



UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

CARLOS MONTEIRO DA SILVA JUNIOR

Síntese simplificada da matriz vítrea LBS (Li_2O - B_2O_3 - SiO_2)

JUAZEIRO – BA

2017

Carlos Monteiro da Silva Junior

Síntese simplificada da matriz vítrea LBS (Li_2O - B_2O_3 - SiO_2)

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Raquel Aline Pessoa

JUAZEIRO - BA

2017

| | |
|-------|---|
| | Silva Junior, Carlos Monteiro da |
| S586s | Síntese simplificada da matriz vítrea LBS (Li ₂ O - B ₂ O ₃ - SiO ₂) / Carlos Monteiro da Silva Junior. -- Juazeiro, 2017. |
| | XVII, 60 f. : il. ; 29 cm. |
| | Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2017. |
| | Orientador: Prof ^a . Dr ^a . Raquel Aline Pessoa |
| | Banca examinadora: Débora Santos Carvalho dos Anjos, Douglas de Britto |
| | Referências. |
| | 1. Ciências dos Materiais. 2. Vidros - temperatura. I. Título. II. Pessoa, Raquel Aline. III. Universidade Federal do Vale do São Francisco. |
| | CDD 620.1 |

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Integrado de Biblioteca SIBI/UNIVASF
Bibliotecário: Márcio Pataro



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO

Avenida Antônio Carlos Magalhães, 510 - Santo Antônio. CEP: 48902-300 Juazeiro/BA

Tel/Fax: (74)21027645, www.univasf.edu.br/~cpbcm

COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Síntese simplificada e caracterização da matriz vítrea LBS

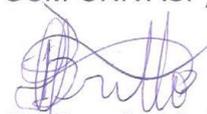
(Li₂O - B₂O₃ - SiO₂) por

Carlos Monteiro da Silva Junior

Dissertação de mestrado APROVADA em sessão pública no dia 30 de maio de dois mil e dezessete perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:


Prof.^a Dr.^a Raquel Aline Pessoa Oliveira

(CPGCM-UNIVASF)


Prof. Dr. Douglas de Britto

(CPGCM/UNIVASF)


Prof.^a Dr.^a Débora Santos Carvalho dos Anjos

(Dept. de Lic. em Química - IF SERTÃO - PE)

Dedico este trabalho à minha mãe e ao meu pai, Edileusa Maria Monteiro e Carlos Monteiro da Silva por tudo que eles significam para mim, assim como por todos os valores que me ensinaram.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF), pelo apoio de cursos oferecidos, congressos e toda a infraestrutura disponibilizada para realizar este trabalho.

Agradeço a Fundação de Amparo ao Pesquisador do Estado da Bahia (FAPESB), pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) e IF-Sertão Pernambucano, no qual foi possível realizar algumas análises desse projeto.

Agradeço ao Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (CPGCM), a Denise Miranda do setor administrativo, por todo apoio oferecido durante este mestrado e do grupo LuMat do qual fiz parte.

Aos colegas de laboratório, Ginetton Tavares e Francimário Nésio, pela grande ajuda.

À todos os doutores, funcionários e colegas, que direta ou indiretamente e com desprendimento, cooperaram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Edileusa e Carlos, que zelaram por mim enquanto me dedicava a pesquisa.

À Professora Dr^a Raquel Aline Pessoa Oliveira, pela inestimável orientação, por todo o apoio e empenho demonstrado durante a realização do trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Agradeço aos meus amigos, Abel García, Adriana Andrade, Alef Braga, Aline Lopes, Jacinto Júnior, Leonardo Junior, Poliana Ferrais, Raymundo Saraiva, Thaís Muniz, Victor Vasconcelos, e tantos outros, pelo seu carinho, ajuda e apoio.

Ao meu amado Deus que me deu força em todos os momentos para continuar esse projeto.

E de uma forma geral agradeço a todas as pessoas que estiveram torcendo, ajudando, ensinando e apoiando de alguma forma a concretizar a elaboração deste trabalho.

RESUMO

O vidro pode ser considerado como um sólido amorfo sem simetria de longo alcance, exibindo uma região de transição vítrea, como exemplo dos vidros comerciais utilizados em janelas, vidrarias de laboratório e utensílios domésticos dos quais são sintetizados em alta temperatura, em torno de 1400 °C, tornando o processo caro e complexo. Entretanto, os vidros borossilicatos vem sendo estudados por possuírem alta resistência ao choque térmico, durabilidade química e qualidade óptica. Na dosimetria das radiações a utilização dos vidros vêm demonstrando vantagens em processo de esterilização de produtos médicos e conservação de alimentos devido sua facilidade em formar centros de cor após serem irradiadas. O objetivo deste trabalho é a síntese da matriz vítrea LBS ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-SiO}_2$) em temperatura abaixo de 1000 °C, viabilizando a facilidade de produção, baixo custo e possibilidade de aplicações na área de dosimetria das radiações. Para isto, houve a produção de três amostras vítreas em diferentes tempos de fusão (30, 60 e 90 min) representadas por LBS-1, LBS-2 e LBS-3. Suas composições foram avaliadas por meio do *software* SciGlass 7.0. Além disso, amostras de vidros comerciais transparente, opaco, verde e fumê foram estudadas para comparações com a matriz LBS. As amostras foram caracterizadas por difração de raios - X (DRX), análises térmicas (DSC e TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios - X (EDS), absorção UV-Vis, espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Foi comprovada uma correlação da viscosidade e temperatura de fusão adequada para produção de materiais vítreos, demonstrando facilidade de produção da matriz vítrea LBS a 950 °C. O DRX confirmou a estrutura amorfa do vidro em todas as amostras avaliadas. Através das análises térmicas foi possível ver que a amostra LBS-3 possui a maior estabilidade térmica e portanto, melhor resistência a altas temperaturas. As análises morfológicas da superfície de fratura das amostras de LBS exibiram fraturas referentes a ramificações de rotação “*twist hackle*”. O RAMAN e FTIR identificam a presença de anéis boroxol e das ligações Si-O-Si nos vidros borossilicatos. Os espectro de absorção UV-Vis das amostras de LBS apresentaram um aumento na transmitância em função do aumento do tempo de síntese do vidro. Além disso, a amostra LBS-3 obteve

maior transparência. Foi possível observar uma mudança de cor em função da dose de radiação gama absorvida nos vidros transparentes e opacos. Nos vidros verde e fumê não foi possível ver alterações de cor em função da dose de radiação. Este estudo de evolução de cor constatou viabilidade para explorar a amostra LBS-3 na dosimetria da radiação gama.

Palavras – chave: Vidro borossilicato, Radiação, Viscosidade.

ABSTRACT

The glass can be considered as an amorphous solid without long-range symmetry, exhibiting a glass transition region, as an example the commercial glasses used in windows, laboratory glassware and household utensils from which they are synthesized at high temperature, around 1400 °C, making the process expensive and complex. However, borosilicate glasses have been studied because they have high resistance to thermal shock, chemical durability and optical quality. In the dosimetry of the radiations, the use of glasses has shown advantages in process of sterilization of medical products and food preservation due to its ease in forming centers of color after being irradiated. The objective of this work is the synthesis of the glassy matrix LBS ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-SiO}_2$) at a temperature below 1000 °C, enabling the production facility, low cost and possibility of applications in the area of radiation dosimetry. For this, three vitreous samples were produced at different melting times (30, 60 and 90 min) represented by LBS-1, LBS-2 and LBS-3. Their compositions were evaluated using SciGlass 7.0 software. Moreover, transparent, opaque, green and smoked commercial glass samples were studied for comparison with the LBS matrix. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (DSC and TG), scanning electron microscopy (SEM), X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS), UV - Vis absorption, Raman spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). It has been proven a correlation of viscosity and melting temperature suitable for production of glassy materials, demonstrating ease of production of the LBS glass matrix at 950 °C. The XRD confirmed the amorphous structure of the glass in all the samples evaluated. Through the thermal analyzes it was possible to see that the sample LBS-3 has the highest thermal stability and therefore, better resistance to high temperatures. Morphological analyzes of the fracture surface of the LBS samples exhibited fractures related to "twist hackle" ramification of rotations. The RAMAN and FTIR, identify the presence of boroxol rings and of Si-O-Si bonds in borosilicate glasses. The UV-Vis absorption spectra of the LBS samples showed an increase in transmittance as a function of the increased glass synthesis time. In addition, the LBS-3 sample obtained greater transparency. It was possible to observe a color

change as a function of the dose of gamma radiation absorbed in the transparent and opaque glasses. In green and smoked glasses it was not possible to see changes in color depending on the dose of radiation. This color evolution study found feasibility to explore the LBS-3 sample in gamma radiation dosimetry.

Keywords: Borosilicate glass, Radiation, Viscosity.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figura 2.1 | Diagrama volume x temperatura | 07 |
| Figura 2.2 | Funções relativas dos óxidos nos vidros | 09 |
| Figura 2.3 | Curva viscosidade x temperatura de um vidro sodo-cálcico | 10 |
| Figura 2.4 | Unidade estrutural básica da rede de sílica | 13 |
| Figura 2.5 | Rede vítrea de um vidro de silicato | 14 |
| Figura 2.6 | Espécies Q_n designadas como unidades estruturais em composição de silicatos | 15 |
| Figura 2.7 | Rede vítrea dos vidros boratos | 16 |
| Figura 2.8 | Estruturas na forma de anéis boroxol, que são possíveis nos vidros baseados em boratos | 17 |
| Figura 2.9 | Rede vítrea de um vidro de boro alcalino | 18 |
| Figura 2.10 | Rede vítrea de um vidro borossilicato | 19 |
| Figura 3.1 | Síntese geral do plano de trabalho | 22 |
| Figura 3.2 | Produção das amostras vítreas | 24 |
| Figura 3.3 | Projeto 3D do molde de grafite | 24 |
| Figura 4.1 | Curva da viscosidade x temperatura do vidro comercial e LBS | 29 |
| Figura 4.2 | Foto das amostras LBS-1 (A), LBS-2 (B) e LBS-3 (C) | 30 |
| Figura 4.3 | Vidros comerciais da região do Vale do São Francisco: transparente (A), opaco (B), verde (C) e fumê (D) | 32 |
| Figura 4.4 | Padrão de DRX de pó da amostra LBS-1, LBS-2 e LBS-3 | 32 |
| Figura 4.5 | Padrão de DRX de pó das amostras de vidros comerciais: transparente, opaco, verde e fumê..... | 33 |
| Figura 4.6 | Curvas DSC das amostras LBS-1, LBS-2 e LBS-3 | 34 |
| Figura 4.7 | Curvas de TG das amostras LBS-1, LBS-2 e LBS-3 | 36 |
| Figura 4.8 | Micrografias obtidas por MEV das fraturas das diferentes amostras de LBS-1(A), LBS-2 (B) e LBS-3 (C) | 37 |
| Figura 4.9 | Espectros de transmitância das amostras LBS-1, LBS-2 e LBS-3 | 39 |
| Figura 4.10 | Espectro de absorção da região do UV-Visível do vidro LBS-3, com tratamento térmico e sem tratamento térmico | 40 |
| Figura 4.11 | Vidro LBS-3 sem tratamento térmico (A) e com tratamento térmico (B) | 40 |
| Figura 4.12 | Espectros Raman das amostras LBS-1, LBS-2 e LBS-3 | 41 |
| Figura 4.13 | Molécula do anel boroxol | 42 |
| Figura 4.14 | Espectros Raman das amostras comerciais transparente, opaco, verde e fumê | 43 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.15 FTIR das amostras LBS-1, LBS-2 e LBS-3 | 44 |
| Figura 4.16 FTIR das amostras comerciais transparente, opaco, verde e fumê | 45 |
| Figura 4.17 Efeito evolutivo da dose de radiação gama nas amostras comerciais | 46 |
| Figura 4.18 Espectros de transmitância nas amostras vítreas comerciais transparentes irradiadas entre 500 Gy a 5 kGy | 47 |
| Figura 4.19 Espectros de transmitância nas amostras vítreas comerciais opacas irradiadas entre 500 Gy a 5 kGy | 48 |
| Figura 4.20 Diagrama de cromaticidade do vidro transparente (A) e opaco (B) através do software Spectra lux 1.0 | 49 |
| Figura 4.21 Amostras comerciais irradiadas (A) por Co-60 com doses diferentes de radiação gama e depois do tratamento térmico (B) por 30 min/300°C | 50 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1.1 Intensidade de campo dos formadores, intermediários e modificadores | 06 |
| Tabela 2.1 Possíveis composições básicas em mol (%) de vidros silicato | 12 |
| Tabela 2.2 Características das unidades Q_n | 15 |
| Tabela 2.3 Propriedades físicas de vidros borossilicatos | 19 |
| Tabela 3.1 Composição do vidro comercial (sodo – cálcico) e do vidro LBS. | 23 |
| Tabela 4.1 Viscosidade em altas temperaturas obtida a partir do SciGlass | 28 |
| Tabela 4.2 Força de campo calculada para os componentes da matriz vítrea LBS | 31 |
| Tabela 4.3 Temperaturas de transição vítrea, de fusão e de cristalização das amostras LBS | 35 |
| Tabela 4.4 Temperaturas de transição vítrea, cristalização e estabilidade das amostras LBS. Todas as temperaturas estão em °C | 35 |
| Tabela 4.5 Porcentagem (%) em massa dos elementos presentes nos vidros LBS e comerciais | 38 |
| Tabela 4.6 Tabela dos modos vibracionais no Raman das amostras LBS | 42 |
| Tabela 4.7 Tabela dos modos vibracionais no Raman das amostras comerciais | 44 |
| Tabela 4.8 Tabela dos modos vibracionais no FTIR das amostras LBS-1, LBS-2 e LBS-3 | 45 |
| Tabela 4.9 Tabela dos modos vibracionais no FTIR das amostras comerciais | 46 |
| Tabela 4.10 Coordenada de cor resultantes dos vidros comerciais quando submetidas às doses de radiação especificadas | 49 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|----------------|---|
| CETENE | Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste |
| DSC | Calorimetria Exploratória Diferencial |
| EDS | Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X |
| DRX | Difração de Raios X |
| FTIR | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier |
| Gy | Gray |
| LBS | Lítio-borossilicato ($\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| Pa. s | Pascal Segundo |
| TG | Termogravimetria |
| T _c | Temperatura de Cristalização |
| T _f | Temperatura de Fusão |
| T _g | Temperatura de Transição Vítrea |
| Q _n | Unidades Quaternárias |
| UNIVASF | Universidade Federal do Vale do São Francisco |
| UV | Radiação Ultravioleta |
| Unid. Arb. | Unidade Arbitrária |
| μm | Micrómetro |
| λ | Comprimento de Onda |
| NBO | Oxigênio Não Ponte |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 – Introdução | 01 |
| 1.1 – Objetivos | 02 |
| 1.1.1 – Objetivo Geral | 02 |
| 1.1.3 – Objetivo Específicos | 03 |
| 2 - Revisão da Literatura | 04 |
| 2.1 – O Vidro | 04 |
| 2.2 – Transição Vítreá | 07 |
| 2.3 – Propriedades dos Vidros | 08 |
| 2.4 – Vidros de Sílica..... | 11 |
| 2.5 – Vidros a Base de Óxido de Boro | 16 |
| 2.6 – Vidros Borossilicatos | 17 |
| 2.7 – Aplicações de Vidros em Dosimetria das Radiações | 19 |
| 3 – Metodologia..... | 22 |
| 3.1 – Amostras | 23 |
| 3.2 – Síntese do LBS | 23 |
| 3.3 – Viscosidade | 25 |
| 3.4 – Caracterização | 25 |
| 3.4.1 – Difração de Raios – X (DRX) | 25 |
| 3.4.2 – Análises Térmicas | 26 |
| 3.4.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios – X (EDS) | 26 |
| 3.4.4 – Espectroscopia de Absorção UV – Visível | 26 |
| 3.4.5 – Espectroscopia Raman | 27 |
| 3.4.6 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada e Fourier (FTIR) | 27 |
| 3.4.7 – Irradiador Gama (Cobalto-60) | 27 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4.8 – Coordenadas de Cor e Diagrama de Cromaticidade | 27 |
| 4 – Resultados e Discussão | 28 |
| 4.1 – Viscosidade das Amostras | 28 |
| 4.2 – Difração de Raios – X (DRX) | 32 |
| 4.3 – Análises Térmicas | 34 |
| 4.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 36 |
| 4.5 – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios – X (EDS) | 38 |
| 4.6 – Espectroscopia de Absorção UV-Visível | 39 |
| 4.7 – Espectroscopia Raman | 41 |
| 4.8 – Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) | 43 |
| 4.9 – Efeito Evolutivo da Dose de Radiação Gama nos Vidros Comerciais | 45 |
| 5 – Conclusões e Perspectivas | 50 |
| 5.1 – Conclusões | 50 |
| 5.2 – Perspectivas | 51 |
| 6 – Referência Bibliográfica | 52 |
| 7 – Apêndice | 60 |

1 – Introdução

Segundo Shelby (1997) o vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea.

O vidro foi descoberto há milhares de anos pelos fenícios, que, juntando areia quente com cinzas, conseguiram obter um material transparente. Atualmente o vidro comercial é fabricado praticamente a partir da mesma matéria-prima, ou seja, areia da qual é retirada a sílica. Adiciona-se também a barrilha, de onde vem o sódio, e o calcário do qual é retirado o cálcio.

O vidro é um material muito utilizado em diferentes áreas da engenharia civil, elétrica e alimentícia, como também nas residências, na ciência, nas indústrias e até mesmo nas galerias de arte. Isso porque pode ser desenvolvido de acordo com às suas finalidades.

De acordo com Rodrigues Júnior (2000), os vidros comerciais utilizados na produção de recipientes, janelas, lentes e etc., apresentam variações em sua composição aumentando ou diminuindo algumas de suas características, tais como: cor, resistência, índice de refração, dispersão, entre outros.

Ao ser irradiado por radiação gama, o vidro comercial transparente sofre um escurecimento (HONG et al., 2008). Esse fenômeno ocorre ao fato que a radiação induz no vidro bandas de absorção óptica que dependem de vários fatores, entre elas: presença de impurezas, composição do vidro, tipo de radiação, temperatura durante a irradiação, tipo e concentração de metais alcalinos. Portanto, modificações em um ou mais destes parâmetros acarretarão um escurecimento maior ou menor do vidro (RODRIGUES et al., 2002). Esta propriedade de mudança de cor é adequada para indicadores SIM/NÃO de irradiação (CALDAS; TEIXEIRA, 2002, TEIXEIRA; CALDAS, 2002). Todavia, é de suma importância salientar, que em grande parte dos trabalhos que avaliaram o vidro comercial como detector de radiação apontam a dificuldade que o material possui um rápido desvanecimento do sinal em função do tempo (RODRIGUES; CALDAS, 2002, QUEZADA; CALDAS, 1999). Além disso, um material que não foi produzido em laboratório, não possui um controle rigoroso de síntese, pureza e reprodutibilidade.

Nesse sentido, os formadores vítreos normalmente fundem em temperaturas elevadas, a 1.700 °C, tornando o processo caro e complexo. Para

reduzir custos e facilitar a produção, são acrescentados óxidos metálicos que reduzem o ponto de fusão. As condições de fusão são determinadas pela viscosidade que é a capacidade que o material possui de escoar. Além de controlar a facilidade da formação do vidro, é importante no processo de moldagem e de recozimento (MI-TANG; JIN-SHU, 2010).

Os vidros formados por óxidos são classicamente descritos como uma rede composta por substâncias tais como SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , TeO_2 e modificadores como óxidos alcalinos: Li_2O , Na_2O , K_2O , Ag_2O ou óxidos alcalino-terrosos: CaO , MgO , SrO (LEE et al., 2002; MUÑOZ et al., 2006). Vidros com formadores B_2O_3 e SiO_2 vem sendo utilizados para lentes ópticas com elevados índice de refração e de baixa dispersão (SINGH et al., 2015). Neyret et al. (2015) estudaram a influência do tipo de cátion alcalino sobre a estrutura e as propriedades em vidros do sistema $\text{R}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Li}$, Na , K ou Cs), estabelecendo que o aumento no tamanho do cátion alcalino induz a expansão da rede vítrea.

Duan et al. (2016) produziram a matriz vítrea $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (LBS) por meio de fusão a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h seguido de resfriamento rápido do fundido e investigaram o desempenho do vidro LBS para reduzir a temperatura de sinterização da cerâmica $\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ (BZT). Eles observaram que a pequena quantidade de LBS reduz significativamente a temperatura de sinterização da cerâmica BZT de $1150\text{ }^\circ\text{C}$ para uma faixa entre 875 e $925\text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura de fusão em $1400\text{ }^\circ\text{C}$ acaba tornando o processo caro e complexo.

Dessa forma, a motivação desse trabalho está voltada para a desenvolvimento e caracterização da matriz vítrea LBS em temperatura abaixo de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, permitindo o desenvolvimento de novos materiais com possibilidade de aplicações na área de dosimetria das radiações.

1.1 – Objetivos

1.1.1 – Objetivo Geral

O trabalho em questão tem como objetivo sintetizar e caracterizar matrizes vítreas LBS a temperatura abaixo de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, visando explorar suas características para aplicação na área de dosimetria das radiações.

1.1.2 – Objetivos Específicos

- Investigar a composição ideal para síntese da matriz vítrea LBS;
- Determinar a quantidade ideal dos reagentes para a produção do vidro em baixa temperatura;
- Viabilizar a produção da matriz a baixo custo
- Caracterizar os materiais vítreos LBS produzidos por meio da difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, espectroscopia de UV – visível, espectroscopia RAMAN, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e análises térmicas;
- Analisar espectros de absorção óptica por meio da mudança de cor após a irradiação em feixes de ^{60}Co em vidros comerciais.

2 – Revisão da Literatura

2.1 – O Vidro

O vidro vem do grupo de materiais cerâmicos e são largamente utilizados em indústrias de vários setores como de recipientes, janelas, lentes, prismas, fibras de vidro, fibras ótica e etc. Há uma variedade de vidros, entre eles os mais utilizados são vidros de silicatos, que consistem predominantemente de óxidos de silício e outros óxidos que influenciam em suas propriedades em menor quantidade como: CaO , Na_2O , K_2O e Al_2O_3 . As duas principais características desses materiais são a sua transparência ótica e a relativa facilidade com a qual podem ser fabricados (CALLISTER, 2002).

O vidro pode ser definido como um sólido não-cristalino (amorfo) do qual não possui um ordenamento estrutural periódico e simétrico, a médias e longas distâncias, tendo somente um ordenamento a curtas distâncias, que exhibe um fenômeno de transição vítrea (ALVES et al., 2001).

O vidro possui uma estrutura desordenada a longa distância entre 1,0 - 1,5 (nm), ou seja, não existe a repetição da célula unitária, característica de um material cristalino, mas pode haver um certo ordenamento a curta distância, como por exemplo, dos tetraedros de SiO_2 , que se ligam de forma aleatória (ZARZYCKY, 1982). Este aspecto diferencia um material amorfo de um vítreo, pois, apesar dos dois termos serem usados como sinônimos, o termo amorfo define materiais onde não existe sequer o ordenamento a curta distância. Pode-se, por exemplo, ter um material amorfo obtido por evaporação, material este que não é um vidro, pois não apresenta a transição vítrea (FELTZ, 1993).

É possível usar várias técnicas para produzir um vidro, como tais a de sopro e a de fusão. Muitos dos avanços no desenvolvimento dos vidros estão presentes na literatura (AXINTE, 2011). Em sua grande maioria, é produzido pela fusão dos seus componentes, em altas temperaturas, seguida do resfriamento rápido do fundido. A taxa de resfriamento utilizada é primordial para que as unidades percam a mobilidade antes de se ordenarem, ou seja, antes que ocorra a cristalização.

A base estrutural para a formação de vidros óxidos por fusão/resfriamento foi firmada por Zachariasen (1932), no qual sugere que o arranjo atômico em vidros deveria ser caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual

apresentasse ausência de simetria e periodicidade, ou seja, que as moléculas estejam dispostas ao acaso. A presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional é o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro.

Segundo Shelby (2005), as composições de elementos para produção de um vidro podem ser classificadas por Zachariasen (1932) em três classes: formador, modificador e estabilizador.

Os formadores de vidro são os responsáveis pela formação da rede tridimensional estendida aleatória. Uma das características desse grupo chamados de formadores de rede vítrea é que estes possuem baixa entropia de fusão. Os óxidos B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 e P_2O_5 devem ser destacados como verdadeiros formadores de reticulado, pois são capazes de formarem sólidos não-cristalinos sozinhos (PAUL, 1990).

Os modificadores têm a função de reduzir a temperatura de fusão para que estes possam ser trabalhados a um custo de produção menor. Óxidos como Y_2O_3 , MgO , CaO , PbO , Na_2O são classificados como modificadores de rede (ASKELAN, 2008).

Os óxidos estabilizadores não possuem capacidade de formar um reticulado sozinho, porém quando adicionado a um reticulado já existente, podem fazer o papel do formador. Todavia, podem ser modificadores também ajudando a romper as ligações da estrutura diminuindo o ponto de fusão. Segundo Askeland (2008), os óxidos TiO_2 , ZnO , BeO , PbO_2 e Al_2O_3 são considerados estabilizadores.

Para classificar os óxidos em formadores, modificadores e estabilizadores é utilizada a equação de força de campo (F) mostrada abaixo (PERCIO, 2012).

$$F = Z / r^2 \quad (1)$$

Onde Z é a valência do cátion e o r o seu raio iônico.

Os cátions formadores possuem altos valores de F e fortes ligações covalente são formadas. Nos cátions modificadores observam-se baixos valores de F e eles apresentam ligações predominantemente iônicas (PERCIO, 2012).

A estrutura básica de rede estrutural do borossilicato consiste em tetraedros BO_4 interligados. A adição de Li_2O no sistema vítreo borossilicato

introduz defeitos coordenados juntamente com íons de oxigênio não ponte (NBO) e que também atua como modificador de rede quebrando B-O-B e ligações Si-O-Si (THOMBRE; SINGH, 2014).

Dietzel (1942) ampliou o conceito de Zachariasen aplicando-se a influência da interação de forças existentes entre cátions e ânions ao longo do processo de resfriamento dos vidros utilizando-se da força de atração e repulsão de cargas em função da distância. Ele introduziu o termo “intensidade de campo” (F) para caracterizar o efeito para um único cátion, mostrando que o ânion seja o oxigênio (O²⁻). Sendo assim, a interação de forças entre cátions e ânions (F) durante a solidificação de uma mistura é expressa por:

$$F = Z_c/a^2 \quad (2)$$

Onde:

F = Força de interação entre cátions e ânions ou intensidade de campo

Z_c = Valência do cátion

a = raio do cátion + raio do O²⁻ (r_c + r_{o²⁻}).

A tabela 1.1 mostra a relação entre a classificação de Zachariasen (Formadores, estabilizadores e modificadores) e o modelo de intensidade de campo proposto por Dietzel. A intensidade de campo dos formadores varia entre 1,5 a 2,0, os estabilizadores de 0,5 a 1,4 e os modificadores será menor que 0,5. A intensidade de campo (F) aumentada resulta em alta energia de ligação entre cátion – oxigênio. O conceito proposto por Dietzel ajuda compreender melhor o comportamento de uma composição vítrea que não poderia ser entendido baseado somente na classificação de Zachariasen (1932).

Tabela 1.1 Intensidade de campo dos formadores, intermediários e modificadores (DIETZEL, 1942).

| Elementos | Intensidade de campo |
|--------------------------------|-----------------------------|
| Formadores de rede | 1,5 a 2,0 |
| Estabilizadores de rede | 0,5 a 1,4 |
| Modificadores de rede | 0,4 |

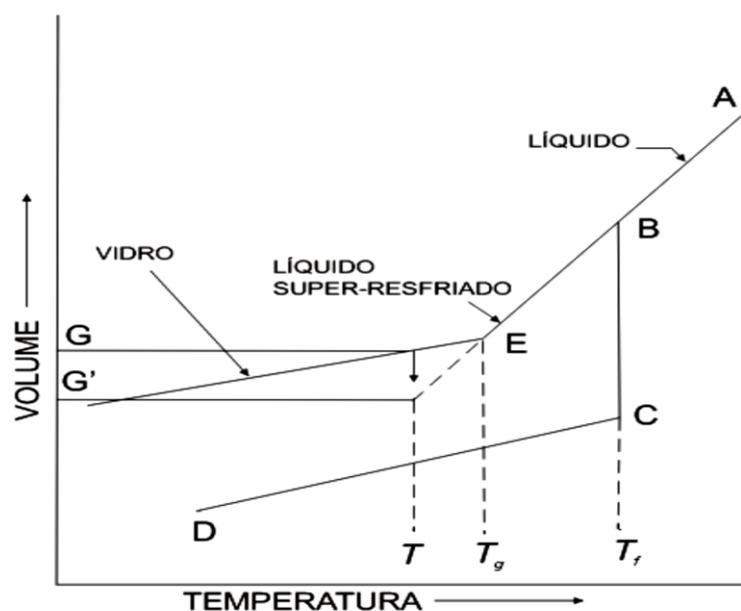
No que se refere a produção de vidros, Thombre e Thombre (2014) produziram vidros borossilicato de lítio em temperaturas acima de 1000 °C, utilizando o óxido de silício, ácido bórico e carbonato de lítio. Inicialmente, as substâncias químicas foram submetidas a temperatura de 500 °C por 30 min para permitir a evaporação da água. Em seguida a temperatura do forno foi aumentada para 1100 °C, dependendo da proporção dos reagentes utilizados mantendo-se estável a esta temperatura por 30 min para permitir uma completa homogeneização da massa fundida e atingir a viscosidade desejável.

Saetova et. al. (2016) produziram o vidro LBS a 1200 °C por 1 h e 50 min de fusão em um cadinho de platina. Lee et. al. (2006) produziu o vidro LBS em uma temperatura de 1000 °C durante 5 h no forno até ser vertido. Já Boekenhauer et al. (1994) utilizou o LBS a temperatura de 1000 - 1300 °C por cerca de 25 min. Kim et al. (2011) produziu o LBS entre 1000 e 1200 °C de fusão dos reagentes durante 3 h em um cadinho de platina, vertida em um molde de grafite.

2.2 – Transição Vítre

A ligação entre cristal, líquido e vidro pode ser representada através do diagrama volume x temperatura, como mostra a Figura 2.1.

Figura 2.1 Diagrama volume x temperatura (PAUL, 1990).



O material líquido é resfriado de um estado inicial A, onde seu volume vai diminuindo constantemente ao longo da faixa AB. Segundo Paul (1990), quando a taxa de resfriamento é lenta, a cristalização será favorecida, ocorrendo em uma temperatura característica representada como temperatura de fusão T_f . O volume seguirá diminuindo descontinuamente entre B e C e o sólido formado continuará em contração ao longo de CD. Esta temperatura de fusão, referente ao trecho descontínuo BC, é característica de materiais cristalinos. O trecho definido pela reta BC pode ser associado ao calor latente de fusão do material.

Entretanto, se a taxa de resfriamento for suficientemente alta, a cristalização não ocorrerá em T_f . O volume do líquido super-resfriado que se forma decresce ao longo de BE que pode ser considerada uma continuação de AB. A uma dada temperatura T_g , o gráfico volume x temperatura sofre uma significativa mudança, não abrupta, até exibir um declive semelhante ao de CD na formação de cristais. Este ponto de transição T_g é chamado de transição vítrea e somente abaixo dela o material é considerado vidro.

Nesse caso, o líquido super-resfriado mantém a mesma taxa de contração volumétrica do líquido inicial à medida que a temperatura decresce, há um aumento contínuo da viscosidade e a uma determinada temperatura T_g (que corresponde a uma viscosidade de 10^{13} dPa.s) ocorrendo uma mudança de fase. O líquido super-resfriado passa ao estado vítreo e, em virtude disso, T_g é definida como temperatura de transição vítrea (ARAÚJO, 1997).

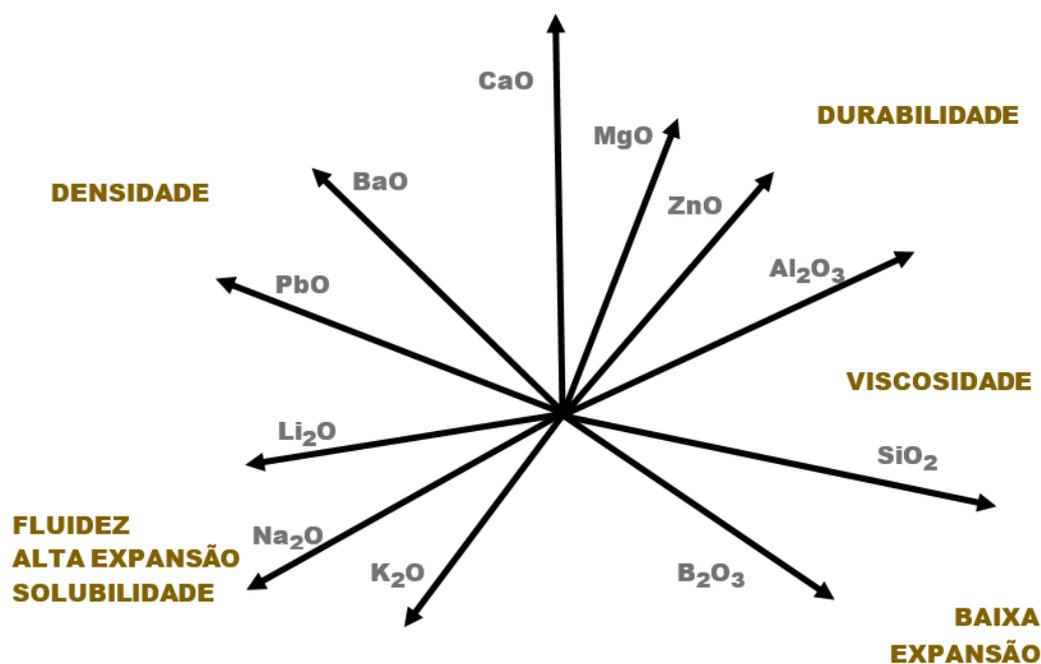
2.3 – Propriedades dos Vidros

As propriedades dos vidros dependem de suas características estruturais, que por sua vez, estão condicionadas a sua composição química, sua concentração e à forma como foram resfriados. Devido à vasta faixa de composição química dos vidros, onde a maioria dos elementos da tabela periódica pode ser incorporada, estes apresentam uma ampla variação de propriedades mecânicas, óticas, térmicas, elétricas e químicas. São essas propriedades que determinam a aplicação dos materiais vítreos tanto na confecção de objetos utilizados no cotidiano, como janelas, lâmpadas, objetos de decoração, utensílios de cozinha, como em diversos equipamentos eletroeletrônicos, televisores, fogões, monitores de vídeo, entre outros.

A Figura 2.2 mostra qualitativamente a relação entre as propriedades e os óxidos componentes de um dado vidro (AKERMAN, 2000).

Neste trabalho, foram utilizados para o desenvolvimento da matriz vítrea LBS os reagentes de composição básica carbonato de lítio (Li_2CO_3), ácido bórico (H_3BO_3) e óxido de silício (SiO_2). Baseando-se na Figura 2.2, o Li_2CO_3 está correlacionado com fluidez, expansão e solubilidade, o H_3BO_3 faz reduzir a expansão térmica do vidro e o SiO_2 contribui para aumentar a viscosidade.

Figura 2.2 Funções relativas dos óxidos nos vidros. (Adaptado de AKERMAN, 2000).



A viscosidade de um vidro é outra propriedade importante sob o ponto de vista da tecnologia empregada na elaboração e conformação do vidro. Ela determina as condições de fusão, temperaturas de trabalho e recozimento, comportamento na afinagem (remoção de bolhas), temperatura máxima de utilização e taxa de desvitrificação (ZANOTTO; STAFFA, 1985). Em processos contínuos e automatizados utilizados na indústria vidreira, as máquinas de conformação devem ser alimentadas com vidros a uma viscosidade constante. A cristalização será fortemente impedida se o fundido apresentar uma viscosidade alta na temperatura de fusão ou apresentar uma variação rápida com a temperatura (MARÇAL, 2011).

De acordo com Navarro (2003), define-se por viscosidade de fluido a medida da resistência interna ou fricção ao fluxo quando submetida a uma tensão. Esta propriedade pode variar muito com a composição e a temperatura máxima de fusão da massa vítrea, no qual essa temperatura é determinada como sendo, o ponto em que o vidro atinge uma fluidez que permita a retirada de bolhas e homogeneização química necessária para o produto. Segundo HRMA (2006), o conhecimento da viscosidade do vidro em função da temperatura e da composição é crucial para a produção do vidro.

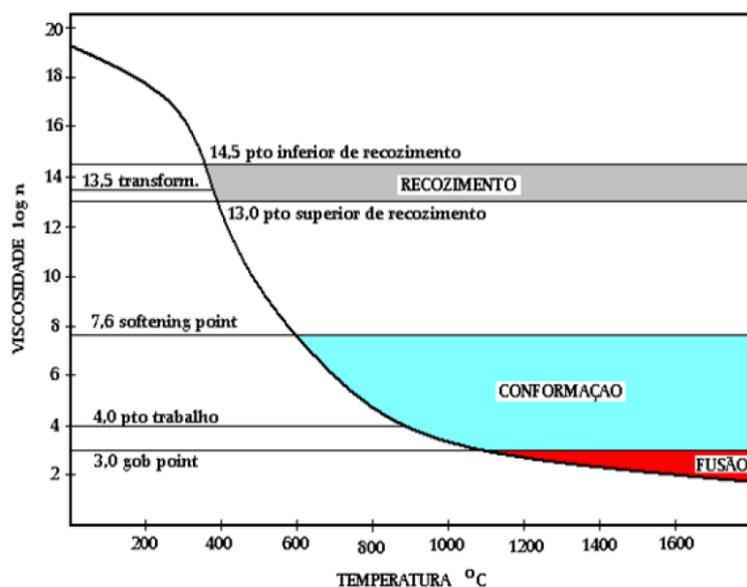
A relação viscosidade-temperatura mais comumente usada para um grande intervalo de viscosidades (mais de 12 ordens de grandeza) é a equação de Vogel-Fulcher-Tammann (VTF).

$$\ln \eta = F_1 + \frac{F_2}{T - T_0} \quad (3)$$

Onde η é a viscosidade, T é a temperatura absoluta, e F_1 , F_2 e T_0 são coeficientes independentes da temperatura (SCHOLZE, 1991). Todavia, durante o processo de fusão, a viscosidade do vidro fundido abrange apenas 3 ordens de grandeza (1 a 10^3 Pa.s) (HRMA, 2006).

Na Figura 2.3 pode-se observar a curva típica de um vidro e sua variação de viscosidade em função à temperatura.

Figura 2.3 Curva viscosidade x temperatura de um vidro sodo-cálcico (NAVARRO, 2003).



Navarro (2003) descreve pela curva de viscosidade que na região em temperaturas elevadas, próximas à de conformação, o vidro possui um comportamento visco-elástico e em temperaturas baixas o vidro se comporta como um sólido elástico.

A temperatura de gota ou *gob point* é a temperatura na qual $\log \eta = 3$ e a temperatura de trabalho corresponde à temperatura na qual $\log \eta = 4$ da qual é a viscosidade suficiente e necessária para o início de diversas operações de conformação. Já a temperatura de amolecimento ou *softening point* representa a temperatura na qual $\log \eta = 7,65$. Abaixo dessa temperatura o vidro encontra-se rígido (sólido elástico), não podendo ser mais conformado plasticamente, e a temperatura de recozimento ou *annealing point* refere-se a uma temperatura na qual $\log \eta = 13$, viscosidade na qual as tensões são praticamente relaxadas em 15 min (NAVARRO, 2003).

Segundo Fernandes (1999), o comportamento viscoplástico o qual os vidros apresentam a altas temperaturas permite que o manuseio destes seja adequado a um intervalo de temperaturas relativamente amplo. No entanto, o vidro submetido a um tratamento térmico prévio na zona de temperaturas de trabalho, apresenta uma viscosidade estabilizada e permite melhores condições de utilização dos distintos processos de moldagem, como também o melhor rendimento do processo de fabricação.

No âmbito das propriedades ópticas dos vidros, é importante destacar que não apresentam estrutura cristalina, são randômicas em todas as direções e possuem características isotrópicas, ou seja, suas propriedades independem da posição na qual são analisadas. Nesse sentido, se a massa de um vidro for homogênea e não sujeita às tensões, ela é opticamente isotrópica (NAVARRO, 1985).

2. 4 – Vidros de Sílica

Existem vários tipos de vidros em função da aplicação, processo de produção e disponibilidade de matérias prima.

Segundo Alves (2001) os vidros silicatos pode-se dividir em algumas composições básicas, conforme mostradas na tabela 2.1.

Tabela 2.1 Possíveis composições básicas em mol (%) de vidros silicatos. (Adaptado de ALVES, 2001).

| Tipo de vidro | SiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | CaO | MgO | B ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | PbO |
|----------------------|------------------|-------------------|------------------|------|-----|-------------------------------|--------------------------------|------|
| “Soda-lime” silicato | 72,1 | 14,0 | - | 9,9 | 3,2 | - | 0,3 | - |
| Borossilicato | 81,0 | 4,5 | - | - | - | 12,5 | 2,0 | - |
| Aluminossilicato | 65,8 | 3,8 | - | 10,4 | - | - | 6,6 | - |
| Silicato de chumbo | 56,0 | 2,0 | 13,0 | - | - | - | - | 29,0 |
| Alta Sílica | 96,7 | - | - | - | - | 2,9 | 0,4 | - |

Cada um dos vidros silicatos possui aplicações distintas, como podemos ver a seguir:

- “Soda-lime” silicato: encontrados em invólucros de lâmpadas incandescentes, garrafas, janelas, blocos de vidro para construção, embalagens de alimentos e fármacos etc.;
- Borossilicato: instrumentos de laboratório (béquers, pipetas, buretas, kitsatos, dessecadores, tubos de ensaio). As denominações Pyrex® e Kimax® são marcas registradas de vidros borossilicatos, respectivamente da Corning e da Owens-Illinois (USA);
- Aluminossilicato: fibras de vidro (reforço de plásticos e concreto), isolamento com fibras de vidro resistentes à hidrólise (decomposição pela água), lã de vidro, fabricação de filtros, roupas e cortinas a prova de fogo, tampos de fogões, invólucros de lâmpadas de mercúrio de alta pressão, vidros do tipo opalina (contém 5,3% de fluoretos e apresentam aspecto leitoso) usados como louças e objetos de decoração e para visualizar chapas de raios-X;
- Silicato de chumbo: comumente chamado “cristal”, é utilizado em jogos de utensílios de mesa e em peças artísticas, devido à facilidade para gravação

e polimento; também empregado na fabricação de instrumentos ópticos (lentes, prismas) e anteparos para blindagem de radiação γ ;

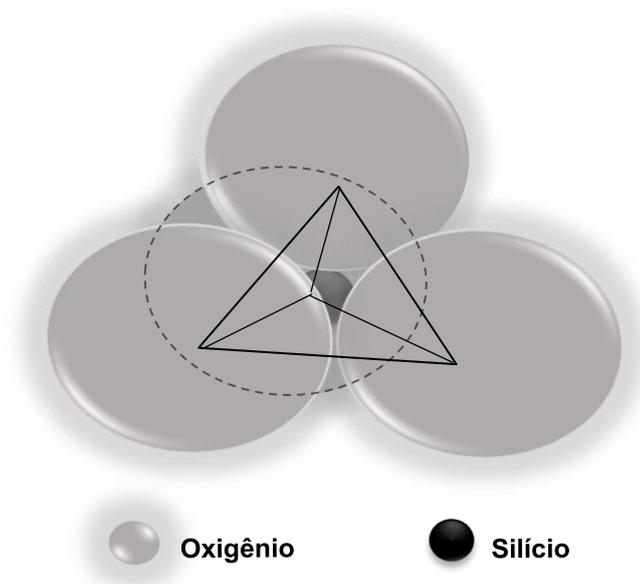
- Alta Sílica: vidros que apresentam um teor de SiO_2 superior a 96% e que, devido a sua elevada resistência química e térmica (fundem em torno de $2000\text{ }^\circ\text{C}$). São utilizados em equipamentos de laboratório, cadinhos, recipientes para reações a altas temperaturas e invólucros para lâmpadas de altas temperaturas.

O vidro comercial de sílica pode ser desenvolvido, aquecendo-se areia de sílica ou cristais de quartzo até a temperatura do ponto de fusão a $1750\text{ }^\circ\text{C}$. O vidro resultante é tão viscoso que qualquer bolha de gás formada durante o processo de fusão não se liberta, por si só (MCLELLAN, 1984).

A sílica faz parte dos vitrificantes mais utilizados na produção de vidros e se trata também como um formador de rede vítrea encontrando-se na natureza na forma de SiO_2 . Da qual pode ser encontrada de várias maneiras na natureza como: quartzo, cristobalita, tridimita, keatita, e a stishovita (NAVARRO, 2003).

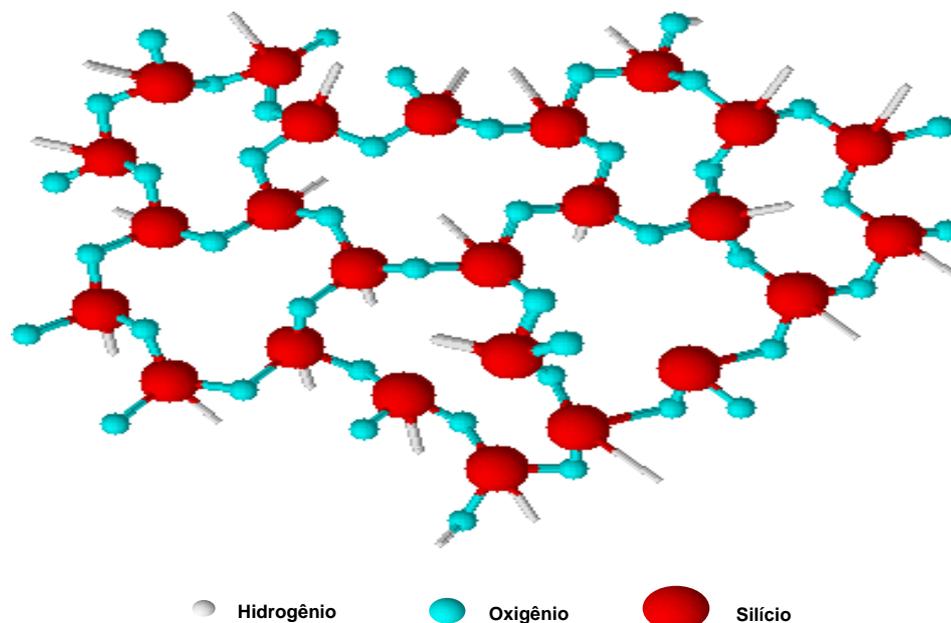
A unidade básica da rede de sílica é o tetraedro silício-oxigênio (SiO_4^{4-}), mostrado na Figura 2.4, no qual um átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio maiores. Os tetraedros de sílica estão ligados pelos vértices, através do compartilhamento de um átomo de oxigênio, por dois átomos de silício. Todos os quatro átomos de oxigênio no tetraedro podem ser compartilhados com outros tetraedros formando uma rede tridimensional.

Figura 2.4 Unidade estrutural básica da rede de sílica (Adaptada de AKERMAN,2000).



Os vidros de silicatos, assim como minerais, são compostos por redes atômicas conectadas tridimensionalmente mostrada na Figura 2.5.

Figura 2.5 Rede vítrea de um vidro de silicato (Adaptada da ASSOCIACIÓN CORDOBESA DE FARMACÊUTICOS HOMEOPÁTICOS, 2010).



O vidro de sílica, por apresentar um coeficiente de expansão térmica, muito baixo, torna-se ideal para janelas de veículos espaciais, fibras ópticas, espelhos astronômicos e outras aplicações em que são exigidas baixa expansão térmica a fim de melhorar resistência a choque térmicos ou estabilidade dimensional (NAVARRO, 2003).

De acordo com Zachariasen (1932), a estrutura da sílica pode ser mostrada como um tetraedro formado por sílica-oxigênio, utilizando-se como representação das unidades básicas formadoras de rede vítrea. Também a estrutura total poderia ser vista como uma rede de tetraedros de sílica-oxigênio que ocasionalmente quebra a sua conectividade formando NBO's.

Podemos utilizar um sistema de nomenclatura que descreve a concentração de oxigênios-ponte, oxigênio que liga dois tetraedros pelos vértices, fazendo uma ponte, e oxigênios não pontes por cada tetraedro de sílica, que é denominado como a notação Q_n (unidades quaternárias), onde o índice n representa o número de oxigênios-ponte. Um tetraedro completamente ligado à

rede vítrea, por meio de oxigênios-ponte (estrutura tridimensional com ligações cruzadas), é denominada como Q_4 , cadeias ramificadas e silicatos em folha Q_3 , anéis e grupos conectados são Q_2 , pares de tetraedros de silicatos (SiO_4^{-4}) isolados como Q_1 , enquanto que um tetraedro isolado sem oxigênios-ponte é designado como uma unidade Q_0 . O valor de n , portanto, indica o número de oxigênios-ponte em um dado tetraedro.

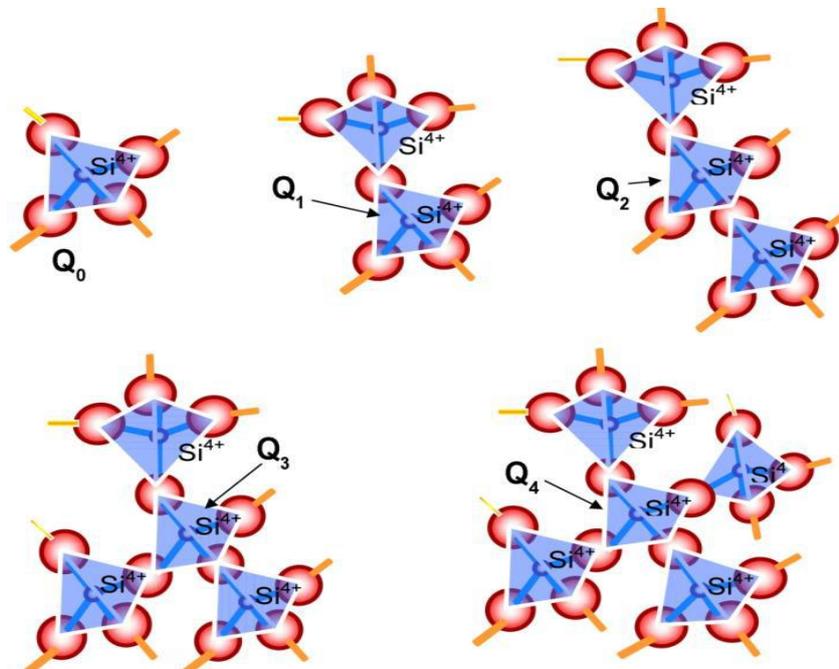
As características básicas de várias unidades Q_n são sumarizadas na tabela 2.2 abaixo (STEVENS, 1954).

Tabela 2.2 Características das unidades Q_n (STEVENS, 1954).

| Característica | Q_4 | Q_3 | Q_2 | Q_1 | Q_0 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Oxigênio-ponte | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| Oxigênios- não ponte/ tetraedro | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |

Na Figura 2.6 são representadas as combinações de unidades Q_n (SILVA, 2014).

Figura 2.6 Espécies Q_n designadas como unidades estruturais em composição de silicatos (SILVA, 2014).

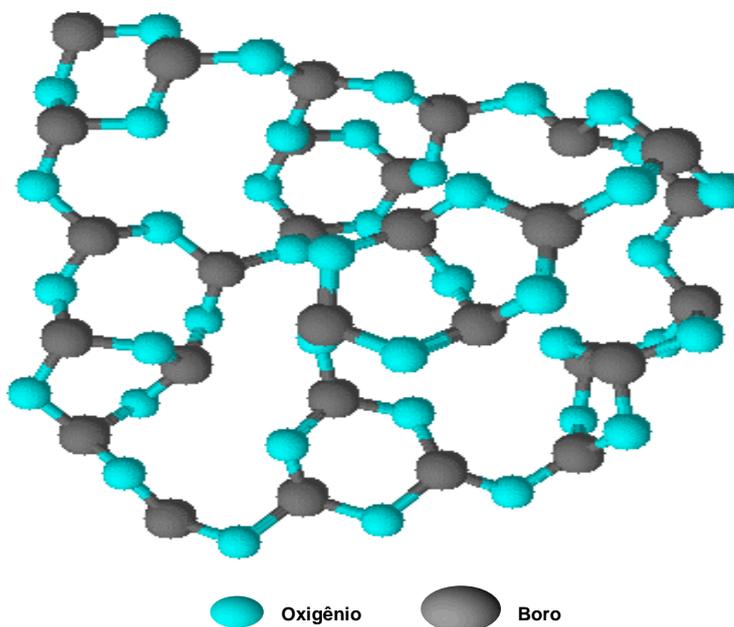


2.5 – Vidros a Base de Óxido de Boro

Os vidros com base em tri-óxido de boro (B_2O_3) agem como um excelente formador de vidro e sua estrutura é baseada nas unidades triangulares BO_3^{-3} e também unidades de BO_4^{-4} , todavia esta apresenta baixa estabilidade e quebra rapidamente, produzindo vidro, sendo eles formados principalmente por ácido bórico ou ácido polibóricos. É característico dos boratos ter sua dureza acima de 7 e possuem insolubilidade em água e na maioria dos ácidos, (SHKROB et al., 2000).

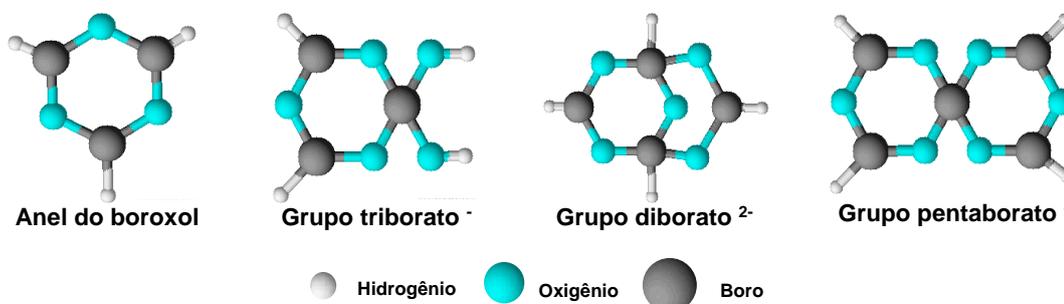
No vidro de B_2O_3 a coordenação do oxigênio em torno de cada boro é três, e a unidade estrutural básica é o triângulo BO_3^{-3} . Acredita-se que o boro (B) esteja ligeiramente acima do plano dos três oxigênios. Ainda segundo Shkrob (2000), muitos pesquisadores atribuem que a unidade estrutural é baseada em grupos boroxol. Na Figura 2.7 pode-se ver a ilustração de uma rede de vidros B_2O_3 .

Figura 2.7 Rede vítrea dos vidros boratos (Adaptada de KAMITSOS, 2003)



Na Figura 2.8 são apresentadas as unidades básicas do grupo boroxol (BO_3^{-3}).

Figura 2.8 Estruturas na forma de anéis boroxol, que são possíveis nos vidros baseados em boratos. (SHKROB et al., 2000).



Segundo Shkrob (2000), as propriedades cristaloquímicas dos boratos são similares às dos silicatos, com a capacidade de se polimerizar formando cadeias, camadas ou grupos múltiplos isolados. São colocados geralmente com outros componentes para formar os vidros e tem propriedade de reduzir o coeficiente de expansão térmica e a viscosidade em altas temperaturas.

O óxido de boro é higroscópico por isso não é muito utilizado sozinho e sim integrado junto com outros óxidos para formação de vários vidros tanto nas aplicações industriais como especiais de baixa densidade e elevada transparência. Existe também o interesse pelos vidros de borato por causa da condutividade iônica rápida e das possibilidades atraentes que oferecem para aplicações de armazenamento de energia (TULLER; MOON, 1988).

2.6 – Vidros Borossilicatos

Vidros borossilicatos são utilizados em aplicações que vão desde vidros de laboratório, vidros ópticos e de vedação, produtos de mesa que podem ser levados ao forno (exemplo, Pyrex e Marinex) (BUNKER et al., 1986; AKERMAN, 2000; MCLELLAN, 1984). Apresentam alta resistência ao choque térmico e ao ataque químico.

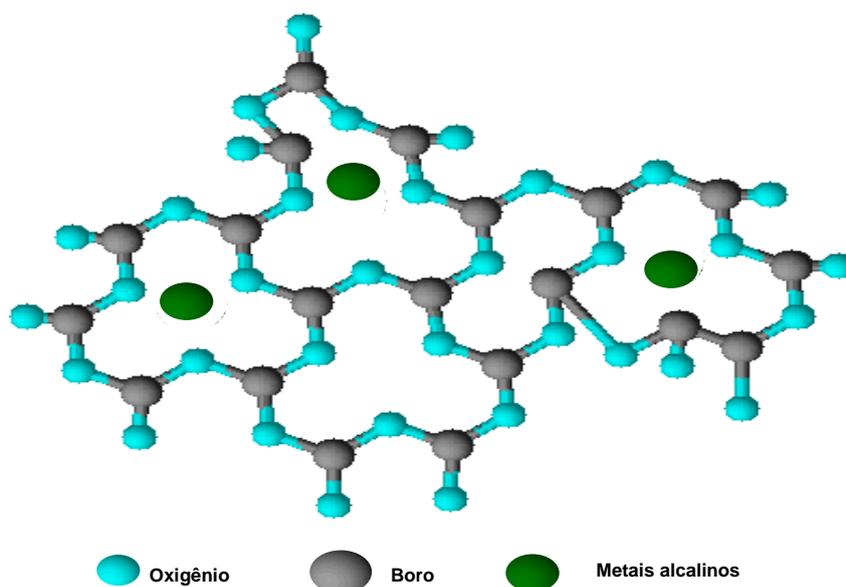
De acordo com Akerman (2000), o óxido de boro por ser formador tem a capacidade de formar rede vítrea depois de aquecido até sua temperatura de fusão (460 °C), seguida do resfriamento. Porém, ao contrário da rede

tridimensional da sílica vítrea, o óxido de boro vítreo é composto de uma rede de triângulos boro-oxigênio.

Em vidros silicatos com baixo teor de alcalinos a altas temperaturas, o boro mantém sua coordenação trigonal plana, que diminui a coesão tridimensional da estrutura de vidros ao silicato. Devido a isso, este é frequentemente utilizado como fluxante em substituição aos óxidos alcalinos. Uma vez que íons formadores de rede aumentam menos o coeficiente de expansão térmica do que íons modificadores de rede, o óxido de boro é frequentemente utilizado como agente fluxante em vidros comerciais, nos qual permite ter uma maior resistência ao choque térmico. Os vidros de boro alcalino, como por exemplo o vidro borato de lítio são de natureza higroscópica e, por conseguinte, a sua estabilidade é um problema para aplicações técnicas. A durabilidade química destes vidros pode ser aumentada com a adição de sílica. Foi relatado que, a densidade, transição vítrea e condutividade elétrica dos vidros borato de lítio são influenciados pela irradiação gama (DESHPANDE; RAUT, 2017), pois a irradiação gama provoca alterações estruturais, que incluem, defeitos eletrônicos e quebra de ligação estrutural e segundo Shelby (1980) a ligação de boro-oxigênio é afetada pela irradiação gama, provocando aumento da densidade.

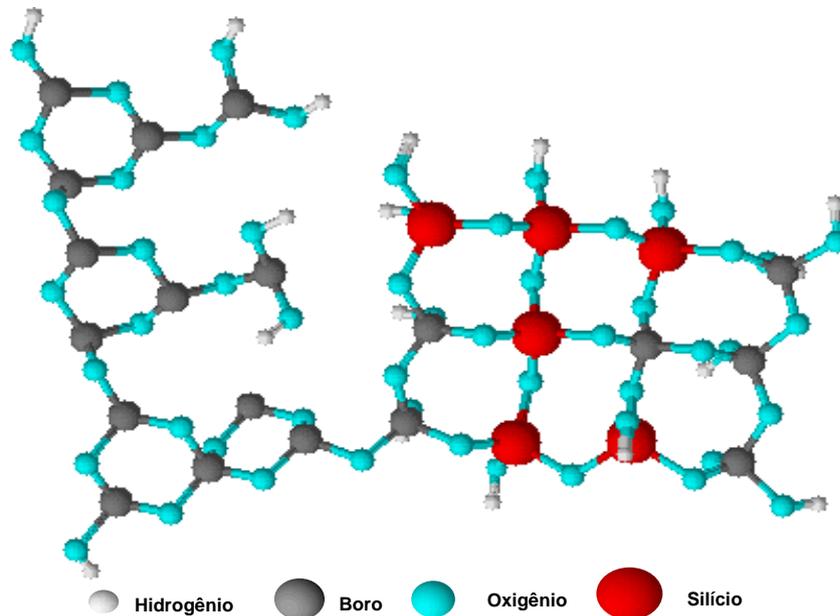
Pode-se observar a estrutura de uma rede de vidro de boro alcalino na Figura 2.9.

Figura 2.9 Rede vítrea de um vidro de boro alcalino (Adaptada da ASSOCIACIÓN CORDOBESA DE FARMACÊUTICOS HOMEOPÁTICOS, 2010).



Na Figura 2.10 é possível ver a rede vítrea do borossilicato.

Figura 2.10 Rede vítrea de um vidro borossilicato (Adaptada de HOWES et al. 2011).



A empresa de vidros, chamada Corning, possui em sua linha de produção de vidros do tipo borossilicato informações das características importantes desse composto, conforme apresentado na tabela 2.3.

Tabela 2.3 Propriedades físicas de vidros borossilicatos (CORNING, 2010).

| | |
|---------------------------------|---|
| Coeficiente de expansão térmica | $32,5 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ |
| Ponto de deformação | 510 °C |
| Ponto de recozimento | 560 °C |
| Ponto de amolecimento | 821 °C |
| Densidade | 2,23 g/cm ³ |
| Módulo de Young | $6,4 \times 10^3 \text{ Kg/mm}^2$ |
| Choque térmico máximo | 160°C |

2.7 – Aplicações de Vidros em Dosimetria das Radiações

As técnicas nucleares vêm possibilitando diversas aplicações das radiações em vários campos da tecnologia. Vale salientar aqui as vantagens no processo de esterilização de produtos médicos (GOPAL, 1978) e farmacêuticos, a preservação de alimentos (INAMURA et al., 2012) e uma variedade de outros produtos largamente utilizados na sociedade moderna.

O estudo da radiação ionizante de alta energia em vidros tem sido realizado por muitas décadas. Sendo investigado a prevenção do escurecimento nos vidros usados em reatores, janelas e fibras ópticas. Para obter mais informação sobre a viabilidade técnica e econômica, existe interesse na aplicação prática de cor induzida por raios X na indústria de vidro (YAZAWA, 2000).

Um sistema dosimétrico de rotina utilizando radiação gama em amostras de vidro comercial comum foi desenvolvido por Quezada e Caldas (1999), onde foram estudadas e comparadas as características dosimétricas de amostras de vidro nacionais e importadas, tais como: uniformidade de lote, repetitividade de resposta, reutilização por tratamento térmico, resposta à dose absorvida entre 30 Gy e 1,0 kGy, intervalo de detecção, estabilidade da resposta em função da dose absorvida, da temperatura de armazenamento e de tratamentos térmicos pré e pós-irradiação, pela técnica de absorção óptica. Todos os resultados obtidos mostraram a viabilidade da utilização deste sistema em dosimetria de doses altas.

No geral, a coloração nos vidros ocorre em função dos mecanismos de oxidação, redução de seus componentes e à formação de centros de cor. O desenvolvimento do vidro colorido reutilizável é de grande interesse do ponto de vista econômico e ambiental. Nesse sentido, a radiação de alta energia ionizante (raios X, raios gama, e elétrons, etc.) pode produzir uma cor sobre o vidro de forma reversível (RAJARAM, 1989).

As propriedades ópticas dos vidros borossilicato, soda-cal-silicato, silicato de chumbo-álcali produzidos em laboratórios foram analisados quanto aos defeitos induzidos por radiação para aplicações na dosimetria dos processos de desinfecção, esterilização, purificação da água, pasteurização e esterilização de produtos médicos (BAYDOGAN; TUGRUL, 2012). Segundo Baydogan e Tugrul (2012), o vidro borossilicato se destaca entre os demais como um dosímetro mais apropriado para radiação gama, pois é pequeno em fase sólida, facilmente disponível, econômico, fácil de transportar para o campo de irradiação, fácil de descontaminar usando líquidos de limpeza, podendo ser utilizado na área de irradiação de alimentos e vários produtos médicos e em materiais arquitetônicos especiais.

Sabe-se que vidros óxidos, fluoretos e calcogenetos podem ser ditos como fotossensíveis quando apresentam variação de alguma propriedade após exposição à radiação de qualquer comprimento de onda. Os fenômenos fotossensíveis relacionados com mudanças de comportamento óptico, como a cor, absorção óptica ou índice de refração são comuns na literatura (NALIN et al., 2016). Um dos efeitos mais marcantes é a coloração visível, causada pelos centros de cores “defeitos” (SHENG et al., 2002).

Nesse sentido, as mudanças de coloração irreversíveis sob irradiação foram os primeiros fenômenos de sensibilidade à luz descobertos em materiais vítreos (NALIN et al., 2016). Atualmente, o fenômeno é denominado de fotocromismo se o processo de coloração for reversível. Os vidros que apresentam variação de índice de refração sob irradiação são chamados de vidros fotorrefrativos ou fototermorrefrativos se a variação necessitar de tratamento térmico após a etapa de irradiação.

A variação da transparência devido às mudanças da energia da banda proibida (*bandgap*) do material são conhecidas como fotocclareamento quando levam ao aumento de energia de bandgap e fotoescurecimento quando levam à diminuição da energia de bandgap.

O primeiro relato de vidro fotocromico foi de um borossilicato contendo cristallitos de haleto de prata (NALIN et al., 2016). Esses vidros foram os primeiros materiais a não apresentarem perda de reversibilidade com os ciclos de coloração-descoloração.

Vidros contendo óxido de cádmio ou óxido de zinco foram relatados como apresentando propriedades fotocromicas por irradiação devido à formação de defeitos pontuais (KAWAZOE et al., 1989). Nesse caso, o efeito fotossensível é reversível por irradiação em comprimento de onda dentro da banda de absorção fotoinduzida.

Os defeitos induzidos pelos raios- γ podem ser retirados do vidro através de tratamento térmico, conhecido como “*isothermal bleaching*”, por se tratar de um “clareamento” à temperatura constante (ZHENG et al., 1988, SUSZYNSKA; MACALIK, 2001).

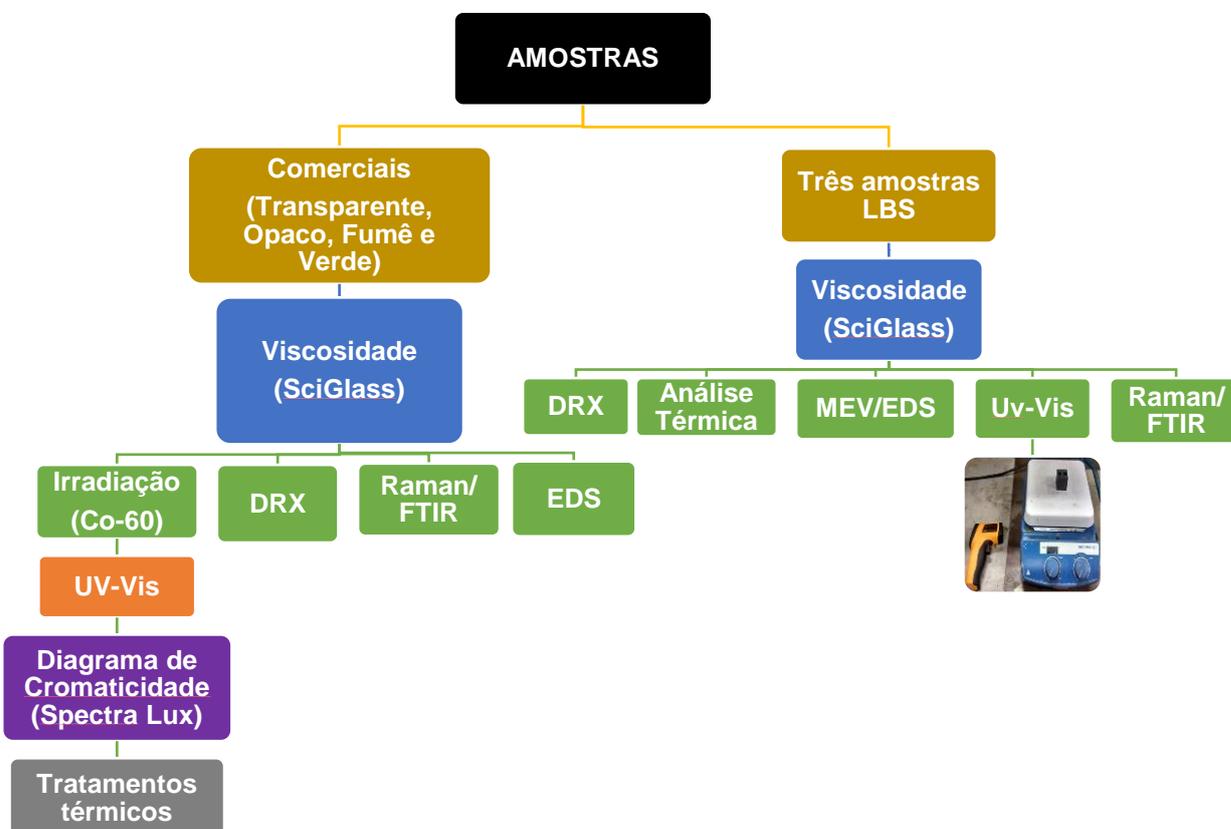
3- Metodologia

O fluxograma da Figura 3.1 mostra a síntese geral do plano de trabalho deste projeto; que foi dividido em dois tipos de amostras: comerciais (transparente, opaco, verde e fumê) e LBS – 1, 2 e 3.

As amostras comerciais foram adquiridas em uma vidraçaria da região do Vale do São Francisco e escolhidas de acordo com as mais comercializadas. As amostras obtidas em laboratório, denominadas LBS-1, LBS-2 e LBS-3 com os tempos de fusão de 30 min, 60 min e 90 min, respectivamente, foram utilizadas.

Em seguida, as amostras foram devidamente caracterizadas por meio de curvas de viscosidades, DRX, MEV, EDS, Radiação Gama (Co-60), Espectroscopia UV- Visível, FTIR, RAMAN e o Diagrama de Cromaticidade e análises térmicas (TG e DSC). Os vidros comerciais foram analisados para entender o comportamento das amostras a ser irradiadas por Co-60 e a sua porcentagem em massa% para realizar o comparativo com a amostra LBS em pesquisas futuras.

Figura 3.1 Síntese geral do plano de trabalho



3.1 – Amostras

No referido trabalho, as composições de um vidro comercial padrão (ALVES et al., 2001) e do vidro LBS são expostas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Composição do vidro comercial (sodo – cálcico) e do vidro LBS.

| COMPOSIÇÃO | SiO ₂ | H ₃ BO ₃ | Li ₂ CO ₃ | Na ₂ O | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ |
|------------------------------|------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|-----|-----|--------------------------------|
| Vidro Comercial (massa %) | 72,1 | — | — | 14,0 | 9,9 | 3,2 | 0,3 |
| Vidro LBS (mol %) | 30 | 50 | 20 | — | — | — | — |

Os vidros comerciais por terem qualidades ópticas e serem baratos foram utilizados para equiparar com as amostras LBS e aplicar esses resultados em futuras pesquisas envolvendo o comportamento do vidro após serem irradiados por radiação gama viabilizando a ideia de usar como um futuro dosímetro a baixo custo e com tecnologia nacional.

A composição do vidro LBS foi escolhida devido a sua excelente propriedade térmica e boa estabilidade química, das quais já são usados para aplicações como vidros ópticos, louças utilizadas para fornos, materiais de embalagem para produtos farmacêuticos (HE; PING, 2013), bem como, pelo custo benefício e fácil obtenção.

3.2 – Síntese do LBS

Para o estudo das amostras de vidros comerciais, foram adquiridos quatro tipos diferentes (transparente, opaco, verde e fumê), todos com dimensões de 2,5 cm de comprimento, 1,0 cm de largura e 0,4 cm de espessura, medidas com um paquímetro digital, polidas e limpadas com álcool.

Para a síntese do vidro LBS, as massas do SiO₂, H₃BO₃ e Li₂CO₃ foram aferidas em uma balança analítica, e em seguida, misturados em um almofariz de ágata, por 30 min para uma melhor homogeneização. A mistura foi levada à fusão em um cadinho de alumina em um forno resistivo da marca Jung, modelo 10013, em atmosfera não controlada por três tempos diferentes, 30, 60 e 90 min. O fundido foi retirado e imediatamente submetido a um choque térmico em um molde de grafite, confeccionado por usinagem convencional, para a obtenção da

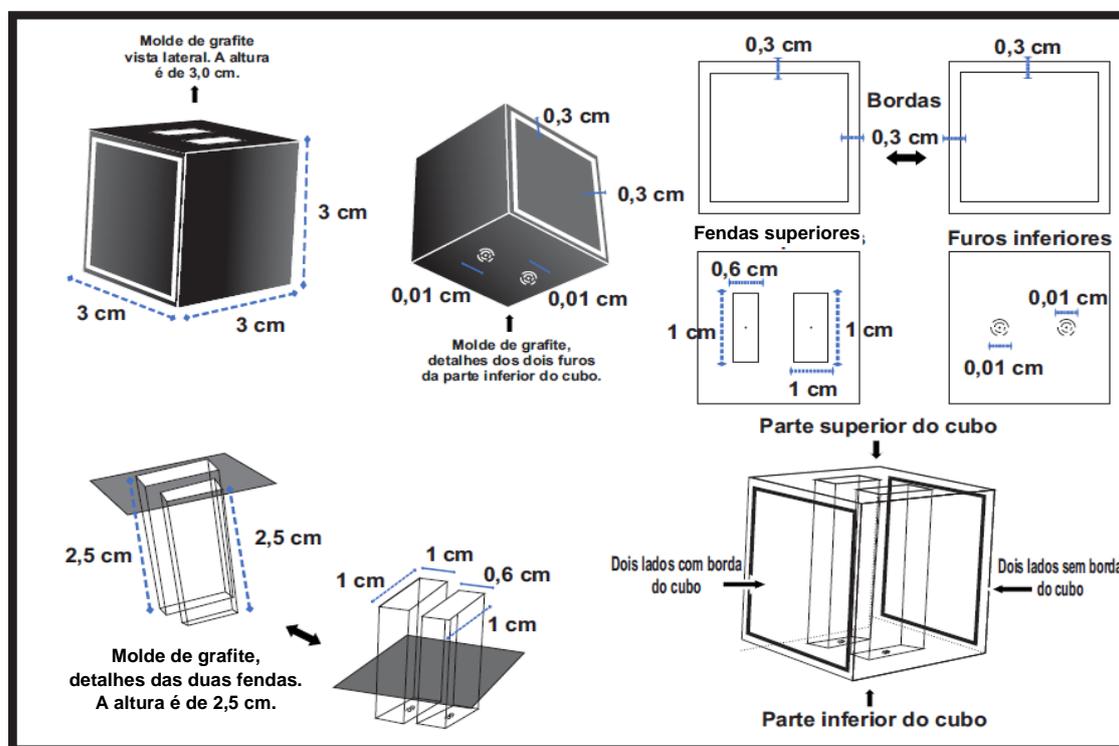
amostra vítrea na forma massiva. A Figura 3.2 apresenta um fluxograma com a produção das amostras vítreas.

Figura 3.2 Produção das amostras vítreas



Na Figura 3.3 observar-se o projeto 3D do molde em grafite, confeccionado por usinagem convencional para utilização para confecção das amostras vítreas no presente trabalho.

Figura 3.3 Projeto 3D do molde de grafite.



O molde possui uma altura de 3,0 cm, tendo duas fendas superiores com dimensões diferentes. Cada fenda foi projetada de forma diferente na tentativa

de verificar qual o melhor tamanho para facilitar o momento de verter o fundido. A primeira fenda possui dimensões de 0,6 cm x 1 cm, com altura de 2,5 cm e a segunda fenda com as dimensões de 1,0 cm x 1,0 cm, com altura de 2,5 cm.

Os dois furos inferiores de 0,01 cm foram projetados para facilitar a saída de ar no momento de descida do fundido.

3.3 – Viscosidade

Foram realizados estudos teóricos da viscosidade como função da temperatura pelo *software SciGlass 7.0* versão trial, que contém a base de dados de propriedades de mais de 360.000 vidros, com base no método de Priven-2000 (CHIMANSKI et al., 2015), correlacionando essa propriedade com a composição química do vidro. Com este método, pode-se calcular uma grande variedade de propriedades como densidade, coeficiente de dilatação térmica, capacidade de calor, índice de refração, dispersão média, temperatura de transição vítrea, módulo de cisalhamento, módulo de Young, tensão superficial, resistividade elétrica, ponto de Litleton, ponto de recozimento, ponto de deformação, etc. para uma gama de composições de vidro (até 64 óxidos). A viscosidade é estimada pelo software com base no método de Priven (Priven, 2000) que, no caso de óxidos formadores de vidro do sistema binário de borato, utiliza a seguinte equação empírica:

$$\text{Log}\eta = -3,5 + [\beta/(\log T - \log\Theta_0)]^{1/n} \quad (4)$$

onde, os parâmetros η , β e Θ_0 são dependentes da composição.

O estudo da viscosidade da amostra vítrea LBS foi comparado com a do um vidro comercial transparente.

3.4 – Caracterização

3.4.1 – Difração de Raios – X (DRX)

Análises de DRX foram realizadas com a finalidade de se comprovar a estrutura amorfa do material e analisar a formação de eventuais cristalitos em caso de desvitrificações. Para isso, foram utilizadas as amostras em forma de pó, entre 150 μm e 75 μm .

O equipamento utilizado foi o difratômetro de raios – X, modelo SHIMADZU XRD – 6000, disponível no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) em Recife-PE, tendo como fonte de radiação um tubo de Cu – K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com o tubo operando em 40 kV/40 mA, em varredura contínua, à temperatura ambiente.

3.4.2 – Análises Térmicas

Foram feitas análises termogravimétrica (TG) e de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) com as amostras de LBS em pó, entre 150 μm e 75 μm , com o objetivo de acompanhar a perda e/ou ganho de massa das amostras em função da temperatura e verificar a temperatura de fusão (T_f), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de transição vítrea (T_g) de cada amostra estudada. O equipamento utilizado para as análises térmicas pertence ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

3.4.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios – X (EDS)

As amostras foram analisadas no equipamento MEV acoplado com EDS, marca HITACHI, modelo TM-1000; Tabletop Microscope, disponível no IPCM - UNIVASF, para o estudo da morfologia microestrutural e análises semi-quantitativas dos elementos químicos feitas por espectroscopia de energia dispersiva. As amostras analisadas foram fixadas em fita de carbono e foram metalizadas com ouro em uma metalizadora para obter uma maior interação com o feixe eletrônico, visando melhorar o nível de emissão de elétrons para construção da imagem.

3.4.4 – Espectroscopia de Absorção UV – Visível

Espectros de absorção óptica UV-vis foram obtidos por transmitância para analisar a transparência das amostras, através da passagem de luz utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Hach® DR 5000, disponível no IPCM – UNIVASF. As análises foram realizadas com as amostras LBS-1, LBS-2 e LBS- 3, com dimensões de 1,0 cm x 1,0 cm, com altura de 2,5 cm e para as amostras comerciais, as dimensões 1,0 cm x 04 cm, altura de 2,5 cm de comprimento aproximadamente, tendo como caminho óptico de 1,0 cm.

3.4.5 – Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia Raman auxilia na identificação de grupos de ligações químicas estabelecidas entre os íons formadores e o oxigênio e permite identificar os tipos de cadeias formadas. Esta técnica permite estudar o efeito de um elemento modificador, intermediário e formador, nos grupos de ligações químicas e cadeias presentes nos vidros. Utilizou-se para essas medidas o equipamento LabRAM KR Evolution – Raman Spectrometer da marca HORIBA Scientific, disponível no IPCM – UNIVASF.

3.4.6 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises realizadas por espectroscopia de infravermelho (FTIR) da marca PerkinElmer, modelo Spectrum Two, disponível no IF – Sertão Pernambucano para identificação de grupos de ligações químicas entre os elementos na estrutura vítrea. Foi utilizado KBr nas amostras em pó e prensadas em forma de pastilhas. Estas foram analisadas na região de 4000 a 500 cm^{-1} .

3.4.7 – Irradiador Gama (Cobalto-60)

As irradiações das amostras foram realizadas no Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes (LMRI) no Departamento de Energia Nuclear da UFPE. Utilizou-se radiação gama do Co-60 do Irradiador Gammacell 220 Excel à temperatura ambiente com uma taxa dose de 2,869 kGy/h, com dose absorvida entre 0,5 kGy a 5,0 kGy.

3.4.8 – Coordenadas de Cor e Diagrama de Cromaticidade

Foi utilizado o *software Spectra Lux 1.0* para estimar as coordenadas cromáticas dos vidros expostos a radiação gama. Este *software* converte os pontos de um espectro em uma única coordenada do diagrama de cromaticidade CIE 1931, através da soma da decomposição de cada ponto nas cores primárias ponderadas pela função de triestímulos do olho humano de um observador padrão médio e intensidade relativa de cada ponto.

4 – Resultados e Discussão

4.1 – Viscosidade das Amostras

Os dados teóricos de viscosidade em função de temperatura dos vidros comercial transparente descrito por Alves et al. (2001), e do LBS foram obtidos a partir do software SciGlass 7.0 e estão apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Viscosidade em altas temperaturas obtida a partir do SciGlass.

| VIDRO COMERCIAL | | LBS | |
|------------------|---------------|------------------|---------------|
| Temperatura (°C) | η (Pa.S) | Temperatura (°C) | η (Pa.S) |
| 650 | 190546071,80 | 650 | 109647,82 |
| 800 | 234422,88 | 800 | 144,54 |
| 950 | 4466,84 | 950 | 4,47 |
| 1100 | 323,59 | 1100 | 0,53 |
| 1250 | 47,86 | 1250 | 0,13 |
| 1400 | 11,48 | 1400 | 0,06 |
| 1500 | 5,13 | 1500 | 0,03 |
| 1550 | 3,55 | 1550 | 0,02 |
| 1700 | 1,38 | 1700 | 0,01 |

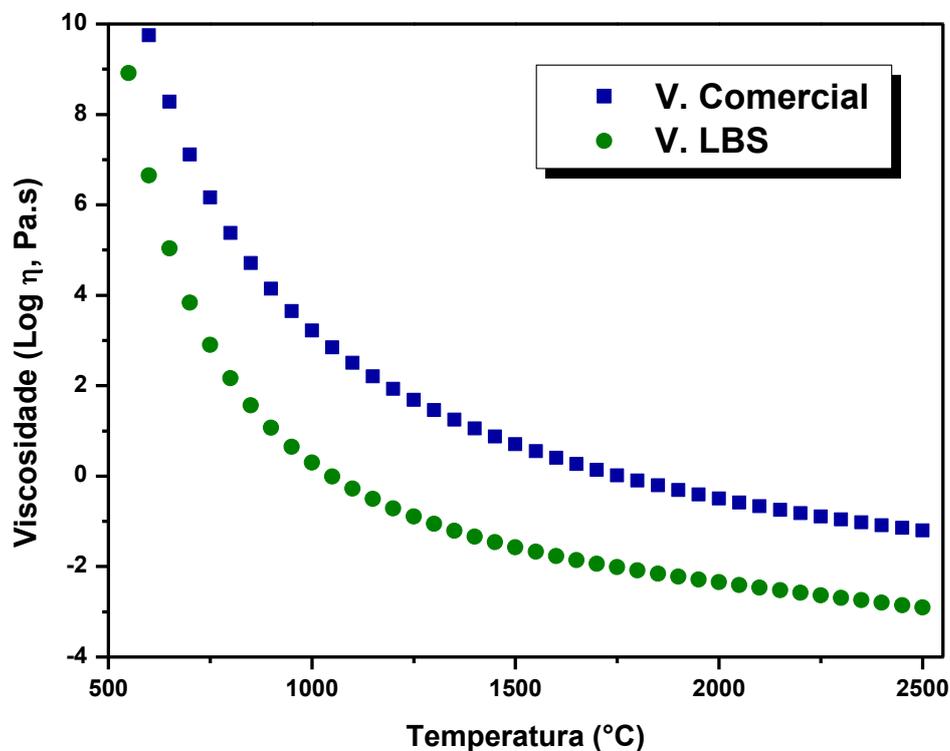
Pode-se observar que na temperatura de 950 °C, a viscosidade da amostra de LBS é de 4,47 Pa.s., enquanto que a do vidro comercial é de 4466,84 Pa.s., ou seja, praticamente 1000 vezes maior. Assim, fica evidente que o vidro LBS pode ser fundido em temperatura bem inferior comparado com o vidro comercial, o que o torna mais fácil de ser produzido. Permitindo em menor tempo a formação do vidro e a obtenção de viscosidade favorável para o vertimento.

Neste trabalho, visamos otimizar o processo de produção do vidro LBS e para isso pretendemos produzir os vidros numa temperatura abaixo de 1000 °C. Nesse contexto, segundo Scholze (1991), o ponto de fusão dos vidros é encontrado a uma temperatura que corresponde à viscosidade de aproximadamente 10^0 Pa.s. No vidro comercial, normalmente fundindo em torno de 1500 °C, o valor de viscosidade encontrado foi de 5,13 Pa.s. No vidro LBS é importante destacar que para temperatura de 950 °C, sua viscosidade correspondente é de 4,47 Pa.s, ambos acima de 10^0 Pa.s e está relacionado a concentração e temperatura.

Na Figura 4.1 pode-se ver que a amostra LBS tem um grau de viscosidade menor que o vidro comercial. Isto deve-se ao fato do aumento de ácido bórico em relação ao óxido de silício, já que o composto B_2O_3 afeta a viscosidade do vidro e a taxa de cristalização compensando pela relação de MAGALLANES-PERDOMO et al., (2012) do qual mostra que a quantidade de oxigênio influencia na composição do vidro:



Figura 4.1 Curva da viscosidade x temperatura do vidro comercial e LBS.



Vale destacar que nos vidros silicatos comerciais o óxido de sódio é normalmente inserido para mudanças de algumas propriedades, como a diminuição da viscosidade (MCMILLAN, 2012). O óxido de cálcio e magnésio contribuem ligando a rede podendo dificultar o movimento atômico. Assim, algumas vezes, são considerados como prejudiciais à cristalização. O óxido de magnésio é um componente utilizado pela indústria de vidros para evitar cristalização indesejada. O óxido de alumínio, que é um óxido intermediário, leva íons Al^{3+} , os quais farão parte da estrutura do vidro substituindo alguns íons Si^{4+}

e garantirão a eletro-neutralidade que é afetada devido à inserção de íons positivos provenientes dos óxidos modificadores de rede (MCMILLAN, 2012).

Buscando comprovar a correlação da viscosidade e temperatura de fusão adequada e ainda procurando atender ao nosso objetivo de produzir as amostras abaixo de 1000 °C, os reagentes de composição básica de todos os vidros LBS, citados no capítulo anterior, foram levados à fusão dentro em um cadinho de alumina dentro de um forno resistivo por três tempos diferentes a 950 °C, sem uso de atmosfera especial. Todos os vidros foram obtidos por resfriamento rápido do fundido, em molde de grafite na temperatura ambiente do laboratório.

Na Figura 4.2, pode-se observar uma foto dos vidros LBS-1, LBS-2 e LBS-3, produzidos no presente trabalho, todas com transparência e brilho vítreo. Vale ressaltar que a amostra LBS (viscosidade de 4,47 Pa.s a 950 °C) houve a facilidade de verter no molde de grafite. Não há relatos na literatura quanto ao valor exato de viscosidade máxima para produção de vidro, os valores são sempre aproximados, como foi citado por Scholze (1991). Ficou claro experimentalmente que para a amostra LBS, o valor de viscosidade 4,47 Pa.s é possível produzir o vidro.

Figura 4.2 Fotos das amostras LBS-1 (A), LBS-2 (B) e LBS-3 (C).



Nas amostras LBS-1 e LBS-2 ainda é possível ver uma quantidade expressiva de bolhas. Na amostra LBS-3, a quantidade de bolhas é bem menor.

Os gases e vapores gerados durante o processo de fusão formam bolhas que ficam dispersas no líquido. As bolhas aproximam-se da superfície em movimento ascendente lento, devido à tensão superficial que dificulta a

transferência para a atmosfera. Denominadas de inclusões gasosas, a presença de bolhas afeta a qualidade óptica do vidro (BACH; NEUROTH, 1998, SCHNEIDER JÚNIOR, 1991).

As bolhas se formam na região de menor viscosidade, nos estágios iniciais da fundição dos reagentes (BRAGANÇA et al., 2004). Contudo, em temperaturas mais altas, a viscosidade reduzida facilita o escape destes gases que acabam ficando retidos na parte mais viscosa do fundido (IQBAL; LEE, 2000). Este, ao entrar em contato com o resfriamento à temperatura ambiente, provoca tensões internas de tração e compressão, no qual, a superfície é resfriada antes do interior do material, que resultam em um aumento significativo de sua resistência (CALLISTER, 2000).

É provável que o maior tempo de fusão da amostra LBS-3, fez diminuir a viscosidade, reduzindo assim as tensões internas e conseqüentemente o número de bolhas.

Para saber qual componente é o formador, o estabilizador e o modificador nas amostras vítreas de LBS, os valores da força de campo dos cátions foram calculados de acordo com a equação 1 do presente trabalho. Os valores encontrados estão descritos na tabela 4.2.

Tabela 4.2 Força de campo calculada para os componentes da matriz vítrea LBS.

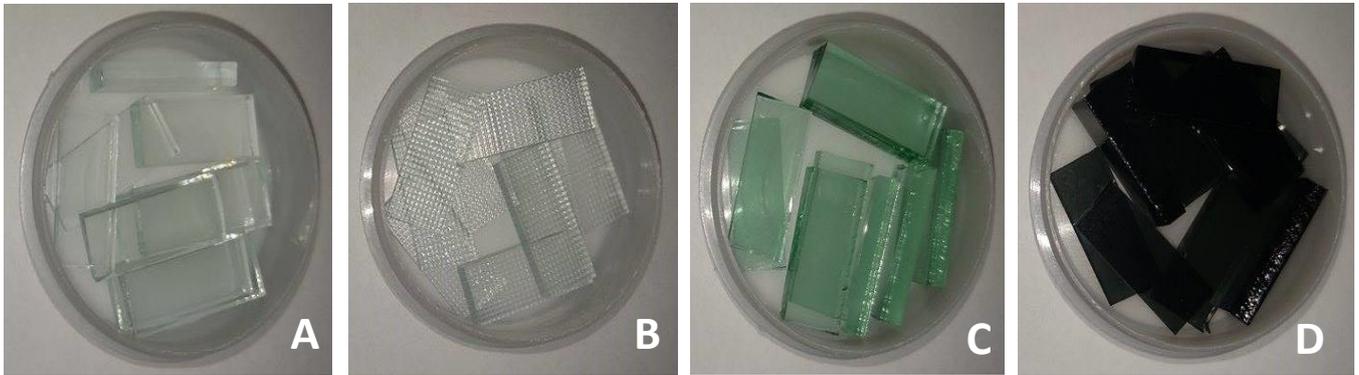
| Íon | B | Li | Si |
|-----------------------------|----------|-----------|-----------|
| Valência | +3 | +1 | +3 |
| Raio iônico (Å) | 0.23 | 0.78 | 0.42 |
| Força de campo (F) | 56.71 | 1.64 | 22.68 |
| Intensidade do campo | 1.45 | 0.23 | 1.56 |

Neste sistema, temos dois formadores de vidro já conhecidos, o B_2O_3 e SiO_2 , ambos com alto valor para força de campo. O lítio, por sua vez, tem o papel de modificador da rede vítrea, com força de campo muito baixa ($F=1,64$).

Além das matrizes vítreas de LBS, amostras de vidros comerciais foram estudadas no trabalho em análise. A Figura 4.3 mostra algumas fotos das

amostras dos quatro tipos de vidros comerciais utilizados: transparente, opaco, verde e fumê.

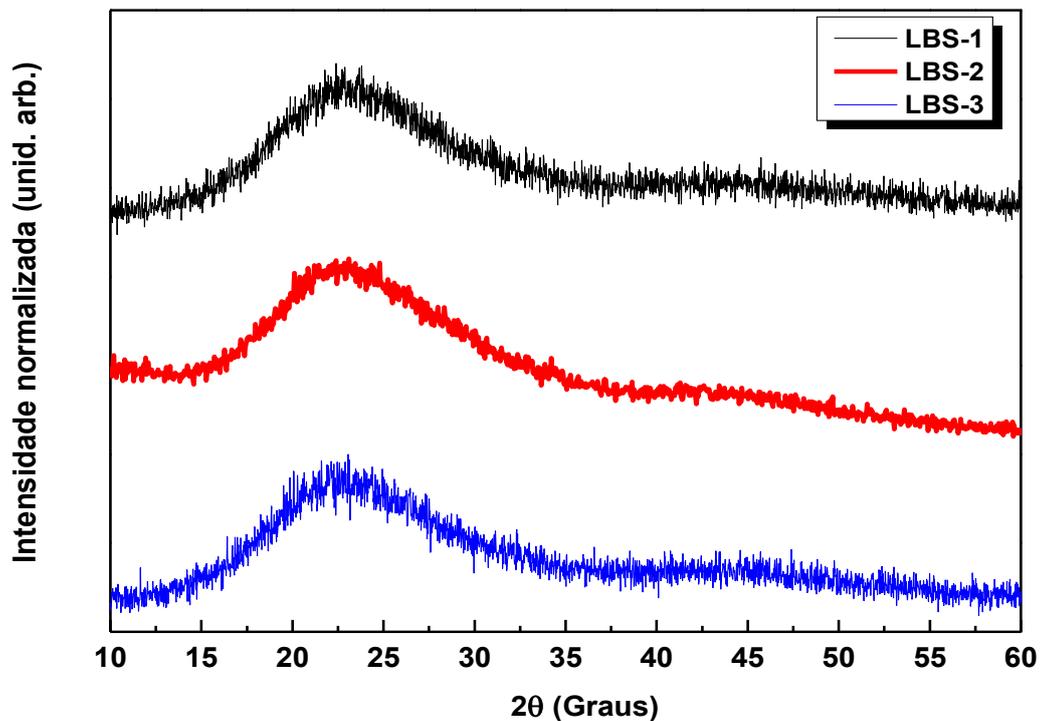
Figura 4.3 Vidros comerciais da região do Vale do São Francisco: transparente (A), opaco (B), verde (C) e fumê (D).



4.2 – Difração de Raios – X (DRX)

O padrão de DRX de pó das amostras LBS-1, LBS-2 e LBS-3 é apresentada na Figura 4.4.

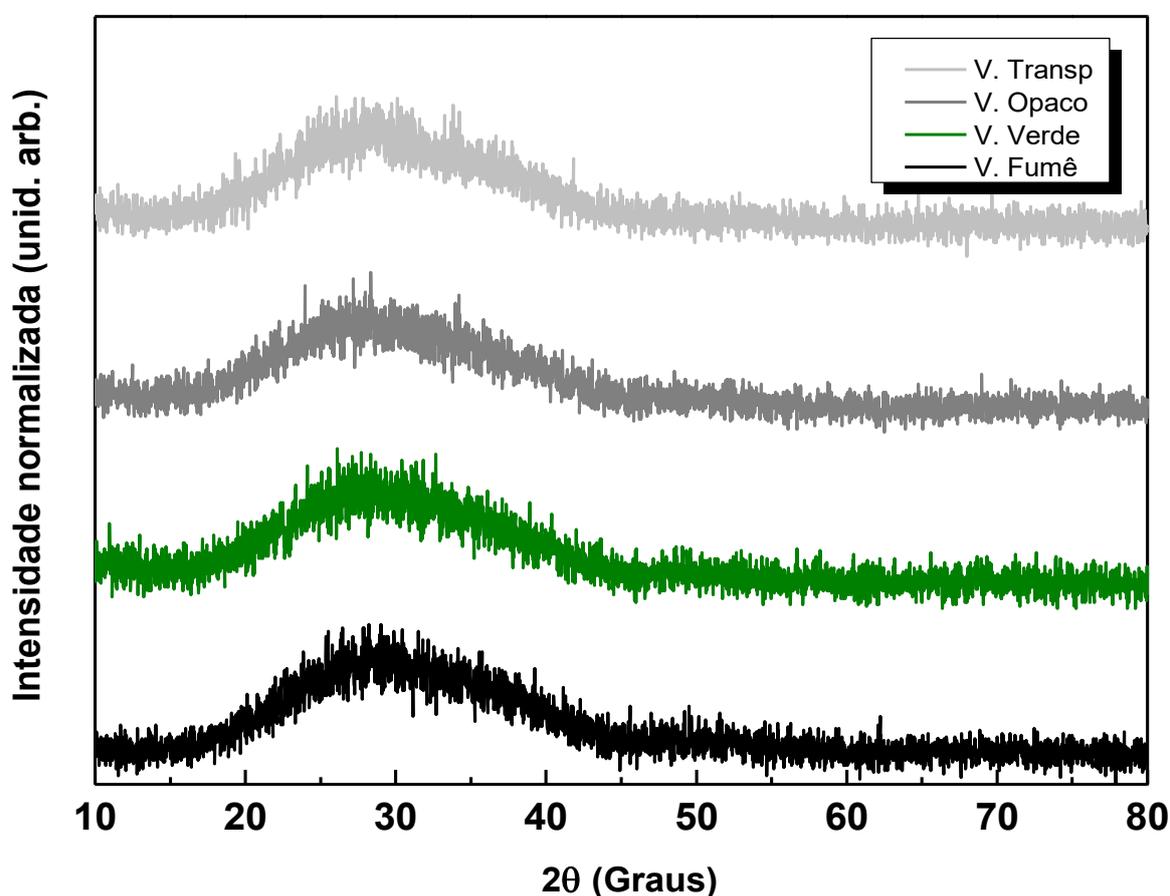
Figura 4.4 Padrão de DRX em pó das amostras LBS-1, LBS-2 e LBS-3.



É possível ver a ausência das bandas de Bragg e a presença de um halo intenso entre 17 - 32° 2θ em todas as amostras. Isto demonstra que as amostras obtidas vitrificaram por completo e que o tempo de resfriamento do fundido foi ideal, não ocasionando cristalização. Pode-se afirmar que todas as três amostras obtidas são amorfas.

A Figura 4.5 mostra o padrão de DRX de pó das amostras de vidros comerciais.

Figura 4.5 Padrão de DRX de pó das amostras de vidros comerciais: transparente, opaco, verde e fumê.

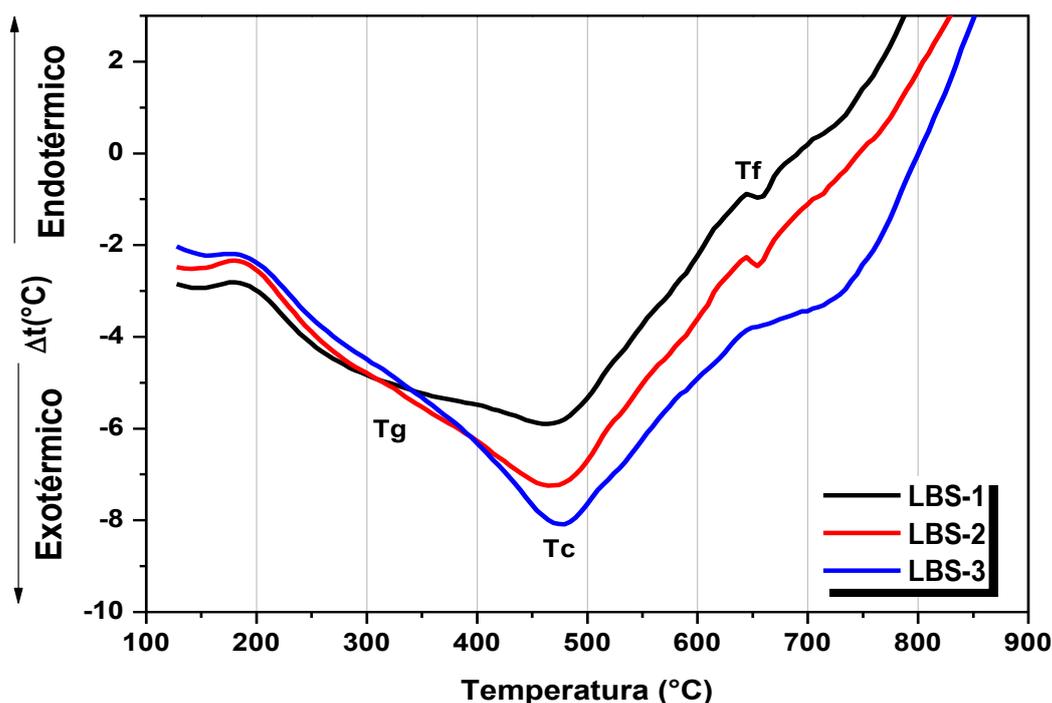


Pode-se ver também a ausência das bandas de Bragg e a presença de halos entre de 18 – 43 ° 2θ em todas as amostras, característicos de materiais amorfos.

4.3 - Análises Térmicas

As temperaturas de transição (T_g), de cristalização (T_c) e de fusão (T_f) das amostras LBS foram obtidas através das curvas de DSC, conforme apresentado pela Figura 4.6.

Figura 4.6 Curvas de DSC das amostras LBS-1, LBS-2 e LBS-3.



Nota-se que em todas as amostras o ponto de transição vítrea ocorre em picos próximos do qual o LBS-1 em 312 $^{\circ}\text{C}$, LBS-2 a 314 $^{\circ}\text{C}$ e LBS-3 em 315 $^{\circ}\text{C}$. Alguns autores (THOMBRE; THOMBRE, 2014, SAETOVA et al., 2016) relatam a transição vítrea do mesmo composto LBS entre 284 $^{\circ}\text{C}$ a 403 $^{\circ}\text{C}$ dependendo da concentração dos reagentes.

Foi encontrado uma banda exotérmica correspondente ao processo de cristalização (T_c) da amostra LBS-1 em 467 $^{\circ}\text{C}$, LBS-2 a 470 $^{\circ}\text{C}$ e LBS-3 a 476 $^{\circ}\text{C}$.

As temperaturas de fusão das amostras podem ser observadas por meio das bandas endotérmicas em 644 $^{\circ}\text{C}$ (LBS-1), 642 $^{\circ}\text{C}$ (LBS-2) e 640 $^{\circ}\text{C}$ (LBS-3). Temperatura de fusão alta está associada a um alto custo de produção. Todas as amostras aqui produzidas possuem temperaturas relativamente baixas comparadas com a grande maioria dos vidros borossilicatos.

As temperaturas de T_g , T_c estão resumidas na tabela 4.3.

Tabela 4.3 Temperaturas de transição vítrea, de fusão e de cristalização das amostras LBS.

| Vidros | T_g (°C) | T_c (°C) | T_f (°C) |
|--------|------------|------------|------------|
| LBS-1 | 312 °C | 467 °C | 644 °C |
| LBS-2 | 314 °C | 470 °C | 642 °C |
| LBS-3 | 315 °C | 476 °C | 640 °C |

A estabilidade térmica do vidro pode ser estimada pela diferença da temperatura de cristalização (T_c) menos a transição vítrea (T_g) e quando maior for o valor total subtraído, maior será a estabilidade térmica (ΔT) do vidro.

$$\Delta T = T_c - T_g \quad (6)$$

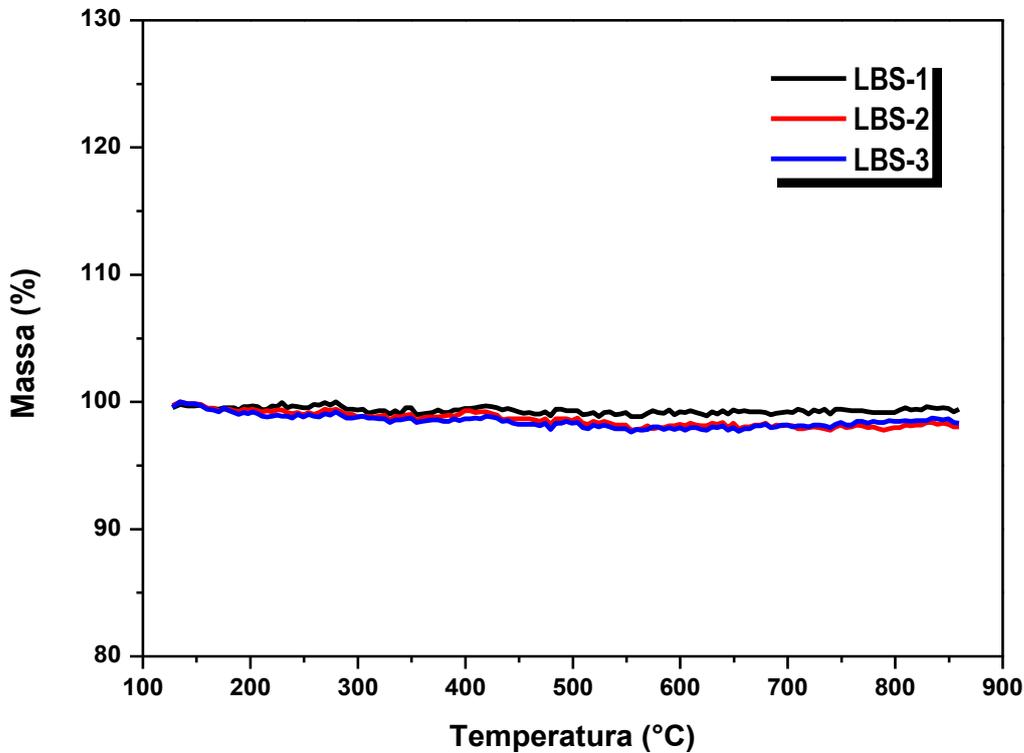
Tabela 4.4 Temperaturas de transição vítrea, cristalização e estabilidade das amostras LBS. Todas as temperaturas estão em °C.

| Amostra | T_g | T_c | ΔT |
|---------|-------|-------|------------|
| LBS-1 | 312 | 467 | 155 |
| LBS-2 | 314 | 470 | 156 |
| LBS-3 | 315 | 476 | 161 |

Pode-se ver que a amostra LBS-3 possui a maior estabilidade térmica ($\Delta T = 161$) e portanto, melhor resistência a altas temperaturas.

As curvas das TG dos vidros LBS podem ser observadas na Figura 4.7.

Figura 4.7 Curvas de TG das amostras LBS-1, LBS-2 e LBS-3.



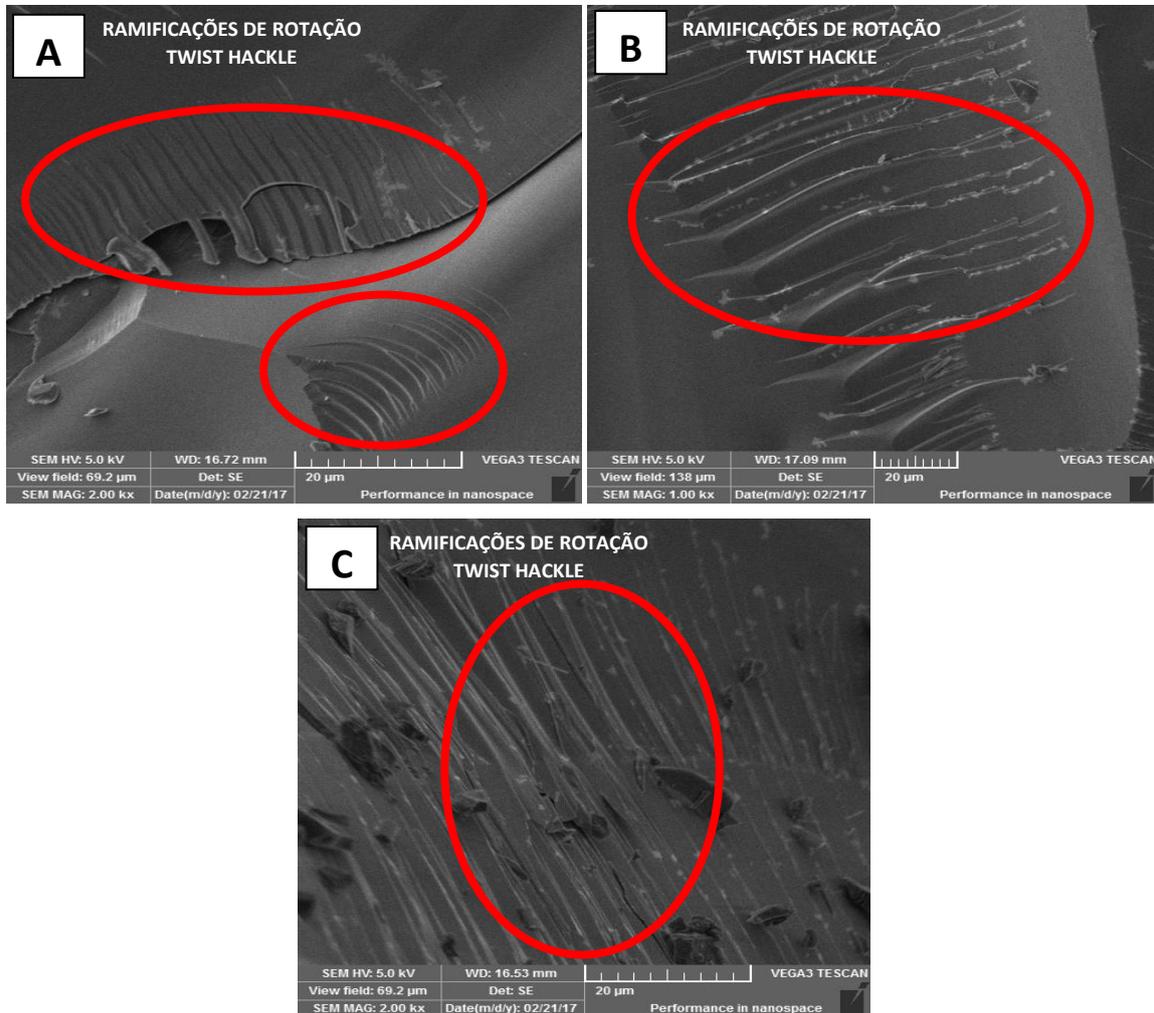
Pode-se identificar na amostra LBS-1 que sua massa inicial permaneceu praticamente constante entre 100 e 850 °C. Já as amostras LBS-2 e LBS-3 houve uma pequena perda de massa de aproximadamente 2% no mesmo intervalo de temperatura. Essa perda de massa é consequência da liberação de água, pois a composição passa por um processo de aquecimento, ocorrendo a decomposição do material em função da programação de temperatura.

4.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas por MEV foram introduzidas buscando estudar a superfície de fratura das matrizes vítreas produzidas. Para isso, cada amostra foi colocada dentro de um almofariz e com o auxílio do pistilo foi fraturada.

A Figura 4.8 mostra micrografia obtida por MEV das fraturas de todos os vidros.

Figura 4.8 Micrografias obtidas por MEV das fraturas das diferentes amostras de LBS-1 (A), LBS-2 (B) e LBS-3 (C).



Em todas as amostras de LBS pode-se observar fraturas idênticas podendo apenas ser mais ou menos espaçadas, provavelmente dependente da força e posição da ruptura. Segundo Coelho et al. (2000), essas fraturas são denominadas de ramificações de rotação (*"twist hackle"*). Este fenômeno aparece como adagas muito estreitas e afiadas na forma de linhas paralelas. Isto ocorre no momento da ruptura de acordo com a tensão recebida e também com a interação entre a trinca que se propaga no material. A origem da trinca ocorre principalmente, em defeitos preexistentes ou formados como exemplos bolhas, poros, pequenas trincas, etc., que concentram tensões (MICHALSKE, 1991).

4.5 – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios – X (EDS)

A tabela 4.5 sumariza as porcentagens em massa (% massa) de cada elemento presente nas amostras estudadas a partir das análises de EDS.

Tabela 4.5 Porcentagem (%) em massa dos elementos presentes nos vidros LBS e comerciais.

| Elemento (%massa) | Amostras LBS | | | Amostras comerciais | | | |
|-------------------|--------------|------------|-----------|---------------------|------------|------------|------------|
| | LBS- 1 | LBS- 2 | LBS- 3 | Transparente | Opaco | Verde | Fumê |
| O | 66,4 ± 0,5 | 74,7 ± 0,3 | 72,1± 0,3 | 51,8 ± 0,6 | 53,2 ± 0,6 | 54,8 ± 0,7 | 52,4 ± 0,8 |
| Si | 33,6 ± 0,5 | 25,3 ± 0,3 | 27,9± 0,3 | 28,3 ± 0,4 | 25,7 ± 0,4 | 25,3 ± 0,4 | 27,7 ± 0,5 |
| Na | - | - | - | 10,5 ± 0,3 | 10,4 ± 0,3 | 10,3 ± 0,4 | 10,0 ± 0,4 |
| Ca | - | - | - | 5,6 ± 0,1 | 4,7 ± 0,1 | 4,3 ± 0,1 | 4,2 ± 0,1 |
| Mg | - | - | - | 1,0 ± 0,1 | 1,9 ± 0,2 | 2,2 ± 0,2 | 2,1 ± 0,2 |
| Fe | - | - | - | - | - | 0,3 ± 0,1 | 1,0 ± 0,1 |
| Au | - | - | - | 2,0 ± 0,3 | 2,7 ± 0,4 | 2,8 ± 0,5 | 2,0 ± 0,4 |
| Nb | - | - | - | - | 0,5 ± 0,5 | - | 0,6 ± 0,5 |
| Al | - | - | - | 0,6 ± 0,1 | 0,6 ± 0,1 | - | - |
| K | - | - | - | 0,2 ± 0,1 | 0,2 ± 0,1 | - | - |

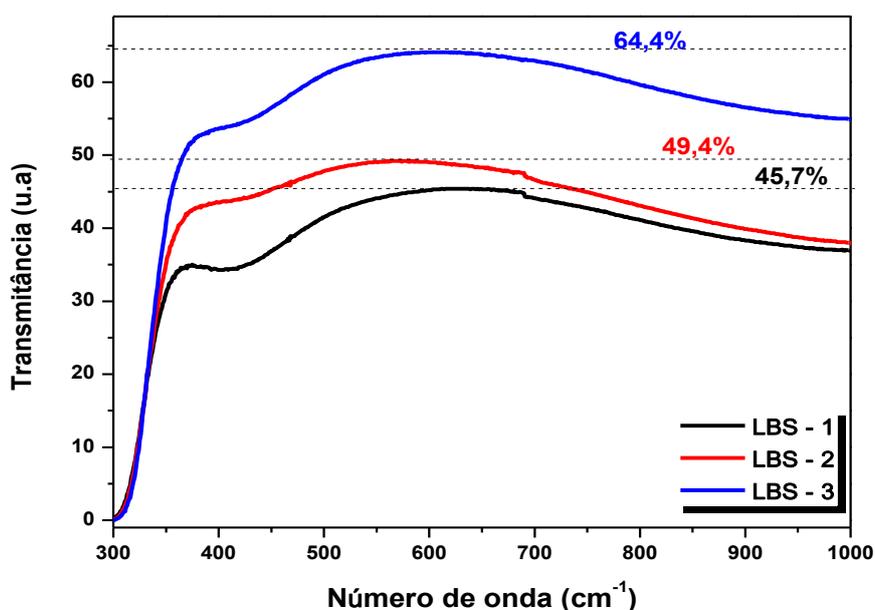
Nota-se nas análises das amostras LBS-1, LBS-2 e LBS-3 que os elementos detectados pela EDS foram silício (Si) e oxigênio (O). Este fato deve-se a limitação do equipamento que não detecta elementos com número atômico menor que o do C (carbono), como é caso do boro (B) e do lítio (Li).

Pode-se ainda observar uma porcentagem maior do elemento oxigênio (O) e em segundo do elemento silício (Si) em todas as amostras. Vale ressaltar que todos os vidros comerciais estão com valores próximos a composição utilizada em vidros sodo-cálcico; SiO₂ (72,1%), N₂O (14,0%), CaO (9,9%), Mg (3,2%) e Al₂O₃ (0,8) (ALVES et al., 2001).

4.6 – Espectroscopia de Absorção UV – Visível

A Figura 4.9 mostra os espectros de transmitância das amostras LBS-1, LBS-2 e LBS-3.

Figura 4.9 Espectros de transmitância das amostras LBS-1, LBS-2 e LBS-3.



É possível notar um aumento na transmitância em função do aumento do tempo de síntese do vidro.

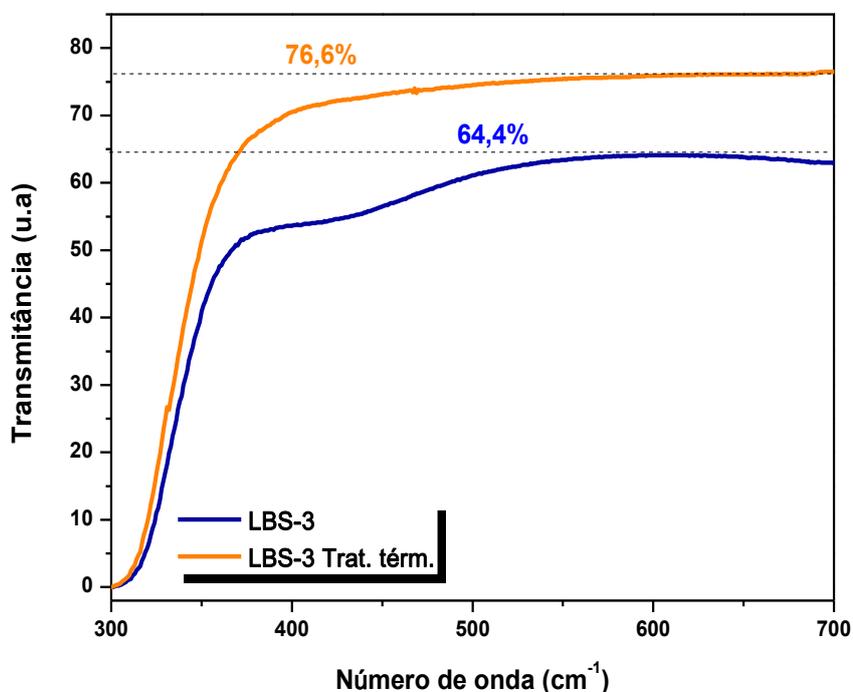
O vidro LBS-3 obteve o máximo de 64,4 % de transmitância no visível, enquanto que a amostra LBS-2 e LBS-1 49,4% e 45,7%, respectivamente.

Anteriormente, foi visto que a amostra de LBS-3 possui uma menor quantidade de bolhas. Aqui é observado que esta mesma amostra possui maior transparência. Segundo Bach et al. (1998) a presença de bolhas afeta a qualidade óptica do vidro.

Com o intuito de melhorar a qualidade óptica do vidro LBS-3, deixando-o mais transparente foi realizado um tratamento térmico utilizando uma chapa aquecedora para deixar o molde de grafite, previamente aquecido a 262 °C e em seguida o material fundido foi vertido no molde no momento que foi retirado do forno permanecendo por 2h nesta temperatura, havendo um controle com um termômetro durante todo o processo.

Em seguida, realizamos uma outra análise de Espectroscopia de absorção UV-Vis, conforme apresentado na Figura 4.10.

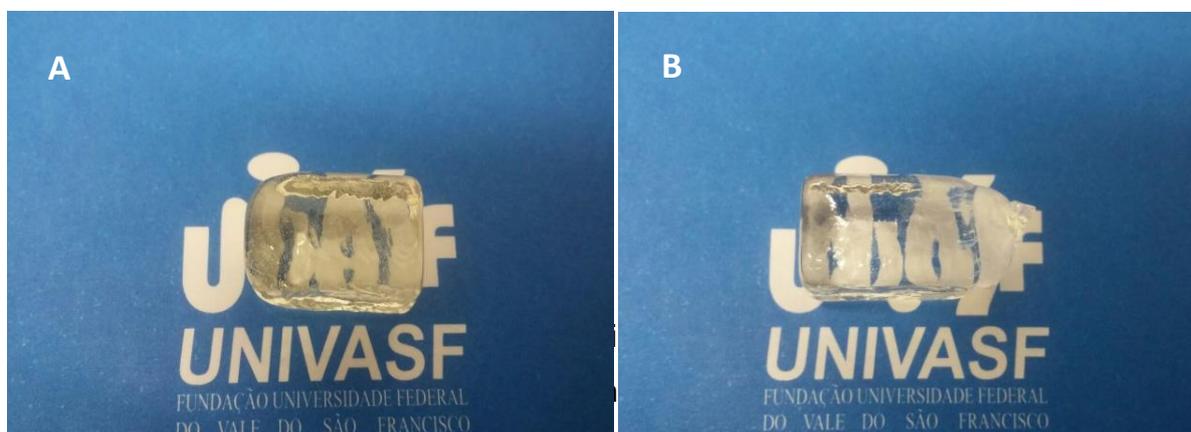
Figura 4.10 Espectro de absorção da região do UV-Visível do vidro LBS-3, com tratamento térmico e sem tratamento térmico.



Pode-se ver que a amostra sem tratamento térmico possui o máximo de 64,4 % de transmittância no visível e após o tratamento térmico a transmittância no visível da amostra LBS-3 aumentou para 76,6 %.

Na Figura 4.11 é possível observar uma foto da amostra LBS-3 sem e com tratamento térmico.

Figura 4.11 Vidro LBS-3 sem tratamento térmico (A) e com tratamento térmico (B).



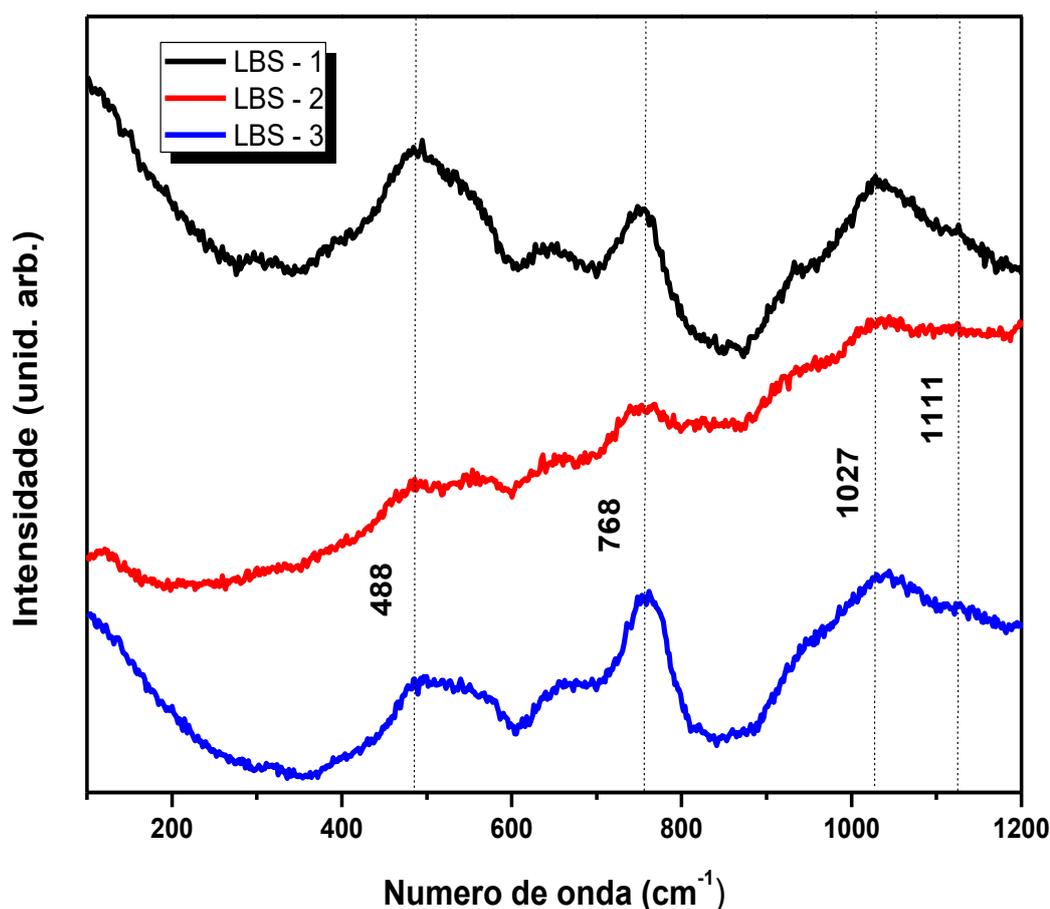
termicamente, e visível a diminuição de boinas após o tratamento térmico.

Concluindo que o vidro LBS-3 após o tratamento térmico mostrou-se a melhor opção para ser utilizada como um indicador de radiação.

4.7 - Espectroscopia Raman

A Figura 4.12 expõe o espectro Raman de todas as amostras LBS, excitadas com um laser de 532 nm.

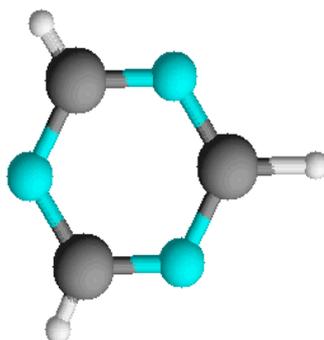
Figura 4.12 Espectros Raman das amostras LBS-1, LBS-2 e LBS-3.



A banda em 488 cm^{-1} é atribuída aos modos de estiramento e flexão de Si-O-Si (KILYMIS et al., 2017). A banda em torno de 768 cm^{-1} é atribuída à vibração do anel boroxol (KILYMIS et al., 2017) presente nos vidros boratos e representada na Figura 4.13. Em 1027 cm^{-1} pode-se ver o alongamento simétrico

das ligações O-Si-O (NEYRET et al., 2015). Em 1111 cm^{-1} refere-se ao alongamento assimétrico de Si-O-Si (OSIPOV et al., 2013).

Figura 4.13 Molécula do anel boroxol. Adaptado de SHKROB (2000).



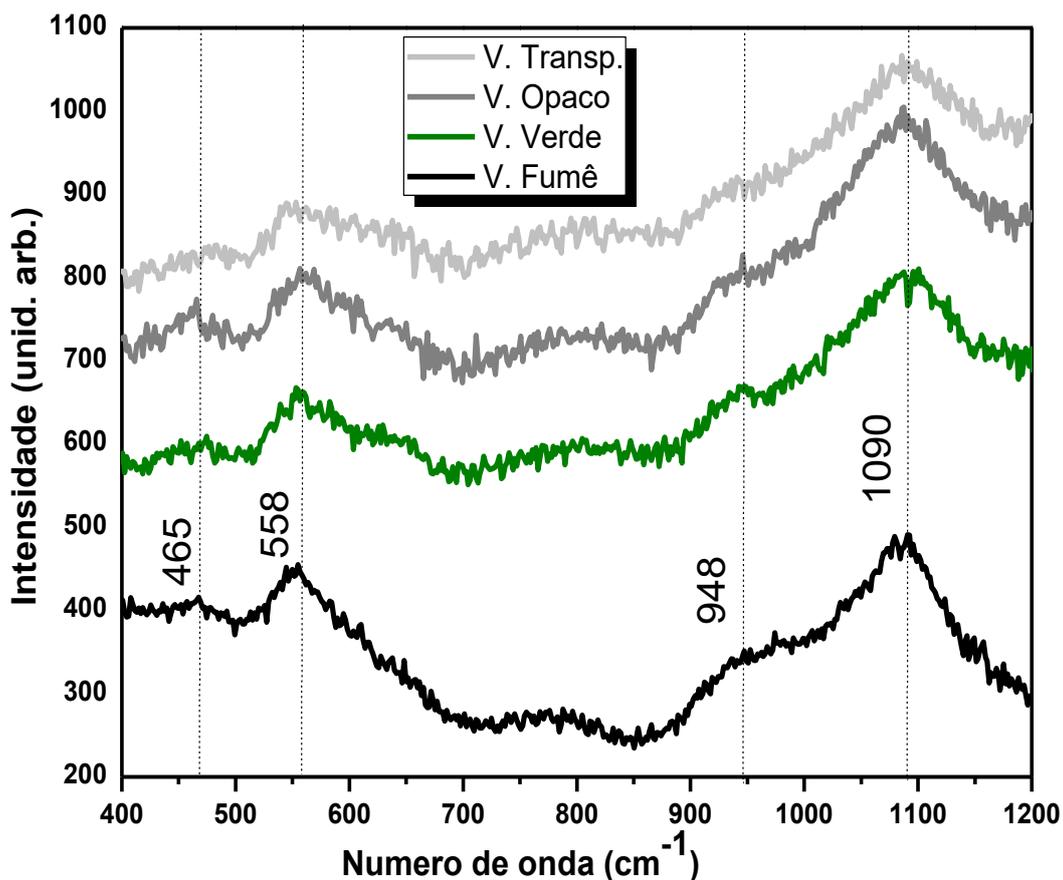
A Tabela 4.6 exemplifica de forma resumida os espectros das amostras LBS analisadas.

Tabela 4.6 Tabela dos modos vibracionais no Raman das amostras LBS.

| Nº de onda (cm^{-1}) | Modos vibracionais | Referências |
|---------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| 488 | Estiramento e flexão Si-O-Si | KILYMIS et al., 2017 |
| 768 | Anel Boroxol | KILYMIS et al., 2017 |
| 1027 | Alongamento simétrico O-Si-O | NEYRET et al., 2015 |
| 1111 | Alongamento assimétrico Si-O-Si | OSIPOV et al., 2013 |

A Figura 4.14 exhibe os espectros Raman de todas as amostras de vidros comerciais.

Figura 4.14 Espectros Raman das amostras comerciais transparente, opaco, verde e fumê.



Pode-se ver bandas localizadas em 465, 558, 948 e 1090 cm^{-1} . Essas bandas estão localizadas aproximadamente com as da literatura (DESCHAMPS et al., 2011, WANG et al., 2011, XUE et al., 1991, MYSEN et al., 1980), a banda em a 465 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração de estiramento simétrico Si-O-Si (DESCHAMPS et al., 2011). Em 558 cm^{-1} é observada a banda atribuída ao modo de vibração de estiramento simétrico Si-O-Si de grupos SiO_4 (XUE et al., 1991). A banda próxima à 948 é atribuída ao alongamento simétrico O-Si-O (MYSEN et al., 1980). Em 1090 cm^{-1} é do alongamento assimétrico de Si-O-Si (WANG et al., 2011).

A Tabela 4.7 mostra de forma resumida os modos vibracionais das amostras comerciais analisadas.

Tabela 4.7 Tabela dos modos vibracionais no Raman das amostras comerciais.

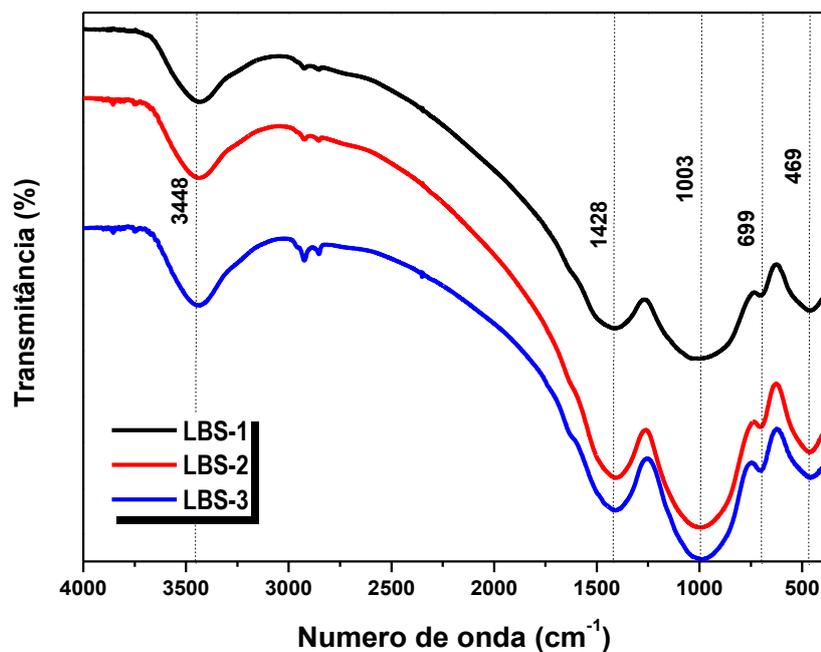
| Nº de onda (cm^{-1}) | Modos vibracionais | Referências |
|---------------------------------|--------------------|-------------|
|---------------------------------|--------------------|-------------|

| | | |
|------|------------------------------------|------------------------|
| 465 | Estiramento simétrico Si-O-Si | DESCHAMPS et al., 2011 |
| 558 | Estiramento simétrico Si-O-Si | XUE et al., 1991 |
| 948 | Alongamento simétrico O-Si-O | MYSEN et al., 1980 |
| 1111 | Alongamento assimétrico Si-O-Si | WANG et al., 2011 |

4.8 - Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 4.15 denota-se os espectros de FTIR para as amostras LBS-1, LBS-2 e LBS-3.

Figura 4.15 FTIR das amostras LBS-1, LBS-2 e LBS-3.



Observa-se que a banda localizada em 469 cm^{-1} é relacionada à flexão da rede de silicato (HE; PING, 2013). A banda em cerca de 699 cm^{-1} é atribuída a flexão de ligações B-O-B em unidades de boratos (KAMITSOS et al., 1990, KHASA et al., 2015, SINGH et al., 2015). A banda mostrada próximo de 1003 cm^{-1} é consequência da vibração de estiramento da rede B-O-B e Si-O-Si de unidades estruturais tetraédricas (SINGH et al., 2015). A banda próxima a 1428 cm^{-1} trata-se do alongamento assimétrico de B-O das unidades de BO_3 (RAO et

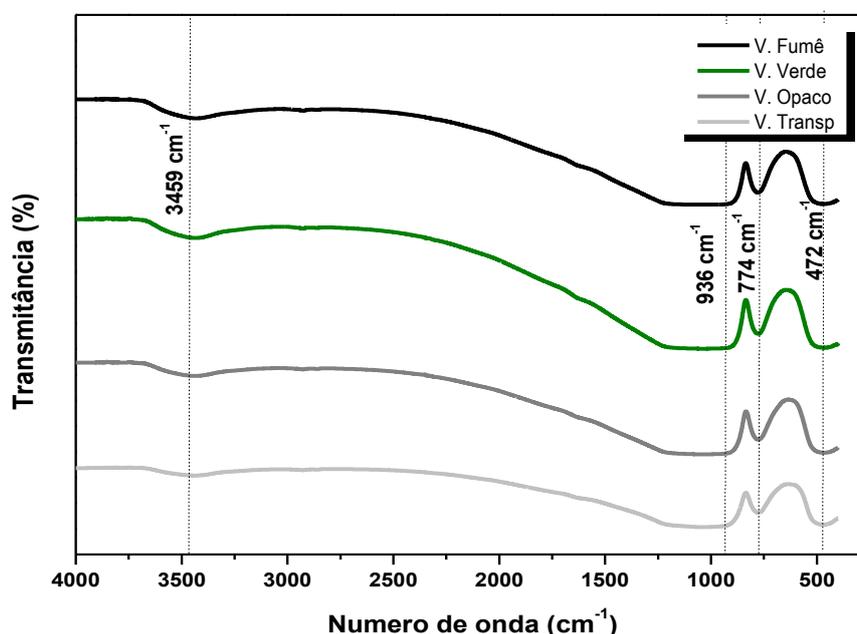
al., 2006). A banda próxima a 3448 cm^{-1} é encontrada por vibrações da ligação O-H atribuída a grupos hidroxila ou água presentes nos vidros (RAO et al., 2006). Na tabela 4.8 é também mostrado a informação da Figura 4.15.

Tabela 4.8 Tabela dos modos vibracionais no FTIR das amostras LBS-1, LBS-2 e LBS-3.

| Nº de onda (cm^{-1}) | Modos vibracionais | Referências |
|---------------------------------|----------------------------------|---|
| 3448 | Grupo de hidroxila (O-H) ou água | RAO et al., 2006 |
| 1428 | Alongamento assimétrico B-O | RAO et al., 2006 |
| 1003 | Estiramento B-O-B e Si-O-Si | SINGH et al., 2015 |
| 699 | Flexão B-O-B | KAMITSOS et al., 1990, KHASA et al., 2015, SINGH et al., 2015 |
| 469 | Flexão Si-O-Si | HE; PING, 2013 |

A Figura 4.16 exibe os espectros de FTIR para todas as amostras de vidros comerciais.

Figura 4.16 FTIR das amostras comerciais transparente, opaco, verde e fumê.



Observa-se uma banda em de 3459 cm^{-1} relacionada aos grupos de hidroxila (OH) ou água (STUKE et al., 2006). Em 936 cm^{-1} é possível ver o alongamento assimétrico de Si-O-Si (WANG et al., 2011). Em 774 cm^{-1} pode-se ver um alongamento simétrico de Si-O-Si (EL-BATAL et al., 2010). Na

proximidade de 472 cm⁻¹ é observado os modos de flexão Si-O-Si (KHALIL et al., 2010).

A tabela 4.9 expõe de forma resumida a Figura 4.16.

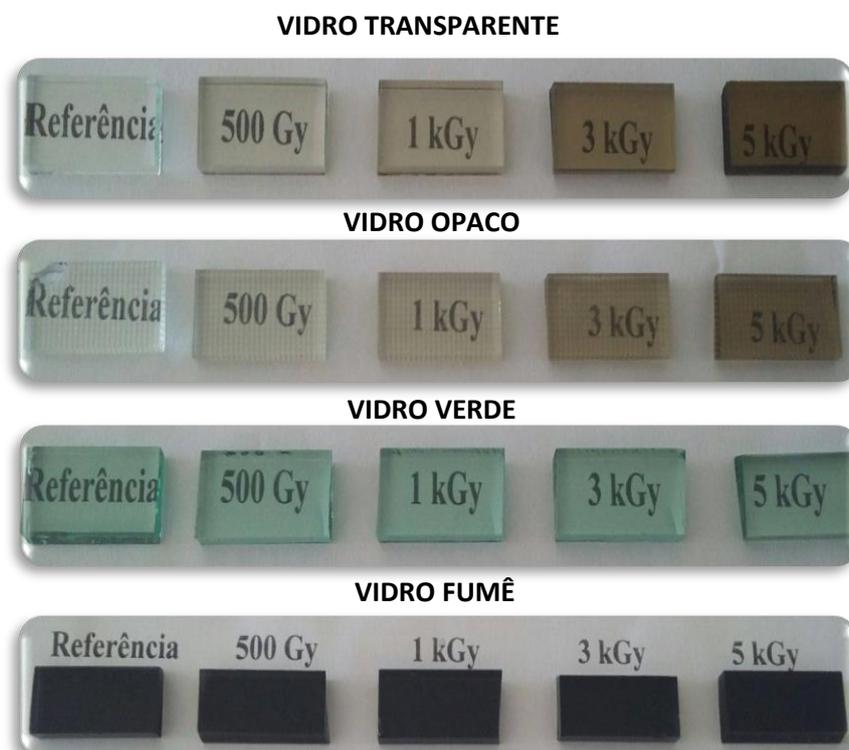
Tabela 4.9 Tabela dos modos vibracionais no FTIR das amostras comerciais.

| Nº de onda (cm ⁻¹) | Modos vibracionais | Referências |
|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| 3459 | Grupos de hidroxila (O-H) ou água | STUKE et al., 2006 |
| 936 | Alongamento assimétrico Si-O-Si | WANG et al., 2011 |
| 774 | Alongamento simétrico Si-O-Si | EL-BATAL et al., 2010 |
| 472 | Flexão Si-O-Si | KHALIL et al., 2010 |

4.9 - Efeito Evolutivo da Dose de Radiação Gama nos Vidros Comerciais

Os vidros comerciais foram expostos a radiação gama entre doses de 500 Gy a 5 kGy. Pode-se constatar que ocorrem uma mudança de cor em função da dose absorvida nos vidros transparentes e opaco como mostra a Figura 4.17.

Figura 4.17 Efeito evolutivo da dose de radiação gama nas amostras comerciais.



Esse fenômeno ocorre, devido ao fato que a radiação induz no vidro bandas de absorção óptica que dependem de inúmeros fatores, tais como: composição do vidro, tipo e concentração de materiais alcalinos, presença de impurezas, temperatura durante a irradiação, bem como o tipo de radiação. Portanto, modificações em um ou mais destes parâmetros acarretarão um escurecimento maior ou menor dos vidros. Diversos trabalhos relatam o uso de vidro comercial transparente como dosímetro de rotina para altas doses (ZHENG et al., 1988, CALDAS, 1989, QUEZADA, 1997).

Pode-se observar que os vidros verde e fumê não apresentaram alterações nas suas colorações. Isso sugere que a composição dos vidros verdes e fumês, contendo o elemento ferro, interfere na formação do centro de cor. Não havendo interesse prático com o objetivo deste trabalho.

Espectros de transmitância foram medidos na faixa do visível nas amostras de vidros transparente e opaco com espessuras de 0,4 cm, com o intuito de acompanhar as possíveis mudanças de cor decorrentes da radiação ionizante, conforme apresentadas nas Figuras 4.18 e 4.19.

Figura 4.18 Espectros de transmitância nas amostras vítreas comerciais transparentes irradiadas entre 500 Gy a 5 kGy.

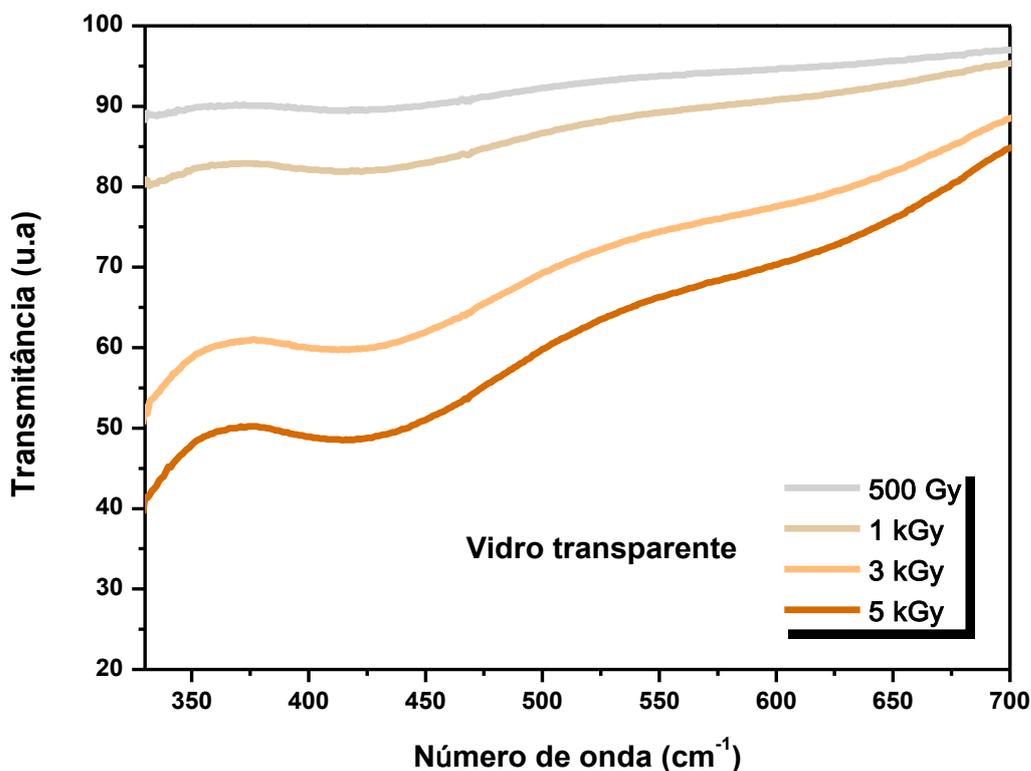
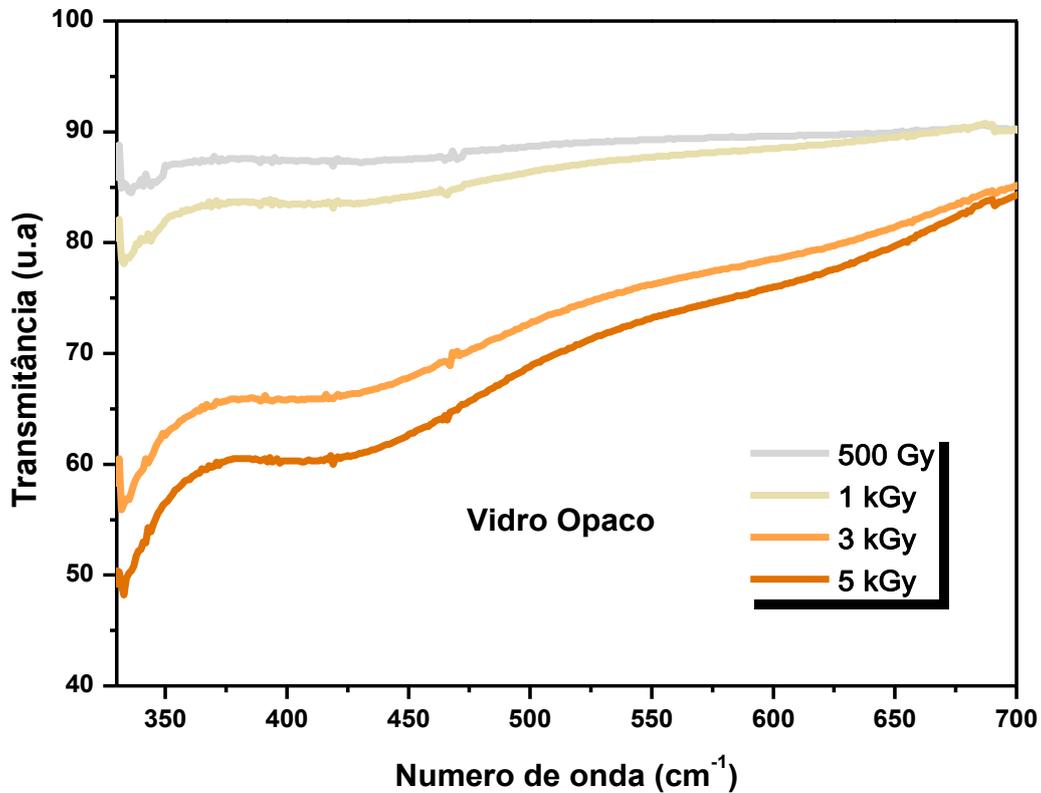


Figura 4.19 Espectros de transmitância nas amostras vítreas comerciais opacas irradiadas entre 500 Gy a 5 kGy.



Nota-se que ocorre uma mudança significativa de acordo com as doses de radiação nas amostras. Quanto menor a dose de radiação, maior a transmitância no visível, corroborando com o efeito evolutivo discutido anteriormente.

Os vidros transparentes tiveram uma transmitância maior devido a sua transparência, já que facilita mais a passagem da luz em relação a amostra opaca.

Os espectros de transmitância das amostras de vidros comerciais foram convertidos em coordenadas de cor com o auxílio do *software Spectra Lux 1.0*.

A tabela 4.10 mostra as coordenadas de cor CIE 1931 resultantes quando submetidas às doses de radiação gama específicas.

Quanto maior a dose de radiação absorvida nos vidros transparentes e opacos, maiores foram as coordenadas cromáticas x y z.

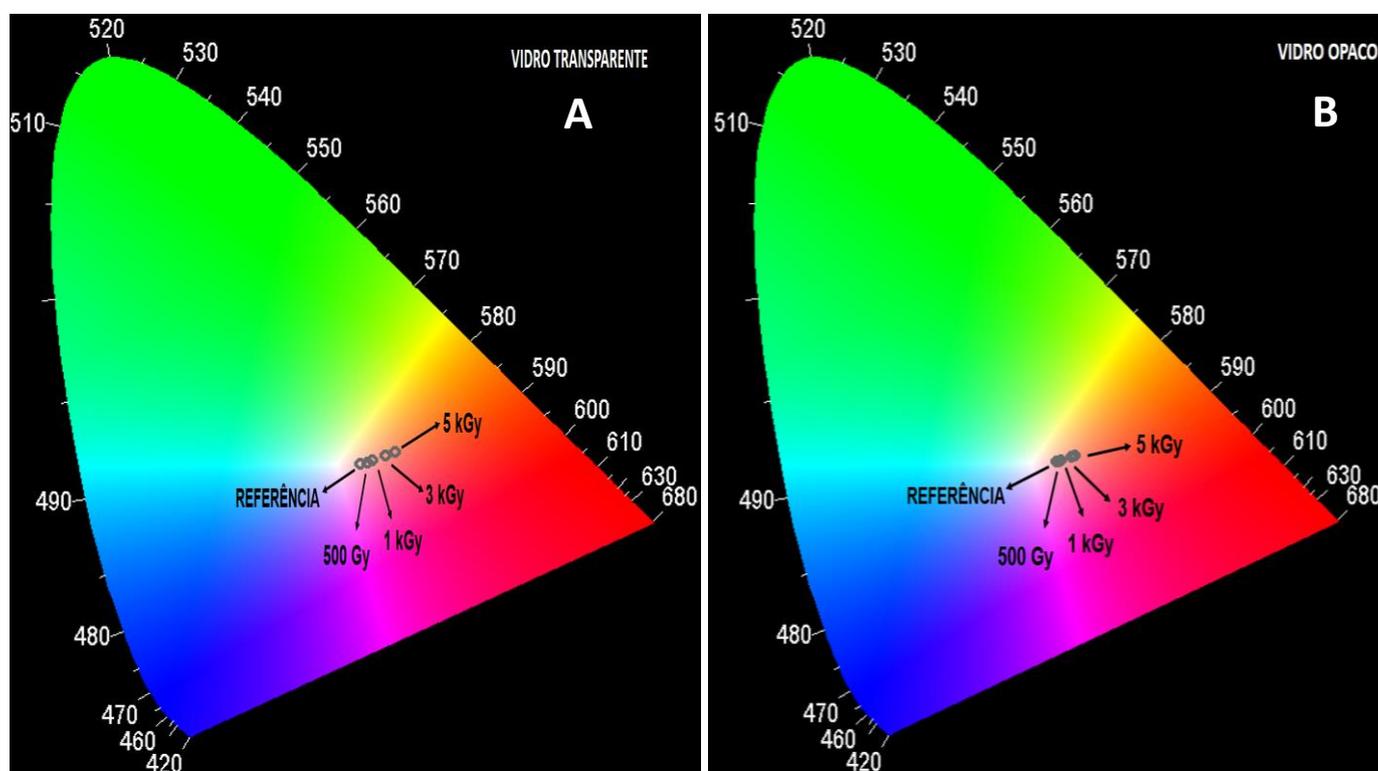
Tabela 4.10 Coordenadas de cor resultantes dos vidros comerciais quando submetidos às doses de radiação específicas.

| Amostras | Eixos | Referência | 500 Gy | 1 kGy | 3kGy | 5 kGy |
|--------------------|-------|------------|--------|-------|-------|-------|
| Vidro Transparente | X | 0,377 | 0,387 | 0,392 | 0,408 | 0,420 |
| | Y | 0,336 | 0,338 | 0,340 | 0,347 | 0,350 |
| | Z | 0,287 | 0,275 | 0,267 | 0,245 | 0,230 |
| Vidro Opaco | X | 0,381 | 0,384 | 0,387 | 0,399 | 0,405 |
| | Y | 0,338 | 0,337 | 0,338 | 0,343 | 0,345 |
| | Z | 0,282 | 0,280 | 0,275 | 0,258 | 0,250 |

Diagramas de cromaticidade dos vidros comerciais foram gerados no *software Spectra Lux 1.0* mostrando as coordenadas referentes a intensidade da cor após o processo de irradiação. Esses valores foram obtidos a partir do espectro de transmitância do UV-visível na faixa entre 400 nm e 700 nm.

Na Figura 4.20 (A) dos vidros transparentes e a Figura 4.20 (B) dos vidros opacos, observa-se que o vidro de referência se encontra mais próximo da cor branca em ambos os casos.

Figura 4.20 Diagrama de cromaticidade do vidro transparente (A) e opaco (B) através do *software Spectra lux 1.0*.

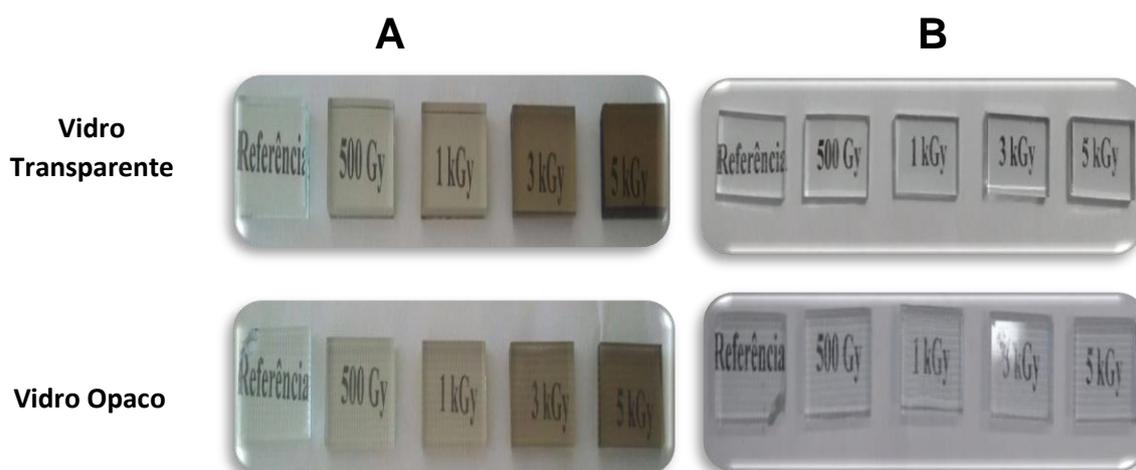


A medida que aumenta a dose de radiação, a intensidade de cor vai se deslocando para a tonalidade marrom.

Com o objetivo de avaliar se as mudanças de cor dos vidros comerciais eram reversíveis, as amostras foram colocadas em um suporte metálico e introduzidas em um forno resistivo em temperatura de 200 °C por 30 min. Após serem retiradas do forno, foi observado que as amostras ainda mantinham parte de sua coloração.

Assim, novas amostras irradiadas entre 500 Gy e 5 kGy foram levadas ao forno por 300 °C por 30 min, podendo observar na Figura 4.21 que os vidros transparentes e opacos voltaram a sua cor inicial.

Figura 4.21 Amostras comerciais irradiadas (A) por Co-60 com doses diferentes de radiação gama e depois do tratamento térmico (B) por 30min/300°C.



5 – Conclusões e Perspectivas

5.1 – Conclusões

De acordo com os resultados obtidos foi possível preparar vidros borossilicatos em uma temperatura de 950 °C pelo método de resfriamento rápido do fundido. Este fato foi comprovado pelas análises de DRX e DSC que mostram a não cristalização e as temperaturas de transição vítrea, respectivamente. A amostra LBS-3 demonstrou ter uma estabilidade térmica maior que as demais amostras. Pode-se observar também nas curvas de TG de ambas as amostras LBS que ocorrerá uma pequena perda de massa, que é consequência da liberação de água.

O estudo teórico da viscosidade mostra uma boa previsão para determinar as temperaturas importantes de viscosidade características. A amostra LBS possui uma viscosidade menor comparada com o vidro comercial, o que o torna mais fácil de ser produzido

Os vidros produzidos apresentaram alta transparência e brilho. As características da superfície de fraturas das amostras LBS mostraram-se bem definidas, uma vez que estes materiais são homogêneos, isotrópicos e não possuem cristais que interfiram com a propagação da trinca.

A amostra LBS-3 teve uma transmitância maior comparada com as demais amostras produzidas mostrando-se a melhor opção para ser utilizada como indicador de radiação.

Os espectros de FTIR e RAMAN apresentaram bandas características das estruturas dos vidros boratos e silicatos, identificando os modos vibracionais da flexão, estiramento, alongamento (simétrico e assimétrico) de Si-O-Si, B-O-B e do anel boroxol em suas estruturas evidenciando a sua atuação na composição dos vidros. Foram encontrados também grupos de hidroxila (O-H) ou água nas amostras analisadas.

Os vidros comerciais transparente e opaco irradiados com ^{60}Co entre 500 Gy e 5 kGy sofreram alteração visível na sua cor. Esse processo ainda se mostrou reversível com um simples aquecimento a 300 °C por 30min, o que torna viável estudos futuros desta metodologia para aplicações em dosímetros sim/não.

5.2 – Perspectivas

Procura-se continuar o presente trabalho e aprimorar os vidros aqui estudados, para isso propõe-se:

- Aperfeiçoar a amostra LBS-3 tratada termicamente;
- Estudar a higroscopicidade das amostras LBS;
- Irradiar as amostras LBS com fontes de ^{60}Co e explorar as possíveis mudanças de cor;
- Aplicar nas amostras LBS a metodologia aqui utilizada nos vidros comerciais para estudo na cor em função da dose de radiação;
- Estudar o desvanecimento da dose de radiação em função do tempo.

6. Referência Bibliográfica

AKERMAN, M. **Natureza Estrutura e Propriedades do Vidro**, CETEV (Centro Técnico de Elaboração do Vidro), 2000.

ALVES, O.L.; GIMENEZ, I.F.; MAZAIL, I.O. Vidros. **Química nova na escola**, p. 18, 2001.

ARAÚJO, E. B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 325-330, 1997.

ASKELAND, D.R.; PRADEEP P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: **Cengage Learning**, 2008.

ASSOCIACIÓN CORDOBESA DE FARMACÉUTICOS HOMEOPÁTICOS. Envases: Clasificación, 2010. Disponível em: <http://www.acfah.org/farmacotecnia/envases.php#intro> (capturado 12 dez. 2016).

AXINTE, E. Glasses as engineering materials: A review. **Materials and Design**, v.32, p. 1717- 1732, 2011.

BACH, H.; NEUROTH, N. The Properties of Optical Glass. **Sprinder**, 2 ed., p. 363-365, 1998.

BAYDOGAN, N.; TUGRUL, A. B. Borosilicate glass for gamma irradiation fields. **Solid State Sciences**, v. 14, n. 11, p. 1692-1697, 2012.

BOEKENHAUER, R.; ZHANG, H.; FELLER, S.; BAIN, D.; KAMBAYANDA, S.; BUDHWANI, K.; LOH, K. L. The glass transition temperature of lithium borosilicate glasses related to atomic arrangements. **Journal of non-crystalline solids**, v. 175, n. 2, p. 137-144, 1994.

BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Porcelain microstructure and technical properties. **Cerâmica**, v. 50, n. 316, p. 291-299, 2004.

BUNKER, B. C., Arnold, G. W., Day, D. E., & Bray, P. J. The effect of molecular structure on borosilicate glass leaching. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 87, n. 1-2, p. 226-253, 1986.

CALDAS, L.V.E.; TEIXEIRA, M.I. Commercial glass for high doses using different dosimetric techniques. **Radiation protection dosimetry**, v.101, 149–152, 2002.

CALLISTER, W. D. J. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. **REVERTÉ**, v.1, 2002.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, Livros Técnicos e Científicos, **Editores S.A.**, 5 ed., 2000.

CHIMANSKI, A.; FRANCISCO, P.; FREDERICCI, C.; NAOYUKI, H. Evaluation of glass viscosity of dental bioceramics by the SciGlass information system. **Ceramics International**, v. 8, p. 10000-10009, 2015.

COELHO, J. M.; COSTA, C. A.; FERREIRA, M. Fractografia em vidros. **Cerâmica [online]**, v. 46, n. 299, p. 139-144, 2000.

CORNING. Properties of Pyrex®, Pyrexplus® and Low Actinic Pyrex Code 7740 Glasses, 2010. Disponível em: www.corning.com/lifesciences (capturado 22 nov. 2016).

DESCHAMPS, T.; MARTINET, C.; BRUNEEL, J. L.; CHAMPAGNON, B. Soda-lime silicate glass under hydrostatic pressure and indentation: a micro-Raman study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, n. 3, p. 035402, 2011.

DESHPANDE, V. K.; RAUT, A. P. Effect of gamma irradiation on the density, glass transition temperature and electrical conductivity of lithium borosilicate glasses with alumina addition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 457, p. 104-110, 2017.

DIETZEL, A. Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten. **Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie**, v. 48, n. 1, p. 9-23, 1942.

DUAN, S.; LI, E.; CHEN, H.; TANG, B.; YUAN, Y.; ZHANG, S.; Influence of Li₂O–B₂O₃–SiO₂ glass on the sintering behavior and microwave dielectric properties of BaO–0.15ZnO–4TiO₂ ceramics. **Ceramics International**, v. 42, p. 7943-7949, 2016.

EL-BATAL, F. H.; KHALIL, E. M.; HAMDY, Y. M.; ZIDAN, H. M.; AZIZ, M. S.; ABDELGHANY, A. M. FTIR spectral analysis of corrosion mechanisms in soda lime silica glasses doped with transition metal oxides. **Silicon**, v. 2, n. 1, p. 41-47, 2010.

FELTZ, A. Amorphous inorganic materials and glasses. **VCH Publishers**, p. 446, 1993.

FERNANDES, M.H.F.V. **Introdução à ciência e tecnologia do vidro**, Universidade Aberta (Lisboa) Portugal, 1999.

GOPAL, N. G. S. Radiation sterilization of pharmaceuticals and polymers. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 12, p. 35–50, 1978.

HOWES, A. P.; VEDISHCHEVA, N. M.; SAMOSON, A.; HANNA, J. V.; SMITH, M. E.; HOLLAND, D.; DUPREE, R. Boron environments in Pyrex® glass—a high resolution, Double-Rotation NMR and thermodynamic modelling study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 25, p. 11919-11928, 2011.

HE, F.; PING, C. Viscosity and structure of lithium sodium borosilicate glasses. **Physics Procedia**, v. 48, p. 73-80, 2013.

HONG, S. I.; LEE, Y. N.; CHO, S. Y.; WHITESIDE, W. S.; PARK, H. J. The spectroscopic analysis of γ -irradiated glass by colorimetry, ESR and XPS. **Radiation Measurements**, v.43, p.1365-1371, 2008.

HRMA, P. High-temperature viscosity of commercial glasses. **Ceramics Silikaty**, v. 50, n. 2, p. 57, 2006.

INAMURA, P. Y.; UEHARA, V. B.; TEIXEIRA, C. A. H. M.; MASTRO, N. L. Mediate gamma radiation effects on some packaged food items. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81 p. 1144–1146, 2012.

IQBAL, Y.; LEE, W. E. Microstructural evolution in triaxial porcelain. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 12, p. 3121-3127, 2000.

KAMITSOS, E. I. Infrared studies of borate glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 44, n. 2, p. 79-87, 2003.

KAMITSOS, E. I.; PATSIS, A. P.; KARAKASSIDES, M. A.; CHRYSOSIKOS, G. D. Infrared reflectance spectra of lithium borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 126, n. 1-2, p. 52-67, 1990.

KHALIL, E. M. A., ELBATAL, F. H., HAMDY, Y. M., ZIDAN, H. M., AZIZ, M. S., & ABDELGHANY, A. M. Infrared absorption spectra of transition metals-doped soda lime silica glasses. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 5, p. 1294-1300, 2010.

KHASA, S.; DAHIYA, M. S.; AGARWAL, A.; CHAND, P. EPR, FTIR, thermal and electrical properties of VO^{2+} doped $\text{BaCl}_2\cdot\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ glasses. **Journal of Molecular Structure**, v. 1079, p. 15-20, 2015.

KAWAZOE, H.; SUZUKI, R.; INOUE, S.; YAMANE, M. Mechanism of photochromism in oxide glasses containing a large amount of CdO or ZnO. **Journal of non-crystalline solids**, v. 111, n. 1, p. 16-28, 1989.

KILYMIS, D.; FAIVRE, A.; MICHEL, T.; PEUGET, S.; DELAYE, J. M.; DELRIEU, J.; ISPAS, S. Raman spectra of indented pristine and irradiated sodium borosilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 464, p. 5-13, 2017.

KIM, C. E.; HWANG, H. C.; YOON, M. Y.; CHOI, B. H.; HWANG, H. J. Fabrication of a high lithium ion conducting lithium borosilicate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 15, p. 2863-2867, 2011.

LEE, S. H.; CHO, K. I.; CHOI, J. B.; SHIN, D. W. Phase separation and electrical conductivity of lithium borosilicate glasses for potential thin film solid electrolytes. **Journal of power sources**, v. 162, n. 2, p. 1341-1345, 2006.

LEE, C. H.; JOO, K. H.; KIM, J. H.; WOO, S. G.; SOHN, H. J.; KANG, T.; PARL, Y.; OH, J. Y. Characterizations of a new lithium ion conducting $\text{Li}_2\text{O}-\text{SeO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ glass electrolyte. **Solid State Ionics**, v. 149, n. 1, p. 59-65, 2002.

MARÇAL, R. L. S. B. **Fabricação de vidros especiais a partir de resíduos da indústria de rochas ornamentais**. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia, 2011.

MCLELLAN, G. W.; SHAND, E. B. Glass Engineering Handbook. (Retroactive Coverage). **McGraw-Hill Book Company**, 1221 Avenue of the Americas, New York, New York 10020, USA, 1984. 512, 1984.

MCMILLAN, P. W. "Class Ceramics", 2nd ed., **Academic Press New York**, 1979.
MAGALLANES-PERDOMO, M.; AZA, A.H. D; SOBRADOS, I.; SANZ, J.; PENA, P. Structure and properties of bioactive eutectic glasses based on the $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaSiO_3 - $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ system. **Acta biomaterialia**, v. 8, n. 2, p. 820–9, 2012.

MICHALSKE, T. A. "Quantitative Fracture Surface Analysis, Ceramics and Glasses", Engineered Materials Handbook. **The Materials Information Society**, v.4, 1991.

MI-TANG, W.; JIN-SHU, C. Viscosity and thermal expansion of rare earth containing soda–lime–silicate glass. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 504, n. 1, p. 273-276, 2010.

MUÑOZ, F.; MONTAGNE, L.; DELEVOYE, L.; DURÁN, A.; PASCUAL, L.; CRISTOL, S.; PAUL, J. F. Phosphate speciation in sodium borosilicate glasses studied by nuclear magnetic resonance. **Journal of non-crystalline solids**, v. 352, n. 28, p. 2958-2968, 2006.

MYSEN, B. O.; VIRGO, D. A. V. I. D.; SCARFE, C. M. Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts—a Raman spectroscopic study. **Am. Mineral**, v. 65, n. 7-8, p. 690-710, 1980.

NAVARRO, J. M. F. El vidrio. **Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas**, 3 ed., p. 667, 2003.

NAVARRO, J. M. F. El vidrio: constitución, fabricación, propiedades. **Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas**, 1985.

NALIN, M.; RIBEIRO, S. J.; MANZANI, D.; GONÇALVES, R. R.; POIRIER, G.; CASSANGES, F. C.; MATOS, C. J. S.; MENDONÇA, C. R.; BONI, L.; MISOGUTI, L.; MALTA, O.; LEDEMI, Y.; MESSADDEQ, S.; MESSADDEQ, Y. glassy materials and light: part 1. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 328-339, 2016.

NEYRET, M.; LENOIR, M.; GRANDJEAN, A.; MASSONI, N.; PENELON, B.; MALKI, M.; Ionic transport of alkali in borosilicate glass. Role of alkali nature on glass structure and on ionic conductivity at the glassy state, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.410, p. 74–81, 2015.

OSIPOV, A. A.; OSIPOVA, L. M.; EREMYASHEV, V. E. Structure of alkali borosilicate glasses and melts according to Raman spectroscopy data. **Glass Physics and Chemistry**, v. 39, n. 2, p. 105-112, 2013.

PAUL, A. Chemistry of Glasses. **New York: Chapman and Hall**, 2 ed., 1990.

PERCIO, M. F. **Desenvolvimento de suportes vítreos e vitrocerâmicos baseados no sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ modificados pelos óxidos Nb_2O_5 , TiO_2 , V_2O_5 e ZrO_2 , para microextração em fase sólida (SPME-CG)**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2012.

PRIVEN, A.I. Calculation of the viscosity of glass-forming melts: V. binary borate systems. **Glass Physics and Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 541-558, 2000.

QUEZADA, V. A. C; CALDAS, L.V.E. Glass detectors for dose determination in a flower irradiation process. **Radiation protection dosimetry**, v. 85, n. 1-4, p. 473-475, 1999.

QUEZADA, V. A. C. **Estabelecimento de um sistema dosimétrico para doses altas utilizando vidros**. Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE DE SÃO, 1997.

RAJARAM, M.; FRIEBELE, E. J. Effects of radiation on the properties of low thermal expansion coefficient materials: a review. **Journal of non-crystalline solids**, v. 108, n. 1, p. 1-17, 1989.

RAO, N. S.; PURNIMA, M.; BALE, S.; KUMAR, K. S.; RAHMAN, S. Spectroscopic investigations of Cu^{2+} in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ glasses. **Bulletin of Materials Science**, v. 29, n. 4, p. 365-370, 2006.

RODRIGUES JÚNIOR., A. A.; CALDAS, L. V. E. Commercial plate window glass tested as routine dosimeter at a gamma irradiation facility. **Radiation Physics and Chemistry**, v.63, p.765–767, 2002.

RODRIGUES JÚNIOR, A. A.; CALDAS, L. V.; TRAVESSA, R. Vidro comercial como detector de irradiação sim/não num irradiador de grande porte. **Anais do Encontro Nacional de Aplicações Nucleares, Rio de Janeiro, Brasil**, p. 11-16, 2002.

RODRIGUES JÚNIOR, A. A. **Vidro comercial como detector e medidor de radiação num irradiador de grande porte**. Dissertação de Mestrado em Ciências – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2000.

SAETOVA, N. S.; RASKOVALOV, A. A.; ANTONOV, B. D.; YAROSLAVTSEVA, T. V.; REZNITSKIKH, O. G.; KADYROVA, N. I. The influence of lithium oxide concentration on the transport properties of glasses in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 443, p. 75-81, 2016.

SCHNEIDER JÚNIOR, S. J. Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glass. **Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glass**, 1991.

SCHOLZE, H. Glass: Nature, Structure and Properties. 1st ed. **New York: Springer-Verlag**, 463 p., 1991.

SHELBY, J.E. Introduction to glass science and technology. **Cambridge: The Royal Society of Chemistry**, 2005.

SHELBY, J.E. Introduction to Glass Science and Technology. **Cambridge: The Royal Society of Chemistry**, 1997.

SHELBY, J. E. Effect of radiation on the physical properties of borosilicate glasses. **Journal of applied physics**, v. 51, n. 5, p. 2561-2565, 1980.

SHENG, J.; KODONO. K.; YAZAWA. T. Fading behavior of X-ray induced color centers in soda-lime silicate glass. **Applied radiation and isotopes**, v. 57, n. 6, p. 813-817, 2002.

SHKROB, I. A.; TADJIKOV, B. M.; TRIFUNAC. A. D. Magnetic resonance studies on radiation – induced point defects in mixed oxide glasses. I spin centers in B₂O₃ and alkali borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, St. Peterburg, v. 262, n. 13, p. 6–34, 2000.

SILVA, M. J. D. **Desenvolvimento de selantes vitrocerâmicos para uso em SOFC pertencentes ao sistema BAS (BaO-Al₂O₃-SiO₂) modificados com B₂O₃**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2014.

SINGH, S.; KALIA, G.; SINGH, K. Effect of intermediate oxide (Y₂O₃) on thermal, structural and optical properties of lithium borosilicate glasses. **Journal of Molecular Structure**, v. 1086, p. 239-245, 2015.

STEVENS, J.M. Glass considered as a polymer. **Glass Ind**, v. 35, n. 2, p. 69–72, 1954.

STUKE, A.; BEHRENS, H.; SCHMIDT, B. C.; DUPREE, R. H₂O speciation in float glass and soda lime silica glass. **Chemical Geology**, v. 229, n. 1, p. 64-77, 2006.

SUSZYNSKA, M.; MACALIK, B. Optical studies in gamma-irradiated commercial soda–lime silicate glasses. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 179, n. 3, p. 383-388, 2001.

TEIXEIRA, M.I.; CALDAS, L.V.E. Dosimetric properties of various colored commercial glasses. **Applied radiation and isotopes**. v.57, p.407–413, 2002.

THOMBRE, D. B.; SINGH, K. Relaxation Behaviour of Lithium-Borosilicate Glasses. **International Journal of Engineering Research**, v.3, p. 602-607, 2014.

THOMBRE, D. B.; THOMBRE, M. D. Study of Physical Properties of Lithium-borosilicate glasses. **International Journal of Engineering Research and Development**. v.10, p. 09-19, 2014.

TULLER, H. L.; MOON, P. K. Fast ion conductors: future trends. **Materials Science and Engineering: B**, v. 1, n. 2, p. 171-191, 1988.

WANG, M.; CHENG, J.; LI, M.; HE, F. Raman spectra of soda–lime–silicate glass doped with rare earth. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 20, p. 3865-3869, 2011.

XUE, X.; STEBBINS, J. F.; KANZAKI, M.; MCMILLAN, P. F.; POE, B. Pressure-induced silicon coordination and tetrahedral structural changes in alkali oxide-silica melts up to 12 GPa: NMR, Raman, and infrared spectroscopy. **American Mineralogist**, v. 76, n. 1-2, p. 8-26, 1991.

YAZAWA, T. Development of recycling glass using radiation induced color. **Osaka National Research Institute (ONRI) Newsletter**, v. 44, n. 11, p. 4, 2000.

ZACHARIASEN, W. H. The Atomic Arrangement in Glass. **Journal of the American Chemical Society**, v.54 p. 3841-3851, 1932.

ZANOTTO, E. D.; STAFFA, L.A. Viscosidade de vidros na faixa de 10^7 a 10^{14} Pa.s Parte II-Método de Compressão (*). **Cerâmica**, v. 31, n. 188, 1985.

ZARZYCKY, J. **Les verres et l'état vitreux**. Paris: Mason, p. 385, 1982.

ZHENG, Z.; HONGGUI, D.; JIE, F.; DAOCHUAN, Y. Window glass as a routine dosimeter for radiation processing. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry**, v. 31, n. 4-6, p. 419-423, 1988.

7. Apêndice

Produção bibliográfica decorrente desta dissertação

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

SILVA JUNIOR, C. M.; FRAGA, A.; OLIVEIRA, R. A. P.. Avaliação da viscosidade de vidros usando o software SciGlass. I Congresso de Ciência dos Materiais e V Escola de Nanotecnologia de Rede Agronoma, Bahia, 2016.

SILVA JUNIOR, C. M.; NASCIMENTO, T. M. T.; OLIVEIRA, R. A. P.. Radiation Detetction using Color Changes in Commercial Glasses. Encontro de Física 2016, Rio Grande do Norte, 2016.

FRAGA, A.; SILVA JUNIOR, C. M.; OLIVEIRA, R. A. P.. Produção e caracterização da matriz vítrea SLB. I Congresso de Ciência dos Materiais e V Escola de Nanotecnologia de Rede Agronoma, Bahia, 2016.

SILVA JUNIOR, C. M.; OLIVEIRA, R. A. P.. Centro de cor através de vidros comerciais irradiados e sua reciclagem a partir do tratamento térmico. VIII - Scientex - Semana de ensino, pesquisa e extensão da Universidade Federal do Vale do São Francisco, Pernambuco, 2015.