



UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

**THÁIS MUNIZ TEIXEIRA NASCIMENTO**

INFLUÊNCIA DO  $Al_2O_3$  NA MATRIZ VÍTREA LKB:  
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Juazeiro

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

**THÁIS MUNIZ TEIXEIRA NASCIMENTO**

INFLUÊNCIA DO  $\text{Al}_2\text{O}_3$  NA MATRIZ VÍTREA LKB:  
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Dissertação apresentada a Universidade Federal do Vale do São Francisco – UNIVASF, campus Juazeiro-BA, como requisito da obtenção de título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Raquel Aline Pessoa Oliveira

Juazeiro

2017

	Nascimento, Thaís Muniz Teixeira.
N244i	Influência do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na Matriz Vítreá LKB: síntese e caracterização/ Thaís Muniz Teixeira Nascimento. --Juazeiro, 2017.
	xv, 56 f. : il. ; 29 cm.
	Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2017.
	Orientadora: Prof <sup>a</sup> . Dr <sup>a</sup> . Raquel Aline Pessoa Oliveira.
	Referências.
	1. Ciências dos Materiais. 1. Vidro Borato. 2. Higroscopia. 3. Óxido de Alumínio. I. Título. II. Oliveira, Raquel Aline Pessoa. III. Universidade Federal do Vale do São Francisco.
	CDD 620.1

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Integrado de Biblioteca SIBI/UNIVASF

Bibliotecário: Renato Marques Alves

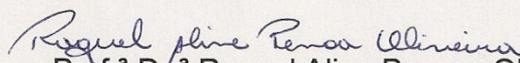


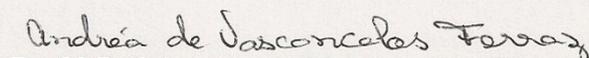
**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO**  
Avenida Antônio Carlos Magalhães, 510 - Santo Antônio. CEP: 48902-300 Juazeiro/BA  
Tel/Fax: (74)21027645, [www.univasf.edu.br/~cpgcm](http://www.univasf.edu.br/~cpgcm)  
**COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

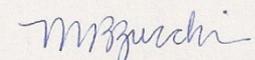
## **Influência do $\text{Al}_2\text{O}_3$ na matriz vítrea LKB: Síntese e Caracterização por**

**Thaís Muniz Teixeira Nascimento**

Dissertação de mestrado APROVADA em sessão pública no dia 25 de abril de dois mil e dezessete perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Raquel Aline Pessoa Oliveira  
(CPGCM-UNIVASF)

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Andréa de Vasconcelos Ferraz  
(CPGCM-UNIVASF)

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria do Rosário Zucchi  
(Depto de Física/UFBA)

Dedico este trabalho primeiramente a Deus pelo dom da vida, aos meus pais Antônia e Jorge que sempre me incentivam em tudo e pelo amor incondicional que foi me dado. A meu esposo Eric Ramon pelo companheirismo, pela paciência e carinho. Ao meu irmão George e todos os familiares que de alguma forma contribuíram para minha conquista e a todos os amigos pelo apoio e incentivo dado para que chegasse até aqui e finalizasse essa linda jornada.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pelo dom da vida.

A meus pais, meu irmão e toda minha família que sempre me incentivaram para lutar e conquistar meus ideais.

Ao meu esposo que sem ele essa jornada seria muito mais dolorosa. Obrigada pelo apoio, pelo carinho e pela preocupação diária.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Raquel Aline Pessoa Oliveira obrigada pela atenção, dedicação nas orientações, pela amizade e paciência.

Ao laboratório de mecânica, a todos os funcionários da Univasf e a todos os amigos conquistados através do Mestrado em Ciências dos Materiais.

A FACEPE pelo incentivo financeiro e pelo apoio a pesquisa, sem dúvidas não seria possível concluir essa etapa.

Em fim, a todas as pessoas que me fortaleceram para que esse trabalho pudesse ser concluído e de alguma forma me tornaram um ser humano melhor em termos de lutar pelos meus propósitos e conseguir alcançar meus ideais. A todos vocês, meu sincero muito obrigada.

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

Theodore Roosevelt

## RESUMO

Vidros boratos vêm sendo estudados para diversos fins como dosímetros termoluminescentes, luminescência, lasers e aplicações na optoeletrônica. Entretanto, apresentam alta higroscopicidade, o que limita significativamente sua praticidade. Renovado interesse vem surgindo no que concerne à preparação de sistemas vítreos boratos contendo alumínio, uma vez que o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pode ser incorporado em grandes quantidades e estabilizar a estrutura do vidro, diminuindo a higroscopicidade. Este trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar, de forma inédita, o sistema vítreo  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--H}_3\text{BO}_3$  (LKB) adicionando diferentes proporções de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  visando a possibilidade de desenvolver um material com baixa higroscopicidade e de grandes aplicações tecnológicas. Além disso, alta temperatura de fusão e viscosidade do material inviabilizaria o processo de produção comercial e por isso pretendemos sintetizar os vidros em temperaturas abaixo de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , visando facilidade e custo no processo. Para tanto, quatro composições de vidros foram desenvolvidas e estudadas para uma análise comparativa da viscosidade em função da adição do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Além disso, foram feitas análises de difração de raios X (DRX), análise térmica, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Raman, espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), espectroscopia no ultravioleta e no visível (UV-Visível), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e testes de higroscopicidade. O DRX confirma a estrutura amorfa do vidro em todas as amostras produzidas. As análises térmicas apontaram as temperaturas características dos vidros, deduzindo que o óxido de alumínio está se incorporando à matriz LKB uma vez que houve aumento da temperatura de transição vítrea com o aumento da proporção molar. O UV-Visível mostra que todas as amostras apresentam uma maior transmitância no visível e apenas uma parte no ultravioleta. As análises morfológicas das amostras sugerem aumento das características com a adição do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  possivelmente devido ao aumento na dureza das amostras. Os espectros de FTIR e Raman mostraram principalmente a presença de anéis boroxol e anel triborato. Por meio dos testes de corrosão e adsorção, foi possível ver uma excelente melhoria de higroscopicidade em uma das amostras produzidas.

**Palavras-chaves:** vidro borato, higroscopia, óxido de alumínio.

## ABSTRACT

Borate glasses have been studied for various purposes such as thermoluminescent dosimeters, luminescence, lasers and applications in optoelectronics. However, they present high hygroscopicity, which significantly limits their practicality. Renewed interest has arisen with regard to the preparation of glass borate systems containing aluminum, since aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) can be incorporated in large quantities and stabilize the structure of the glass, reducing hygroscopicity. This work aims to prepare and characterize, in an unprecedented way, the vitreous  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$  (LKB) by adding different proportions of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in order to develop a material with low hygroscopicity and high technological applications. In addition, high melt temperature and viscosity of the material would make the commercial production process infeasible and therefore we intend to synthesize the glasses at temperatures below  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , for ease and cost in the process. For this, four glass compositions were developed and studied for a comparative analysis of the viscosity as a function of the addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . In addition, were performed Analysis of ray-X diffraction (XRD), thermal analysis, infrared spectroscopy by Fourier transform (FTIR) and Raman, ray-X dispersive energy spectroscopy (EDS), ultraviolet spectroscopy and visible (UV-Visible), scanning electron microscopy (SEM) and hygroscopicity tests. The XRD confirms the amorphous structure of the glass in all samples produced. The thermal analysis indicated the characteristic temperatures of the glasses, deducing that the aluminum oxide is being incorporated into the LKB matrix since there was an increase in the glass transition temperature with the increase of the molar ratio. The UV-Visible shows that all samples have a higher transmittance in the visible and only a part in the ultra violet. The morphological analyzes of the samples suggest an increase in the characteristics with the addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  possibly due to the increase in the hardness of the samples. The spectra of FTIR and Raman showed mainly the presence of boroxol rings and triborate ring. By the corrosion and adsorption tests, it was possible to see an excellent hygroscopicity improvement in one of the samples produced.

**Key words:** borate glass, hygroscopy, aluminum oxide.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Comparação da estrutura de material cristalino e de um material amorfo.....	6
Figura 2.2 – Variação da propriedade em função da concentração dos elementos.....	7
Figura 2.3 – Comparação do volume específico em função da temperatura para um vidro.....	8
Figura 2.4 – Possíveis estruturas encontradas em vidros boratos.....	10
Figura 2.5 – Estudo teórico da viscosidade do vidro.....	11
Figura 2.6 – Geometria de difração de um cristal.....	12
Figura 3.1 – Fluxograma resumindo os materiais e métodos usados no presente trabalho.....	17
Figura 3.2 – Utensílios usados na preparação dos vidros.....	19
Figura 3.3 – Foto do aparato experimental para tratamento térmico das amostras.....	20
Figura 3.4 – Interface da calculadora no SciGlass 7.0.....	20
Figura 3.5 – Amostras vítreas usadas na análise do UV-Visível.....	23
Figura 4.1 – Curva de viscosidade de todos os vidros estudados em função da temperatura.....	27
Figura 4.2 – Foto das amostras vítreas produzidas.....	28
Figura 4.3 – Padrões de DRX de pó das amostras vítreas produzidas.....	29
Figura 4.4 – Curvas de DTA de todas as amostras vítreas produzidas.....	30
Figura 4.5 – Gráfico da TGA para todas as amostras.....	32
Figura 4.6 – Micrografias do vidro LKB.....	33
Figura 4.7 – Micrografias do vidro LKBAI-1.....	33
Figura 4.8 – Micrografias do vidro LKBAI-2.....	34
Figura 4.9 – Mapeamento do vidro LKBAI-2.....	35
Figura 4.10 – Micrografias do vidro LKBAI-3.....	35
Figura 4.11 – Microscopia de fratura de todos os vidros.....	37
Figura 4.12 – Espectro de FTIR de todas as amostras.....	39
Figura 4.13 – Esquema do anel boroxol.....	40
Figura 4.14 - Espectro Raman para todas as amostras.....	41
Figura 4.15 – Molécula do anel triborato.....	41

Figura 4.16 - Espectro do UV-Visível.....	42
Figura 4.17 – Teste de corrosão de todas as amostras.....	44
Figura 4.18 – Amostras vítreas 30 dias após o início do teste.....	45
Figura 4.19 - pH das amostras.....	46
Figura 4.20 – Variação da massa em função de dias de todas as amostras.....	47
Figura 4.21 – Amostras do teste de adsorção após 30 dias.....	48

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 3.1 – Porcentagens em mol dos reagentes utilizados na produção de cada uma das amostras produzidas.....	18
Tabela 4.1 - Viscosidade em altas temperaturas obtida a partir do SciGlass.....	26
Tabela 4.2 – Cálculo da força do campo dos íons usados na matriz vítrea deste trabalho.....	28
Tabela 4.3 – Temperaturas de transição vítrea, de fusão e de cristalização. Todas em graus Celsius.....	31
Tabela 4.4 – Análise semi-quantitativa de EDS referente ao pó das amostras produzidas.....	38
Tabela 4.5 – Tabela dos modos vibracionais no IR.....	40
Tabela 4.6 - Modos de vibração do Raman.....	42
Tabela 4.7 – Média da perda ou ganho de massa em 24 h.....	44
Tabela 4.8 – Aumento percentual de massa em 30 dias.....	47

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Pa.s	Pascal. segundo
T <sub>f</sub>	Temperatura de fusão
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TG	Termogravimetria
T <sub>v</sub>	Temperatura de vaporização
UNIVASF	Universidade Federal do Vale do São Francisco
UV	Ultravioleta
V	Volume específico

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Considerações Gerais.....	1
1.2 Objetivos .....	3
1.2.1 Objetivo Geral.....	3
1.2.2. Objetivos específicos .....	3
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>4</b>
2.1 O Vidro.....	4
2.1.1 Transição Vítreas.....	7
2.1.2 Vidros Boratos .....	8
2.2 Viscosidade.....	10
2.3 Difração de Raios X (DRX) .....	12
2.4 Análise Térmica .....	13
2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	13
2.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) .....	14
2.7 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	14
2.8 Espectroscopia Raman .....	14
2.9 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e no Visível (UV-Visível) .....	14
2.10 Higroscopicidade.....	15
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>17</b>
3.1 Preparação das Amostras.....	187
3.1.1 Preparação das Amostras com Tratamento Térmico.....	20
3.2 Métodos Analíticos.....	20
3.2.1 Viscosidade .....	20
3.2.2 Difractometria de Raios X (DRX).....	21
3.2.3 Análise Térmica .....	21
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	21
3.2.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) .....	22
3.2.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	22
3.2.7 Espectroscopia Raman.....	22
3.2.8 Espectroscopia no Ultravioleta e no Visível (UV-Visível) .....	22
3.2.9 Higroscopicidade .....	23

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>25</b>
4.1 Caracterização das Amostras .....	25
4.2 Difração de Raios X (DRX) .....	28
4.3 Análise Térmica .....	298
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	32
4.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) .....	37
4.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	38
4.7 Espectroscopia RAMAN.....	40
4.8 Espectroscopia no Ultravioleta e no Visível (UV-VISÍVEL) .....	42
4.9 Higroscopicidade.....	43
4.9.1 Teste de Corrosão .....	43
4.9.2 Teste de Adsorção.....	46
<b>5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> .....	<b>49</b>
5.1 Conclusões .....	49
5.2 Perspectivas.....	50
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>51</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Este capítulo fornece as motivações para estudar a influência do óxido de alumínio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na matriz vítrea LKB, bem como o objetivo geral e específico do trabalho.

### 1.1 Considerações Gerais

O vidro é um sólido, não cristalino, que apresenta transição vítrea. Em geral, os formadores vítreos fundem em temperaturas elevadas, a  $1.700\text{ }^\circ\text{C}$ , tornando o processo caro e complexo. Para reduzir custos e facilitar a produção, são acrescentados óxidos metálicos que reduzem o ponto de fusão. Desde a sua descoberta, vem se adequando em vários ambientes, desde os vitrais de igrejas medievais, vidros planos de janelas, para-brisas de automóveis, lentes de óculos até a fibra ótica utilizada para telecomunicações (NASCIMENTO, 2014).

Embora o vidro seja um dos materiais mais antigos preparado pelo homem, somente a partir do século XX começou a ser largamente utilizado na área de tecnologia (LEE et. al., 2007), devido às suas propriedades ópticas não lineares, a capacidade de incorporar metais de transição como dopantes, sua estabilidade química, entre outros.

Segundo Laopaibon e Bootjomchai (2015) como uma regra geral, os vidros são duros do que os metais, apresenta baixo coeficiente de expansão térmica e de condutividade térmica, um bom isolamento elétrico, resistente a soluções químicas e pode ser utilizado a altas temperaturas.

Os vidros boratos dopados ou co-dopados com diferentes materiais, têm sido investigados para dosímetros de radiação (AYTA et. al., 2010; RAH et. al., 2009; HSU et. al., 2010; HOSSAIN et. al., 2015). Entretanto, apresenta alta higroscopicidade, o que limita significativamente sua praticidade.

O vidro LKB dopado com dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e co-dopado com óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) foi estudado por Alajerami et. al. (2013) com o intuito de avaliar as propriedades termoluminescentes do material com diferentes proporções do  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MgO}$ . Outros estudos relatam o comportamento do vidro de relógio de pulso comercial para estudos dosimétricos, uma vez que é de extrema importância uma triagem rápida da população em caso de uma emergência radiológica (MARRALE et. al., 2012).

Os sistemas vítreos boratos contendo alumínio vem despertando interesse no que concerne à preparação, uma vez que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pode ser incorporado em grandes quantidades e estabilizar a estrutura do vidro. Além disso, pode aumentar a sua durabilidade química e diminuir a higroscopicidade (AYTA et. al., 2011).

No que se refere ao método de produção dos materiais vítreos, eles podem ser obtidos por diversas formas, porém em grande parte são obtidos pelo processo tradicional de fusão e resfriamento. Esse procedimento envolve a seleção dos reagentes, cálculos estequiométricos, pesagem, homogeneização, inserção em forno a altas temperaturas e em seguida o resfriamento rápido o suficiente para não ocorrer à cristalização do material. A taxa rápida de resfriamento evita uma possível cristalização mantendo uma estrutura não cristalina do vidro.

Segundo Hopper et. al. (1974), as condições mais favoráveis para a formação vítrea envolvem uma grande viscosidade no ponto da fase cristalina e/ou um rápido aumento de viscosidade quando a temperatura cai abaixo do ponto de fusão. Vale lembrar que a viscosidade determina as condições de fusão dos óxidos formadores do vidro, taxa de desvitrificação, etc.

Nesse sentido, diversos trabalhos (CHIMANSKI et. al. 2015; LEKO E MAZURIN, 2003) relatam o estudo da viscosidade em função da temperatura testando várias proporções de compostos diferentes para que seja viável formar o vidro em temperaturas desejadas.

No trabalho de Chimanski et. al. (2015) é avaliado a viscosidade de materiais vítreos dentários através do software SciGlass com o objetivo de encontrar um valor ideal de viscosidade para a temperatura de processamento. A relação entre a composição e a viscosidade para fundir os óxidos de formação de vidros aluminosilicatos foi estudada por Leko e Mazurin (2003) também utilizando o software SciGlass e foi percebido que a viscosidade é predominantemente afetada pela quantidade de óxido de alumínio em relação aos óxidos alcalinos.

Dessa forma, vale salientar que não existe na literatura trabalhos que mostrem a influência do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na matriz vítrea LKB e por isso a importância desse trabalho é a possibilidade de desenvolver um material com baixa higroscopicidade e de grandes aplicações tecnológicas. Além disso, visa obter um parâmetro de temperatura de fusão suficiente para verter o fundido para todas as composições escolhidas. Alta temperatura de fusão e viscosidade do material inviabilizaria o

processo de produção comercial e por isso pretende-se sintetizar os vidros em temperaturas abaixo de 1000 °C, visando facilidade e custo no processo.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

O presente trabalho tem como objetivo principal preparar e caracterizar, de forma inédita, o sistema vítreo  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--H}_3\text{BO}_3$  (LKB) adicionando diferentes proporções de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  visando explorar suas propriedades para possíveis aplicações tecnológicas em dosimetria de radiação ionizante.

### **1.2.2. Objetivos específicos**

- Estudar teoricamente a viscosidade do vidro LKB adicionando o óxido de alumínio em diferentes proporções;
- Testar diferentes proporções de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) no sistema vítreo  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--H}_3\text{BO}_3$  (LKB);
- Caracterizar os materiais produzidos por difração de raios X (DRX), análises térmicas e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS);
- Avaliar a morfologia do material produzido por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Estudar a organização estrutural dos materiais produzidos por meio das técnicas de espectroscopia Raman e Infravermelho;
- Obter os espectros de transmitância no UV-Visível das amostras;
- Avaliar a higroscopicidade dos diferentes materiais vítreos produzidos.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo é dedicado aos conceitos usados durante o desenvolvimento do trabalho. Serão abordados tópicos sobre, vidro, transição vítrea, vidros boratos, higroscopicidade e técnicas de caracterização.

### 2.1 O Vidro

O vidro pode ser definido como um líquido que é super-resfriado e atinge a rigidez sem cristalizar, em um estado metaestável, apresentando um fenômeno de transição vítrea quando o material chega a uma viscosidade maior que  $10^{13}$  P (poises) (DOREMUS, 1994). O método de preparação consiste basicamente em mistura e homogeneização dos reagentes, seguido do aquecimento a uma temperatura maior que a temperatura de fusão, a conservação desta temperatura por um determinado tempo e, por fim, o resfriamento do fundido em um molde de grafite à temperatura ambiente.

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

Para saber qual componente é o formador, o estabilizador e o modificador, é calculado a força do campo através da fórmula (ZAHAO, et. al., 1993 e PERRY, et. al., 1981):

$$F = Z_c \cdot r^{-2} \quad (2.1)$$

Onde, F é a força de campo,  $Z_c$  é a carga do cátion e o r é o raio iônico do mesmo.

Em geral, o formador tem uma força de campo grande comparada com o estabilizador e o modificador, e é responsável por montar as redes aperiódicas tridimensionais contínuas, formando a estrutura vítrea, mas sem ordenamento a longo alcance. Os formadores mais usados são  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{As}_2\text{O}_3$  (ASKELAND e PRADEEP, 2008).

O modificador tem uma força de campo pequeno quando comparado com o formador e o estabilizador, possuem o raio maior que a do formador, é incapaz de formar a rede vítrea, têm como papel principal interromper a rede tridimensional,

evitando a cristalização espontânea do vidro. Os modificadores mais usados são o  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{BaO}$  (PAUL, 1990).

O estabilizador tem a força de campo intermediária quando comparado com o formador e com o modificador, o raio é menor que do modificador, e próximo ao do formador, em geral, não formam a rede vítrea sozinho, mas podem fazer parte desta e aumentam o domínio vítreo do sistema. Os estabilizadores mais comuns são  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$  e  $\text{TiO}_2$  (ASKELAND e PRADEEP, 2008).

Segundo Matsinhe (2012), Dietzel esclareceu a possível formação do vidro através da relação da carga e dos raios dos íons constituintes, incluindo interação das forças entre o cátion e o ânion. A relação aplicada aos cátions e o ânions é :

$$K = \frac{Z_C Z_A e^2}{(r_C + r_A)^2} \quad (2.2)$$

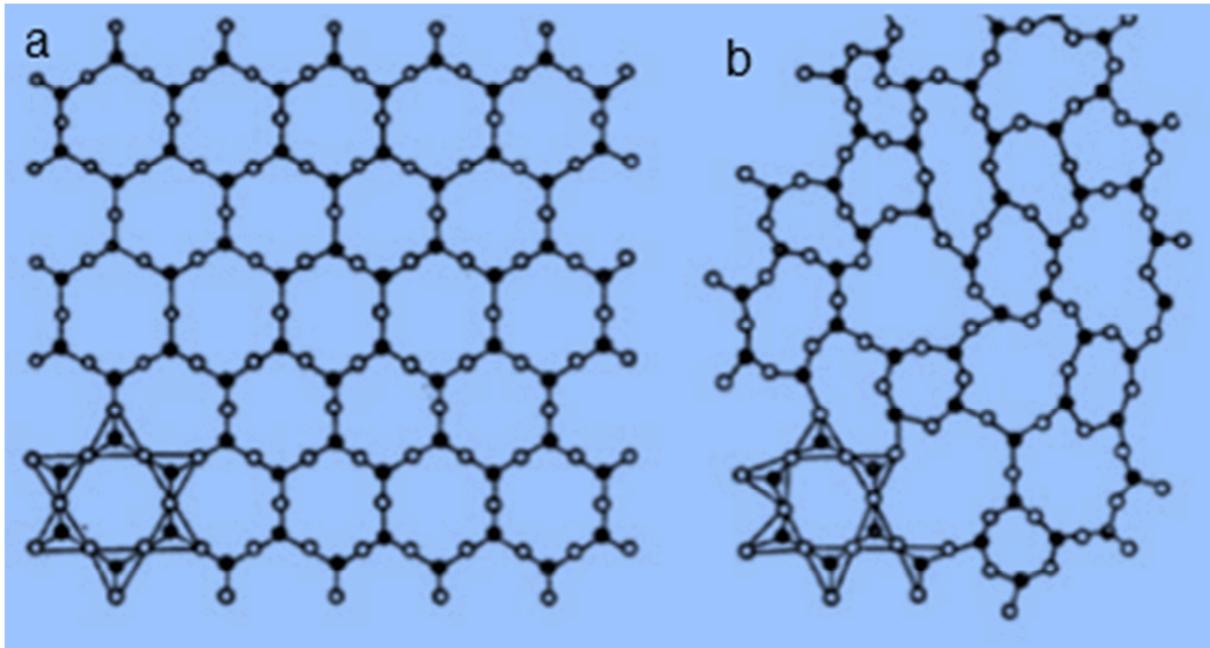
Onde  $K$  é a interação entre o cátion e o ânion,  $Z_C$  e  $Z_A$ , são os elétrons de valências do cátion e do ânion respectivamente,  $e$  é a carga elementar e  $r_C$  e  $r_A$ , são os raios do cátion e ânion. Admitindo que ânion seja, na maioria das vezes, o oxigênio,  $Z_A$ ,  $r_A$ , e  $e$  são conhecidos. Fazendo  $a = r_C + r_{\text{O}_2}$  e a razão entre  $Z_C/a^2 = F$  (força de campo), temos que:

$$F = \frac{Z_C}{a^2} \quad (2.3)$$

Portanto, estima-se que o valor da força de campo para os modificadores esteja entre  $F \approx 0,1 - 0,4$ , para os estabilizadores  $F \approx 0,5 - 1$  e para o caso dos formadores  $F \approx 1,4 - 2$ .

A não cristalinidade presente nesses materiais se dá por conta da desordem estrutural a longo alcance, porém a curta distância apresenta uma ordem local, que é caracterizada por poliedros de coordenação característica de cada material, integrados de forma aperiódica, formando uma rede tridimensional. A Figura 2.1 mostra a comparação da estrutura de um material amorfo e de um material cristalino.

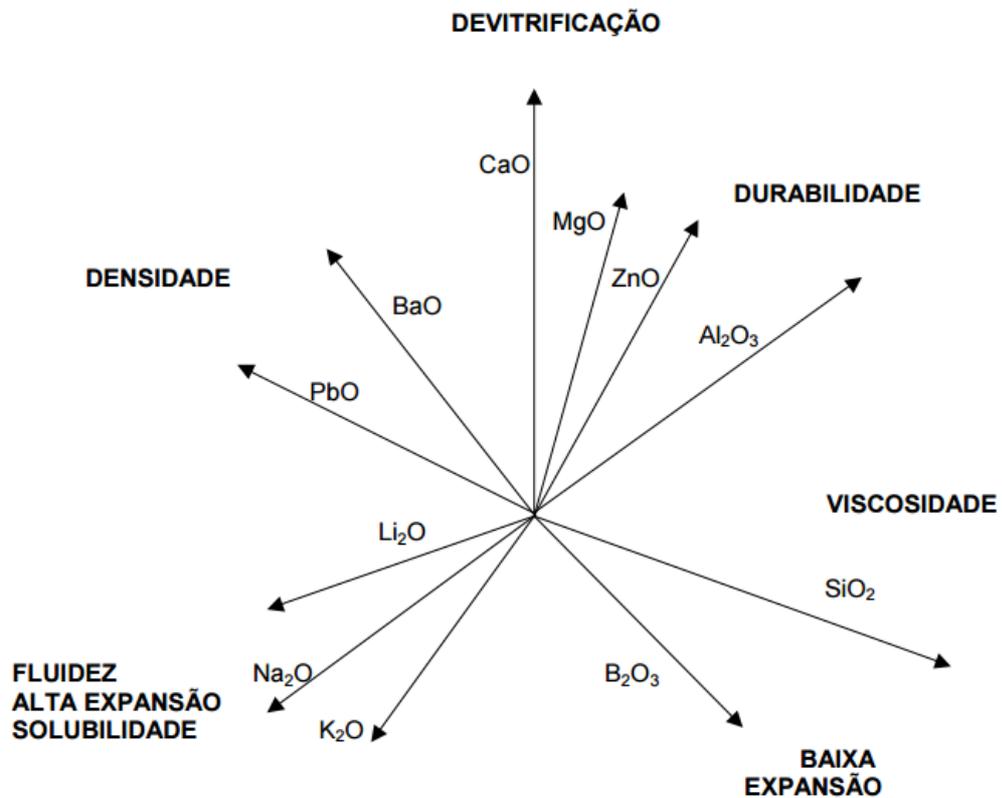
**Figura 2.1** – a) Estrutura de material cristalino e b) Estrutura de um material amorfo.  
Adaptado de Padilha (2000).



Essa desordem estrutural a longo alcance guarda relativa energia interna, podendo resultar no fenômeno de desvitrificação ou cristalização. Nesse caso, ocorre a formação de pequenos cristais no interior do vidro, formando vitrocerâmicas.

O vidro de maneira geral tem como principais propriedades, ser um líquido super-resfriado, um material amorfo, rígido, inorgânico e transparente. Essas propriedades podem sofrer alterações com o aumento de alguns estabilizadores na matriz vítrea. Na Figura 2.2 pode-se ver a variação de algumas propriedades em função do aumento da concentração. O óxido de alumínio, por exemplo, aparece na Figura 2.2 correlacionando com a durabilidade, ou seja, a adição do óxido de alumínio aumenta de forma significativa a durabilidade do vidro sendo este o principal intuito que motivou a preparação e o estudo deste vidro.

**Figura 2.2** – Variação da propriedade em função da concentração dos elementos (AKERMAN, 2000).



### 2.1.1 Transição Vítre

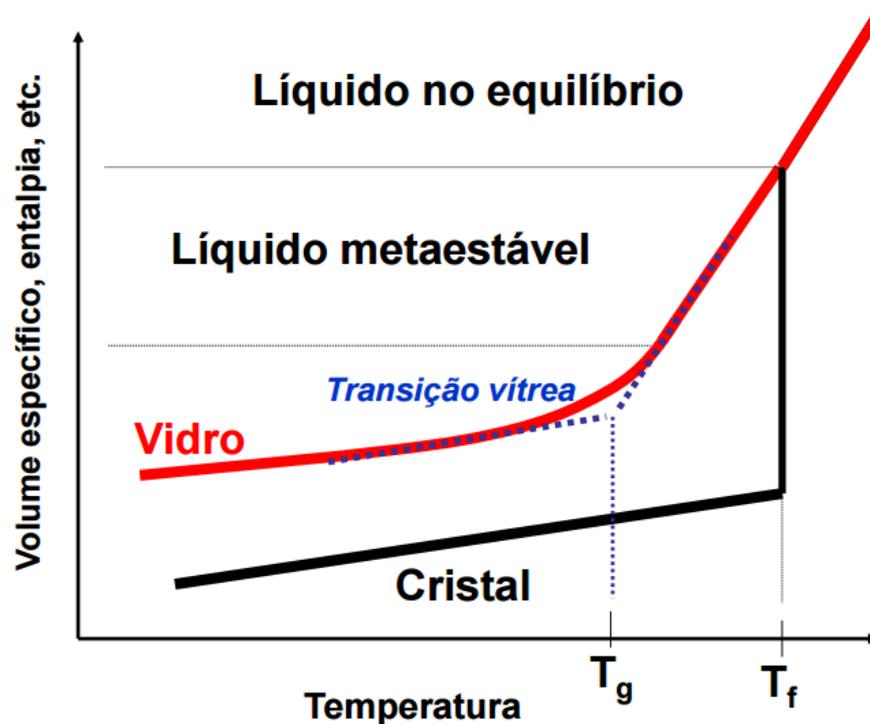
O material para ser considerado vítreo deve conter a temperatura de transição vítrea, que é um parâmetro importante para a descrição e caracterização do vidro. Ao produzir um vidro, o resfriamento rápido leva a um estado vítreo definido por temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Abaixo desse valor, a possibilidade de rearranjo atômico e as características fluidas são perdidas, prevalecendo as de um material amorfo.

A temperatura de transição vítrea pode ser observada a partir da variação do volume específico com relação à temperatura a partir do resfriamento de um fundido, conforme apresentado pela Figura 2.3.

Supondo um determinado líquido a uma temperatura elevada (fundido), a diminuição de sua temperatura causa inicialmente contração em seu volume. Quando o ponto de fusão é atingido, dois fenômenos podem ocorrer a depender do percentual de resfriamento e do material a ser estudado: o material pode se tornar um cristal ou a cristalização ser evitada e o material passar para o estado de líquido

super-resfriado. Nesse caso, ocorre uma menor variação do volume específico do material em uma transição vítrea do que em sua cristalização (ARAUJO, 1997).

**Figura 2.3** – Comparação do volume específico em função da temperatura para um vidro e um cristal de mesma composição química. Onde  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea,  $T_f$  temperatura de fusão e  $T_v$  temperatura de vaporização  $V$  é o volume específico (ZARZYCKI, 1991).



A queda contínua da temperatura pode ainda está associado a um aumento crescente da viscosidade. Nesse momento, o movimento das moléculas se torna cada vez mais difícil até que, na faixa da transição vítrea, ocorre uma mudança brusca no material e sejam impedidos os movimentos de translação e rotação das moléculas, ou seja, o vidro.

### 2.1.2 Vidros Boratos

Os vidros a base de boro estão presentes no dia-a-dia da humanidade a muitos anos em virtude de seu baixo ponto de fusão e de suas características estruturais. Segundo Askeland e Pradeep (2008) os óxidos como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{As}_2\text{O}_3$  são capazes de formar a rede vítrea sozinhos, são conhecidos como

formadores de rede vítrea. Apenas entre 1880 e 1895 apareceu uma série de novos materiais vítreos, dentro deles os vidros a base de boro.

Zachariasen (1932) propôs o primeiro modelo para a estrutura dos vidros boratos, que estabelece triângulos de  $\text{BO}_3$ , formados por boro no centro e no mesmo plano, interligados entre eles e distribuídos de forma desordenada no sistema vítreo, e ligados aos boros com oxigênios nas extremidades. Em seguida Jan Krogh-Moe (1969) aperfeiçoou o modelo dizendo que as estruturas  $\text{BO}_3$  e  $\text{BO}_4$  formam grupos estruturais bem organizados, semelhantes às estruturas encontradas em materiais cristalinos.

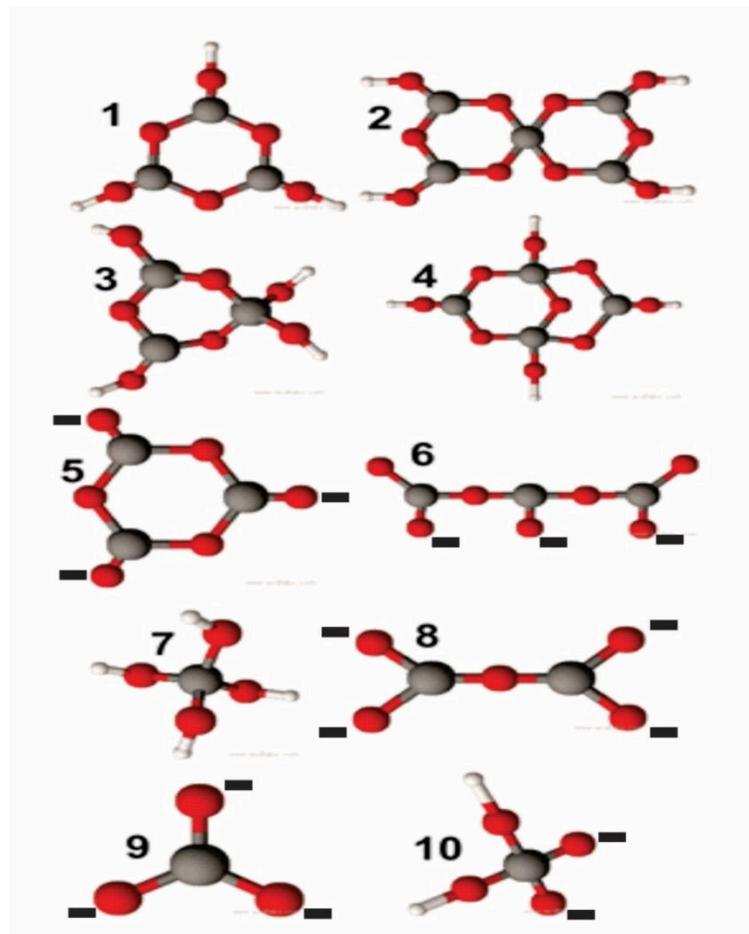
Os vidros boratos vêm se destacando em diversas áreas científicas, um exemplo é o vidro borato bioativo que tem sido reconhecido como tendo capacidade de regeneração e reparação de tecidos (CHEN, et. al., 2017), além do relatado por Silva (2005) que estuda a matriz vítrea composta por  $\text{CaBO}_7 - \text{CaB}_2\text{O}_4$  aplicadas a dosímetros termoluminescentes. Além disso, Alajerami (2012) estuda a melhoria da luminescência desse tipo de matriz adicionando os óxidos de níquel, cromo, cobre, cobalto entre outros.

Os vidros boratos, a depender dos agentes modificadores e estabilizadores, vêm sendo estudados para áreas distintas da tecnologia como, por exemplo, em dispositivos ópticos não lineares, tais como interruptores ópticos ultrarrápidos e limitadores de potência que foi relatado por (SUDHAKAR et. al., 2008), além da aplicação em dosimetria de radiação (SWAMY et. al., 2013; EL-ADAWY et. al., 2010 e REDDY et. al., 2005). Possuem características favoráveis, apresentam uma alta resistência a choques térmicos, propriedades ópticas não lineares, estabilidade química, facilidade de ser fundido em baixas temperaturas e a capacidade para aceitar íons metálicos de transição (ABOUD et. al., 2014).

Na estrutura dos vidros boratos pode ser encontrado o composto borato com o número de coordenação 3 e 4, que possui a geometria trigonal e tetragonal respectivamente, são estáveis e bem definidas.

Através das análises de FTIR e RAMAN pode-se constatar possíveis elementos estruturais presentes em vidros a base de boro. A Figura 2.4 mostra possíveis arranjos estruturais presentes nos vidros boratos.

**Figura 2.4** – Possíveis estruturas encontradas em vidros boratos. (1) grupo boroxol, (2) grupo pentaborato, (3) grupo triborato, (4) grupo diborato, (5) grupo metaborato, (6) cadeia metaborato, (7) tetraedro “loose”, (8) grupo piroborato, (9) grupo ortoborato, (10) geometria tetraédrica composta por um átomo de boro com 2 oxigênios ligantes e dois não-ligantes. Os círculos em cinzas correspondem aos átomos de boro, os círculos em vermelhos correspondem aos átomos de oxigênio. O círculo em branco indica oxigênio ligante e os círculos vermelhos com - indica oxigênio não ligante. Adaptado de Kaimitos e Chryssikos (1991).



## 2.2 Viscosidade

O estudo da viscosidade é uma ferramenta importante na otimização do processo de produção e das características térmicas e mecânicas dos vidros. A viscosidade é uma ferramenta que permite auxiliar no controle da formação do vidro, que por sua vez influencia a cristalização. Ela determina as condições de fusão, a remoção de bolhas, as temperaturas de trabalho e recozimento, a temperatura máxima de utilização e taxa de desvitrificação.

A viscosidade tem relação com a composição e temperatura de fusão. Segundo Scholze (1991) a temperatura mínima de fusão se dá a uma viscosidade de aproximadamente  $10^0$  Pa.s.

Além disso, a alta viscosidade do fundido prejudica na produção do mesmo, visto que o escoar fica muito mais difícil, ou seja, quanto maior a viscosidade, maior é a resistência ao escoamento.

A temperatura máxima de fusão é definida como a temperatura na qual o vidro deve ser elaborado e atinge uma fluidez de tal forma que permite a homogeneidade química do material e a retirada de bolhas.

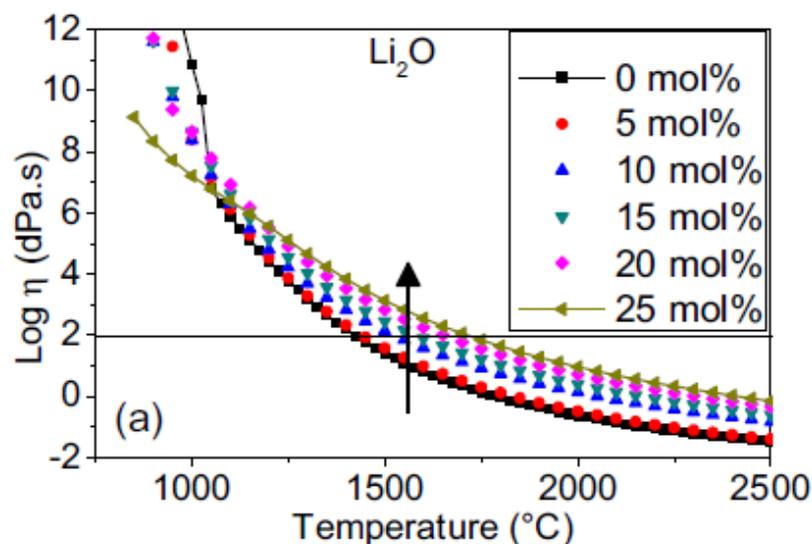
A unidade de viscosidade mais usada é a Pa.s (Pascal. Segundos), mas pode também encontrar o P (Poise). Para converter poise em pascal. segundos temos:

$$1 \text{ poise} = 100 \text{ centipoise} = 1 \text{ g}/(\text{cm}\cdot\text{s}) = 0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}.$$

$$1 \text{ centipoise} = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}.$$

Nesse contexto, Yoshimura et. al. (2015) estudou a viscosidade de um vidro composto por 45% de  $\text{SiO}_2$ , 25% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15% de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 15%  $\text{TiO}_2$  (mol%) com adição do  $\text{Li}_2\text{O}$  em diversas proporções e verificou que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura e com o aumento da concentração do composto  $\text{Li}_2\text{O}$ , confirmando as diferentes viscosidades em função da composição do material. A Figura 2.5 apresenta a curva de viscosidade em função da temperatura das diferentes composições estudadas por Yoshimura et. al. (2015).

**Figura 2.5** – Estudo teórico da viscosidade do vidro (YOSHIMURA, et. al., 2015).



### 2.3 Difração de Raios X (DRX)

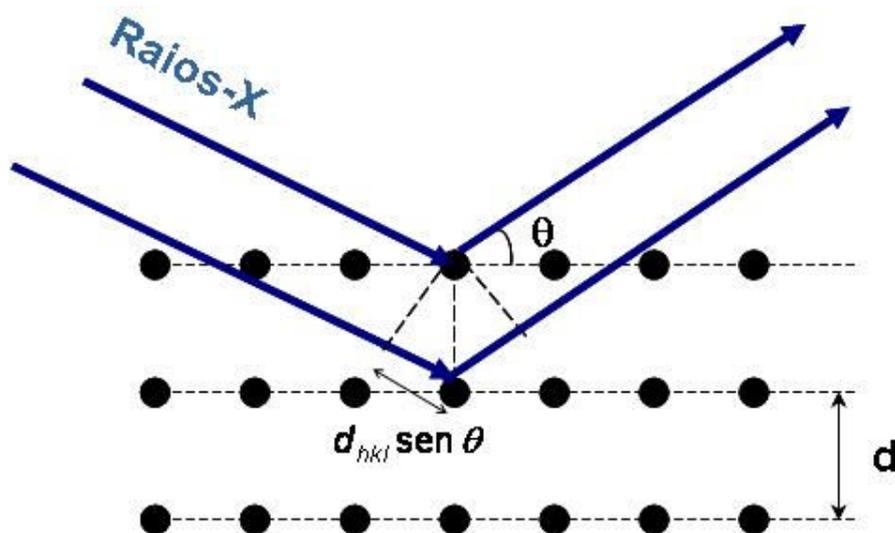
A difração de raios X é uma técnica usada para identificar as estruturas cristalinas ou amorfas dos materiais, ela possibilita a leitura de como os átomos estão organizados em um determinado espaço. Além de permitir a identificação de defeitos e geometria da rede.

O feixe de raios X atinge a amostra e é difratado por diversos planos de uma estrutura cristalina. Para acontecer à difração é necessário que o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação lançada por planos adjacentes seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material em questão. A interferência da radiação é descrita pela lei de Bragg (ASHCROFT e MERMIN, 1976) pela equação:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (2.4)$$

Onde  $n$  é a ordem da difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios incidentes,  $d\text{sen}\theta$  é duas vezes a diferença de caminho para os raios refletidos e  $\theta$  é o ângulo de incidência. A Figura 2.6 mostra a difração de um cristal.

**Figura 2.6** – Geometria de difração de um cristal (SANCHES, 2011).



A equação de Bragg nos mostra que as direções nas quais ocorre a difração são determinadas pela geometria da rede. Portanto é possível calcular as distâncias interplanares correspondente aos planos de difração conhecidos e daí conseguir identificar uma célula unitária.

## 2.4 Análise Térmica

A análise térmica permite acompanhar o desenvolvimento das amostras em função do aumento da temperatura.

Pela termogravimetria (TG) pode-se observar a perda ou ganho de massa da amostra em função da temperatura ou tempo. Nessa análise a massa da amostra é comparada com a massa da amostra de referência inerte, isso ocorre durante todo o processo de aumento de temperatura a uma taxa constante. O gráfico é exposto em % de massa em função da temperatura em °C.

Pela análise de DSC/DTA pode-se determinar as temperaturas críticas, além de caracterizar reações no estado sólido, ambas ocorrem por meio da medida direta do fluxo de calor. Quando ocorre uma diferença de temperatura entre a amostra e amostra de referência a amostra passa por um processo exotérmico ou endotérmico e essas reações correspondem a picos ou vales associados à liberação ou absorção de calor pela amostra. O gráfico do DSC é exposto em fluxo de calor (mW/mg) em função da temperatura em °C.

## 2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A principal função do MEV é tornar visível ao olho humano características muito pequenas. O objeto mais velho de observação de pequenas coisas é a lupa, seguido do microscópio óptico que utilizava fótons. O MEV pode fornecer informações a respeito de morfologia de uma amostra, além de medir o diâmetro de uma pastilha na escala de nanômetro (nm), que equivale a  $10^{-9}$  m. Outra característica importante do MEV é a possibilidade de obter uma imagem tridimensional do composto em questão, facilitando o estudo.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) atua com um feixe de elétrons de alta energia que são acelerados por uma diferença de potencial e incide na superfície da amostra, onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector. A imagem obtida a partir dos elétrons secundários provém de interações inelásticas, ou seja, perda de energia com pequena mudança de direção, entre os elétrons incidentes e a amostra.

## **2.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)**

O EDS é uma técnica que ajuda a identificar os elementos presentes na amostra. O equipamento vem acoplado ao MEV e ocorre quando os elétrons excitados retornam para a posição inicial, liberando a energia adquirida em raios X. Um detector instalado no MEV mede a energia associada a esse elétron. Como cada átomo possui energias distintas, é possível, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquela amostra.

## **2.7 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

O FTIR é aplicado para determinar as vibrações moleculares presentes nas amostras. A identificação dos compostos se dá pela comparação do espectro desconhecido com um espectro de composto puro conhecido.

Para que ocorra a absorção do infravermelho, deve-se conter uma variação do momento de dipolo da molécula gerado pelo seu movimento vibracional ou rotacional. Apenas nessas situações, o campo elétrico da radiação interage com as moléculas, determinando os espectros. Para os vidros, é possível verificar alterações estruturais submetidos a trocas iônicas.

## **2.8 Espectroscopia Raman**

O espectro Raman consiste na irradiação das amostras com uma potente fonte de laser de radiação monocromática visível ou IR-próximo (HOLLER, et. al., 2009). Durante a exposição ao laser, o espectro da radiação é medido de um ângulo geralmente de 90° com um espectro apropriado.

O Raman permite identificar as ligações químicas presente na amostra através do espalhamento inelástico da radiação eletromagnética quando interage com o material. Em materiais cristalinos ou sólidos o fóton perturba toda a rede cristalina produzindo uma vibração, ou seja, os modos vibracionais chamados fônons, resultando na identificação dos compostos.

## **2.9 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e no Visível (UV-Visível)**

Segundo Holler, et. al. (2009) a espectroscopia de absorção molecular é o resultado da medida da transmitância T ou Absorbância A de sólido, líquido ou gás, contidas dentro de células transparentes com caminho óptico. Na maioria das vezes

a concentração do composto analisado que absorveu a radiação está relacionada com a absorvância, de acordo com a lei de Beer:

$$A = - \text{Log } T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (2.5)$$

Onde A é absorvância, T é transmitância, P<sub>0</sub> é a potência radiante incidente, P é a potência radiante transmitida,  $\epsilon$  é absorvidade molar ou coeficiente de extinção, b é o caminho óptico da amostra e c é concentração do material absorvedor. A absorção pelos compostos orgânicos e inorgânicos é depende da deficiência de elétrons na molécula presente na amostra.

O UV-Visível permite determinar a quantidade de luz transmitida pelo material, identificando à transparências das amostras na região do UV e na região do Visível que vai de 200 à 700 nm.

## 2.10 Higroscopicidade

A higroscopicidade é a capacidade que um material possui de absorver umidade e podendo dissolver-se na presença de água, fazendo com que o material tenha perda de sensibilidade ou mude a integridade física.

Estudos que envolvem a higroscopicidade vão desde fármacos, torrefação de madeiras, dosimetria das radiações até queima de resíduos agrícolas (DAVIDSON et. al., 2017; COLIN et. al. 2017; ITO et. al., 2017; Li, et. al., 2016; MARINI et. al., 2015). No caso da queima de resíduos agrícolas as partículas são pesadas antes da exposição a umidade e depois da exposição com o intuito de avaliação o aumento na massa da partícula. Para isso, diversas metodologias também são adotadas e em geral leva em consideração o aumento do diâmetro das partículas ou em medidas indiretas, avaliando os efeitos na massa ou propriedades ópticas.

No caso do estudo feito por Li et. al. (2016), as partículas desidratadas da queima dos resíduos agrícolas são selecionadas, depois introduzidas no umidificador. Essas partículas ganharão um novo diâmetro quando o vapor de água se condensa ou são absorvidas e então o resultado é avaliado medindo o tamanho final da partícula.

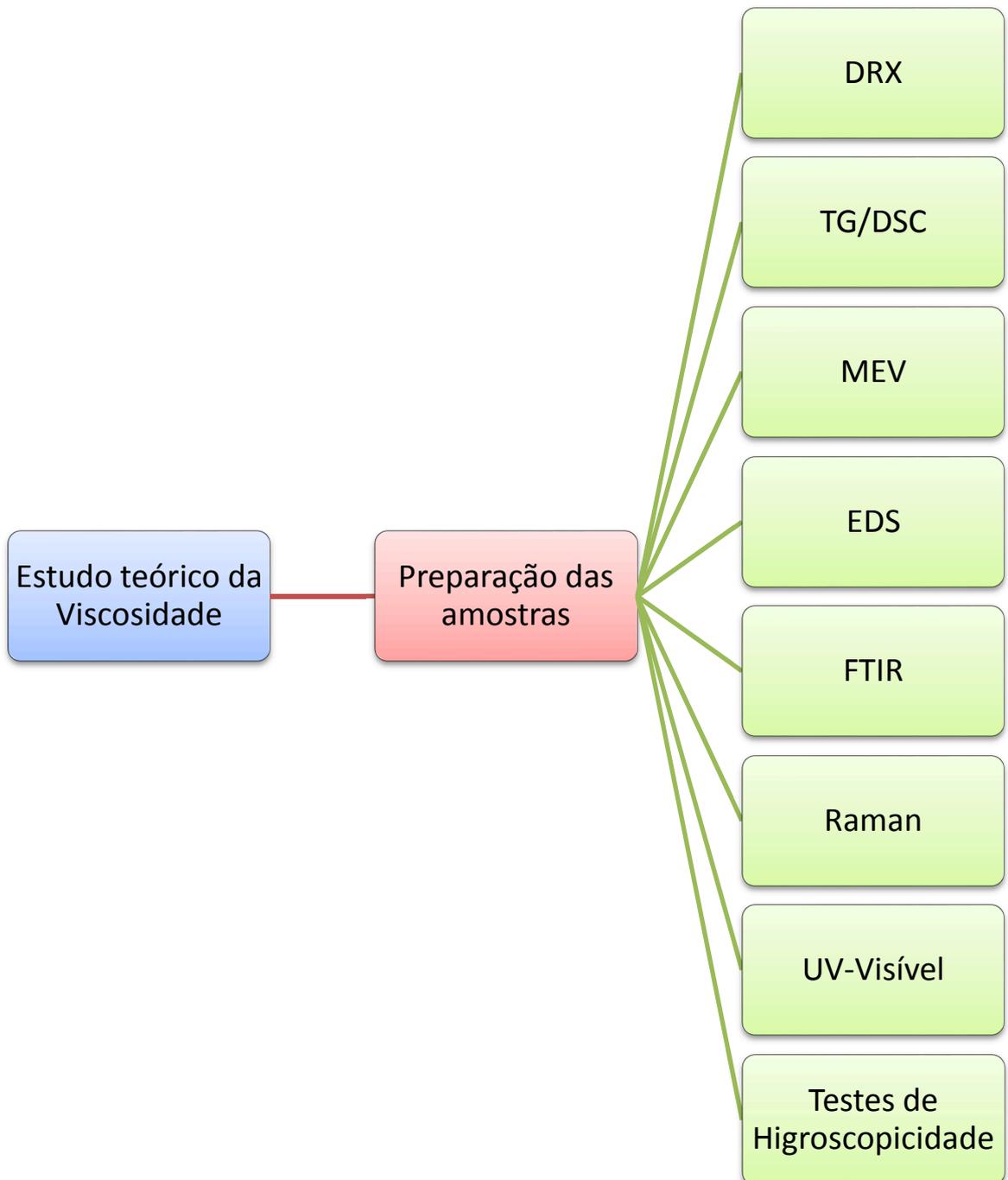
Os estudos que relatam a corrosão de vidros boratos com alumínio na presença de umidade são limitados e acontece por um determinado número de

processos que envolvem principalmente pH do meio (ELDIN, 2001). Esses processos acontecem em quatro etapas segundo (SHENG, et. al. 1999) e são: (1) Difusão da Água pela matriz de vidro – onde o vidro passa por processos de substituição entre o hidrogênio presente na água e os íons modificadores presentes nos vidros, (2) A Hidrólise da Rede – onde acontece a quebra da rede vítrea, ou seja, o rompimento das ligações causando a dissolução do vidro, (3) A formação de uma camada superficial amorfa e por fim (4) o ataque dos íons  $\text{OH}^-$  a rede vítrea. Ainda segundo (SHENG et. al. 1999), esses íons  $\text{OH}^-$  é derivado do ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo é dedicado aos procedimentos de preparação das amostras e os métodos utilizados na caracterização. Na Figura 3.1 é apresentado um fluxograma com a ideia geral do trabalho.

**Figura 3.1** – Fluxograma resumindo os materiais e métodos usados no presente trabalho.



### 3.1 Preparação das Amostras

Os reagentes utilizados na preparação das amostras, com suas respectivas purezas e procedências, estão descritos a seguir:

- Carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) 99% - MaxiFlux
- Carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) 99,7% - Neon
- Ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 99,5% - Nuclear
- Óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 98% - Sigma Aldrich

Ressalta-se que foram preparados quatro tipos de vidros diferenciando apenas a porcentagem do óxido de alumínio, do ácido bórico e do carbonato de lítio, a fim de fazer uma comparação do efeito da substância nas características do vidro, principalmente sobre a propriedade higroscópica. Essas amostras foram nomeadas e serão tratadas ao longo do texto por: LKB, LKBAI-1, LKBAI-2 e LKBAI-3.

A Tabela 3.1 mostra as porcentagens em mol (mol %) dos reagentes utilizados na produção de cada uma das amostras. Os cálculos estequiométricos foram feitos com o auxílio do software Mathcad 14.

**Tabela 3.1** – Porcentagens em mol dos reagentes utilizados na produção de cada uma das amostras produzidas.

<b>Amostras</b>	<b><math>\text{Li}_2\text{CO}_3</math> (mol %)</b>	<b><math>\text{K}_2\text{CO}_3</math> (mol %)</b>	<b><math>\text{H}_3\text{BO}_3</math> (mol %)</b>	<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> (mol %)</b>
<b>LKB</b>	20,23	10,00	69,77	-
<b>LKBAI-1</b>	15,33	10,00	69,67	5,00
<b>LKBAI-2</b>	14,24	10,00	64,75	11,00
<b>LKBAI-3</b>	7,18	10,00	71,82	11,00

Estudos preliminares mostraram que a adição de maiores quantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cristaliza e não forma o vidro. Isso justifica o fato de ter usado apenas 11 %mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Para a produção da matriz vítrea em estudo, os reagentes de partida de composição básica foram misturados e homogeneizados em um almofariz com o

auxílio de um pistilo, ambos de ágata, seguindo a proporção adequada a cada uma das amostras desejadas e levados à fusão em um cadinho de Pt:5%Au num forno resistivo por 1 h a 950 °C, sem uso de atmosfera especial. O vidro foi obtido por resfriamento rápido do fundido, em molde de grafite na temperatura ambiente do laboratório. Todas as amostras foram preparadas no Laboratório de Química, no prédio da Pós-Graduação em Ciências dos Materiais e sintetizadas no Laboratório de Tratamentos Térmicos no instituto de Mecânica na Universidade Federal do Vale do São Francisco – UNIVASF – Campus Juazeiro-BA. A Figura 3.2 mostra as imagens do procedimento seguido para a produção dos vidros.

**Figura 3.2** – Utensílios usados na preparação dos vidros. a) Pesagem dos reagentes em balança analítica de precisão; b) Mistura e homogeneização em um almofariz de ágata; c) Transferência da mistura para o cadinho de Pt:5%Au; d) Fusão em um forno resistivo; e por fim e) Vidro obtido pelo resfriamento rápido do fundido.



### 3.1.1 Preparação das amostras com tratamento térmico

Para a realização da análise térmica as amostras foram preparadas seguindo a metodologia da sessão 3.1 diferenciando apenas na parte de verter o vidro, ou seja, o resfriamento rápido do fundido foi realizado em molde de grafite, previamente aquecido a 300 °C, permanecendo em processo de tratamento térmico por 1 h. A Figura 3.3 mostra o processo de tratamento térmico adotado.

**Figura 3.3** – Foto do aparato experimental para tratamento térmico das amostras.

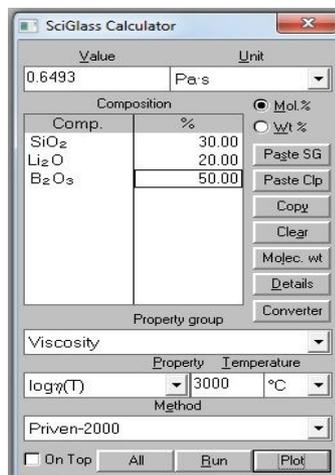


## 3.2 Métodos Analíticos

### 3.2.1 Viscosidade

Os estudos teóricos da viscosidade como função da temperatura foram calculados usando modelos empíricos do banco de dados que relacionam essa propriedade com a composição química do vidro, através do software SciGlass 7.0 (YOSHIMURA, et. al., 2015), versão trial. O cálculo dessa propriedade se realizou utilizando a calculadora do SciGlass. A interface de apresentação da calculadora pode ser vista na Figura 3.4.

**Figura 3.4** – Interface da calculadora no SciGlass 7.0.



Valores de viscosidade dada em Pa.S foram calculados para cada tipo de vidro a partir da composição dos óxidos em %mol e um gráfico de viscosidade em função da temperatura foi obtido.

### **3.2.2 Difractometria de Raios X (DRX)**

As difrações de raios X (DRX) do pó foram realizadas a fim de confirmar a estrutura amorfa dos vidros.

As análises foram feitas no CETENE, no Difratorômetro de Raios X Bruker, modelo D8 Advance Davinci, tendo um tubo de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) como fonte de radiação, com o tubo operando em 40 mV/40 mA, com varredura contínua, à temperatura ambiente.

### **3.2.3 Análise Térmica**

As medidas de análise térmica (DTA e TG) foram realizadas a fim de determinar as temperaturas características dos vidros em estudo, tais como: transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e temperatura de fusão ( $T_f$ ). Além disso, acompanhar possíveis variações de massa em função da temperatura, permitindo associar às mudanças de propriedades físicas ou químicas das amostras. Para isto, foram utilizados os instrumentos de análise térmica diferencial DTA-50 da Shimadzu e análise termogravimétrica TG-50 também da Shimadzu no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

As amostras na forma de pós foram colocadas em um cadinho de platina e submetidas a uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  em uma atmosfera de ar nitrogênio 99,997 % a uma taxa de  $50 \text{ mL}/\text{min}$  numa faixa de temperatura de 20 até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . As curvas de DTA foram expressas em fluxo de calor ( $\text{mW}/\text{mg}$ ) *versus* temperatura em graus Celsius e as de TG foram expressas em porcentagem em perda de massa *versus* temperatura em graus Celsius.

### **3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o intuito de analisar a morfologia microestrutural e o equipamento usado foi o Microscópio eletrônico de varredura Vega 3 SEM Tescan do instituto de Pós-Graduação em Ciências dos

Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco – UNIVASF – Campus Juazeiro-BA.

As amostras analisadas foram recobertas por uma fina camada de ouro, para prover o aumento da condutividade em suas superfícies.

### **3.2.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)**

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X permite a identificação semi-quantitativa dos elementos presentes na amostra. O equipamento usado para esta análise de EDS é acoplado ao MEV cujo modelo é Microscópio eletrônico de varredura Vega 3 SEM Tescan do instituto da Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco – UNIVASF – Campus Juazeiro-BA.

### **3.2.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

O FTIR foi usado com o intuito de determinar os modos vibracionais no infravermelho das moléculas presentes nas amostras.

O equipamento usado foi o PerkinElmer modelo Spectrum Two do Instituto Federal de Educação Ciências e Tecnologia do Sertão Pernambucano e as curvas foram expressas em transmitância (%) *versus* número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), todas as amostras eram em pó.

### **3.2.7 Espectroscopia Raman**

O Raman foi usado a fim de identificar as ligações químicas e o número de coordenação dos elementos presentes na matriz. O equipamento usado foi o da marca Horiba Scientific e modelo Labram HR Evolution Tescan do instituto da Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco – UNIVASF – Campus Juazeiro-BA e as curvas foram expressas em intensidade (unid. arb.) *versus* número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) o laser usado tem o comprimento de onda de 532 nm, a análise foi feita com as amostras em pó.

### **3.2.8 Espectroscopia no Ultravioleta e no Visível (UV-Visível)**

Os espectros de transmitância na região do UV-Visível foram obtidos com o objetivo de se estudar a transparência das mesmas nesta região do ultravioleta e do visível. O equipamento usado foi Hach DR500 Universidade Federal do Vale do São

Francisco – UNIVASF – Campos Juazeiro e as curvas foram expressas em transmitância *versus* comprimento de onda.

A análise foi realizada com a amostra de aproximadamente 10 mm de comprimento, 20 mm de altura e 5 mm de espessura dentro de uma cubeta de quartzo com o caminho óptico de 10 mm. A Figura 3.5 mostra os quatros vidros usados para a análise de UV-Visível.

**Figura 3.5** – Amostras vítreas usadas na análise do UV-Visível.



### 3.2.9 Higroscopicidade

A alta higroscopicidade dos vidro boratos puros é um dos principais fatores que deixa esse tipo de material inviável na comercialização. A adição de outros elementos estabilizadores na matriz vítrea ajuda a melhorar essa característica, deixando a matriz mais resistente a umidade.

O teste de higroscopicidade foi realizado seguindo procedimento de Marini et. al. (2015) com o intuito de avaliar possíveis alterações na massa do vidro quando expostos a presença de umidade.

Foram realizados dois tipos diferentes de teste o de corrosão e o de adsorção. Em ambos os testes foram selecionados dois pedaços de vidros de cada amostra.

No teste de corrosão os pedaços de vidros foram imersos em água destilada e pesados nos tempos de 0, 5, 24, 48, 72, 120 e 360 h. Além disso, foi aferido o valor do pH da água com papel indicador de pH, antes de cada pesagem verificando a temperatura do ambiente. A secagem do vidro foi realizada cuidadosamente com o auxílio de um papel a fim de se obter apenas a massa do material.

No teste de adsorção os pedaços de vidros foram colocados dentro do dessecador com sua base preenchida de água e pesados nos tempos de 0, 1, 5, 7, 10, 21 e 30 dias. Nesse teste a umidade foi controlada com auxílio do

termohigrômetro em 96% a umidade relativa do ar. Vale ressaltar que para ambos os testes a temperatura foi controlada em torno de 21 °C, esse controle foi feito com o auxílio do termômetro.

Todas as pesagens foram realizadas três vezes para se obter o valor médio e os respectivos desvios-padrão. As curvas foram expressas em perda de massa (%) *versus* o tempo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo é dedicado para os resultados obtidos da caracterização do material e suas discussões.

Inicialmente foi feito um estudo teórico da viscosidade como função da temperatura usando o software e banco de dados SciGlass 7.0, versão trial. Em seguida, as amostras produzidas foram caracterizadas por: difração de raios X, análise térmica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios X, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e no visível. Além disso, foram feitos testes de higroscopicidade.

### 4.1 Caracterização das Amostras

Os resultados de viscosidade em altas temperaturas para cada composição de vidro estudada estão apresentados na tabela 4.1. Segundo Scholze (1991), o ponto de fusão se dá a uma temperatura que corresponde à viscosidade de aproximadamente  $10^0$  Pa.s.

Marini et. al. (2015) produziram a matriz vítrea LKB com a mesma composição descrita neste trabalho durante 1 h de fusão a 950 °C, temperatura esta que em comparação aos nossos dados, se encontra com viscosidade bem abaixo de  $10^0$  Pa.s, ou seja, de fácil manuseio para o resfriamento rápido do fundido. Não há relatos na literatura quanto à produção dos vidros LKBAI-1, LKBAI-2 e LKBAI-3.

No presente trabalho, pretendemos otimizar o processo de produção e nossa meta principal é produzir todos os vidros numa temperatura abaixo de 1000 °C. Nesse sentido, é importante destacar que para a temperatura de 950 °C, a amostra LKBAI-2 e LKBAI-3 possuem viscosidade correspondente a 5,62 Pa.s e 17,78 Pa.s, respectivamente, ambas acima de  $10^0$  Pa.s.

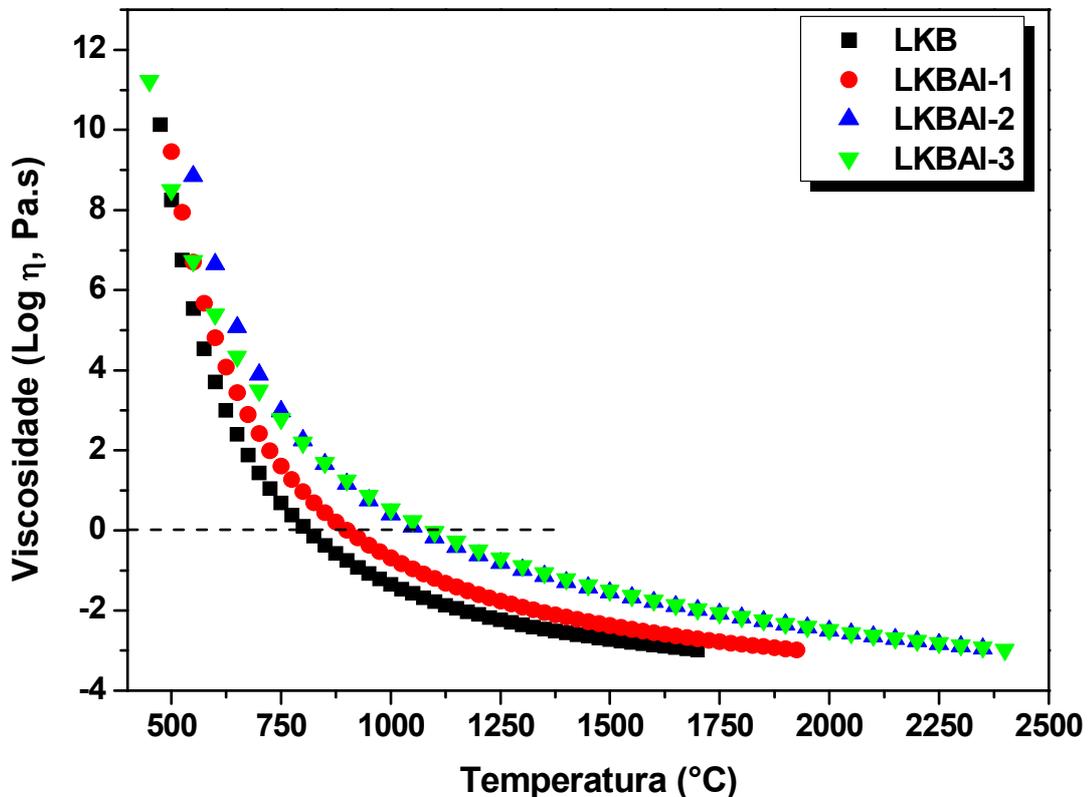
**Tabela 4.1** - Viscosidade em altas temperaturas obtida a partir do SciGlass.

LKB		LKBAI-1		LKBAI-2		LKBAI-3	
Temperatura (°C)	$\eta$ (Pa.s)						
750	4,90	750	40,73	750	954,99	750	3.090,30
775	2,40	775	18,62	800	177,83	800	616,60
800	1,26	800	9,12	850	45,71	850	154,88
825	0,72	825	4,90	900	14,79	900	48,98
850	0,43	850	2,75	950	5,62	950	17,78
875	0,27	875	1,62	1000	2,51	1000	7,41
900	0,18	900	1,00	1050	1,26	1050	3,39
925	0,12	925	0,63	1100	0,68	1100	1,70
950	0,08	950	0,43	1150	0,39	1150	0,93
975	0,06	975	0,29	1200	0,24	1200	0,52
1000	0,04	1000	0,20	1250	0,15	1250	0,32
1025	0,03	1025	0,15	1300	0,10	1300	0,20

A Figura 4.1 mostra a curva da viscosidade de todos os vidros estudados em função da temperatura.

Se traçar uma reta horizontal no  $y=0$  pode-se observar que o vidro LKB apresenta uma menor viscosidade, seguida da LKBAI-1, LKBAI-2 e LKBAI-3, fica evidente que o aumento de óxido de alumínio na matriz LKB causa um aumento de viscosidade. Este fato corrobora com o relato de Lima et. al. (2008), no qual diz que o óxido de alumínio aumenta a viscosidade do vidro. Além disso, Leko e Mazurin (2003) sugerem que as variações de viscosidade acontecem principalmente pela variação da quantidade de óxido de alumínio em relação aos óxidos alcalinos.

Figura 4.1 – Curva de viscosidade de todos os vidros estudados em função da temperatura.



Com o intuito de 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, descritos no capítulo anterior, foram levados à fusão em um cadinho de Pt:5%Au num forno resistivo por 1 h 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. Testes preliminares mostraram que teores maiores que 11%mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  produzem materiais cristalinos quando preparados a 950 °C.

As amostras obtidas apresentaram alta transparência e homogeneidade em todos os casos, como mostra a Figura 4.2. Vale ressaltar que a amostra LKB (viscosidade de 0,08 Pa.s a 950 °C) foi muito fácil de verter no molde de grafite comparada com a amostra LKBAI-3 (viscosidade de 17,78 Pa.s a 950 °C). Isso demonstra que quanto menor a viscosidade, mais fácil o processo de produção. 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).

Aqui, fica evidente experimentalmente que para a amostra LKBAI-2 e LKBAI-3, o valor de viscosidade 5,62 Pa.s e 17,78 Pa.s, respectivamente, são suficientes para formar o vidro.

**Figura 4.2** – Foto das amostras vítreas produzidas.



Para saber qual componente é o formador, o estabilizador e o modificador nas amostras vítreas produzidas foi calculado a força do campo através da fórmula descrita no capítulo 2. A Tabela 4.2 mostra o resultado do cálculo da força de campo para os íons usados na matriz vítrea estudada neste trabalho.

**Tabela 4.2** – Cálculo da força do campo dos íons usados na matriz vítrea deste trabalho.

Íons	B	Li	K	Al
<b>Valência</b>	+3	+1	+1	+3
<b>Raio iônico (Å)</b>	0,23	0,68	1,38	0,53
<b>Força de campo (F)</b>	56,71	2,16	0,52	10,68

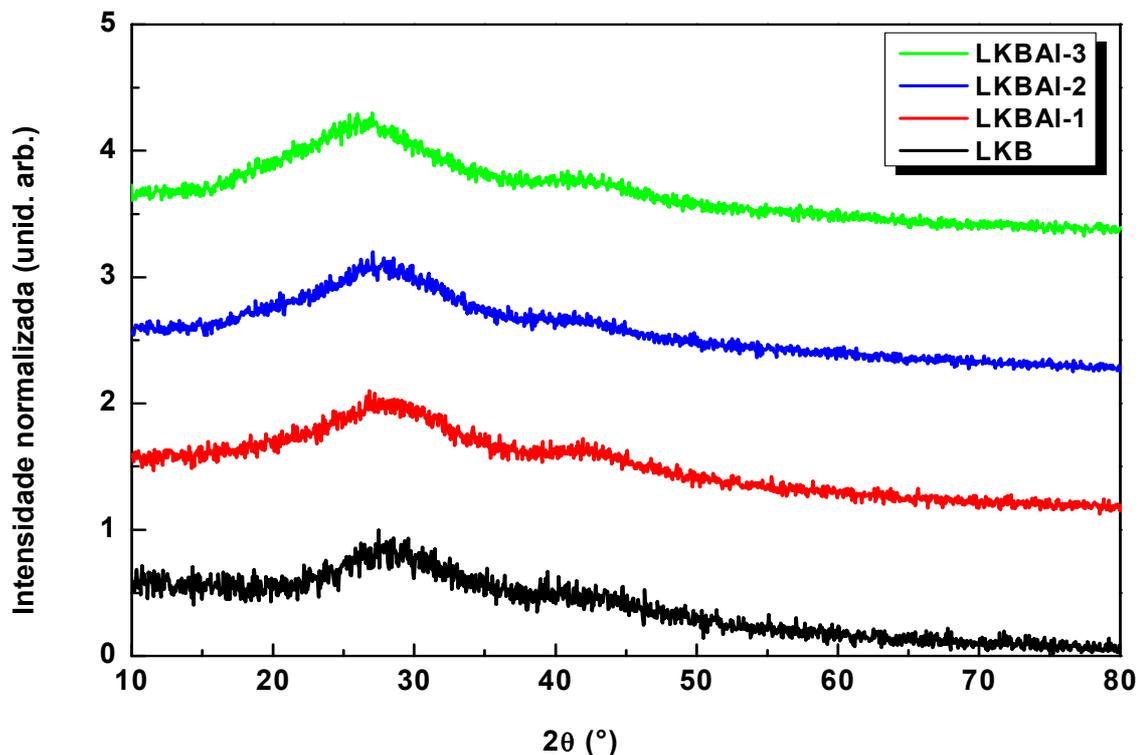
A tabela mostra que boro é o agente formador por possuir uma força de campo maior do que os demais, o lítio e potássio são os agentes modificadores por possuírem a força de campo menor, e o alumínio é o agente estabilizador por possuir uma força de campo intermediária.

#### 4.2 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 4.3 mostra os difratogramas obtidos para todas as amostras vítreas. Pode-se observar a ausência dos picos de Bragg para todas as amostras,

característico dos materiais vítreos. O gráfico mostra a formação de um halo em torno de  $30^\circ 2\theta$  em todas as amostras, típicas de materiais que possuem uma desordem a longos alcances, característicos desse tipo de material.

**Figura 4.3** – Padrões de DRX de pó das amostras vítreas produzidas.



Este resultado confirma que todas as composições aqui estudadas vitrificaram totalmente, e a taxa de resfriamento foi suficiente para não cristalizar.

### 4.3 Análise Térmica

As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de fusão ( $T_f$ ) e de cristalização ( $T_c$ ) das amostras foram determinadas pelo método da intersecção das tangentes através das curvas de DTA, conforme mostrado na Figura 4.4.

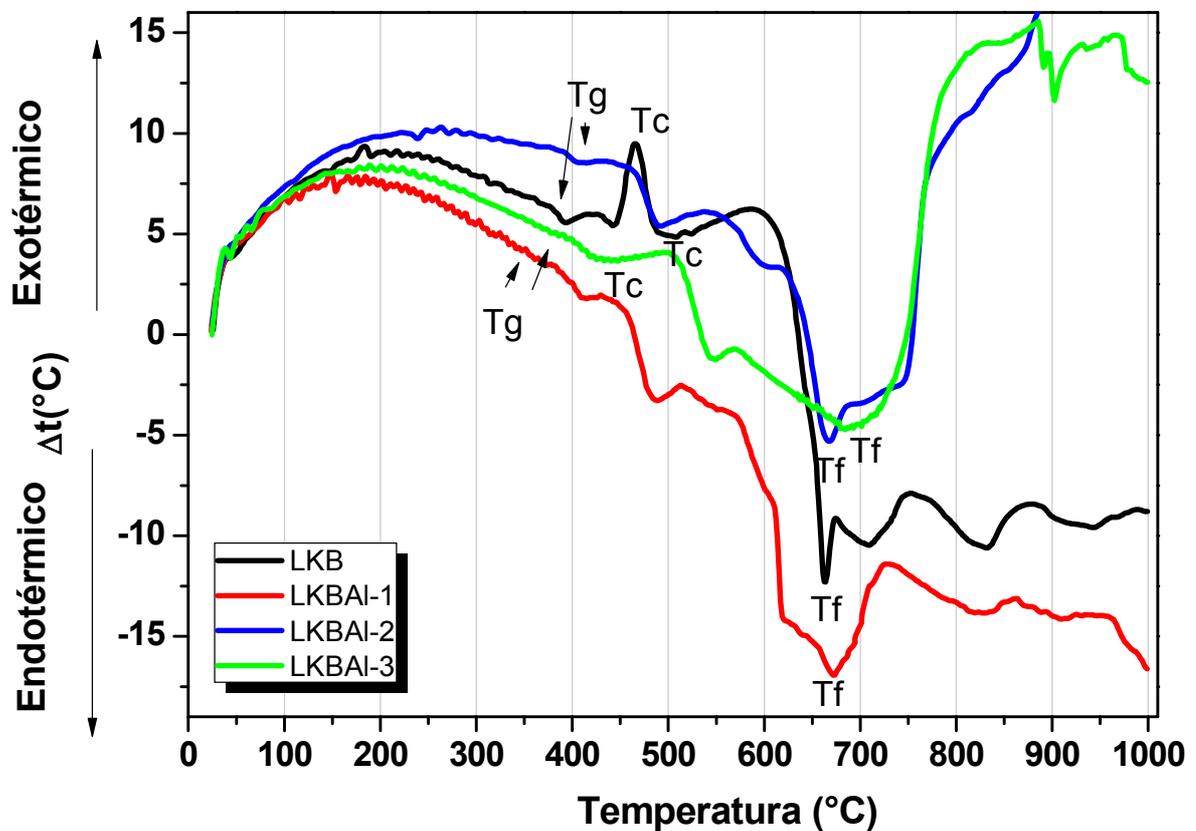
A temperatura de transição vítrea foi encontrada levando-se em consideração a mudança na descontinuidade e pode-se ver um aumento da temperatura de transição vítrea com o aumento da proporção molar de óxido de alumínio. Isto indica que o óxido de alumínio está se incorporando à matriz LKB e tornando a amostra LKBAI-3 com melhor resistência às temperaturas elevadas.

Ainda na Figura 4.4, fica evidente que o óxido de alumínio afeta ligeiramente a temperatura de fusão do vidro para cada composição.

A temperatura de fusão de todos os vidros ficou entre 662 e 700 °C. Isto é de grande importância, uma vez que uma temperatura de fusão elevada significa maiores custos de produção.

Marini et. al. (2015) produziu a matriz LKB com a mesma composição deste trabalho e encontrou as temperaturas de transição vítrea em 300 °C e a de fusão em 643 °C, o que corrobora com os valores aqui encontrados na mesma matriz.

**Figura 4.4** – Curvas de DTA de todas as amostras vítreas produzidas.



Os valores das temperaturas características de cada composição estão resumidos na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3** – Temperaturas de transição vítrea, de fusão e de cristalização. Todas em graus Celsius.

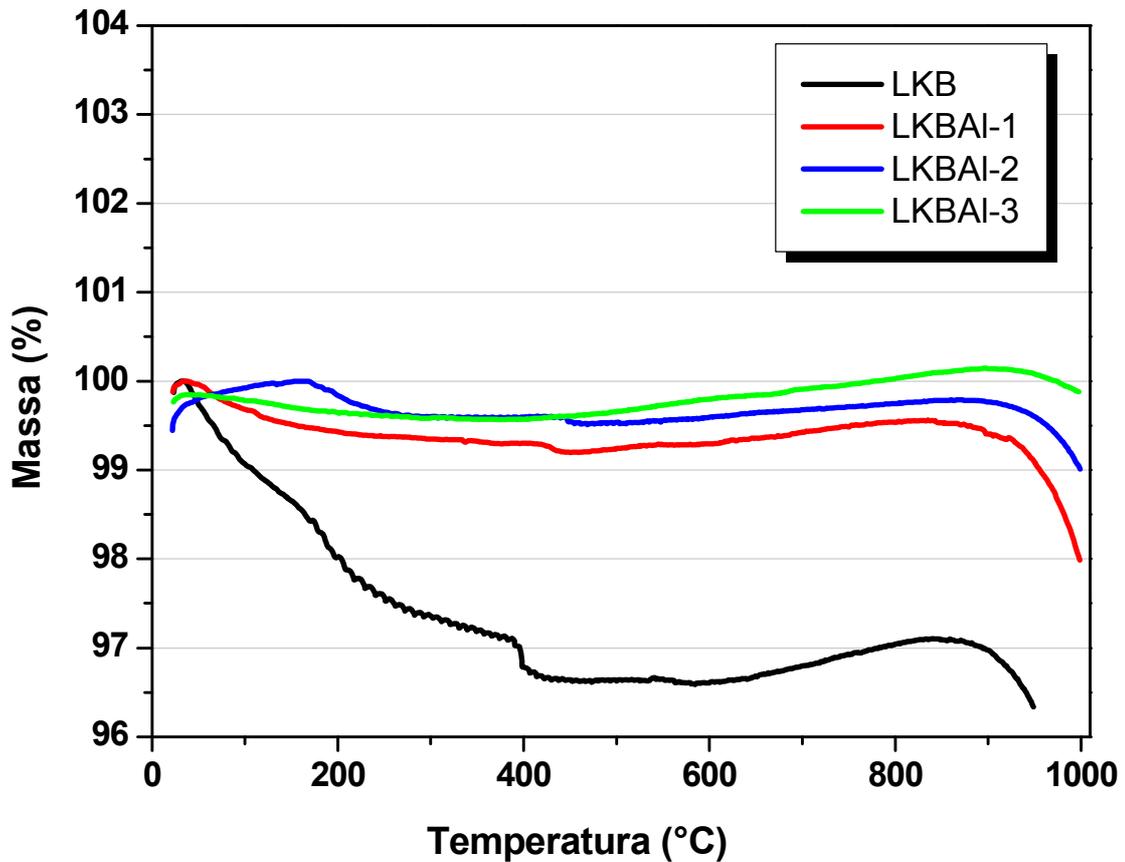
Vidros	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)
LKB	330	466	662
LKBAI-1	366	464	669
LKBAI-2	388	469	673
LKBAI-3	410	504	700

Como pode ser visto a partir dos resultados, a adição do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provoca mudanças significativas nas temperaturas características dos vidros aqui estudados. Mostrando mais uma vez que o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estabiliza a estrutura e torna o vidro LKBAI-3 mais resistentes a temperaturas elevadas. Além disso, era esperado que ele funcionasse como o estabilizador de rede, uma vez que se incorporado á estrutura do vidro, este composto faz com que haja um aumento da temperatura de transição vítrea como foi observou-se.

Análises de TG foram realizadas com o intuito de se avaliar eventual perda de massa das amostras durante o processo de fusão, que poderia levar a mudanças de estequiometria ou de propriedades físicas ou químicas das amostras. A Figura 4.5 mostra as análises de TGA para todas as amostras vítreas produzidas.

Pode-se observar que a amostra LKB possui uma perda de massa em torno de 3% entre 0 e 400 °C. A amostra LKBAI-1 e LKBAL-2 possuem uma perda de aproximadamente 1 % no mesmo intervalo. Estas perdas devem ser associada à evaporação de água. Já a amostra LKBAI-3, percebe-se possui uma melhor estabilidade térmica no intervalo de 0 a 1000 °C.

Figura 4.5 – Gráfico da TGA para todas as amostras

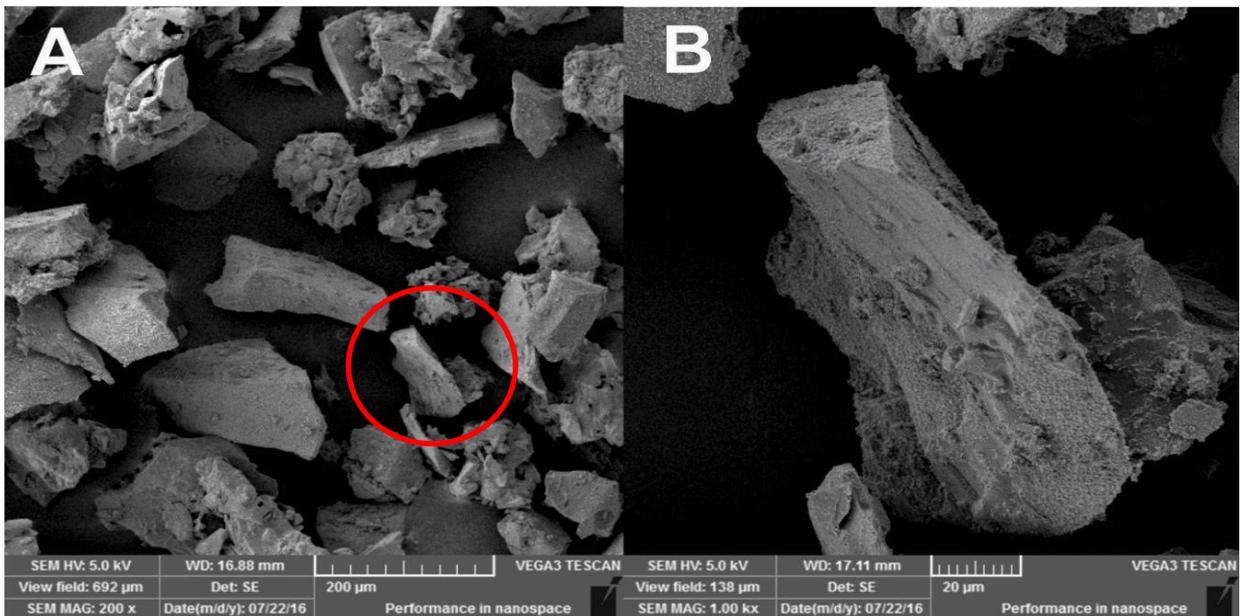


#### 4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Tendo como objetivo estudar a morfologia superficial das matrizes vítreas produzidas, as amostras foram trituradas e as partículas de vidros em pó foram analisadas por meio da microscopia eletrônica de varredura.

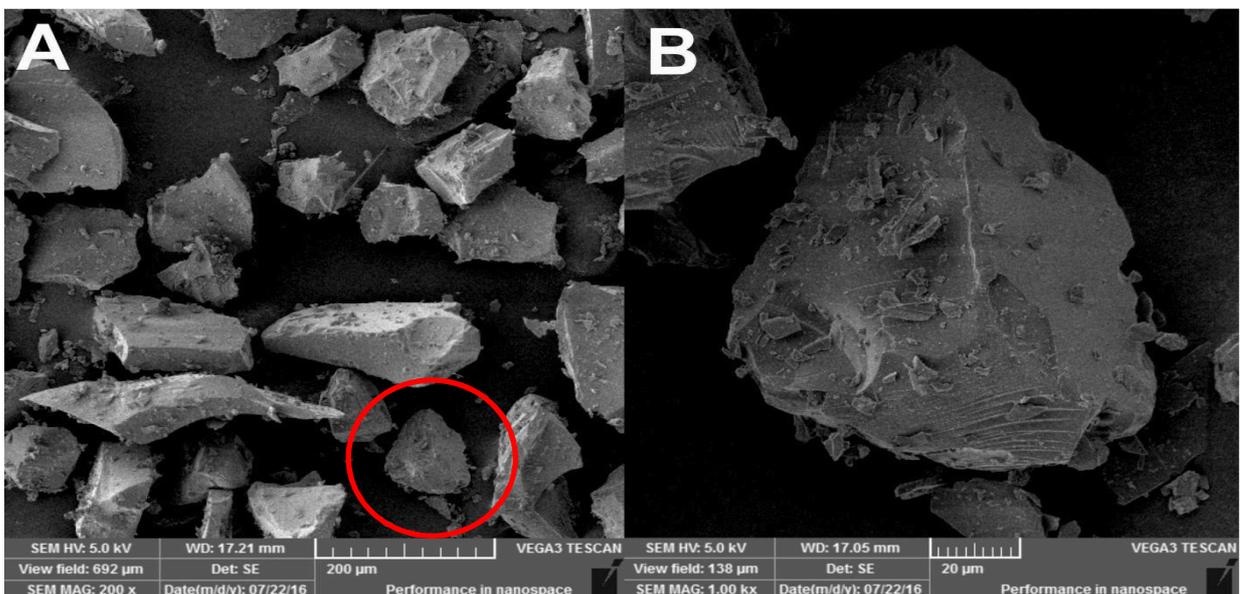
As Figuras 4.6 a) e b) mostram as micrografias do vidro LKB. Na Figura a) pode-se observar que as partículas são pontiagudas e com várias imperfeições que é característico de um material vítreo após trituração mecânica do material. Na Figura b) é possível ver em detalhe as imperfeições.

**Figura 4.6** – Micrografias do vidro LKB. a) Várias partículas de vidro em pó ampliados 200x e b) Uma partícula ampliada 1000x.



As Figuras 4.7 a) e b) mostram as micrografias do vidro LKBAI-1 em pó. Na Figura a) vários pedaços de vidros juntos. Já na Figura b) é possível ver as superfícies das partículas mais uniformes e lisas comparadas com a anterior e pode-se observar partículas menores acoplados na superfície do material, que serão melhor analisados logo abaixo através da Figura 4.9.

**Figura 4.7** – Micrografias do vidro LKBAI-1. a) Várias partículas ampliada as 200x e b) Uma partícula ampliada 1000x.

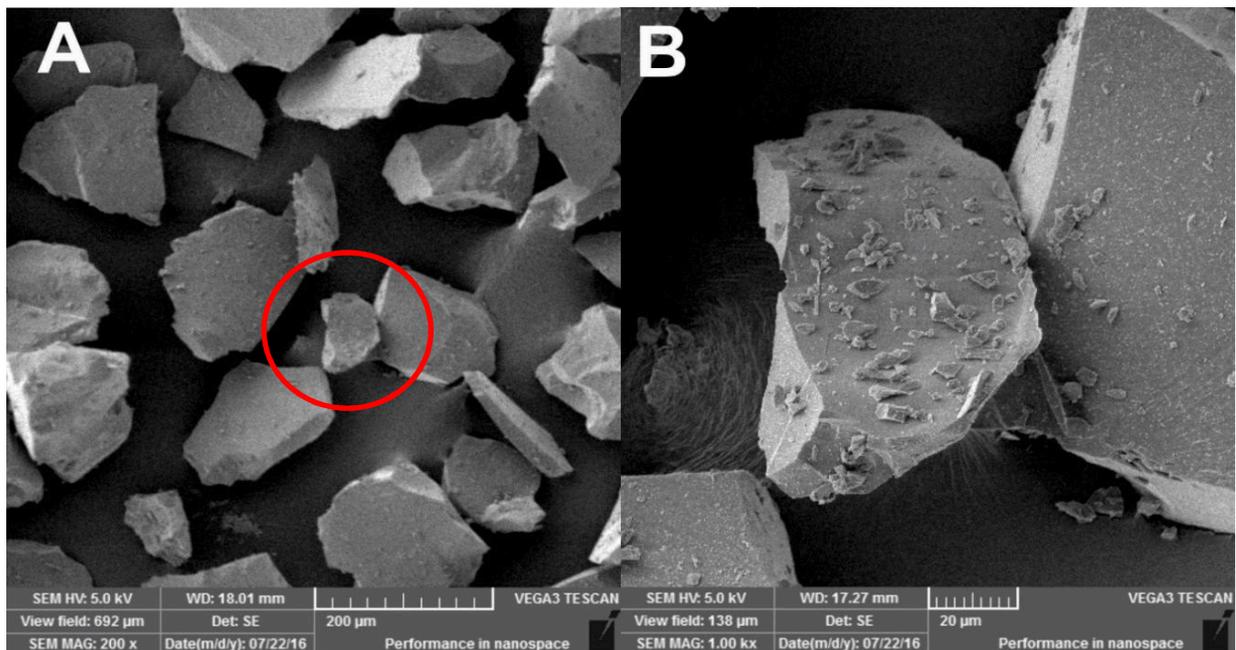


As Figuras 4.8 a) e b) mostram as micrografias do vidro LKBAI-2 em pó. Na Figura a) é possível observar vários pedaços de vidros juntos.

Na Figura 4.8 b) é possível observar que o vidro LKBAI-2 possui uma superfície mais uniforme e lisa do que os demais vidros visto anteriormente. Por meio das análises térmicas foi possível perceber que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi incorporado a estrutura do vidro e possivelmente este composto está causando uma possível mudança na dureza do material em função da proporção molar. Isto porque é evidente que a trituração mecânica gerou maiores imperfeições na amostra LKB. Estudos de dureza do material devem ser realizados futuramente para comprovações.

Na Figura 4.8 b) é possível observar as partículas menores acoplados a superfície da mesma forma que foi percebido na amostra LKBAI-1.

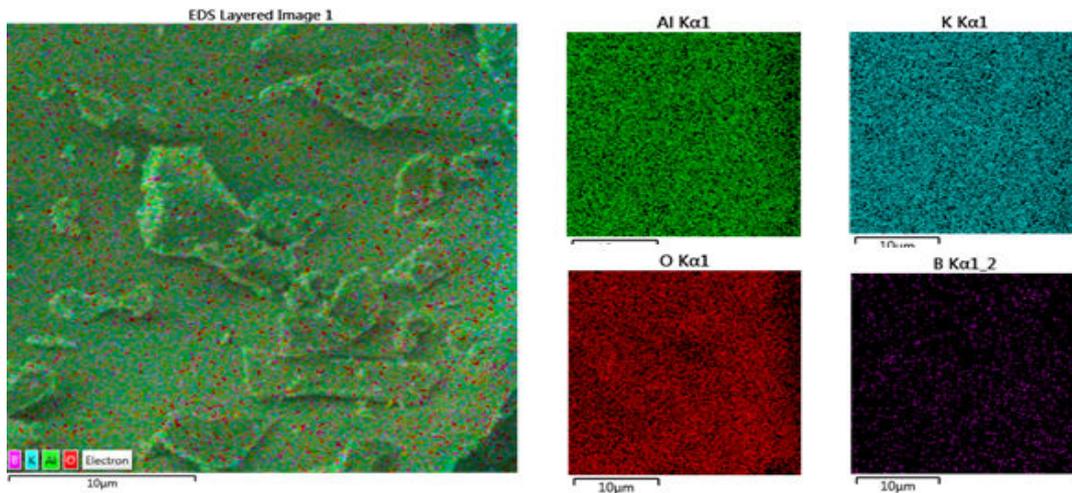
**Figura 4.8** – Micrografias do vidro LKBAI-2. a) Várias partículas de vidro em pó ampliadas 200x e b) Uma partícula ampliada 1000x.



Com o intuito de analisar a composição das partículas menores acoplados na superfície das amostras LKBAI- 1 e LKBAL-2, foi realizado mapeamento na amostra LKBAI-2, conforme apresentado pela Figura 4.9. Pode-se observar que as pequenas partículas são constituídas dos mesmos componentes do pedaço maior, ou seja, o alumínio (em verde), o potássio (em azul), oxigênio (em vermelho) e uma pequena quantidade de boro (em lilás), confirmando os reagentes usados na preparação da

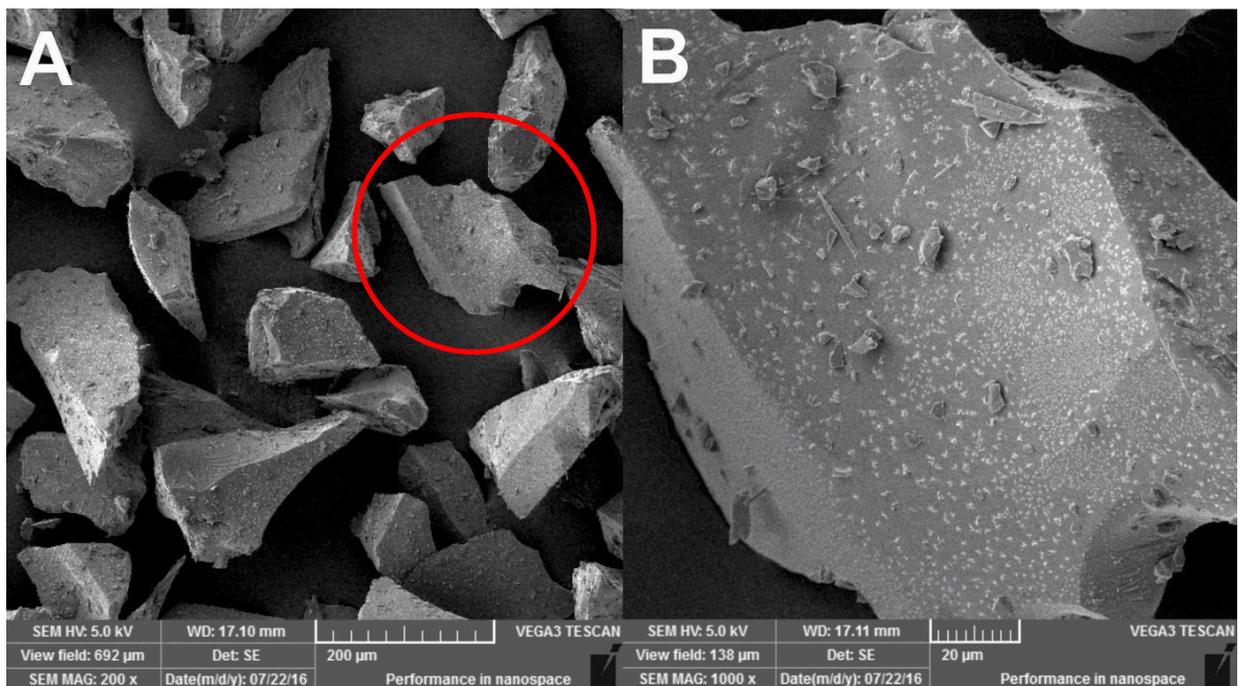
amostra em questão. Essas pequenas partículas de vidro podem ter sido acopladas na superfície de um pedaço de vidro maior durante a metalização realizada para as análises de MEV.

**Figura 4.9** – Mapeamento do vidro LKBAI-2.



Por fim, as Figuras 4.10 a) e b) mostram as micrografias do vidro LKBAI-3, onde é possível observar morfologias bem semelhantes ao vidro LKBAI-2.

**Figura 4.10** – Micrografias do vidro LKBAI-3. a) Várias partículas ampliados 200x e b) Uma partícula ampliado 1000x.



Conforme discutido na fundamentação teórica deste trabalho, os vidros não possuem ordenação de longo alcance. Além disso, são considerados materiais eminentemente frágeis, devido às falhas presentes nesse tipo de material.

A falha é conceituada basicamente com a separação do material em duas ou mais partes em resposta de uma tensão qualquer, resultando em fraturas. Essas fraturas são divididas em duas modalidades, dúctil e frágil. A diferença básica se dá pela deformação plástica. A fratura dúctil necessita de maior absorção de energia para ocorrer, por outro lado o material frágil não possui essa propriedade (CALLISTER, 2008).

Os vidros estão inclusos na modalidade de materiais frágeis e isso se dá pela presença de bolhas no interior do material e/ou pelas rachaduras provenientes do aumento da tensão interna causada pelo choque térmico no momento da produção do vidro. Qualquer forma de fratura consiste em duas etapas: a formação e propagação de trincas em resposta a tensão aplicada. A fratura frágil é rápida com pouca ou nenhuma deformação, a direção da trinca é aproximadamente perpendicular à tensão e forma uma superfície mais ou menos plana (CALLISTER, 2008).

Com o intuito de observar o tipo de fratura presente nas matrizes vítreas aqui estudadas foram analisadas por MEV da superfície de fratura. Para isso, cada amostra foi colocada dentro de um almofariz e com auxílio do pistilo o vidro foi quebrado. A Figura 4.11 mostra o MEV das fraturas de todos os vidros.

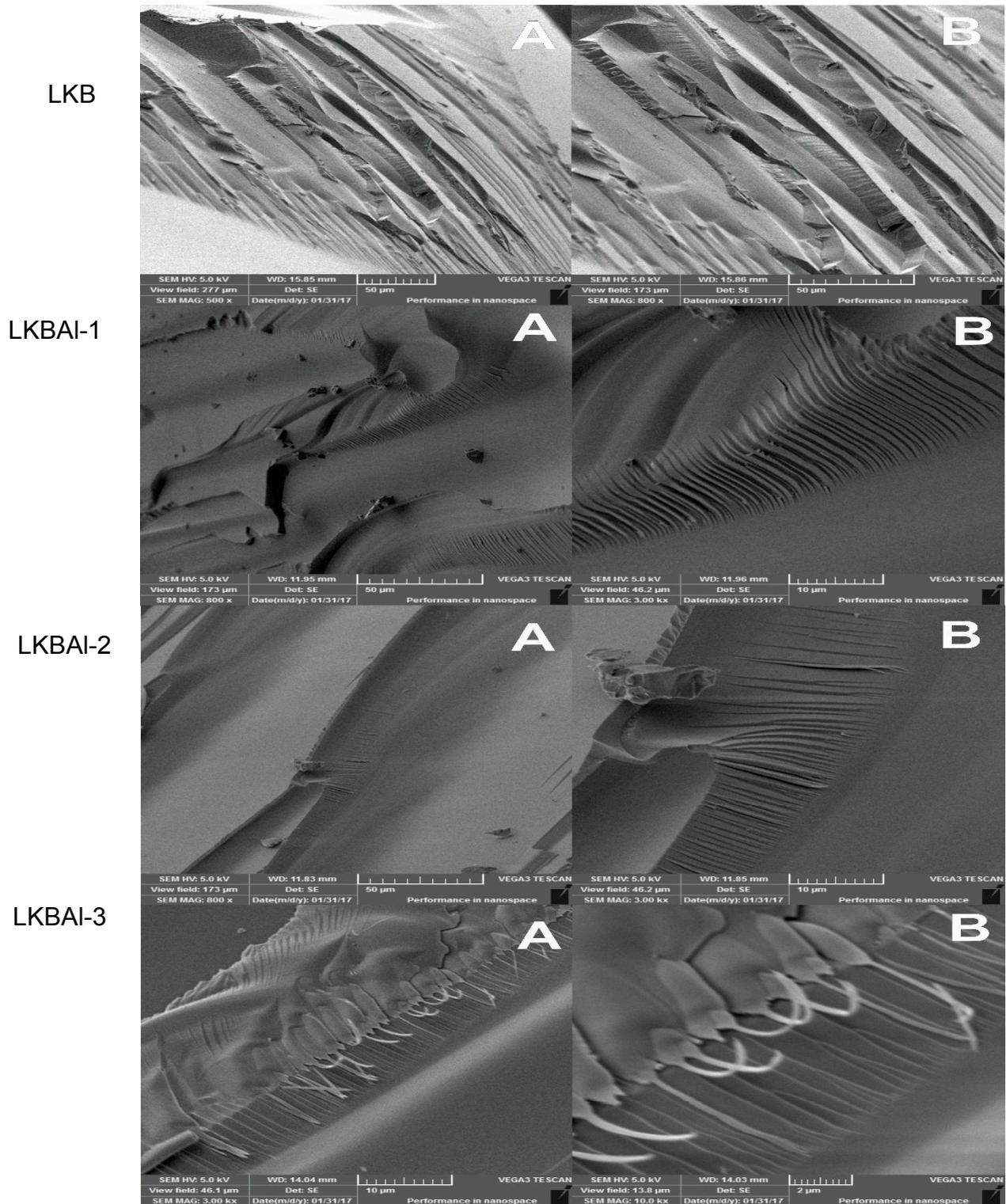
No que se refere às superfícies observadas nos materiais de fratura frágil, pode-se ver linhas ou nervuras que se inicia de um ponto de origem da trinca em forma de leque.

As Figuras A, B na primeira linha correspondem o vidro LKB, já as A e B na segunda linha são dos vidros LKBAI-1 e as imagens A e B na terceira linha correspondem ao vidro LKBAI-2 e por fim as imagens A e B da quarta linha são do vidro LKBAI-3.

Pode-se ver que em todas as amostras as linhas são superficiais. No caso do vidro LKB essas linhas são mais desorganizadas, comparada aos demais vidros e isso se deve provavelmente a dureza dele ser menor que os outros vidros.

Os vidros LKBAI-1, LKBAI-2 e LKBAI-3 as linhas são paralelas, definidas e bem próximas. No vidro LKBAI-3 também é possível observar umas fibras.

Figura 4.11 – Microscopia de fratura de todos os vidros.



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

A Tabela 4.4 mostra as porcentagens de cada elemento presente em cada amostra, feitos em uma ampliação de 200x.

Vale ressaltar que o EDS é uma análise semi-quantitativo.

**Tabela 4.4** – Análise semi-quantitativa de EDS referente ao pó das amostras produzidas.

Amostras	O (%)	K(%)	Al(%)
LKB	80,4 ± 0,3	19,6 ± 0,3	----
LKBAI-1	74,1 ± 0,4	18,3 ± 0,3	7,6 ± 0,2
LKBAI-2	69,1 ± 0,6	16,2 ± 0,3	14,7 ± 0,4
LKBAI-3	70,2 ± 0,5	16,9 ± 0,3	12,9 ± 0,3

Nota-se que os elementos detectados pelo EDS são apenas o oxigênio, potássio e o alumínio, isso é pela limitação do equipamento que não detecta o lítio e o boro devido ao número atômico ser muito baixo. Na amostra LKB não há valores de Al que de fato confirma que ela foi preparada sem a adição do óxido de alumínio, já nas outras amostras confirmam a presença do Al. Na amostra LKBAI-1 a quantidade de Al é menor comparada com as outras amostras o que de fato confirma que foi usada apenas 5% Al. Já nas amostras LKBAI-2 e LKBAI-3 a quantidade de Al foi 11% e o EDS mostra uma pequena diferença nesses valores, justificando que o equipamento usado para essa análise é semi quantitativo. Os desvios são dados pelo equipamento visto que o mesmo faz uma média da região analisada.

#### 4.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

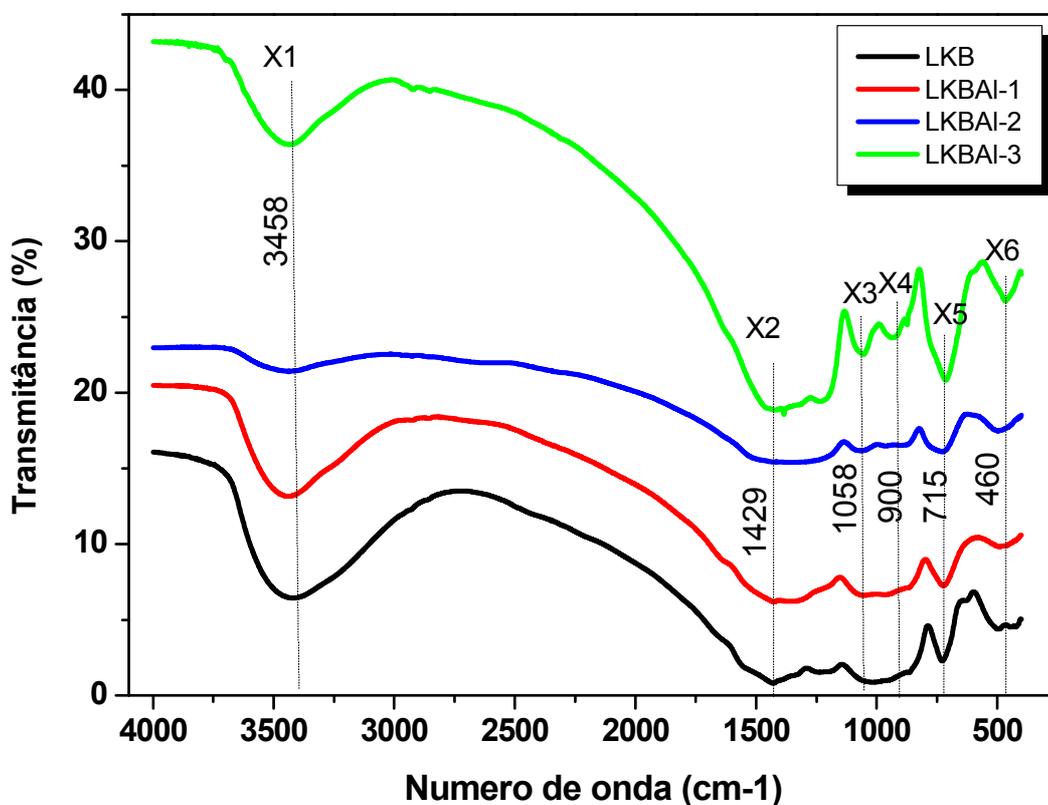
A Figura 4.12 mostra o espectro de FTIR de transmitância no infravermelho para todos os vidros aqui estudados. Pode-se identificar a presença de seis bandas de absorção entre 3458 à 460  $\text{cm}^{-1}$  que foram nomeadas de  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$ ,  $X_5$  e  $X_6$ .

Segundo, (SHIMANOUCI, 1977) as bandas 3458  $\text{cm}^{-1}$  ( $x_1$ ) e 1429  $\text{cm}^{-1}$  ( $x_2$ ) pode ser atribuída ao estiramento simétrico e a distorção angular respectivamente das ligações da molécula O-H que possivelmente vem da umidade presente no material. Estas bandas tendem a diminuir em função do aumento do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . As bandas 1058  $\text{cm}^{-1}$  ( $x_3$ ) e 900  $\text{cm}^{-1}$  ( $x_4$ ) são atribuídas a vibração de estiramento

dos anéis boroxol ( $B_2O_6$ ) (SILVA, 2013). A banda  $715\text{ cm}^{-1}$  ( $x_5$ ) ocorre a vibração de B-O-B em anéis boroxol (SILVA, 2013).

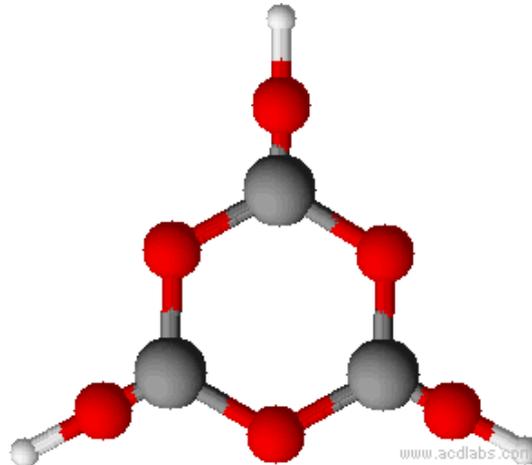
Por fim, a banda  $460\text{ cm}^{-1}$  ( $x_6$ ) se deve a vibração das ligações octaédricas das moléculas  $BO_6$  (BODA et al., 2015). O estreitamento da banda  $X_1$  é referente a diminuição da molécula de água nas amostras, por isso o vidro LKBAl-3 é a mais estreita de todas.

**Figura 4.12** – Espectro de FTIR de todas as amostras.



A Figura 4.13 mostra a molécula boroxol que é uma das estruturas presentes nos vidros boratos estudados e é responsável pelas bandas  $X_3$ ,  $X_4$ , e  $X_5$  aqui discutidas.

**Figura 4.13** – Esquema do anel boroxol . Adaptado de Kamitsos e Chryssikos (1991).



A Tabela 4.5 mostra de forma resumida os modos vibracionais dos picos característicos das amostras.

**Tabela 4.5** – Tabela dos modos vibracionais no IR.

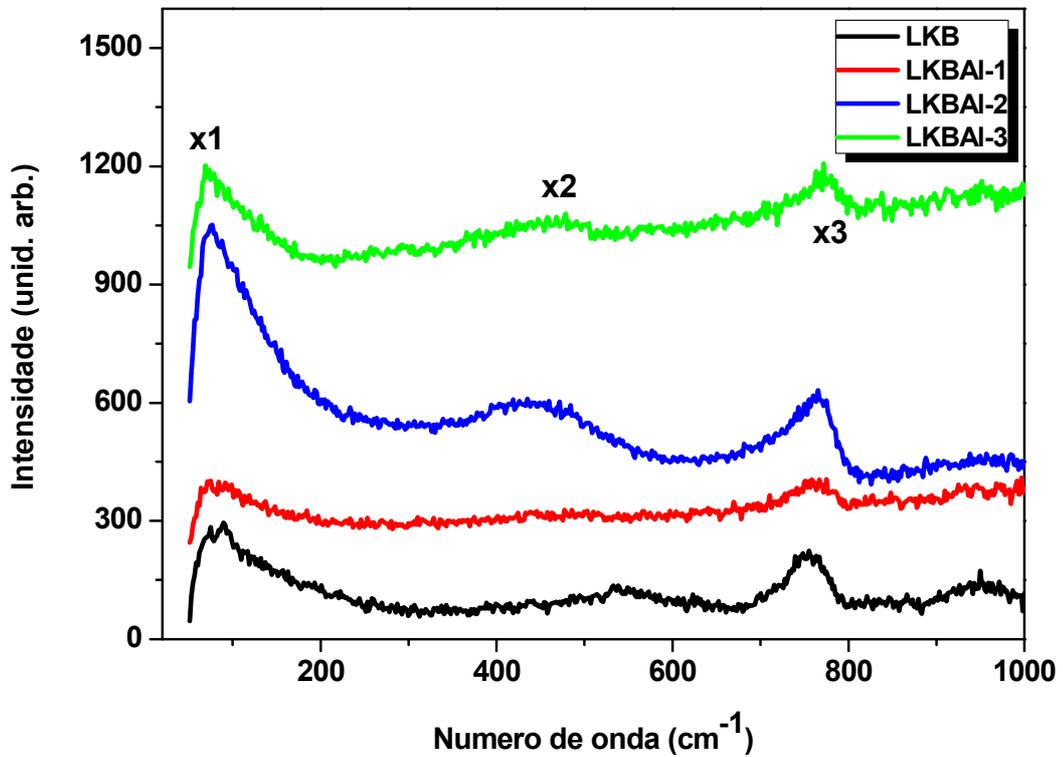
Legenda	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Modos vibracionais	Referências
X1	3458	Estiramento simétrico O-H	(SHIMANOUCI, 1977)
X2	1429	Distorção angular O-H	(SHIMANOUCI, 1977)
X3/X4	1058/900	Vibração de estiramento B <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	(SILVA, 2013)
X5	715	Vibração angular B <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	(SILVA, 2013)
X6	460	Vibração BO <sub>6</sub>	(BODA, et al., 2015)

#### 4.7 Espectroscopia RAMAN

A Figura 4.14 mostra o espectro de raman de todas as matrizes vitreas excitadas com um laser de 532 nm na faixa de até 1000 cm<sup>-1</sup>. Segundo Malinovsky e Sokolov (1986) o pico X<sub>1</sub> em aproximadamente 73 cm<sup>-1</sup> é referente ao pico Boson, característico de materiais amorfos, confirmado pela análise de DRX. Esse pico aparece devido à aperiodicidade da rede. Já o pico X<sub>2</sub> em torno de 452 cm<sup>-1</sup> é atribuída à presença de BO<sub>4</sub> tetraedro (OSIPOV e OSIPOVA, 2013), essa banda só

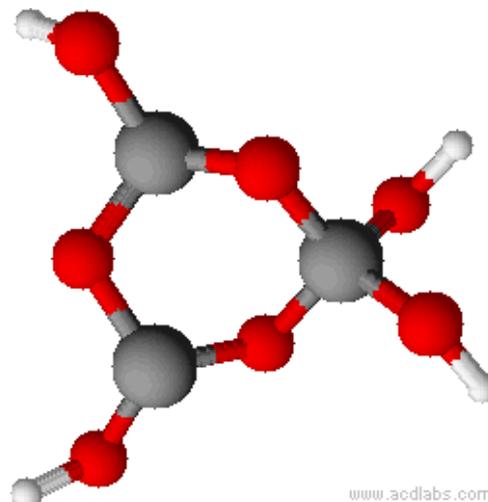
é observada nas amostras LKBAI-2 e LKBal-3 e o  $X_3$  em  $771\text{ cm}^{-1}$  se dá ao anel triborato.

Figura 4.14 - Espectro Raman para todas as amostras.



A Figura 4.15 corresponde ao anel triborato que também é uma das estruturas presentes nos vidros boratos estudados e responsável pelo pico  $X_3$ .

Figura 4.15 – Molécula do anel triborato. Adaptado de Kamitsos e Chryssikos (1991).



A Tabela 4.6 mostra de forma resumida os modos vibracionais das amostras analisadas.

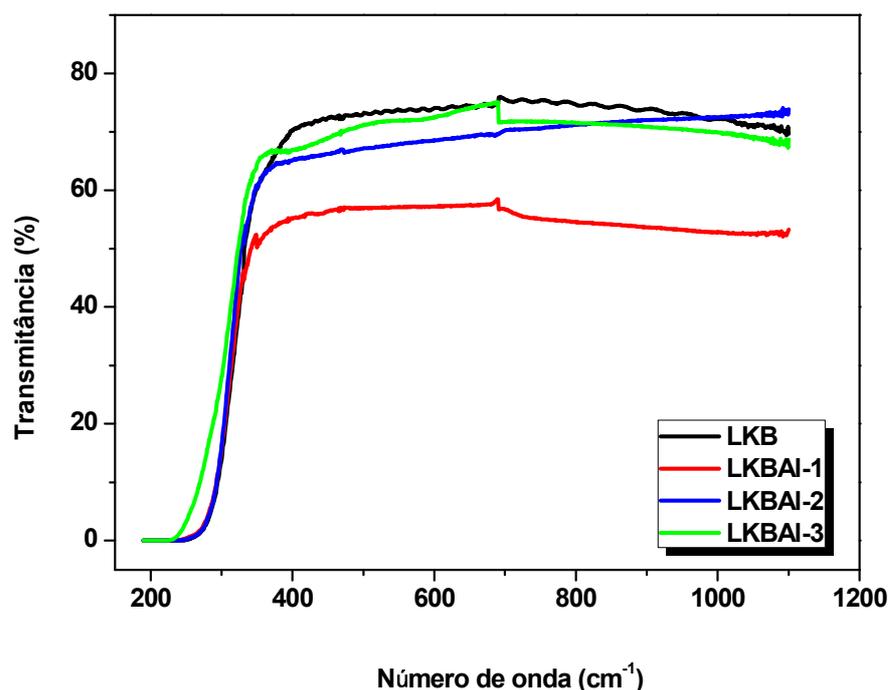
**Tabela 4.6** - Modos de vibração do Raman.

Legenda	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Modos vibracionais	Referências
X1	73	Picos de Boson	(MALINOVSKY E SOKOLOV, 1986)
X2	452	Estiramento BO <sub>6</sub>	(OSIPOV e OSIPOVA, 2013)
X3	771	Anel triborato	(OSIPOV e OSIPOVA, 2013)

#### 4.8 Espectroscopia no Ultravioleta e no Visível (UV-VISÍVEL)

A Figura 4.16 mostra o espectro de absorção no ultravioleta que tem o comprimento de onda na faixa de 100 à 400 nm e no visível que possui o comprimento de onda de 400 e 700 nm de todas as amostras. Pode-se observar que todos os vidros apresentam uma maior transmitância no visível e apenas uma parte no ultra violeta. O vidro LKBAI-1 apresenta menor transmitância, em torno de 55% na região do visível e o vidro LKB possui transmitância na ordem de 75 %. O fato da amostra LKBAI-1 ter a menor transmitância possivelmente é devido a alta higroscopicidade do material ser a maior que as demais.

**Figura 4.16** - Espectro do UV-Visível.



## **4.9 Higroscopicidade**

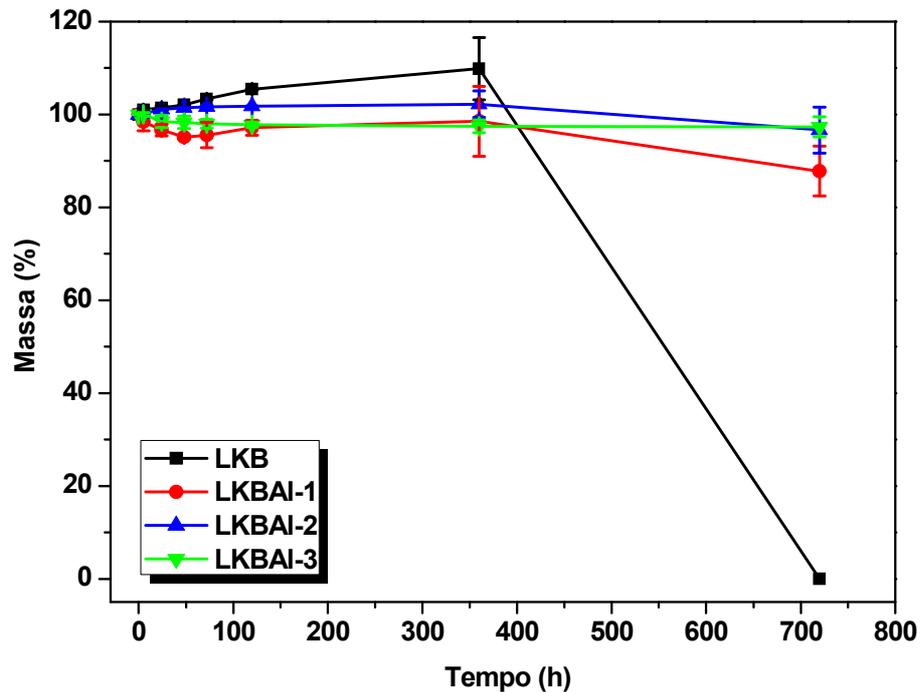
### **4.9.1 Teste de Corrosão**

No teste de corrosão, dois pedaços de vidros selecionados foram imersos em água destilada e pesados três vezes a fim de se obter uma média nos tempos de 0, 5, 24, 48, 72, 120, 360 e 720 h.

No tempo de 0 h, os vidros foram pesados antes da imersão a fim de saber a massa real de cada pedaço e nos outros tempos a secagem do vidro foi usada com o intuito de se obter apenas a massa do vidro. Lembrando que foi medido o pH antes das pesagens para acompanhar a evolução e também a temperatura foi controlada em torno de 21 °C.

Um pedaço de vidro em contato com a água líquida pode sofrer perda de massa devido à dissolução dos íons que formam a matriz vítrea. A Figura 4.17 mostra o gráfico com a variação de massa de cada amostra vítrea em função do tempo. Para todas as amostras foi observada uma alteração na massa durante o teste. Porém, como esperado, o vidro LKBAI-3 apresentou uma melhor resistência contra a ação da água se comparado com todas as outras. Dessa forma, fica evidente que o aumento da quantidade de cátions do elemento alcalino alumínio estabiliza a estrutura da rede vítrea, reduzindo consideravelmente a higroscopicidade da matriz vítrea LKB.

Figura 4.17 – Teste de corrosão de todas as amostras.



A Tabela 4.7 mostra a média de perda ou ganho de massa de todos os vidros 24 h após o início do teste, o sinal negativo (-) indica a perda e sinal positivo (+) indica o ganho.

Tabela 4.7 – Média da perda ou ganho de massa em 24 h.

Amostras	Média de perda/ganho de massa (24h)
LKB	+1,8%
LKBAI-1	-3,4%
LKBAI-2	+1,1%
LKBAI-3	+1,4%

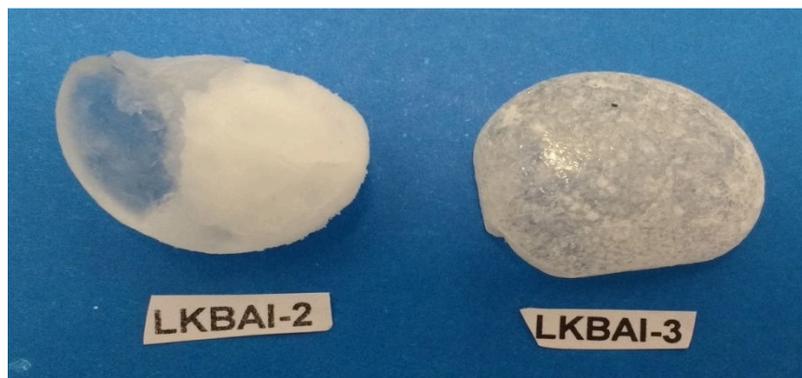
O vidro LKB teve um ganho de 1,8% da sua massa em 24 h chegando a desaparecer completamente em torno de 720 h, já o vidro LKBAI-1 teve uma perda de 3,4% em 24 h seguido de um aumento e de uma diminuição respectivamente. Os vidros LKBAI-2 e o LKBAI-3 apresentaram em 24 h um ganho na massa de aproximadamente 1,1% e 1,4%, respectivamente. Porém, no tempo de 360 h o vidro LKBAI-2 teve um aumento de 3%, o vidro LKBAI-3 se manteve em torno de 98%

durante todo o teste. O vidro LKBAI-3 é o que apresenta uma boa redução da higroscopicidade e mais estável.

O aumento na massa desses sistemas vítreos ocorre devido à formação da crosta na superfície do vidro que é gerado pela dissolução dos íons presente no material em água, como é visto na Figura 4.18. Observa-se que a amostra LKBAI-2 possui uma crosta e o LKBAI-3 não possui a crosta apenas alguns pontos opacos, confirmando a estabilidade da amostra LKBAI-3.

A redução do vidro LKBAI-1 é devido ao erro de operação, quando a crosta se solta do vidro devido ao manuseio com a pinça. Essa crosta é citada na sessão 2.10 que é o terceiro mecanismo de corrosão de um vidro, a formação de uma camada amorfa superficial. Essa camada resulta do mecanismo de dissolução e do mecanismo de hidrólise. A dissolução ocorre à remoção dos íons modificadores Li e o K presentes nas amostras, substituído pelos íons de hidrogênio da água e a hidrólise ocorre às quebras das ligações B-O durante a dissolução. A crosta em geral é rica de B e pobre de metais alcalinos, e age como cobertor para proteger de mais ataques, colaborando para diminuição da taxa corrosão. Esse obstáculo evita as trocas dos outros cátions inseridos na matriz.

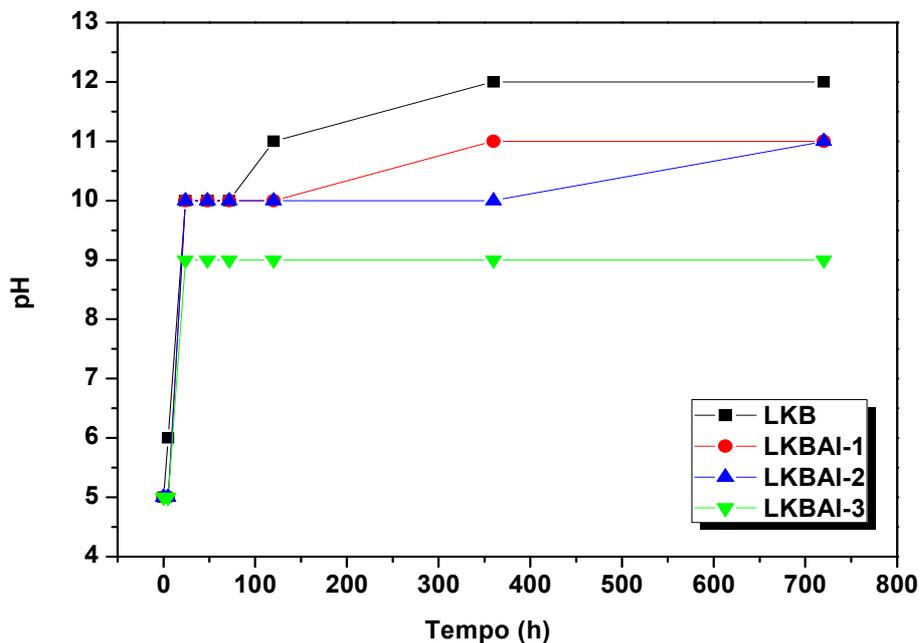
**Figura 4.18** – Amostras vítreas 30 dias após o início do teste.



Paralelo ao estudo da higroscopicidade foi feito o estudo do aumento do pH das amostras, conforme apresentado pela Figura 4.19 nos intervalos de 0 a 720 h. Observou-se que houve um aumento significativo no pH nas primeiras 24 h onde o pH, passando de cinco no tempo de 0 h para dez para as amostras LKB, LKBAI-1 e LKBAI-2 e para nove para o LKBAI-3.

Mais uma vez, pode-se ver que o pH do vidro LKBAI-3 é menor comparado aos demais, confirmando que a adição do óxido de alumínio estabiliza a estrutura do vidro, reduzindo a higroscopicidade. Esse aumento do pH é observado apenas nos primeiros dias se estabilizando ao decorrer dos dias. O acréscimo do pH é justificado pela extração dos metais alcalinos nas superfícies dos vidros.

**Figura 4.19** - pH das amostras.



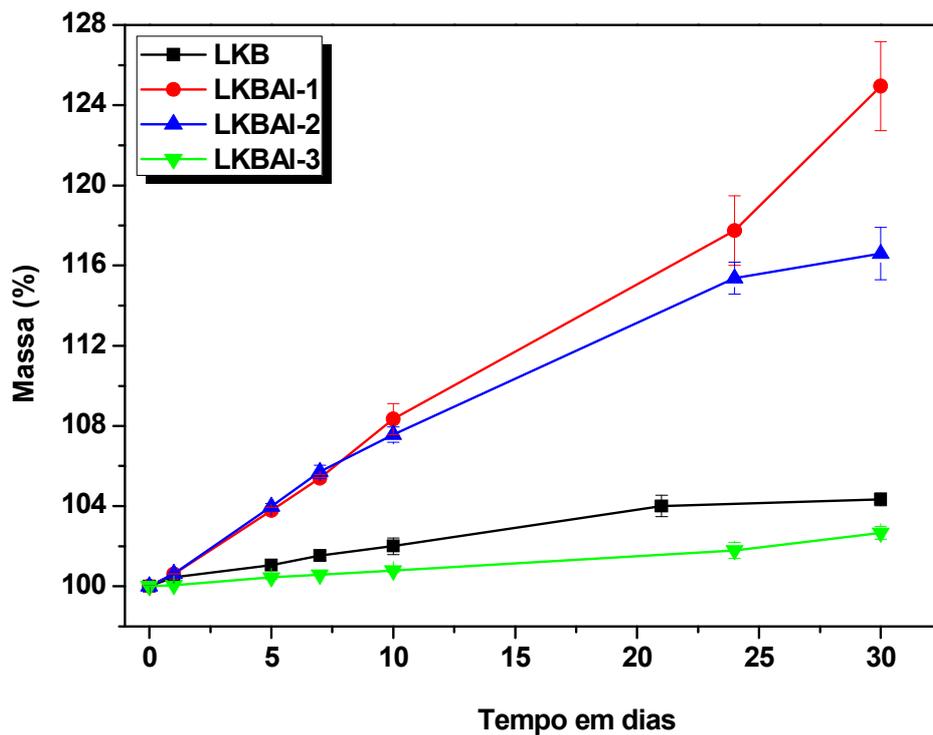
#### 4.9.2 Teste de Adsorção

Quando o vidro é higroscópico, o contato dos íons modificadores presente na superfície com a umidade do ambiente pode levar à adsorção de água e depois a um aumento na massa ou até mesmo a uma modificação das características do material. Esse efeito pode ser observado da Figura 4.20, no qual dois pedaços de vidros selecionados foram expostos às interferências de temperatura e umidade após 0, 1, 5, 7, 10, 21 e 30 dias, ambos de forma controlada, a temperatura em torno de 21 °C e a umidade relativa em 96% com incerteza de  $\pm 5\%$ . Após estes tempos, cada amostra foi pesada três vezes a fim de obter a média e o respectivo desvio padrão.

A Figura 4.20 mostra claramente que os vidros LKBAI-1 e o LKBAI-2 tiveram uma variação significativa de 25% e 16% respectivamente, sendo que a amostra LKBAI-1 obteve maior alteração na massa do material, e isso confirma o fato dessa

amostra ter a menor transmitância como foi discutido na sessão 4.8, e que o vidro LKB e LKBAI-3 tiveram variação menor de 4,2% e 2,6% respectivamente em sua massa durante 30 dias de teste.

**Figura 4.20** – Variação da massa em função de dias de todas as amostras.



A Tabela 4.8 mostra média da variação de massa de todas as amostras em trinta dias após o início do teste.

**Tabela 4.8** – Aumento percentual de massa em 30 dias.

Amostras	Aumento na massa em 30 dias
LKB	4,2%
LKBAI-1	25%
LKBAI-2	16,5%
LKBAI-3	2,6%

Para uma melhor compreensão do resultado obtido no teste de adsorção, vamos retornar a tabela 3.1 deste trabalho e observar as porcentagens em mol dos reagentes usados no preparo das amostras.

Pode-se observar que para o vidro LKBAI-3 a substituição de Li por B diminui a absorção de água pela amostra, tornando amostra mais estável de todas. Ao contrário das amostras LKBAI-1 e LKBAI-2, mostram que a substituição de Li pelo Al aumenta a absorção.

Mais uma vez o teste mostra que todas as amostras têm uma significativa interferência do meio ambiente e que apenas a amostra LKBAI-3 apresenta uma maior estabilidade na sua estrutura se tornando não higroscópica.

Paralelo ao processo de estudo de variação de massa, também foi estudado a perda da transparência dos vidros. A Figura 4.21 mostra os vidros 30 dias após o início do teste. Pode-se observar que todas as amostras apresentam uma quantidade de água dentro do pote justificando o fato do aumento da massa, exceto a amostra LKBAI-3. Com o aumento da quantidade de água, aparece uma crosta na superfície reduzindo a transparência do vidro das amostras LKB, LKBAL-1 e LKBAI-2. E mais uma vez mostra que o vidro LKBAI-3 é mais resistente as interferências ambientais e mais transparentes que os demais vidros estudados.

**Figura 4.21** – Amostras do teste de adsorção após 30 dias.



## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 5.1 Conclusões

Os resultados obtidos demonstraram sucesso na preparação dos vidros boratos produzidos pelo método de resfriamento rápido do fundido. Esta confirmação se dá pelas análises de DRX e DTA que mostram a não cristalização de todas as amostras e a temperatura de transição vítrea, respectivamente.

O estudo teórico da viscosidade mostra uma boa previsão para determinar as temperaturas importantes de viscosidade características. A adição do óxido de alumínio aumenta significativamente a viscosidade na matriz LKB.

As análises térmicas sugerem que o óxido de alumínio está se incorporando à matriz LKB e tornando a amostra LKBAI-3 com melhor resistência a temperaturas elevadas.

O MEV mostra que o LKB possui maiores imperfeições após trituração mecânica comparado com as demais amostras, possivelmente devido à dureza ser menor. Além disso, o MEV das fraturas também mostra uma diferença no vidro LKB, onde se observa fratura mais desordenadas que as demais, possivelmente pelo mesmo fator.

O UV-visível mostra que todas as amostras apresentam uma maior transmitância no visível e apenas uma parte no ultravioleta e que o LKBAL-1 possui menor transmitância de 55% e os demais de 75%.

Os espectros de FTIR e Raman mostraram os picos característicos das estruturas dos vidros boratos, identificando principalmente a presença de anéis boroxol e anel triborato.

Por fim, pode-se concluir que a adição do óxido de alumínio desempenha um papel importante para o aumento da estabilidade do vidro LKB e redução de 2% da sua higroscopicidade, permitindo o desenvolvimento de novos materiais com potencialidade de aplicações nas áreas de dosimetria das radiações, lasers, materiais ópticos, entre outros.

## 5.2 Perspectivas

Em busca de continuar o presente trabalho e aprimorar os vidros aqui estudados, propõe-se:

- Realizar testes de durezas nas amostras vítreas;
- Testar diferentes dopantes na matriz LKBAI-3;
- Iniciar o estudo da matriz LKBAI-3 com diferentes dopantes para sua aplicação em dosimetria de radiação ionizante por meio da termoluminescência;
- Testar diferentes proporções do lítio e de potássio na matriz LKBAI-3, a fim de melhorar ainda mais a higroscopicidade.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUD, H.; WAGIRAN, H.; HUSSIN, R. ALAJERAMI, Y.; SAEED, M.A. Thermoluminescence properties of the Cu-doped lithium potassium borate glass. **Applied Radiation and Isotopes**, 2014.

AKERMAN, M. **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro**. Centro Técnico de Elaboração do Vidro. Saint Gobain, 2000.

ALAJERAMI, Y.S.M.; HASHIM, S.; GHOSHAL, S.K. SALEH, M.A.; KADNI, T.; SARIPAN, M.I.; ALZIMAMI, K.; IBRAHIM, Z.; BRADLEY, D.A. The Effect of TiO<sub>2</sub> and MgO on the Thermo luminescence Properties of a Lithium Potassium Borate Glass System. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 74, p. 1816-1822, 2013.

ALAJERAMI, Y.S.M.; HASHIM, S.; GHOSHAL, S.K.; RAMLI, A. T.; SALEH, M. A.; IBRAHIM, Z.; KADNI, T.; BRADLEY, D.A. Luminescence characteristics of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> glasses co-doped with TiO<sub>2</sub>/MgO. **Applied Radiation and Isotopes**, 2013.

ALAJERAMI, Y. S. M.; HASHIM, S.; HASSAN, W. M. S. W.; RAMLI, A. T. The effect of CuO and MgO impurities on the optical properties of lithium potassium borate glass. **Physica B: Condensed Matter**, v. 407, p. 2390–2397, 2012.

ALAJERAMI, Y.S.M.; HASHIM, S.; RAMLI, A.T.; SALEH, M.A.; KADNI, T. Thermoluminescence properties of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> glass system co-doped with CuO and MgO. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 155, p. 1-10, 2013.

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

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Saunders College, Florida, USA, 1976.

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

AYTA, W.E.F.; SILVA, V.A.; CANO, N.F.; SILVA, M.A.P.; DANTAS, N.O. Thermoluminescence, structural and magnetic properties of a Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass system doped with LiF and TiO<sub>2</sub>. **Journal of Luminescence**, v. 131, p. 1002-1006, 2011.

AYTA, W.E.F.; SILVA, V.A.; DANTAS, N.O. Thermoluminescent properties of a  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  glass system doped with  $\text{CaF}_2$  and Mn. **Journal of Luminescence**, v. 130, p. 1032-1035, 2010.

BODA, R. SHAREEFUDDIN, M.D.; CHARY, M.N.; SAYANNAA, R. FTIR and Optical Properties of Europium Doped Lithium Zinc Bismuth Borate Glasses. **Materials Today: Proceedings**, 2015.

CALLISTER, W.D. J. **Ciência e Engenharia dos Materiais, uma Introdução**, 7ª Edição, Ed. Guanabara, 2008.

CHAKRADHAR, R.P.S.; RAMESH, K.P.; RAO, J.L.; RAMAKRISHNA, J. Mixed alkali effect in borate glasses - electron paramagnetic resonance and optical absorption studies in  $\text{Cu}^{2+}$  doped  $x\text{Na}_2\text{O}-(30-x)\text{K}_2\text{O}-70\text{B}_2\text{O}_3$  glasses. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, p. 1469-1486, 2003.

CHEN, S.; YANG, Q.; RICHARD K. BROW, R.; LIU, K.; BROW, K. A.; MA, Y.; SHI, H. In vitro stimulation of vascular endothelial growth factor by borate-based glass fibers under dynamic flow conditions. **Materials Science and Engineering: C**, v. 73, p. 447-455, 2017.

CHIMANSKI, A.; CESAR, P. F.; FREDERICCI, C.; YOSHIMURA, H. N. Evaluation of glass viscosity of dental bioceramics by the SciGlass information system. **Ceramics International**, 2015.

COLIN, B.; DIRION, J. L.; ARLABOSSE, P.; SALVADOR, S. Quantification of the torrefaction effects on the grindability and the hygroscopicity of wood chips. **Fuel**, v. 197, p. 232-239, 2017.

DAVIDSON, N.; TONG, H. J.; KALBERER, M.; SEVILLE, P. C.; WARD, A. D.; KUIMOVA, M. K.; POPE, F. D. Measurement of the Raman spectra and hygroscopicity of four pharmaceutical aerosols as they travel from pressurised metered dose inhalers (pMDI) to a model lung ☆. **International Journal of Pharmaceutics, International Journal of Pharmaceutics**, v. 520, p. 59-69, 2017.

DOREMUS, R.H. **Glass Science**. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1994.

EL-ADAWY, A.; KHALED, N.E.; EL-SERSY, A.R.; HUSSEIN, A.; DONYA, H. TL dosimetric properties of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  glasses for gamma dosimetry. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 68, p. 1132-1136, 2010.

ELDIN, F. M. E. Leaching and mechanical properties of cabal glasses developed as matrices for immobilization high-level wastes. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 183, p. 285–300, 2001.

HOLLER, F.J. et al. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056 p.

HOPPER, R.W.; SCHERER, G.; UHLMANN, D.R. Crystallization statistics, thermal history and glass formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 15, p. 45-62, 1974.

HOSSAIN, I.; SHEKAILI, N.K.; WAGIRAN, H. Thermoluminescence Response of Copper-Doped Potassium Borate Glass Subjected to 6 Megavolt X-Ray Irradiation. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 82, p. 149-152, 2015.

HSU, S.M.; YANG, H.W.; HUANG, Y.H.; LEE, J.H.; YU, C. Y.; LIAO, Y. J.; HUNG, S. K.; LEE, M. S. Chemical and physical characteristics of self-fabricated radiophotoluminescent glass dosimeter. **Radiation Measurements**, v. 45, p. 553-555, 2010.

ITO, M.; NAMBU, K.; SAKON, A.; UEKUSA, H.; YONEMOCHI, E.; NOGUCHI, S.; TERADA, K. Mechanisms for Improved Hygroscopicity of L-Arginine Valproate Revealed by X-Ray Single Crystal Structure Analysis. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 106, p. 859–865, 2017.

KAMITSOS, E.I.; CHRYSOSIKOS, G.D. Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies. **Journal of Molecular Structure**, v. 247, p. 1-16, 1991.

LAOPAIBOON, R.; BOOTJOMCHAI, C. Physical properties and thermoluminescence of glasses designed for radiation dosimetry measurements. **Materials & Design**, v. 80, p. 20-27, 2015.

LEE, S.K.; ENG, P.J.; MAO, H.K.; MENG, Y.; SHU, J. Structure of alkali borate glasses at high pressure: B and LiK-edge inelastic x-ray scattering study. **Physical Review Letters**, v. 98, 2007.

LEKO, V. K.; MAZURIN, O. V. Analysis of Regularities in Composition Dependence of the Viscosity for Glass-Forming Oxide Melts: II. Viscosity of Ternary Alkali Aluminosilicate Melts. **Glass Physics and Chemistry**, 2003.

LI, C.; HU, Y.; CHEN, J.; MA, Z.; YE, X.; YANG, X.; WANG, L.; WANG, X.; MELLOUKI, A. Physicochemical properties of carbonaceous aerosol from agricultural residue burning: Density, volatility, and hygroscopicity. **Atmospheric Environment**, v. 140, p. 94–105, 2016.

LIMA, A.N.C.; TROMMER, R.M.; ZIMMER, A.; VICENZI, J.; BRAGANÇA, S.R.; BOSCHETTI, J.; BERGMANN, C.P. Avaliação de revestimentos para proteção contra a descarbonetação de tijolos refratários MgO-C durante o aquecimento de painéis de aciaria. **R. Matéria**, 2008.

MALINOVSKY, V.K.; SOKOLOV, A.P. The nature of boson peak in Raman scattering in glasses. **Solid State Communications**, v. 57, Ed. 9, P. 757–761, 1986.

MARINI, A; VALENÇA, J. V. B.; OLIVEIRA, R, A. P.; SOUZA, S. O.; CIOLI, R.; D'ERRICO, F. Production and characterization of  $H_3BO_3-Li_2CO_3-K_2CO_3-MgO$  glass for dosimetry. **Radiat. Phys. Chem**, 2015.

MARRALE, M.; LONGO, A.; BARTOLOTTA, A.; BASILE, S.; D'OCA, M.C.; TOMARCHIO, E.; CIRRONE, G.A.P.; DI ROSA, F.; ROMANO, F.; CUTTONE, G.; BRAI, M. Thermoluminescence response of sodalime glass irradiated with proton and neutron beams. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 292, p. 55-58, 2012.

MATSINHE, J. V. **Formulação de materiais vitreos a partir de cinza pesada resultante da queima de carvão mineral: efeito de fundentes**. Tese de mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

MOE, J. K. The structure of vitreous and liquid boron oxide. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 1, p. 269-284, 1969.

NASCIMENTO, M.L.F. Brief history of the flat glass patent – Sixty years of the float process. **World Patent Information**, v.38, p. 50-56, 2014.

OSIPOV, A. A.; OSIPOVA, L.M. Raman scattering study of barium borate glasses and melts. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 2013.

PADILHA, F. A. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. 1ª ed, Curitiba – PR, Hemus: 2000.

PAUL, A. **Chemistry of Glasses**. New York. Chapman and Hall, 2<sup>o</sup> ed. 1990.

PERRY, P. B.; SHAFER, M. W.; CHANG, I. F. Luminescence in terbium activated fluorozirconate glasses. **Journal of Luminescence**, 1981.

RAH, J.E.; HONG, J.Y.; KIM, G.Y.; KIM, Y.L.; SHIN, D.O.; SUH, T. S. A comparison of the dosimetric characteristics of a glass rod dosimeter and a thermoluminescent dosimeter for mailed dosimeter. **Radiation Measurements**, v. 44, p. 18-22, 2009.

REDDY, P.V.; KANTH, C.L.; KUMAR, V.P.; VEERAI AH, N.; KISTAI AH P. Optical and thermoluminescence properties of R<sub>2</sub>O-RF-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass systems doped with MnO. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 3752-3759, 2005.

SANCHES, E. A. **Estudos de XRD e SAXS aplicados à Polianilina e à Poli (o-metoxianilina)**. Tese de doutorado em Ciências e Engenharias dos Materiais, Universidade de São Paulo, 2011.

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

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

SHENG, J. LOU, S. TANG, B. The leaching behavior of borate waste glass SL-1. **Waste Manag**, v. 19, p. 401-407, 1999.

SHIMANOUCI, T. Tables of molecular vibrational frequencies. **Journal Physics Chemistry**, v. 6, n<sup>o</sup> 3, 1977.

SILVA, A. D. R. **Preparação e caracterização de um novo sistema vítreo multicomponente a base de óxido de boro**, Dissertação de mestrado, USP, 2013.

SILVA, S. R. **Propriedades térmicas e estruturais do sistema CaBO<sub>7</sub> – CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> visando o desenvolvimento de dosímetros termoluminescentes**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

SUDHAKAR, K.S.V.; REDDY, M.S.; RAO, L.S.; VEERAI AH, N. Influence of modifier oxide on spectroscopic and thermoluminescence characteristics of Sm<sup>(3+)</sup> ion in antimony borate glass system. **Journal of Luminescence**, v. 128, p. 1791-1798, 2008.

SWAMY, B.J.R.; SANYAL, B.; GANDHI, Y.; KADAM, R.M.; RAJAN, V.N.; RAO, P.R.; VEERAIHAH, N. Thermoluminescence study of MnO doped borophosphate glass samples for radiation dosimetry. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 368, p. 40-44, 2013.

YOSHIMURA, H. N.; CHIMANSKIA, A.; CESARB, P. F. Systematic approach to preparing ceramic–glass composites with high translucency for dental restorations. **Academy of Dental Materials**, 2015.

ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, 1932.

ZARZYCKI, J. Materials Science and Technology. **Glasses and Amorphous Materials**. VCH, New York, 1991.

ZHAO, X.; XU, L.; YIN, H.; SAKKA, S. Glass formation in  $Sb_2Se_3$ - $MX_n$  (metal halides). **Jornal of Non-Crystalline Solids**, 1993.