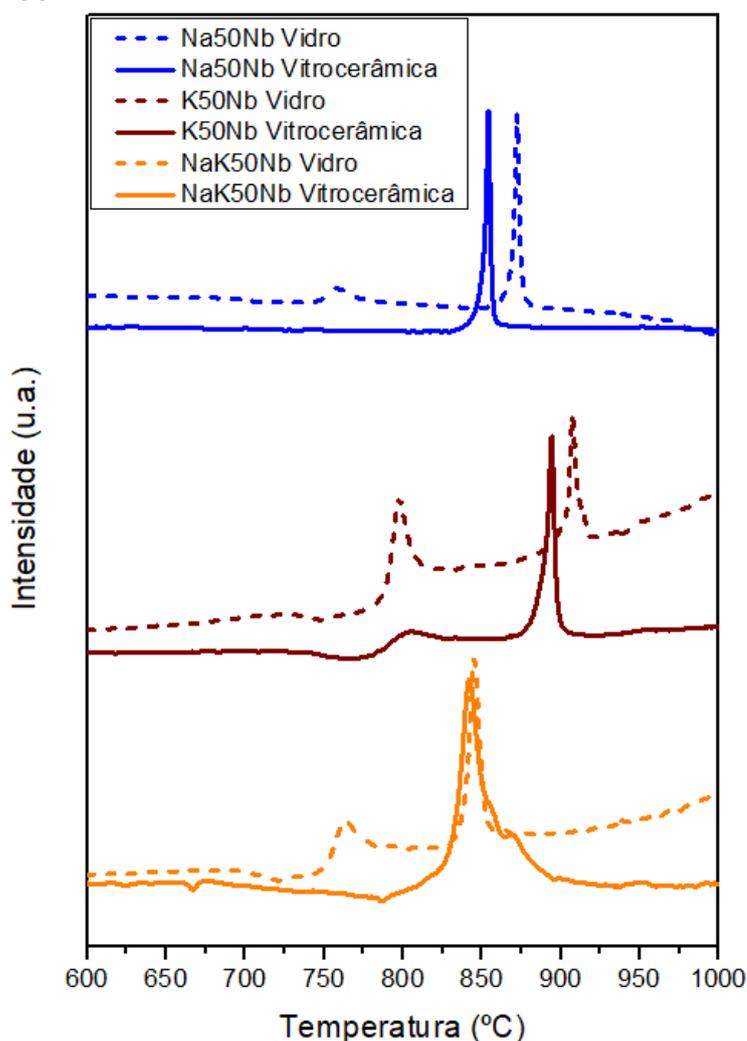
A partir dos tratamentos térmicos realizados foram obtidas vitrocerâmicas visualmente transparentes para as amostras K50Nb e NaK50Nb e levemente

translúcida para a amostra Na50Nb. Além disso, não houve mudança de coloração perceptível entre a vitrocerâmica obtida e o vidro precursor.

7.3.1 Análise térmica (DSC)

As análises térmicas DSC das vitrocerâmicas obtidas foram realizadas com o objetivo de identificar se houve a precipitação de fase cristalina referente ao primeiro evento exotérmico observado nas curvas DSC dos respectivos vidros precursores. A partir da Figura 20 é possível observar a comparação das curvas de análise entre vidro (linha tracejada) e vitrocerâmica (linha contínua).

Figura 19 - Comparação entre as curvas de análise térmica DSC obtidas para vidros e vitrocerâmicas do sistema $(50 - x) \text{NaPO}_3 - (x) \text{KPO}_3 - 50 \text{Nb}_2\text{O}_5$, com $x = 0, 25$ ou 50



Fonte: Do autor.

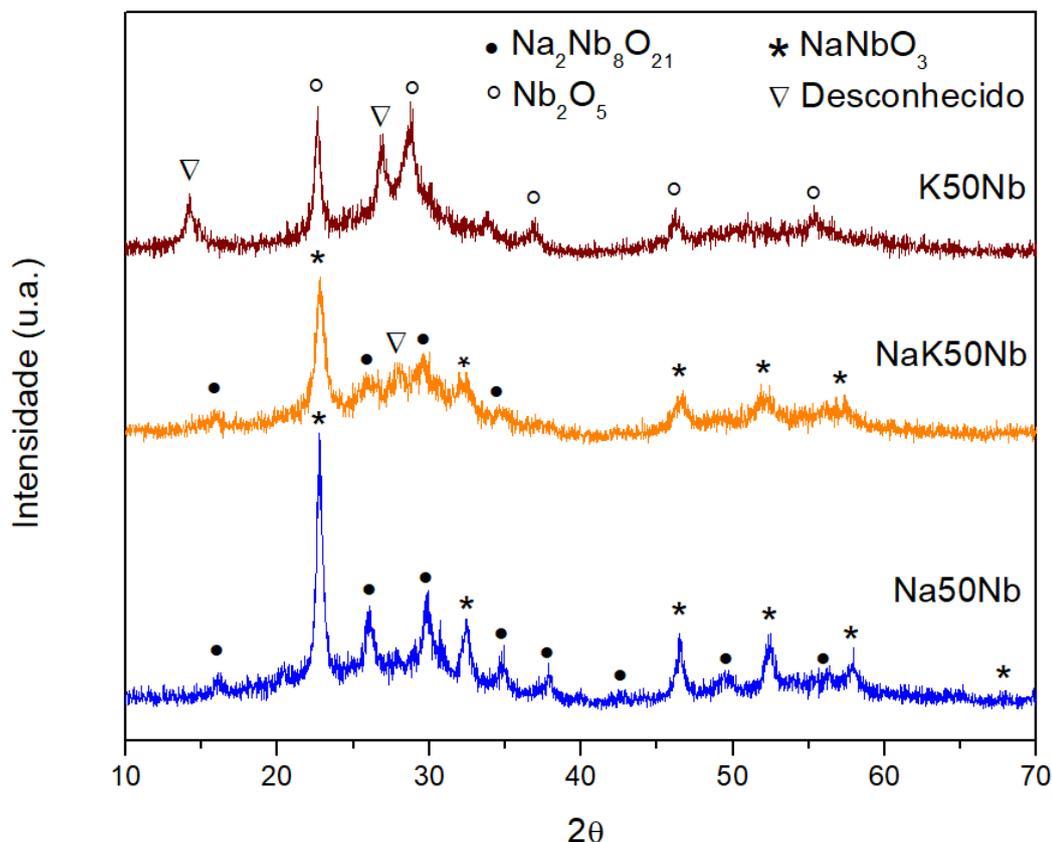
A partir das curvas de análise apresentadas na Figura 20 foi possível identificar que o primeiro evento exotérmico identificado nas curvas de análise dos vidros (linha tracejada) não aparece nas curvas das respectivas vitrocerâmicas (linha contínua), evidenciando a total precipitação de fase cristalina referente a este primeiro evento exotérmico para as amostras Na50Nb e NaK50Nb. No entanto, se observarmos a curva de análise da amostra K50Nb, é possível identificar, que o primeiro evento exotérmico não desapareceu completamente como nas outras duas amostras, evidenciando que para este caso, não houve uma total precipitação de fase cristalina. Para essa amostra, talvez fosse necessário um maior tempo ou temperatura de tratamento térmico para a total precipitação de fase cristalina referente ao evento exotérmico em questão, no entanto, um maior tempo de tratamento térmico pode favorecer o crescimento de cristais de modo que a amostra se torne translúcida ou opaca.

Para identificação das fases cristalinas precipitadas foi necessário submeter as vitrocerâmicas obtidas a análise de difração de raios-x.

7.3.2 Difração de raios-x (DRX)

Foram realizadas análises de difração de raios-x nas amostras com 50 % de Nb_2O_5 (Na50Nb, K50Nb e NaK50Nb) a fim de verificar se houve precipitação de fase cristalina e identificar quais fases foram precipitadas. As três amostras citadas foram submetidas a tratamento térmico nas respectivas T_{x1} pelo período de 12 horas. Os difratogramas das amostras Na50Nb, K50Nb e NaK50Nb foram comparados com a base de dados ICSD, para atribuição das fases presentes em cada amostra. As atribuições estão apresentadas na Figura 21.

Figura 20 - Difratograma das vitrocerâmicas do sistema $(50 - x) \text{NaPO}_3 - (x) \text{KPO}_3 - 50 \text{Nb}_2\text{O}_5$, sendo $x = 0, 25$ e 50



Fonte: Do autor.

Considerando os picos de difração presentes na amostra Na50Nb, foram atribuídas duas fases cristalinas: NaNbO_3 e $\text{Na}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$. A formação de NaNbO_3 ortorrômbico PDF 01-089-5173, corresponde aos picos de difração indicados pelo símbolo (*), já a formação de $\text{Na}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ ortorrômbico PDF 00-013-0329, corresponde aos picos de difração indicados pelo símbolo (●).

Na amostra K50Nb, foi identificado apenas a fase cristalina de Nb_2O_5 hexagonal PDF 00-028-0317 que corresponde aos picos de difração indicados pelo símbolo (○). Nessa amostra, houve também picos de difração que não foram identificados, para estes, foram atribuídos o símbolo (∇). Em análise DSC foi constatado que as condições de tratamento térmico para essa amostra não foram eficientes para uma total precipitação da fase cristalina referente ao primeiro evento exotérmico observado, em função disso, é possível que em condições ideais de tratamento térmico, outro padrão de difração poderia ter sido observado.

A amostra NaK50Nb, apresentou um padrão de difração semelhante ao da amostra Na50Nb, porém, com picos menos intensos. Para essa amostra foram

atribuídos as mesmas fases cristalinas identificadas na amostra Na50Nb, além de um pico de difração não identificado. A fase ortorrômbica $\text{Na}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ presente nas amostras Na50Nb e NaK50Nb, corresponde a uma perovskita (MARCONDES *et al.*, 2019; LV *et al.*, 2021), que são fases cristalinas de grande potencial em aplicações ópticas como hospedeiras de íons luminescentes, óptica não linear e aplicações fotônicas.

A estimativa do tamanho médio do cristalito foi feita utilizando a equação de Scherrer a partir do pico de difração mais intenso de cada composição.

$$t_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (05)$$

Para o cálculo foi considerado a formação de cristais de geometria esférica, onde:

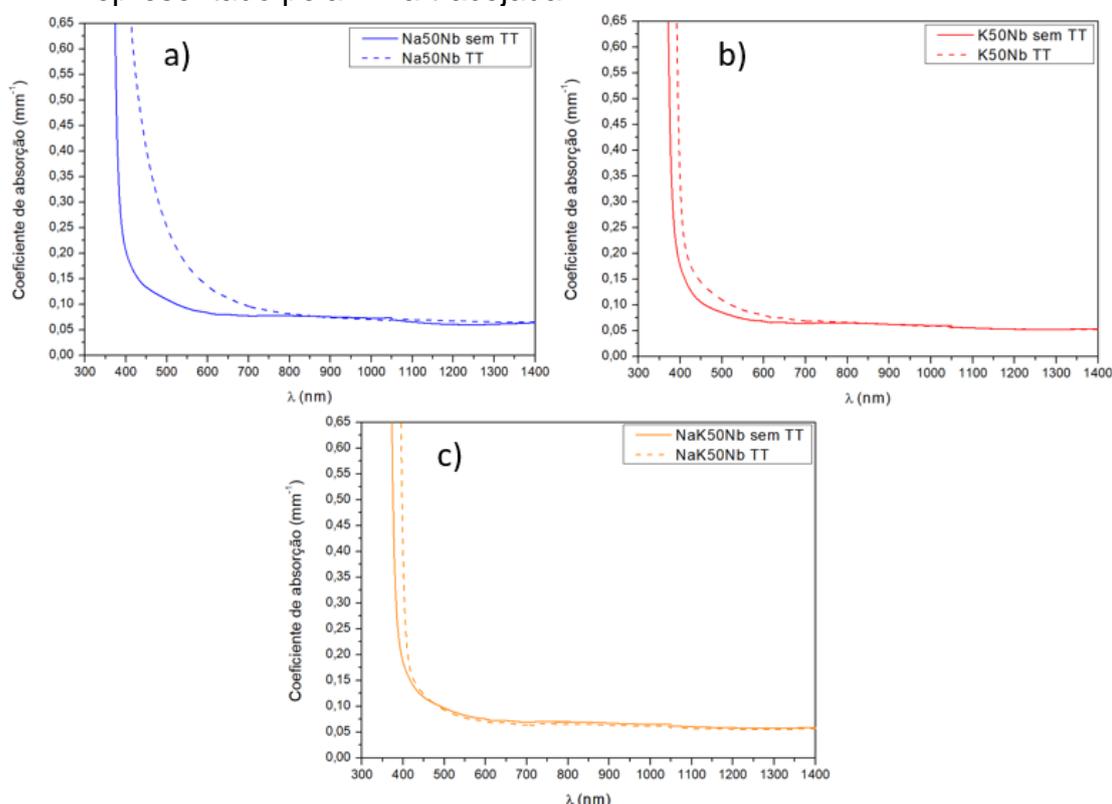
- K = Constante de Scherrer para partículas esféricas - 0,89;
- λ = Comprimento de onda da radiação utilizada – 0,154056 nm;
- β = Largura à meia altura (FWHM) do pico de difração;
- θ = Ângulo de Bragg;

Aplicando a equação foi possível determinar que a fase cristalina NaNbO_3 presente na amostra Na50Nb possui aproximadamente 22,18 nm e a mesma fase na amostra NaK50Nb possui aproximadamente 16,63 nm. Para a amostra K50Nb, a fase cristalina Nb_2O_5 apresentou tamanho médio de 24,95 nm.

7.3.3 Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis-Nir)

Foram realizadas análises de UV-Vis-Nir nos vidros com 50 % de Nb_2O_5 (Na50Nb, K50Nb e NaK50Nb) a fim de se verificar a transparência no espectro visível das amostras após tratamento térmico. As curvas das amostras Na50Nb, K50Nb e NaK50Nb antes e após tratamento térmico podem ser observados na Figura 22.

Figura 21 - Espectros de absorção UV-Vis-Nir das amostras do sistema $(50 - x) \text{NaPO}_3 - (x) \text{KPO}_3 - 50 \text{Nb}_2\text{O}_5$, sendo $x = 0, 25$ e 50 . Antes do tratamento térmico representado pela linha contínua e após tratamento térmico representado pela linha tracejada



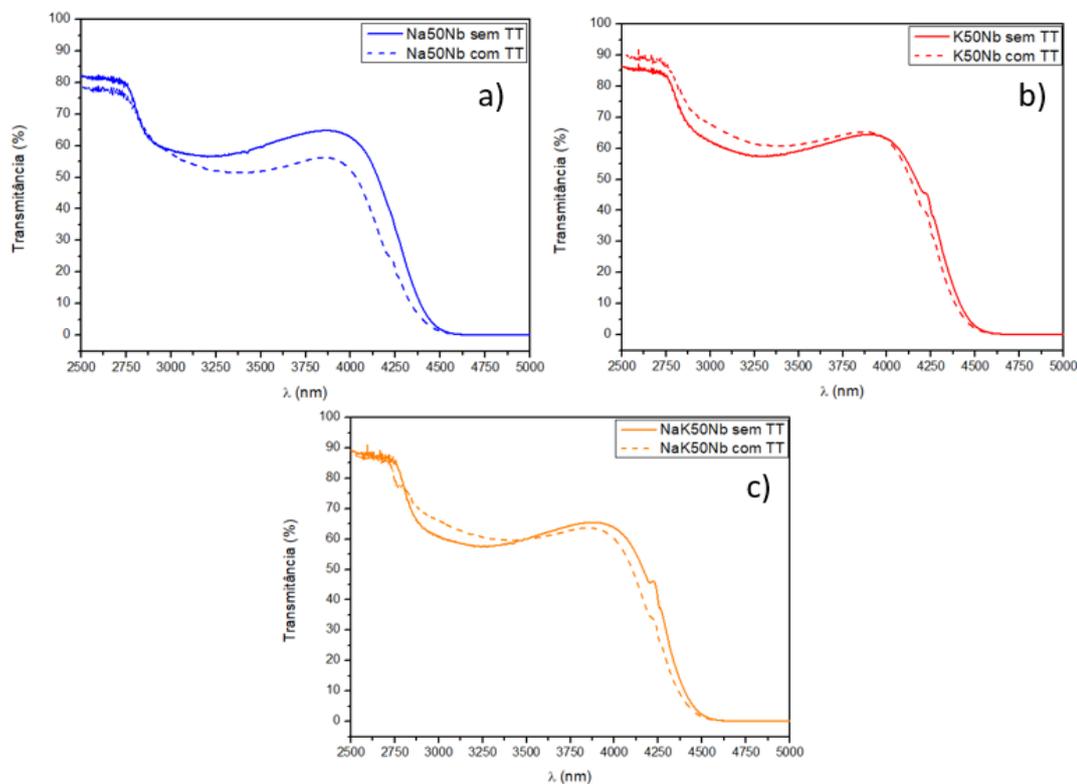
Fonte: Do autor.

A partir de análise comparativa da Figura 22 a), foi possível verificar que a amostra vítrea de composição $50\text{NaPO}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ apresentou um deslocamento para maiores comprimentos de onda após tratamento térmico, visualmente a amostra passou de transparente (antes do tratamento térmico) para translúcida (após tratamento térmico). Para as amostras de composição $50\text{KPO}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 22 b)) e $25\text{NaPO}_3\text{-}25\text{KPO}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 22 c)) não foi observado deslocamento significativo da janela de transparência após tratamento térmico, visualmente também não foi observado nenhuma mudança de transparência para essas amostras.

7.3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Foram realizadas análises de FTIR nas amostras com 50 % de Nb_2O_5 (Na50Nb, K50Nb e NaK50Nb) a fim de se verificar o limite de transparência das amostras após tratamento térmico. Os espectros obtidos das amostras Na50Nb, K50Nb e NaK50Nb antes e após tratamento térmico podem ser observados na Figura 23.

Figura 22 - Espectros de transmissão FTIR do sistema $(50 - x) \text{NaPO}_3 - (x) \text{KPO}_3 - 50 \text{Nb}_2\text{O}_5$, sendo $x = 0, 25$ e 50 . Antes do tratamento térmico representado pela linha contínua e após tratamento térmico representado pela linha tracejada



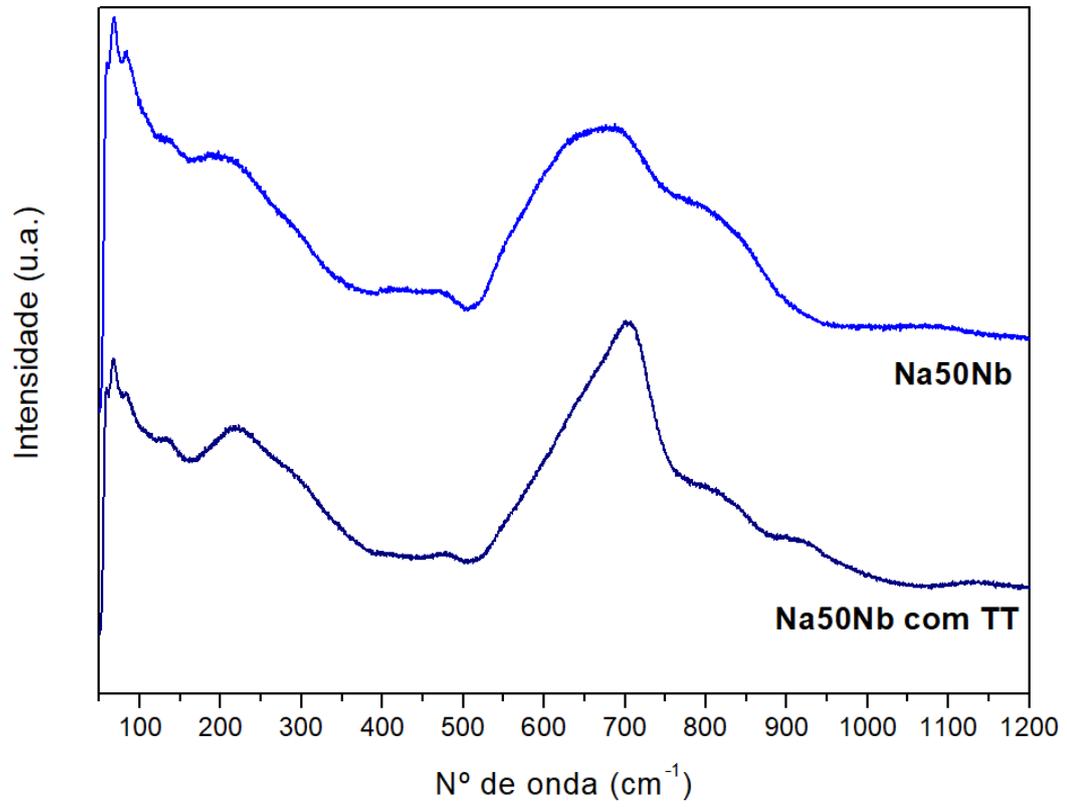
Fonte: Do autor.

A partir de análise comparativa dos espectros de transmissão FTIR pela Figuras 23, foi possível verificar que não houve mudança significativa das janelas de transparência no infravermelho das amostras K50Nb (Figura 23 b)) e NaK50Nb (Figura 23 c)) analisadas antes e após tratamento térmico. A amostra de composição $50\text{NaPO}_3-50\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 23 a)), após tratamento térmico, apresentou uma leve diminuição da transmitância no intervalo de 3250 a 4250 nm.

7.3.5 Espectroscopia Raman

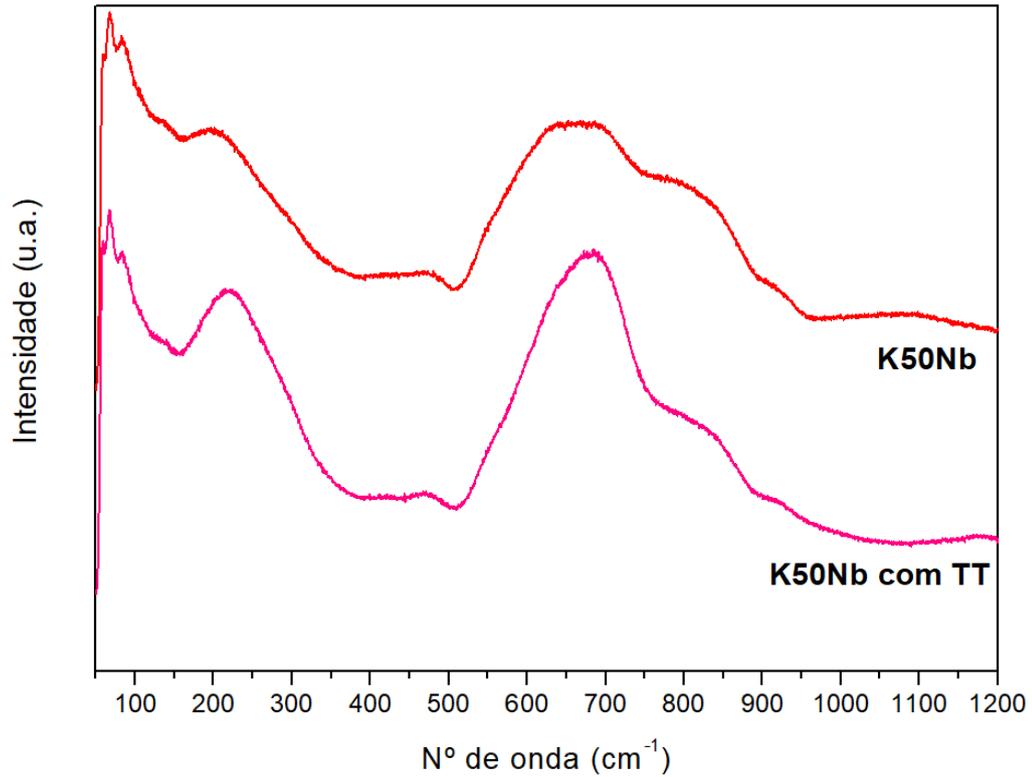
A partir da análise dos espectros Raman, foi investigado a evolução estrutural das amostras em função do teor de Nb_2O_5 e tratamento térmico. As curvas de análise Raman podem ser observados nas Figuras 24, 25 e 26, respectivamente.

Figura 23 - Espectros Raman das amostras do sistema 50 NaPO₃ – 50 Nb₂O₅, antes e após tratamento térmico



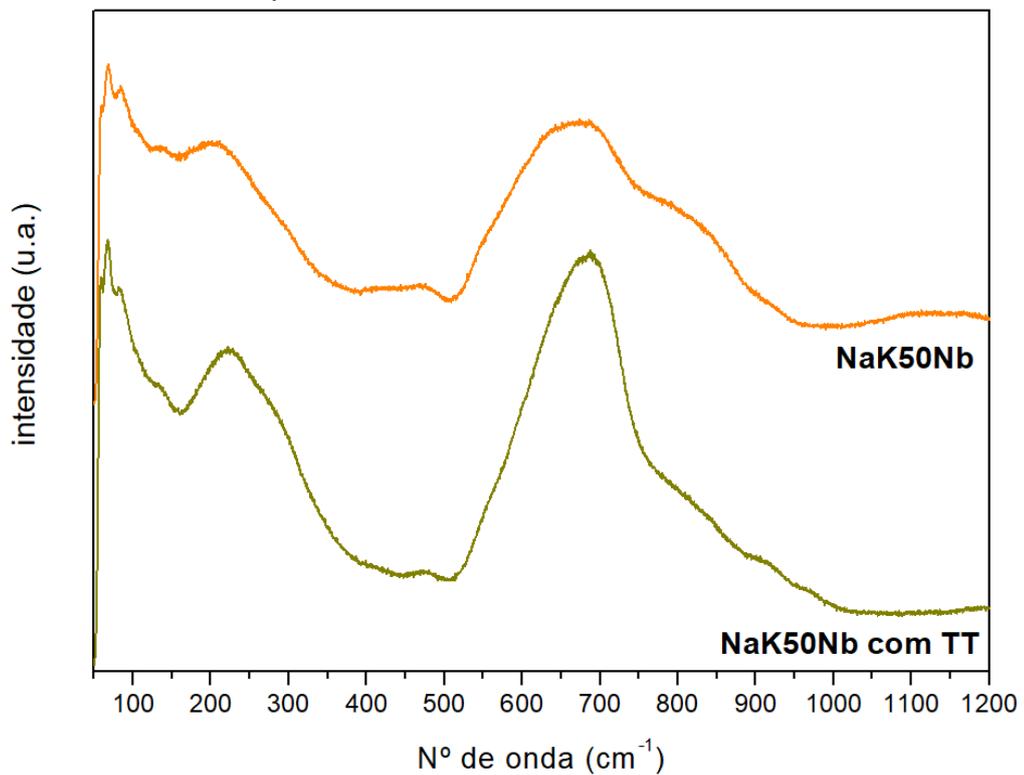
Fonte: Do autor.

Figura 24 - Espectros Raman das amostras do sistema 50 KPO₃ – 50 Nb₂O₅, antes e após tratamento térmico



Fonte: Do autor.

Figura 25 - Espectros Raman das amostras do sistema 25 NaPO₃ – 25 KPO₃ – 50 Nb₂O₅, antes e após tratamento térmico



Fonte: Do autor.

A partir das curvas de análise apresentadas nas Figuras 24, 25 e 26, foi possível observar que independentemente do fosfato alcalino utilizado como precursor, as curvas de análise seguem um padrão semelhante em função do teor de Nb_2O_5 no sistema e após tratamento térmico.

Como já discutido no tópico 7.2.5 deste trabalho, o aumento do teor de Nb_2O_5 , aumenta proporcionalmente a intensidade das bandas em 230 nm, pois estas estão relacionadas aos modos de vibração das ligações O-Nb-O em grupos octaédricos NbO_6 , e 620 nm, devido as vibrações das ligações Nb-O. Do mesmo modo, à medida que se aumenta o teor de Nb_2O_5 no sistema, há uma diminuição da intensidade das bandas em 817 e 910 nm que estão associadas a vibrações de estiramento Nb-O-Nb e Nb-O-P em cadeias de fosfatos.

A partir da comparação entre as amostras antes e após tratamento térmico foi possível observar que a banda em 620 nm (Rede 3D de NbO_6) é mais estreita nas vitrocerâmicas que nos vidros precursores, dando indícios que os grupos vibracionais referentes a essa banda estão no estado cristalino, ou seja, que houve precipitação de fase cristalina rica em óxido de nióbio.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Foram obtidas amostras vítreas transparentes e estáveis no sistema $(100 - x - y) \text{NaPO}_3 - (x) \text{KPO}_3 - (y) \text{Nb}_2\text{O}_5$, com $y = 30, 40$ e 50 mol%, variando o fosfato alcalino precursor em composição entre: NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 ou a mistura de ambos. Para essas amostras foi possível a obtenção em forma de monólitos com espessuras de 3 mm para as composições com 40 mol% de Nb_2O_5 e 2,25 mm para as composições com 50 mol% de Nb_2O_5 .

Foram testadas diferentes taxas de resfriamento com o objetivo de identificar alguma mudança de coloração aparente nas amostras obtidas, no entanto, não houve mudança visualmente perceptível. Adicionalmente, notou-se a presença da coloração amarela nas amostras que se intensificou à medida que se aumentou a concentração de Nb_2O_5 na composição vítrea. Para as amostras com a mesma concentração de Nb_2O_5 , houve influência de coloração em função do fosfato alcalino utilizado como precursor, obtendo amostras de coloração amarelada mais intensa para as composições sintetizadas com NaH_2PO_4 , menos intensas para KH_2PO_4 e intermediária quando misturado os dois fosfatos precursores. A coloração amarelada se mostrou mais intensa também para amostras sintetizadas em temperaturas mais elevadas que pode ser associado à presença de espécies reduzidas de nióbio Nb^{4+} .

O estudo da decomposição dos reagentes precursores em função da temperatura e tempo de aquecimento mostrou que apenas 30 minutos a 900 °C foram suficientes para a evaporação da água proveniente da decomposição do fosfato precursor. Em torno de 1300 °C, foi observado a formação de crostas nas laterais do cadinho, dando indícios de evaporação de fosfato sendo confirmado por análise DSC em função da TG.

As análises DSC permitiram identificar as temperaturas características das amostras. Foi evidenciado que a T_g aumenta com o acréscimo de nióbio em composição e que o parâmetro de estabilidade térmica diminui para as amostras mais ricas em nióbio, devido a ocorrência de um segundo evento exotérmico referente a precipitação de uma segunda fase cristalina. A partir da análise comparativa entre monólito e pó foi identificado que as composições com 50% de Nb_2O_5 possuem mecanismo de cristalização induzido pelo volume. Os dados coletados das análises DSC permitiram a obtenção de vitrocerâmicas a partir do tratamento térmico controlado das amostras vítreas precursoras com 50% de Nb_2O_5 , que se

apresentaram transparentes para as composições K50Nb e NaK50Nb e translúcida para a composição Na50Nb.

A análises DRX permitiram a verificação do caráter vítreo das amostras sintetizadas e a identificação das fases cristalinas presentes nas vitrocerâmicas. Além da precipitação da fase cristalina NaNbO_3 nas vitrocerâmicas Na50Nb e NaK50Nb foi identificado também a precipitação da fase cristalina perovskita $\text{Na}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$, que possui alto potencial de aplicações ópticas. Na vitrocerâmica K50Nb foi identificado a precipitação apenas da fase cristalina Nb_2O_5 , entretanto alguns picos de difração não foram identificados.

A partir das análises UV-Vis-Nir, foi possível identificar que a janela de transparência dos vidros desloca para maiores valores em função do acréscimo de nióbio em composição (390 nm - 40 % Nb_2O_5 ; 420 nm - 50% Nb_2O_5). Para as composições NaK50Nb e K50Nb, não houve deslocamento significativo da janela de transparência entre a vitrocerâmica e o vidro precursor. Para a composição Na50Nb, houve um deslocamento da janela de transparência do vidro em 420 nm para aproximadamente 490 nm referente a vitrocerâmica, sendo justificado pelo aspecto translúcido observado na vitrocerâmica obtida.

As análises FTIR permitiram identificar que a fronteira multifônon é deslocada para comprimentos de onda maiores para amostras mais concentradas em Nb_2O_5 (4250 nm - 40 % Nb_2O_5 ; 4400 nm - 50% Nb_2O_5). Foi possível observar uma limitação da transparência em 2800 nm que pode ser relacionado a grupos hidroxilas na estrutura do vidro e em 3200 nm referente à absorção multifônon das cadeias P-O-P, que tendem a diminuir com o aumento da concentração de nióbio na composição.

A espectroscopia Raman indicou que o nióbio foi incorporado na matriz de fosfato, confirmando seu caráter intermediário na formação da rede vítrea, na forma de octaedros de NbO_6 . Foi observado também que essas unidades octaédricas precipitam também como parte da fase cristalina nas vitrocerâmicas.

Por fim, foram obtidas vitrocerâmicas transparentes com fases cristalinas de niobatos para as amostras K50Nb e NaK50Nb e translúcida para a amostra Na50Nb.

9 CONCLUSÕES

A partir da metodologia utilizada foi possível a obtenção de vitrocerâmicas estáveis e transparentes para as amostras K50Nb e NaK50Nb e translúcida para a amostra Na50Nb. As vitrocerâmicas obtidas apresentaram fases cristalinas de niobatos que são de grande interesse para aplicação em óptica, além disso, para as amostras Na50Nb e NaK50Nb foi precipitado uma fase cristalina do tipo perovskita ($\text{Na}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$) que é promissora para aplicações de luminescência e óptica não linear, como a geração de segundo harmônico, devido às características não centrossimétricas.

A execução desse trabalho me permitiu entender melhor sobre esse universo dos vidros e seu infinito potencial de aplicação. O conhecimento adquirido ao longo desses anos foi grande importância na minha formação profissional.

10 TRABALHOS FUTUROS

Devido a paralização das atividades em função da pandemia do Covid-19 não foi possível a execução de todas as atividades previstas. Para melhor entender essas composições e seu potencial de aplicação, faz-se necessário alguns estudos:

- Estudo de condições de síntese que favoreça a obtenção de vidros mais incolores.
- Realizar um estudo mais refinado das condições de síntese e tratamento térmico dos vidros para a obtenção de vitrocerâmicas com apenas um tipo de fase cristalina.
- Pesquisar em outros bancos de dados para identificar a fase cristalina referente aos picos de difração não atribuídos observados na vitrocerâmica $50\text{KPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$.
- Realizar a dopagem com terras raras nas vitrocerâmicas obtidas e avaliar suas propriedades ópticas.

REFERÊNCIAS

ABDEL-KADER, A.; HIGAZY, A. A.; ELKHOLY, M. M. Compositional dependence of infrared absorption spectra studies for TeO₂-P₂O₅ and TeO₂-P₂O₅-Bi₂O₃ glasses. **Journal Of Materials Science: Materials in Electronics**, [S.l.], v. 2, n. 3, p. 157-163, set. 1991. Springer Science and Business Media LLC.

ACÁCIO, M. A. **Estudo dos processos de nucleação e cristalização em vidros boratos**. 2006. 56f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.

AKERMAN, M. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**. UFSCAR: CERTEV, novembro, 1990 (apostila).

ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos temáticos de química nova na escola**, Edição Especial - Maio 2001, p.13-24.

AMARAL, D. F. **Uso da luminescência do Eu³⁺ no estudo da vizinhança local e da transferência de energia Yb³⁺-Eu³⁺ em nanocristais óxidos**. 2010. 100f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2010.

ARANHA, N. **Vidros niobofosfatos: preparação, caracterização e propriedades**. 1994. 141 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

ARAUJO, E. B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Carlos - Sp, v. 19, n. 3, p.325-329, 03 set. 1997.

ASAHARA, Y.; YAMANE, M. **Glasses for photonics**. Cambridge: University Press, 2000.

BARBOSA, A. J. *et al.* Er³⁺ 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.

BARBOSA, J. S. **Preparação e caracterização de vidros e vitrocerâmicas luminescentes no sistema ternário TeO₂-Nb₂O₅-PbF₂**. 2017. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2017.

BATISTA, G. **Incorporação de nanopartículas cristalinas de niobato de lantânio em vidro telurito para obtenção de vitrocerâmica funcional**. 2018. 136 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2018.

BLANQUART, T. *et al.* **Evaluation and Comparison of Novel Precursors for Atomic Layer Deposition of Nb₂O₅ Thin Films**. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 6, p. 975-980, 2012.

BOETTI, N. G. *et al.* Highly doped phosphate glass fibers for compact lasers and amplifiers: a review. **Applied Science**, v. 7, p. 1-18, 2017.

BRAZ, C.E. **Preparação e caracterização de vidros e vitrocerâmicas fluorofosfatos no sistema ternário NaPO₃-WO₃-PbF₂**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas, 2014.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CARBONARI, M. J. **Desenvolvimento de vidros niobofosfato bioativos**. 2003. 136 f. Tese (Doutorado Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

CASSANJES, F. C. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. 2003. 221 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara - Sp, 2003.

CASSAR, D. R. **Nucleação, crescimento de cristais, relaxação e escoamento viscoso em vidros diopsídio e diborato de lítio**. 2014. 176f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

COLQUHOUN, R.; TANNER, K. E. Mechanical behaviour of degradable phosphate glass fibers and composites - a review, **Biomedical Materials**, v. 11, p. 1-18, 2016.

CORDEIRO, L. *et al.* Thermal and structural properties of tantalum alkaliphosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier BV, v. 402, p. 44–48, oct 2014.

CUNHA, C. R. **Vidros e vitrocerâmicas luminescentes de germanato de tântalo**. 2018. 141 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2018.

CUNHA, C. R. *et al.* Crystallization of bronze-like perovskite in potassium tantalum germanate glasses: glass ceramic preparation and its optical properties. **Optical Materials**, [S.l.], v. 122, p. 111803, dez. 2021. Elsevier BV.

DEUBENER, J. *et al.* Update definition of glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**. Clausthal-zellerfeld, p. 01-08. 19 jan. 2018.

FLAMBARD, A. *et al.* Structure and nonlinear optical properties of sodium–niobium phosphate glasses. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.l.], v. 354, n. 30, p. 3540-3547, jul. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.03.017>.

FRAGOSO, W. D. **Espectroscopia e Transferência de Energia em Vidros La₂O₃-Nb₂O₅-B₂O₃**. 2003. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

GABOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**, no. 1. Blackwell Publishing editorial office, 2008.

GALEENER F. L. *et al.* The relative Raman cross sections of vitreous SiO₂, GeO₂, B₂O₃, and P₂O₅. **Applied Physics Letters**. California, p. 34-36. 01 jan. 1978.

GIMENEZ, I. F.; MAZALI I.O.; ALVES, O. L. **Transformação de Fase em Vidros**. Vivência LQUES – Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química, UNICAMP, 2008.

GUO, Y. *et al.* Raman spectroscopy of niobium-phosphate glasses with large bandwidth for Raman gain applications. **(Cleo). Conference On Lasers And Electro-Optics, 2005.**, Baltimore, Md, Usa, p. 1-3, 22 maio 2005. IEEE.

HINRICHS, R. **Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2014.

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

JAGER, H. *et al.* The dehydration of phosphates monitored by DSC/TGA and in situ Raman spectroscopy. **Thermochimica Acta**, [S.l.], v. 376, n. 2, p. 187-196, set. 2001.

KHADAR, A. A.; SEBASTIAN, S. Optical properties of 60B₂O₃–(40–x) PbO–xMCl₂ and 50B₂O₃–(50–x) PbO–xMCl₂ (M = Pb, Cd) glasses. **Journal of Material Science - Indian**, v.27, n.02, p.207-212, 2004.

KOUDELKA, Ladislav *et al.* Potassium niobato-phosphate glasses and glass-ceramics. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.l.], v. 572, p. 121091, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121091>.

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.

LV, R. *et al.* Na₂Nb₈O₂₁ microcrystalline and ceramics prepared by molten salt synthesis. **Ferroelectrics**, [S.l.], v. 571, n. 1, p. 50-60, 25 jan. 2021. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2020.1853739>.

MAESTRI, S. A. **Vidros e vitrocerâmicas no sistema binário NaPO₃ □ Ta₂O₅**. 2018. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2018.

MALAKHO, A. **Second order optical nonlinearity in the crystals, glasses and glass-ceramic oxides containing vanadium and niobium**. 2006. 169 f. Tese (Doutorado em Química) - Moscow State University, Moscow, 2006.

MANZANI, D. **Vidros óxidos contendo átomos pesados para aplicações em óptica não linear e fotônica na região do infravermelho**. 2011. 227 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de 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.

MARCONDES, L. M. *et al.* Transparent glass and glass-ceramic in the binary system NaPO_3 - Ta_2O_5 . **Journal Of The American Ceramic Society**, [S.l.], v. 103, n. 3, p. 1647-1655, 12 nov. 2019.

MARCONDES, L. M. *et al.* Transparent glass and glass-ceramic in the binary system NaPO_3 - Ta_2O_5 . **Journal Of The American Ceramic Society**, [S.l.], v. 103, n. 3, p. 1647-1655, 12 nov. 2019.

MARTINHO, J. M. G. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível. **Bol. da Soc. Port. Química**, v. 52, n. 3, p. 44–46, 1994.

MASSERA, J. **Nucleation and growth behavior of tellurite-based glasses suitable for mid-infrared applications**. 2009. 233f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Clemson University, Clemson (Estados Unidos), 2009.

NALIN, M. *et al.* Materiais vítreos e luz: Parte 1. **Química Nova**, Araraquara - Sp, v. 39, n. 3, p.328-339, 05 fev. 2016.

ORIVES, J. R. **Síntese e caracterização de vidros fosfatos contendo nanopartículas magnéticas de CdFe_2O_4 , CoPt e $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ protegidas por uma camada de SiO_2** . 2018. 180 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2018.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. Curitiba - Pr: Hemus, 2007. 343 p.

PASTENA, B. L. **Vidros e vitrocerâmicas de fosfato de nióbio**. 2016. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2016.

PEREIRA, C. **Preparação e caracterização de novos materiais vítreos e filmes finos flexíveis contendo telúrio para aplicação em fotônica**. 2016. 195f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2016.

POIRIER, G. *et al.* New tungstate fluorophosphate glasses. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.l.], v. 351, n. 4, p. 293-298, fev. 2005. Elsevier BV.

POIRIER, G. *et al.* Redox Behavior of Molybdenum and Tungsten in Phosphate Glasses. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [S.l.], v. 112, n. 15, p. 4481-4487, 22 mar. 2008. American Chemical Society (ACS).

QUEIROZ, M. N. **Síntese e caracterização dos vidros cálcio boroteluretos dopados com Sm_2O_3** . 2016. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2016.

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.

SANTOS, R. *et al.* Vidros Cerâmicos Nanocristalinos Transparentes. **Ciência e Tecnologia de Materiais**, v.21, n.02, p.11-26, 2009.

SENE, F. F. *et al.* Synthesis and characterization of niobium phosphate glasses containing barium and potassium. **Journal of Non-crystalline Solids**. São Paulo, p. 30-37. ago. 2004.

SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. Cambridge: Royal Society Of Chemistry, 2005.

SIGMA-ALDRICH. **FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO**: polifosfato sódico em cristais + 200 mesh. POLIFOSFATO SÓDICO EM CRISTAIS + 200 MESH. 2021. Elaborada por Sigma-Aldrich Brasil Ltda.. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/sds/aldrich/305553>. Acesso em: 02 abr. 2022.

SIGMA-ALDRICH. **FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO**: niobium(v) oxide. Niobium(V) oxide. 2021. Elaborada por Sigma-Aldrich Brasil Ltda.. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/sds/aldrich/203920>. Acesso em: 02 abr. 2022.

SILVA, M. A. P.. **Estudos estruturais em vidros e vitrocerâmicas contendo PbF₂-CdF₂**. 2000. 177 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara - SP, 2000.

SOUSA, B. P. **Síntese e caracterização de vidros no sistema Kpo₃-Ta₂o₅**. 2018. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2018.

SZCZESNIAK, P. A. **Brazil 2016 Minerals Yearbook: the mineral industry of Brazil**. 2016. Disponível em: <https://www.usgs.gov/media/files/mineral-industry-brazil-2016-pdf>. Acesso em: 14 nov. 2021.

THOMAZINI NETO, W. **Preparação e caracterização estrutural de vidros fosfato dopados com érbio**. 2005. 156 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

TSUCHIDA, J. E. **Estrutura local em vidros fosfatos de álcalis mistos e álcali-alumínio analisada por ressonância magnética nuclear de estado sólido**. 2011. 139 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

VIEIRA, H. **Avaliação da cristalização e durabilidade química de vidros niobofosfatos visando a imobilização de rejeitos radioativos**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

WARREN, B. E. An X-ray diffraction study of the structure of glass. **Chemical Reviews**, v. 26, n. 2, p. 237–255, 1940.

YU, X. *et al.* Ta-O-C chemical bond enhancing charge separation between Ta⁴⁺ doped Ta₂O₅ quantum dots and cotton-like g-C₃N₄. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 271-280, 2017.

ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of The American Chemical Society**. Chicago, Illinois, p. 3841-3851. 05 out. 1932.

ZANOTTO, E. D. **Vitro Cerâmica**. In: I Encontro Nacional de Cerâmica Avançada da Associação Brasileira de Cerâmica, 1., 1986, São Carlos - SP. p. 88 - 101.

ZANOTTO, E. D.; COUTINHO, F. A. B. How many non-crystalline solids can be made from all the elements of the periodic table? **J. Non-Cryst. Solids**, v. 7, p. 81, 2004.

ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: its definition and ultimate fate. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.l.], v. 471, p. 490-495, set. 2017.

ZANOTTO, E. D. Vidros: arte, ciência e tecnologia de 4000 A.C. a 2000 D.C. **Artigos Técnicos**: Engenharia de Materiais, São Carlos - SP, p.33-36, jun. 1989.

ZHAO, J. *et al.* Upconversion Nanocrystal-Doped Glass: a new paradigm for photonic materials. **Advanced Optical Materials**, [S.l.], v. 4, n. 10, p. 1507-1517, 30 maio 2016.