

Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Rebecca Domingues Sales Cândido

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES
TERMODINÂMICAS, MECÂNICAS E QUÍMICAS
DA MATRIZ VÍTREA DE SILICATO CÁLCIO E
SÓDIO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Orientador: Antonio Medina Neto

Maringá
Março, 2024

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo caracterizar as propriedades de vidros de silicato de cálcio e sódio (SCS) por meio de técnicas experimentais. O foco foi investigar as propriedades estruturais, térmicas, mecânicas e ópticas deste tipo de vidro, analisando os resultados obtidos. Diferentes amostras foram produzidas variando as composições de SiO_2 , CaO e Na_2O , a fim de estudar experimentalmente suas propriedades termodinâmicas, mecânicas e químicas. Em seguida, as amostras foram submetidas a caracterização, determinando-se grandezas como calor específico, módulo de elasticidade, dureza, densidade, temperaturas de transição vítrea e cristalização, além de aspectos químicos e estruturais. Os resultados permitiram correlacionar a composição química com o desempenho termodinâmico, mecânico e químico das matrizes vítreas. Tal correlação fornece subsídios para orientar o desenvolvimento de novas composições customizadas, visando atender requisitos térmicos, mecânicos e químicos em aplicações tecnológicas.

Lista de Figuras

1	Gráfico representando a separação de fases de um vidro e um cristal por “Comportamento do Volume em função da temperatura”, mostrando os diferentes processos que levam a forma. [58]	17
2	Representação esquemática da polarização da luz devido a refração.	31
3	Gráfico plotado com os dados da Tabela 2.	34
4	Gráfico plotado a partir dos resultados obtidos pela técnica experimental de Dilatometria das amostras.	36
5	Resultados obtidos pelo método de Brewster para os dos índices de refração das amostras.	37
6	Gráfico das medidas de transmitância.	38

Lista de Tabelas

1	Composição molar (mol %) das amostras estudadas neste trabalho.	28
2	Temperaturas Caraterísticas em graus Celcius.	34
3	Densidade e Coeficiente de Expansão Térmica.	35

Sumário

1	Introdução	6
1.1	História do Vidro	6
2	Fundamentação Teórica	8
2.1	Considerações Gerais	8
2.2	Definição de Vidros	9
2.3	Classificação de Vidros	9
2.4	Relevância do Vidro Soda-lime no Sistema Vítreo Silicato de Cálcio e Sódio . . .	11
3	Propriedades Termodinâmicas dos Vidros	13
3.1	Conceitos de Termodinâmica Aplicados aos Vidros	13
3.2	Temperatura de Transição Vítreia	14
3.3	Relaxação Estrutural e Separação de Fases Amorfas	15
3.4	Termodinâmica das Transformações de Fase	16
4	Propriedades Mecânicas dos Vidros	19
4.1	Definição e Importância das Propriedades Mecânicas	19
4.2	Resistência à Tração, Compressão e Flexão	20
4.3	Dureza e Fragilidade dos Vidros	21
4.4	Influência da Composição na Resistência Mecânica	22
5	Propriedades Químicas dos Vidros	24
5.1	Composição Química e Estrutura	24
5.2	Estabilidade Química dos Vidros	25
5.3	Comportamento Químico do Vidro	26
6	Vidro Silicato de Cálcio e Sódio	27
6.1	Composição e Estrutura	27
6.2	Propriedades Específicas	28
6.3	Métodos de Caracterização Térmica	29
6.3.1	Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DCS)	29
6.3.2	Dilatometria e Coeficiente de Expansão Térmica Linear	29
6.3.3	Densidade	30
6.4	Métodos de Caracterização Óptica	31
6.4.1	Índice de refração	31
6.4.2	Espectroscopia de Absorção Óptica (UV-Vis-NIR)	32
7	Discussão e Conclusões	34
7.1	Caracterização Térmica	34
7.1.1	Análises Térmicas	34
7.1.2	Densidade e Dilatometria	35
7.2	Métodos de Caracterização Óptica	36
7.2.1	Índice de refração	36
7.2.2	Espectroscopia UV-Vis	37

1 Introdução

Os materiais vítreos, também conhecidos como vidros, destacam-se há séculos como uma classe singular de materiais inorgânicos não cristalinos, apresentando propriedades termodinâmicas, mecânicas e químicas bastante particulares. Sua estrutura atômica desordenada, marcada pela ausência de periodicidade cristalina, confere características únicas que os distingue fundamentalmente dos sólidos cristalinos como o quartzo, diamante e calcita, que apresentam estruturas atômicas altamente ordenadas com padrões de repetição espacial [1].

Desde os primórdios da civilização, os vidros atraem a atenção da humanidade devido a seus atributos de transparência, resistência mecânica e capacidade de proteção contra eventos naturais como chuva, vento, calor/frio extremos. Além disso, sua maleabilidade permite o desenvolvimento de intrincadas técnicas de fabricação que resultam em objetos de grande valor estético e utilitário.

Ao longo dos séculos, os vidros se firmam como materiais indispensáveis para as mais diversas aplicações tecnológicas e científicas, com destaque para óptica, eletrônica, construção civil e biomedicina. Seus atributos ópticos, aliados à versatilidade química e facilidade de conformação, permitem o advento de inovações transformadoras como fibras ópticas, lasers, dispositivos optoeletrônicos, janelas projetadas para melhorar a eficiência energética de edifícios e implantes biocompatíveis [2].

Dentre as variadas categorias de vidros, as matrizes vítreas à base de silicatos têm importância capital no contexto industrial e tecnológico. Isso ocorre porque essas matrizes apresentam excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas, que permitem seu uso em diversas aplicações industriais e tecnológicas. Além disso, são amplamente disponíveis por utilizarem o dióxido de silício como principal componente, tornando sua produção em larga escala economicamente viável. Em especial, os vidros de silicato de cálcio e sódio combinam excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas com custos acessíveis de produção [3].

O presente trabalho tem como objetivo investigar experimentalmente as propriedades termodinâmicas, mecânicas e químicas de matrizes vítreas de silicato de cálcio e sódio, variando suas composições relativas de SiO_2 , CaO e Na_2O .

Produzem-se diversas amostras com teores diferenciados desses óxidos constituintes. Em seguida, realiza-se extensa caracterização dessas formulações, determinando propriedades cruciais como calor específico, módulo de elasticidade, dureza, densidade, temperaturas de transição vítrea e cristalização, além de propriedades químicas e estruturais.

Os resultados permitem correlacionar quantitativamente a composição química das matrizes vítreas estudadas com seu desempenho termodinâmico, mecânico e químico. Essa correlação fornece subsídios para orientar o desenvolvimento de novas composições otimizadas de vidros de silicato cálcio e sódio visando aplicações tecnológicas customizadas que requerem propriedades termo-mecânicas e químicas específicas.

O trabalho se insere na vanguarda de pesquisas em engenharia e ciência de materiais vítreos, contribuindo para o entendimento e aprimoramento de uma classe singular e versátil de materiais que moldaram o passado e continuarão moldando o futuro tecnológico da humanidade.

1.1 História do Vidro

A história dos vidros se entrelaça com a história da humanidade, refletindo não apenas avanços tecnológicos, mas também mudanças culturais e econômicas ao longo dos séculos. Este ensaio busca explorar a evolução do vidro, desde suas origens até sua posição atual como um material indispensável em diversas aplicações [4].

A descoberta do vidro remonta a tempos pré-históricos, com evidências sugerindo que os

primeiros objetos de vidro foram criados no Oriente Médio por volta de 3500 a.C. Inicialmente, o vidro era um produto de luxo, acessível apenas às classes mais abastadas da sociedade. Os antigos egípcios, por volta de 1500 a.C., já dominavam a técnica de fabricação de vidro colorido, utilizando-o em joias, amuletos e pequenos recipientes [5].

Um marco significativo na história do vidro foi o desenvolvimento da técnica de sopro, por volta do século I a.C. no Império Romano. Essa inovação permitiu a produção em massa de recipientes de vidro, democratizando seu uso. A técnica do sopro de vidro não apenas facilitou a fabricação de objetos de vidro em larga escala, mas também possibilitou a criação de formas até então inimagináveis, impulsionando a indústria vidreira [6].

Durante a Idade Média, a fabricação de vidro na Europa sofreu um declínio, mas foi revitalizada durante o Renascimento, especialmente em Veneza. A ilha de Murano tornou-se um centro de inovação vidreira, famosa por suas técnicas secretas e pela qualidade inigualável de seu vidro, particularmente o cristal de Murano. Os mestres vidreiros de Murano introduziram numerosas técnicas, incluindo o *crystallo*, um vidro transparente sem precedentes, e o *filigrana*, que incorporava linhas delicadas de cor no vidro [7].

A Revolução Industrial marcou outra virada significativa na história do vidro. A invenção da máquina de sopro de cilindro permitiu a produção de vidro plano em escala sem precedentes, abrindo caminho para a massificação de janelas de vidro e, posteriormente, para a produção de vidro para embalagens. No século XIX, a introdução do processo de placa de vidro melhorou ainda mais a qualidade e a acessibilidade do vidro plano, revolucionando a arquitetura com a introdução de grandes janelas, claraboias e fachadas de vidro [8].

O século XX testemunhou avanços notáveis na tecnologia do vidro, incluindo o desenvolvimento de vidros de segurança, como o vidro laminado e temperado, essenciais para a indústria automobilística e de construção. A invenção do vidro *float*, por Sir Alastair Pilkington na década de 1950, revolucionou a produção de vidro plano, tornando-a mais eficiente e econômica.[9] Além disso, o século XX viu o surgimento de vidros com propriedades especializadas, como o vidro de controle solar, o vidro auto-limpante e o vidro inteligente, que podem mudar suas propriedades em resposta a estímulos externos [10].

Ao longo dos séculos, o vidro evoluiu de um luxo raro para um material onipresente na vida cotidiana. Sua história é uma testemunha do engenho humano, refletindo nossa capacidade de inovar e adaptar materiais naturais às nossas necessidades e desejos. À medida que avançamos no século XXI, o vidro continua a desempenhar um papel vital em tecnologias emergentes, incluindo a energia solar, a eletrônica e a arquitetura sustentável, prometendo continuar sua jornada histórica de inovação e transformação [11].

2 Fundamentação Teórica

2.1 Considerações Gerais

Compreender os diferentes estados da matéria é fundamental para que possamos entender as propriedades físicas e o comportamento dos materiais que nos cercam [12]. Na física, focamos em três estados principais: sólido, líquido e gasoso. No presente texto, vamos focar nos estados sólido e líquido, pois ajudará a compreender melhor o que define os vidros.

O estado sólido cristalino é bem conhecido por sua estrutura organizada e compacta. Nesse estado, as partículas, sejam elas átomos, moléculas ou íons, se organizam de forma regular e vibram em torno de suas posições de equilíbrio. Essa estrutura rígida que dá ao sólido uma forma e volume bem definidos, tornando-o resistente à deformação. A força que mantém essas partículas juntas é muito mais intensa do que nos estados líquido e gasoso, o que resulta em uma estrutura sólida e estável. Além disso, a baixa mobilidade das partículas implica em alta densidade e pouca energia cinética no sistema [13].

Já no estado líquido, as partículas estão mais próximas umas das outras do que os gases e têm uma liberdade de movimento maior comparado aos sólidos. Essa mobilidade é o que permite aos líquidos assumirem a forma dos recipientes em que estão, mas mantendo o volume constante. O ponto de fusão é quando o sólido vira líquido, enquanto o ponto de ebulição marca a mudança para o estado gasoso. Líquidos têm densidade intermediária e seus coeficientes de expansão térmica são maiores do que os dos sólidos, o que leva a uma maior expansão quando aquecidos [14].

Vidros são interessantes porque pertencem à categoria de sólidos amorfos, o que os torna diferentes dos sólidos cristalinos mencionados antes. Enquanto os sólidos cristalinos têm uma estrutura altamente organizada em três dimensões, os vidros não têm essa organização regular em longas escalas. Essa falta de ordem é o que faz dos vidros transparentes ou translúcidos em graus variados [2].

Em termos das propriedades mecânicas, os vidros têm características intrigantes. Eles são sólidos, então mantêm sua forma e volume, mas a estrutura amorfa também lhes dá uma flexibilidade maior se comparada aos cristais. Isso faz com que sejam mais suscetíveis a deformações quando submetidos a tensões mecânicas [15].

Além disso, os vidros compartilham algumas propriedades mecânicas e termodinâmicas com os sólidos cristalinos. Apesar da falta de uma estrutura cristalina bem definida, seus átomos ou moléculas se organizam de forma mais aleatória, o que resulta em propriedades mecânicas distintas. Ainda assim, os vidros podem ser consideravelmente duros e resistentes à deformação quando preparados e dopados corretamente para tal intuito. [15].

No que diz respeito às propriedades termodinâmicas, os vidros passam por uma transição chamada de transição vítrea, onde ocorre uma mudança drástica nas propriedades mecânicas e térmicas. Abaixo dessa temperatura de transição, os vidros se comportam como sólidos rígidos, e acima dela, exibem maior mobilidade semelhante aos líquidos. Essa transição é gradual, sem um ponto exato de mudança [16].

Resumindo, os vidros são sólidos amorfos que compartilham algumas propriedades mecânicas e termodinâmicas com os sólidos cristalinos, mas sua estrutura desordenada e transições de fase distintas conferem características especiais e aplicações tecnológicas únicas. Sua rigidez, resistência e propriedades ópticas são essenciais para suas várias aplicações, tornando-os materiais vitais em muitas áreas industriais e tecnológicas. Eles possuem características peculiares, como a transição vítrea, que os diferenciam dos sólidos cristalinos e líquidos, e isso contribui para uma gama diversificada de propriedades físicas e aplicações tecnológicas bem exploradas.

2.2 Definição de Vidros

A definição científica do vidro moderno é uma história fascinante e complexa que se desdobra ao longo de várias décadas e envolveu contribuições significativas de várias áreas da ciência. Dado que o vidro é um dos materiais mais antigos e importantes para o dia a dia do ser humano [17].

No começo do século XX, o entendimento da estrutura atômica estava gradualmente solidificando. Os cientistas começavam a perceber que os sólidos não eram apenas aglomerados compactos e uniformes, mas, sim conjuntos de átomos organizados em padrões específicos. Então, emergiu a percepção de que o vidro, embora aparentemente sólido, diferia dos sólidos cristalinos convencionais, uma vez que carecia de uma disposição regular e repetitiva [18].

Um dos marcos cruciais emergiu nas décadas de 1920 e 1930, quando visionários cientistas como Walter H. Zachariasen delinearam o conceito do estado de transição vítreo. Esse modelo aventava que os vidros eram essencialmente líquidos super-resfriados, em um estado de desordem que se aproximava da estrutura cristalina. Essa abordagem auxiliava a explicar por que os vidros não apresentavam a ordem de longo alcance típica dos sólidos cristalinos, ao mesmo tempo que retinham algumas propriedades sólidas [19].

Paralelamente, a teoria do arranjo aleatório de retículos, forjada por B.G. Warren e A.L. Bochvar, trouxe maior clareza à compreensão da estrutura dos vidros. Tal teoria retratava os vidros como líquidos super-resfriados imersos em uma desordem altamente organizada, onde os átomos eram dispostos de modo irregular, ainda que revelassem padrões de distribuição [20].

A revolução das técnicas experimentais nas décadas de 1970 e 1980, tais como a difração de raios-X e nêutrons, conferiu aos cientistas a capacidade de sondar a estrutura atômica dos vidros com maior detalhe. Estas técnicas providenciaram informações valiosas acerca da organização dos átomos nos vidros, corroborando as teorias existentes e incubando novos modelos.

O progresso das simulações computacionais nas décadas recentes também desempenhou um papel crucial na evolução da definição científica do vidro moderno. Estas simulações permitiram aos cientistas explorar as dinâmicas moleculares a nível microscópico, modelando como os átomos se movem e interagem nos vidros, contribuindo para esclarecer propriedades intrincadas [21].

Para além da estrutura atômica, a compreensão científica do vidro contemporâneo também englobou uma compreensão profunda das propriedades térmicas, mecânicas e ópticas. Estas características foram estudadas concomitantemente com avanços tecnológicos, culminando na geração de vidros destinados a aplicações especializadas. Por exemplo, vidros para fibra óptica para comunicação, vidros balísticos para segurança e vidros de baixa emissividade para eficiência energética foram frutos desse enlace [22].

Finalmente, a metamorfose da concepção científica do vidro moderno espelha a colaboração transdisciplinar entre física, química e engenharia de materiais. Com o tempo, os cientistas desvendaram os enigmas da estrutura atômica dos vidros, suas propriedades singulares e suas aplicações inovadoras, catapultando o vidro de um material ancestral a um elemento crucial na tessitura da nossa atual sociedade tecnológica [23].

2.3 Classificação de Vidros

Os vidros, como materiais versáteis e de amplo uso, podem ser classificados de várias maneiras, com base em critérios como composição, propriedades físicas, processos de fabricação e aplicações. Neste trabalho, optamos por dar um enfoque especial à classificação por composição, pois esta abordagem nos permite compreender os fundamentos essenciais que moldam

as propriedades dos diferentes tipos de vidro. A composição de um vidro desempenha um papel central em suas características, influenciando sua resistência térmica, transparência, durabilidade e outras propriedades intrínsecas [24].

A seguir são apresentados alguns dos principais tipos de vidro, classificados de acordo com sua composição e o período de seu desenvolvimento e principais aplicações:

1. **Vidro Soda-lime (Século XIX):** O vidro Soda-Cálcio é um dos tipos mais comuns e historicamente significativos de vidro. Sua composição é baseada principalmente em três componentes: areia (dióxido de silício), carbonato de sódio (soda) e carbonato de cálcio (calcário). Este tipo de vidro foi desenvolvido e aprimorado ao longo do século XIX e é amplamente utilizado na fabricação de vidros planos, garrafas, janelas e uma variedade de produtos cotidianos. Sua acessibilidade e versatilidade o tornaram uma escolha popular em diversas aplicações [24].
2. **Vidro de Borossilicato (Século XX):** O vidro de borossilicato, notavelmente representado pela marca “Pyrex”, ganhou proeminência no século XX. Sua composição inclui óxido de boro, além dos componentes do vidro Soda-Cálcio. A adição de óxido de boro confere a esse tipo de vidro uma resistência excepcional a altas temperaturas e produtos químicos corrosivos. Como resultado, ele é frequentemente utilizado em aplicações que requerem resistência térmica, como utensílios de cozinha, equipamentos de laboratório e lâmpadas [25].
3. **Vidro de Chumbo (Séculos XVII - XVIII):** O vidro de chumbo, que remonta aos séculos XVII e XVIII, destaca-se por sua composição contendo óxido de chumbo. Essa adição confere ao vidro um brilho distintivo, alto índice de refração e maleabilidade. Ele foi valorizado historicamente na fabricação de cristais, lustres, jóias e objetos de arte que demandam qualidade óptica superior. Apesar de suas propriedades únicas, o uso desse tipo de vidro diminuiu devido a preocupações com a toxicidade do chumbo [26].
4. **Vidro Aluminossilicato (Século XX):** O vidro Aluminossilicato, ganhou destaque no século XX, especialmente em aplicações industriais e isolamento térmico. Sua composição inclui óxidos de alumínio e silício, juntamente com aditivos específicos para conferir propriedades desejadas. Fibras de vidro derivadas desse tipo de vidro são amplamente utilizadas em isolamento térmico, bem como em aplicações industriais que requerem resistência a altas temperaturas e isolamento elétrico [30].
5. **Vidro de Sílica Fundida (Século XX):** O vidro de Sílica Fundida, também conhecido como vidro de quartzo, teve seu desenvolvimento ampliado no século XX. Composto quase que inteiramente por dióxido de silício (SiO_2), esse vidro possui notável transparência e resistência a altas temperaturas. Ele encontrou aplicação em lâmpadas de quartzo, equipamentos de laboratório de alta temperatura e em tecnologias ópticas devido à sua excepcional transmissão de luz [31].

A classificação por composição permite aprofundar a compreensão de como os diferentes elementos influenciam as características dos vidros e como esses tipos são aplicados em diversas indústrias e contextos. Cada tipo de vidro possui suas próprias vantagens e desvantagens, tornando-os adequados para uma variedade de aplicações industriais e domésticas.

2.4 Relevância do Vidro Soda-lime no Sistema Vítreo Silicato de Cálcio e Sódio

No panorama da ciência dos materiais, o vidro soda-lime surge como um elemento de significância fundamental, desvendando propriedades e aplicações que moldaram a nossa sociedade moderna. Composto por uma intrincada matriz de sílica, soda e cal, esse tipo de vidro transcende sua aparência comum e desempenha um papel central na pesquisa e desenvolvimento de outros tipos de vidros especializados [32].

A composição do vidro soda-lime é um feito de engenharia que resulta de um cuidadoso equilíbrio entre seus principais componentes. A sílica, obtida da areia, forma a base estrutural, proporcionando estabilidade e coesão à matriz vítrea. A soda, derivada do carbonato de sódio, contribui para reduzir o ponto de fusão da mistura, facilitando a fusão homogênea dos componentes. O cal, proveniente do óxido de cálcio, desempenha um papel crucial na estabilização química e na modulação das propriedades finais do vidro [33].

A versatilidade do vidro soda-lime é amplamente atribuída à combinação sutil de seus componentes, que resulta em propriedades mecânicas e ópticas excepcionais. Sua transparência cristalina, aliada à facilidade de produção em larga escala, torna-o um material essencial em diversas aplicações. Desde a indústria da construção, onde é usado em janelas e revestimentos, até a indústria de embalagens, onde garrafas e frascos são produzidos, o vidro soda-lime proporciona a combinação ideal de propriedades para atender às demandas multifacetadas da sociedade [34].

No entanto, a importância do vidro soda-lime se estende além de suas aplicações diretas. Sua influência na evolução de outros tipos de vidro é notável. A produção em massa de vidro soda-lime estimulou o desenvolvimento de técnicas de produção, refinando o entendimento das propriedades físicas e químicas dos vidros. Essa exploração resultou no desenvolvimento de vidros com características especializadas, como o vidro temperado, conhecido por sua resistência a impactos, e o vidro borossilicato, com sua capacidade de suportar variações extremas de temperatura [35].

A pesquisa contínua sobre o vidro soda-lime e suas propriedades continua a abrir caminho para a inovação em materiais. A interação complexa entre sílica, soda e cal serve como base para investigações sobre modificações na composição que podem levar ao desenvolvimento de vidros com propriedades ainda mais extraordinárias e específicas [36].

O vidro de silicato de cálcio e sódio (SCS) é um exemplo notável de como as variações na composição do vidro podem resultar em propriedades distintas. Sua composição fundamental é constituída por três principais componentes: dióxido de silício (SiO_2), óxido de cálcio (CaO) e óxido de sódio (Na_2O) [37].

O dióxido de silício (SiO_2) é o principal formador da estrutura vítrea. Ele confere ao vidro sua durabilidade, resistência mecânica e transparência. O dióxido de sílica contribui para a estabilidade química do vidro e é responsável por várias de suas propriedades ópticas e mecânicas.

O óxido de cálcio (CaO) atua como um fundente, reduzindo a temperatura de fusão dos componentes do vidro. Além disso, influencia nas propriedades mecânicas, como dureza e resistência a choques térmicos. O óxido de cálcio também pode adicionar características de opacidade ao vidro, dependendo da quantidade presente na composição.

O óxido de sódio (Na_2O) é outro fundente crucial. Ele reduz ainda mais a temperatura de fusão do vidro e contribui para a plasticidade do material em altas temperaturas, facilitando sua moldagem. A proporção de óxido de sódio na composição influencia as características de expansão térmica e propriedades elétricas do vidro [38].

A adição de fluoreto de cálcio (CaF_2) à composição do vidro de SCS introduz modificações específicas nas propriedades do vidro final. O fluoreto de cálcio pode reduzir a viscosidade

do vidro durante a fusão, facilitando sua moldagem a temperaturas mais baixas. Além disso, pode aumentar a resistência a choques térmicos, melhorar a transparência em certas faixas de comprimento de onda e influenciar propriedades ópticas, como índice de refração e dispersão da luz. O fluoreto de cálcio também pode afetar propriedades elétricas e a resistência à corrosão química do vidro, agregando valor em aplicações específicas [39].

O equilíbrio entre esses componentes, incluindo a quantidade precisa de fluoreto de cálcio, é ajustado com precisão para alcançar propriedades desejadas do vidro. A formulação do vidro é uma arte delicada, adaptada para atender requisitos técnicos específicos em uma variedade de indústrias, tornando a adição de fluoreto de cálcio ao vidro de SCS um exemplo notável de como os materiais podem ser customizados para atender demandas especializadas.

O vidro soda-lime e o vidro de SCS compartilham algumas semelhanças, como a presença de dióxido de silício e óxido de cálcio em suas formulações. Isso demonstra como a pesquisa contínua sobre diferentes formulações de vidro, incluindo aquelas com adições específicas como o fluoreto de cálcio, pode levar a avanços significativos na ciência dos materiais e em suas aplicações práticas [36].

Em suma, o vidro soda-lime e o vidro de SCS representam duas formulações semelhantes de vidro, cada uma com suas próprias propriedades e características. O vidro soda-lime é amplamente utilizado em aplicações cotidianas devido à sua versatilidade e facilidade de produção, enquanto o vidro de SCS, com a adição de fluoreto de cálcio, demonstra como ajustes precisos na composição podem levar a propriedades especializadas e inovação contínua na ciência dos materiais. Ambos os tipos de vidro têm contribuído para o desenvolvimento da indústria vidreira e têm desempenhado um papel vital em nossa sociedade moderna.

3 Propriedades Termodinâmicas dos Vidros

3.1 Conceitos de Termodinâmica Aplicados aos Vidros

As propriedades termodinâmicas dos vidros desempenham um papel fundamental na compreensão de como esses materiais interagem com a energia térmica, respondem a mudanças de temperatura e pressão, e passam por diferentes transformações. Essas propriedades influenciam diretamente o comportamento dos vidros em diferentes ambientes e situações. Ao analisar as propriedades termodinâmicas dos vidros, podemos projetar sistemas, processos e dispositivos que consideram as variações de energia térmica e as reações térmicas que ocorrem nesses materiais. Nesse contexto, é essencial explorar as principais propriedades termodinâmicas dos vidros para compreender como elas afetam seu desempenho e integridade em várias situações. Cada propriedade termodinâmica desempenha um papel importante na compreensão do comportamento dos vidros em diferentes contextos.

A capacidade calorífica de um vidro quantifica a quantidade de calor que o material pode absorver ou liberar quando sua temperatura varia [40]. Isso é relevante para entender como os vidros reagem a mudanças de temperatura e como armazenam energia térmica. A condutividade térmica indica a rapidez com que o calor se propaga através de um material. Essa propriedade é significativa em aplicações onde a transferência de calor é relevante, como isolamento térmico ou dispositivos eletrônicos. A expansão térmica dos vidros refere-se à variação de suas dimensões com mudanças de temperatura [41]. Isso é crucial em projetos em que os vidros estão sujeitos a flutuações de temperatura, como estruturas que passam por dilatação térmica.

Outra propriedade importante é o ponto de fusão, que é a temperatura na qual um vidro passa do estado sólido para o líquido [42]. Essa propriedade é relevante em processos de fabricação e transformação de vidros. A entalpia, por sua vez, é a quantidade total de energia contida em um vidro [42]. Ela descreve as mudanças de energia térmica durante processos como fusão e solidificação. Já a entropia mede a quantidade de desordem ou aleatoriedade em um sistema e é útil para entender as mudanças de estado dos vidros, como a transição vítrea.

A viscosidade é uma propriedade que descreve a resistência de um vidro ao fluxo ou deformação sob influência de forças externas, especialmente em mudanças de temperatura [43]. Ela afeta a capacidade do vidro de fluir e se deformar sob diferentes condições. Além disso, os diagramas de fase dos vidros mostram as diferentes fases que eles podem assumir em relação à temperatura e pressão [44]. Isso é fundamental para prever as condições em que os vidros podem se transformar.

A termodinâmica, um dos pilares fundamentais da física, encontra aplicações significativas no estudo dos vidros, possibilitando uma compreensão profunda do comportamento térmico e energético desses materiais singulares [42]. Ao aplicar os princípios termodinâmicos aos vidros, é possível elucidar diversos aspectos cruciais de sua natureza amorfa e suas propriedades intrínsecas.

Em primeiro lugar, o conceito de equilíbrio termodinâmico é essencial ao analisar os vidros [45]. O equilíbrio é alcançado quando as propriedades de um vidro não mudam com o tempo e a temperatura. Compreender como os vidros atingem esse estado é fundamental para examinar propriedades como expansão térmica, capacidade térmica e condutividade térmica, que afetam a resposta do vidro às variações de temperatura.

As leis da termodinâmica também desempenham um papel crucial. A primeira lei, que trata da conservação de energia, é empregada para calcular mudanças de temperatura quando calor é transferido para um vidro [46]. A segunda lei, que diz respeito à direção em que as transformações ocorrem, auxilia na previsão de transições de fase.

A análise termodinâmica também envolve a interpretação de diagramas de fase. Esses diagramas ilustram como as diferentes fases e estados de um material variam conforme a temperatura e pressão [44]. Para vidros, isso pode revelar as condições em que ocorrem as transformações de fase, fornecendo percepções sobre a transição entre estados amorfo e cristalino.

Além disso, a termodinâmica é essencial para determinar propriedades como calor específico e capacidade térmica [43]. Essas grandezas são cruciais para entender como os vidros respondem às variações de temperatura e quanta energia é necessária para aquecê-los ou resfriá-los.

Ao examinar a transmissão térmica através dos vidros, como em janelas, a termodinâmica se torna uma ferramenta indispensável para avaliar a eficiência energética de edifícios. Compreender como o vidro influencia a troca de calor entre o interior e o exterior é fundamental para o projeto de sistemas de isolamento térmico.

A estrutura amorfa dos vidros é um aspecto particularmente interessante para a termodinâmica. Enquanto os materiais cristalinos possuem uma estrutura regular e ordenada, os vidros são amorfos, sem padrão cristalino definido [42]. A termodinâmica desempenha um papel crucial ao explicar como essa estrutura amorfa é mantida e como ela influencia as propriedades dos vidros.

Por fim, a estabilidade química dos vidros é compreendida através da aplicação da termodinâmica. Isso inclui determinar a resistência dos vidros à corrosão, reações químicas e degradação ao longo do tempo, fatores essenciais para a durabilidade e utilidade desses materiais em diversas aplicações [47].

Em suma, a aplicação dos conceitos de termodinâmica aos vidros oferece entendimento profundos sobre como esses materiais respondem às mudanças de temperatura, pressão e energia [42]. Essa abordagem proporciona uma base sólida para entender as propriedades térmicas, energéticas e estruturais dos vidros, impactando desde seu uso em construções até aplicações tecnológicas e industriais.

3.2 Temperatura de Transição Vítea

A temperatura de transição vítrea (T_g) é um fenômeno cinético fundamental no estudo e na caracterização de materiais amorfos, como vidros. Trata-se de uma faixa de temperatura que depende de parâmetros intrínsecos e extrínsecos que marca a transição entre o estado vítreo, no qual o material se encontra em uma estrutura desordenada e rígida, e o estado elastomérico, no qual o material se torna mais flexível e viscoso. Essa transição está associada a mudanças significativas nas propriedades mecânicas, térmicas e viscoelásticas do material [48].

A T_g é um reflexo direto da mobilidade molecular. Em um material vítreo, as moléculas estão dispostas de maneira aleatória, formando uma estrutura amorfa. À medida que o material é aquecido, as moléculas ganham energia cinética e começam a se mover, permitindo uma reorganização parcial da estrutura. A T_g é definida como a temperatura na qual a viscosidade do material cai para um valor em torno de 10^{12} poises, o que corresponde a uma transição da rigidez para a flexibilidade [49].

A importância da T_g reside em sua influência direta sobre o comportamento e as aplicações dos materiais vítreos. Abaixo da T_g , o material se encontra em um estado frágil e quebradiço, incapaz de acomodar deformações significativas sem que ocorram rupturas. Acima da T_g , as moléculas têm maior mobilidade, permitindo que o material exiba características mais elásticas e viscosas, possibilitando deformações plásticas sem fratura [24].

Além disso, a T_g é crucial na determinação das propriedades de processamento dos materiais. Durante a fabricação de vidros, por exemplo, a T_g afeta a velocidade de resfriamento necessária para evitar a cristalização indesejada. Um resfriamento muito rápido pode resultar em tensões

internas e rachaduras, enquanto um resfriamento muito lento pode levar à formação de cristais, prejudicando a transparência e outras propriedades desejadas dos vidros [50].

3.3 Relaxação Estrutural e Separação de Fases Amorfas

Assim como a temperatura de transição vítrea, a relaxação estrutural é um fenômeno essencial para o estudo e classificação dos vidros [51].

Diferentemente dos materiais cristalinos, os vidros apresentam uma estrutura amorfa, carente de um padrão de longo alcance nos arranjos atômicos ou moleculares. Essa característica intrínseca dos vidros resulta em comportamentos complexos, com fenômenos fundamentais como relaxação estrutural e separação de fases amorfas desempenhando papéis cruciais [52, 53].

A relaxação estrutural nos vidros é um processo intrínseco que ocorre ao longo do tempo devido à natureza não equilíbrio das ligações atômicas ou moleculares. Esse fenômeno envolve rearranjos graduais de unidades estruturais em níveis locais, resultando em mudanças sutis, porém impactantes, nas propriedades macroscópicas do material. Através da difusão de átomos ou grupos moleculares, os vidros passam por um processo lento de ajuste energético, que pode influenciar propriedades mecânicas, térmicas e ópticas [54].

A separação de fases amorfas, por sua vez, desempenha um papel crucial na determinação das propriedades locais dos vidros. Quando a taxa de resfriamento não é suficientemente rápida durante o processo de solidificação, diferentes componentes dentro do vidro podem não se misturar homogêaneamente. Isso leva à formação de regiões com composições químicas distintas em escalas nanométricas. Essas heterogeneidades composicionais podem afetar a resistência mecânica, a condutividade e outras propriedades. O entendimento da separação de fases em vidros é essencial para otimizar processos de fabricação e para a criação de materiais que atendam a requisitos específicos [55].

Em conjunto, a relaxação estrutural e a separação de fases amorfas desempenham um papel vital na evolução das propriedades dos vidros ao longo do tempo. O estudo aprofundado desses fenômenos permite não apenas a compreensão fundamental da dinâmica dos vidros, mas também a manipulação controlada de suas características para uma ampla gama de aplicações, desde dispositivos eletrônicos avançados até materiais biomédicos inovadores [56, 57].

A relação entre relaxação estrutural e separação de fases amorfas em vidros está intrinsecamente relacionada com os processos complexos de rearranjo molecular e reestruturação atômica que ocorrem em sistemas vítreos ao longo do tempo. A relaxação estrutural é uma consequência direta da natureza amorfa dos vidros, onde os átomos ou moléculas não possuem uma ordem periódica de longo alcance, mas ainda mantêm arranjos locais definidos. Com o tempo, esses arranjos locais tendem a evoluir gradualmente devido à energia interna não equilíbrio da estrutura amorfa.

Esse fenômeno ocorre através de processos como a difusão de átomos ou grupos moleculares, permitindo que unidades estruturais transitem entre posições energeticamente mais favoráveis. A relaxação estrutural resulta em pequenos deslocamentos atômicos que, apesar de sutis, podem influenciar significativamente as propriedades macroscópicas do vidro.

A separação de fases amorfas, por outro lado, envolve a formação de domínios ou regiões dentro de um vidro onde a composição química difere substancialmente. Isso ocorre principalmente quando a taxa de resfriamento durante a solidificação não é suficientemente rápida para permitir uma mistura homogênea dos componentes. Como resultado, regiões com diferentes concentrações de elementos emergem, criando heterogeneidades composicionais em escala nanométrica ou microscópica.

A relação entre relaxação estrutural e separação de fases amorfas reside na conexão entre a

evolução dos rearranjos locais durante a relaxação estrutural e a criação de gradientes composicionais que podem promover a separação de fases. À medida que os rearranjos locais ocorrem devido à relaxação estrutural, áreas de concentração diferenciada de elementos podem surgir. Essas áreas, por sua vez, podem atuar como núcleos de crescimento para a separação de fases.

Em outras palavras, a relaxação estrutural ao longo do tempo proporciona a energia necessária para a formação de gradientes composicionais, que podem, por sua vez, favorecer a aglomeração de átomos ou moléculas com características semelhantes, resultando em regiões de composição química distinta. Esse fenômeno é fundamental para entender como gradientes composicionais evoluem em vidros ao longo do tempo [57].

Em conclusão, a relaxação estrutural nos vidros desempenha um papel importante na criação de gradientes composicionais que, por sua vez, podem influenciar a separação de fases amorfas. A compreensão desses processos é crucial para a fabricação controlada de vidros com propriedades desejáveis em diversas aplicações, desde eletrônicos até biomateriais [54].

3.4 Termodinâmica das Transformações de Fase

A termodinâmica das transformações de fase em vidros é um campo complexo da física de materiais que lida com as mudanças de fase que ocorrem em materiais vítreos, como o vidro, à medida que a temperatura e/ou pressão são alteradas. Isso torna o estudo das transformações de fase em vidros um desafio intrigante e único.

Além da transição vítrea, outra transformação de fase importante que pode ocorrer em vidros é a cristalização. A cristalização é a transição da fase amorfa para uma fase cristalina, onde os átomos ou moléculas se organizam em uma estrutura ordenada tridimensional. Isso geralmente resulta em uma mudança significativa nas propriedades do vidro, como sua transparência, dureza e condutividade térmica.

A termodinâmica da cristalização envolve a competição entre a energia livre Gibbs do estado vítreo e a energia livre do estado cristalino. À medida que a temperatura aumenta, a energia térmica fornecida às partículas pode permitir que elas superem as barreiras energéticas e entrem em um estado cristalino mais estável. No entanto, a taxa de aquecimento desempenha um papel crucial nesse processo. Taxas mais lentas de aquecimento geralmente permitem que os vidros permaneçam no estado amorfo, enquanto taxas mais rápidas podem promover a cristalização.

A cinética das transformações de fase em vidros é uma área complexa e vital na termodinâmica de vidros. Ela lida com a velocidade com que um vidro passa por transições de fase, como a transição vítrea ou a cristalização, e depende da taxa de aquecimento ou resfriamento. Para entender isso melhor, é preciso considerar as barreiras energéticas que as partículas no vidro precisam superar para alcançar um estado de menor energia. Taxas mais altas de aquecimento ou resfriamento podem fornecer energia suficiente para superar essas barreiras, resultando em transformações de fase mais rápidas.

A estabilidade termodinâmica dos vidros em relação a outros estados também é um tópico importante. Alguns vidros podem existir em estados metastáveis, o que significa que eles permanecem em sua forma amorfa, embora a termodinâmica sugira que deveriam se cristalizar. Isso ocorre quando a cinética das transformações de fase é suficientemente lenta para impedir a cristalização completa. Entender as condições sob as quais um vidro permanecerá em um estado metastável é uma parte crítica da termodinâmica de vidros.

Além desses conceitos fundamentais, a termodinâmica das transformações de fase em vidros também aborda questões mais avançadas, como a relação entre a composição química e as propriedades de vidros, a influência da pressão na estabilidade de vidros e o desenvolvimento de modelos termodinâmicos para descrever o comportamento dos vidros em diversas condições.

Em resumo, a termodinâmica das transformações de fase em vidros é uma área complexa da física de materiais que lida com as mudanças de fase que ocorrem em vidros devido a variações de temperatura e/ou pressão. Os principais pontos de interesse incluem a transição vítrea, a cristalização, a cinética das transformações de fase, a estabilidade termodinâmica e a relação entre a estrutura atômica ou molecular e as propriedades dos vidros. Esses princípios são fundamentais para a compreensão e o desenvolvimento de vidros para uma ampla gama de aplicações em diversas indústrias.

O fenômeno da formação de vidros pode ser descrito pelo seguinte gráfico:

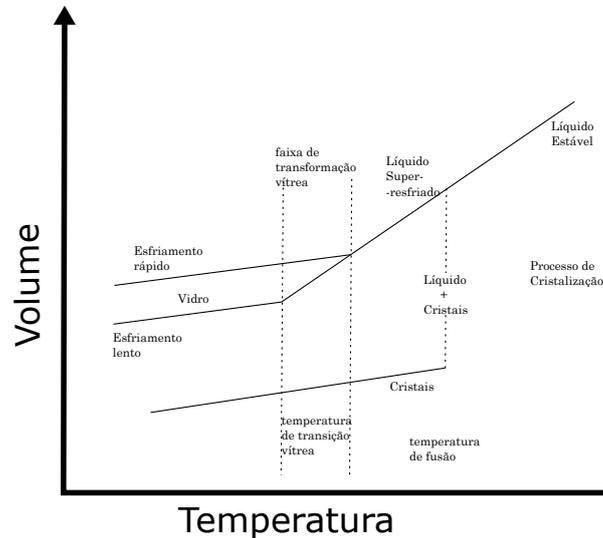


Figura 1: Gráfico representando a separação de fases de um vidro e um cristal por “Comportamento do Volume em função da temperatura”, mostrando os diferentes processos que levam a forma. [58]

O gráfico em análise retrata a intrincada relação entre volume e temperatura durante o processo de formação de vidros amorfos e cristais. Essa representação gráfica nos conduz por um trajeto das transformações estruturais e propriedades dos materiais à medida que a temperatura varia [59].

Iniciando pela fase de temperaturas elevadas, os materiais adentram o que é chamado de estado amorfo ou vítreo. Nessa etapa, as partículas constituintes do material possuem liberdade para se deslocar em uma configuração desordenada. Tal movimento desordenado induz a um gradual incremento no volume do material conforme a temperatura se eleva. A energia térmica é suficiente para manter as partículas em um estado fluído, apesar de elas serem consideradas sólidas.

O ponto de “inflexão” no gráfico não é bem definido, depende da taxa de resfriamento, por isto é região de transição vítrea. Nesse ponto, as partículas começam a perder sua mobilidade, e a viscosidade do material aumenta significativamente. Tal aumento na viscosidade restringe as partículas em posições quase estáticas, marcando uma mudança drástica do estado fluído para o rígido. Mesmo que ocorra uma leve alteração no volume, a estrutura geral permanece amorfa [60].

À medida que a temperatura prossegue sua descida, a mobilidade molecular diminui ainda mais. As partículas gradualmente “congelam” em suas posições, mantendo uma disposição amorfa. Esse estágio é crucial para a formação dos vidros, já que a falta de mobilidade das partículas impede a formação de uma rede cristalina regular. Vidros amorfos são, portanto, sólidos, mas sua estrutura mais assemelha-se à de líquidos do que a de cristais rígidos [61].

A transição de comportamento entre o estado vítreo e o estado rígido é marcada pela temperatura de transição vítrea. Isso é substancialmente distinto dos cristais, que se formam à medida que a temperatura decresce ainda mais. Nessa fase, as partículas se organizam em

uma estrutura cristalina regular e compacta, manifestando-se como uma queda pronunciada no volume [60].

A caracterização precisa da T_g é realizada através de diversas técnicas experimentais. A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é uma das principais abordagens. Nesse método, a diferença de calor entre a amostra e um material de referência é medida à medida que a temperatura é aumentada ou diminuída. O ponto de inflexão na curva DSC indica a T_g , onde ocorre uma mudança na capacidade térmica do material [60].

Desse modo, a temperatura de transição vítrea (T_g) é um fenômeno crucial para a compreensão e a caracterização de materiais vítreos. Ela representa a temperatura na qual ocorre a transição entre os estados vítreo e elastomérico, influenciando diretamente as propriedades mecânicas, térmicas e viscoelásticas dos materiais. A T_g desempenha um papel fundamental na determinação da estabilidade térmica, processabilidade e aplicabilidade de materiais vítreos em diversas indústrias, incluindo a produção de vidros, polímeros e cerâmicas [60, 61].

4 Propriedades Mecânicas dos Vidros

4.1 Definição e Importância das Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos vidros desempenham um papel crucial na determinação de como esses materiais respondem a forças externas e tensões aplicadas. Essas propriedades influenciam diretamente a resistência, durabilidade e comportamento dos vidros em uma variedade de aplicações industriais, comerciais e científicas. Ao compreender as propriedades mecânicas dos vidros, podemos projetar produtos, estruturas e dispositivos que se beneficiam de suas características específicas. Neste contexto, é fundamental analisar detalhadamente as propriedades mecânicas individuais para compreender sua relevância e impacto nas diferentes áreas de aplicação. Será explorado algumas das principais propriedades mecânicas dos vidros e entender por que elas são essenciais para garantir o desempenho e a integridade desses materiais em diversos cenários [60].

As propriedades mecânicas dos vidros abrangem uma série de características que definem como esses materiais se comportam sob diferentes tipos de tensões e cargas. Cada propriedade desempenha um papel específico em determinar o comportamento dos vidros em várias situações:

- **Dureza:** A dureza de um vidro mede sua resistência a arranhões e penetração por materiais mais duros. Ela é avaliada usando escalas de dureza como a escala de Mohs, onde minerais mais duros podem riscar minerais mais macios [62].
- **Tenacidade:** A tenacidade de um vidro refere-se à sua capacidade de absorver energia antes de se romper. Devido à sua natureza frágil, os vidros têm baixa tenacidade, ou seja, quebram facilmente sem deformar significativamente [60].
- **Resistência à Tração:** A resistência à tração indica a capacidade do vidro de resistir a forças que tentam esticá-lo. Isso é importante em aplicações onde o vidro é submetido a forças de tração, como em cabos de fibra óptica ou elementos estruturais [31].
- **Resistência à Compressão:** A resistência à compressão é a capacidade do vidro de suportar forças de compressão, que tendem a comprimi-lo. Isso é relevante em estruturas onde o vidro é submetido a cargas de compressão [31].
- **Resistência à Flexão:** A resistência à flexão mede a capacidade do vidro de resistir a forças de flexão sem fraturar. É importante em aplicações onde o vidro está sujeito a cargas que geram tensões de tração e compressão [63].
- **Módulo de Elasticidade:** Também conhecido como módulo de Young, o módulo de elasticidade mede a rigidez do vidro, ou seja, sua resistência a deformações elásticas sob tensão [31].
- **Deformação Antes da Ruptura:** A deformação antes da ruptura é a quantidade de alongamento ou encurtamento que o vidro pode suportar antes de quebrar. Em vidros convencionais, essa deformação é geralmente limitada [60].
- **Fragilidade:** A fragilidade é a característica de quebrar abruptamente, sem deformação significativa prévia. Isso ocorre porque os vidros não têm uma faixa de deformação plástica [60].

- **Resistência ao Impacto:** A resistência ao impacto mede a capacidade do vidro de resistir a forças de impacto sem quebrar. Isso é crucial em aplicações sujeitas a choques repentinos [31].
- **Fadiga:** Embora vidros sejam menos suscetíveis à fadiga do que metais, essa propriedade ainda é relevante em aplicações sujeitas a carregamentos cíclicos repetitivos [64].

Cada uma dessas propriedades mecânicas é fundamental para entender como os vidros se comportam sob diferentes tipos de tensões e cargas. Ao considerar essas propriedades de maneira integrada, podemos projetar produtos e estruturas que aproveitam as vantagens dos vidros em aplicações variadas, desde edifícios e dispositivos eletrônicos até indústria automotiva e pesquisa científica. Compreender as propriedades mecânicas dos vidros nos permite tomar decisões informadas sobre sua aplicação, garantindo desempenho, segurança e durabilidade adequados [60].

4.2 Resistência à Tração, Compressão e Flexão

A análise das propriedades mecânicas dos vidros é de extrema importância na pesquisa e desenvolvimento de matrizes vítreas para uma variedade de aplicações, incluindo dispositivos eletrônicos avançados, lasers de estado sólido e sistemas de energia solar [60].

A resistência à tração em vidros é uma propriedade complexa que reflete a capacidade do material de resistir a forças de tração que tendem a alongá-lo. Os vidros, com sua estrutura amorfa e desordenada, são intrinsecamente frágeis quando submetidos a tensões de tração devido à ausência de uma ordem de longo alcance nas ligações atômicas e moleculares [31].

No entanto, a química desempenha um papel crucial na melhoria dessa propriedade. A introdução de elementos de rede, como o silício (Si) e o alumínio (Al), na matriz vítrea pode aumentar significativamente a resistência à tração. Além disso, tratamentos térmicos controlados, como a têmpera, geram tensões compressivas superficiais que fortalecem ainda mais o material [31].

Em aplicações de lasers de estado sólido, onde as matrizes vítreas são usadas como meios ativos para amplificação da luz, a resistência à tração é uma consideração crítica. Dado que, os gradientes térmicos criam tensões que podem fraturar matrizes vítreas com baixa resistência à tração. E as matrizes com alta resistência à tração suportam melhor as tensões, permitindo operação mais eficiente. E tendo mais fraturas na matriz reduzem a eficiência do laser. A melhoria dessa propriedade possibilita que as matrizes vítreas suportem as intensidades de luz extremamente elevadas geradas por esses lasers sem sofrer falhas mecânicas [60].

A resistência à compressão é uma característica notável dos vidros, graças às ligações covalentes fortes presentes em sua estrutura. Esses materiais podem suportar cargas substanciais quando submetidos a forças de compressão. A química desempenha um papel central na manipulação dessa propriedade, já que diferentes formulações químicas podem influenciar significativamente a resistência à compressão das matrizes vítreas [31].

Para aplicações em dispositivos eletrônicos, como por exemplo, os vidros borossilicato em células solares ou encapsulamentos para componentes sensíveis, a resistência à compressão das matrizes vítreas é fundamental. A química desempenha um papel crítico na formulação de vidros que atendam aos requisitos específicos de força compressiva necessários para garantir a integridade estrutural e a durabilidade a longo prazo desses dispositivos [60].

A resistência à flexão, ou resistência ao dobramento, é outra propriedade vital para matrizes vítreas em diversas aplicações, incluindo painéis solares, dispositivos de micro fabricação e

muitos outros. A capacidade de flexionar sem fraturar é essencial para garantir a integridade e a eficiência desses dispositivos [65].

A química desempenha um papel significativo na melhoria da resistência à flexão das matrizes vítreas. O processo de têmpera, por exemplo, cria tensões compressivas na superfície do vidro, reforçando sua resistência à flexão. Além disso, a introdução estratégica de elementos de rede, como o óxido de boro (B_2O_3), pode aprimorar as propriedades mecânicas e a resistência à flexão do material [31].

A química desempenha um papel central na otimização da resistência à tração, compressão e flexão desses materiais, permitindo que eles atendam aos requisitos específicos de cada aplicação. Compreender as propriedades mecânicas dos vidros e aprimorar sua química são essenciais para impulsionar avanços na pesquisa e na indústria, abrindo novas possibilidades para dispositivos eletrônicos inovadores e sistemas de energia eficientes [31, 60].

4.3 Dureza e Fragilidade dos Vidros

A dureza e a fragilidade dos vidros são características fundamentais que desempenham um papel essencial na sua utilidade em diversas aplicações, desde dispositivos eletrônicos até recipientes de laboratório e revestimentos para materiais sensíveis [60].

É uma propriedade que descreve a resistência de um material à deformação plástica quando uma força é aplicada sobre sua superfície. Em vidros, a dureza é influenciada por fatores como a composição química, a estrutura da rede atômica e a presença de impurezas [66].

A medida de dureza não depende apenas da escala, mas do método que se usa. As diferentes durezas estão relacionadas a diferentes formas da “ponta” do indentador, do método de medida, etc. Em alguns deles são medidos a profundidade, mas em geral se mede as distâncias das diagonais na marca da indentação. Isso ocorre porque a medida das diagonais fornece uma indicação mais precisa do tamanho da indentação, levando em consideração tanto a profundidade quanto a área de contato. Ao medir diagonais, reduz-se erros relacionados à forma específica da ponta do indentador utilizado. Além disso, deformações elásticas ao redor da indentação têm menos influência nas medidas de diagonal do que nas medidas de profundidade ou área. [67]

Os vidros tem sua dureza tradicionalmente medida pela escala de Mohs ou pela escala de Vickers, que envolvem a aplicação de uma força específica e a medição da profundidade da impressão deixada na superfície do vidro. O desafio reside em melhorar a dureza dos vidros sem comprometer suas outras propriedades, como transparência e processabilidade [66].

O aprimoramento da dureza dos vidros tem sido um objetivo significativo em diversas aplicações. Uma abordagem para alcançar isso envolve modificações químicas na composição dos vidros. A introdução de elementos de rede, como o óxido de boro (B_2O_3) ou o óxido de alumínio (Al_2O_3), pode aumentar substancialmente a dureza do vidro. A inclusão de átomos menores e mais densos em sua estrutura atômica cria ligações mais fortes e resistentes à deformação. [68, 69]

Além disso, tratamentos térmicos desempenham um papel crucial no aprimoramento da dureza dos vidros. O processo de têmpera é um exemplo notável. Neste processo, o vidro é aquecido a uma temperatura alta e, em seguida, resfriado rapidamente com jatos de ar ou óleo. Isso cria tensões compressivas na superfície do vidro e, como resultado, aumenta significativamente sua dureza. Vidros temperados são amplamente utilizados em aplicações onde a resistência ao impacto é crítica, como em janelas de automóveis e painéis de vidro de edifícios [60, 70, 71].

O processo de têmpera é uma técnica amplamente empregada para melhorar a dureza e

a resistência à flexão dos vidros. O vidro a ser temperado é aquecido a uma temperatura próxima do ponto de amolecimento e, em seguida, resfriado rapidamente. Isso cria uma diferença de temperatura significativa entre a superfície e o interior do vidro, resultando em tensões compressivas nas camadas superficiais. [72, 73]

Essas tensões compressivas tornam o vidro temperado muito mais resistente a impactos e esforços de flexão. Além disso, se o vidro temperado se quebrar, ele se fragmentará em pequenos pedaços menos perigosos, em vez de estilhaços afiados, o que o torna uma escolha segura em várias aplicações.

Outra abordagem para melhorar a dureza dos vidros envolve tratamentos químicos que reforçam sua superfície. Vidros quimicamente reforçados são submetidos a um processo de troca iônica, em que íons de sódio da superfície do vidro são substituídos por íons maiores, como potássio ou lítio. Isso resulta em uma compressão química que aumenta a resistência do vidro a riscos e impactos. [74, 75, 76]

Embora o aprimoramento da dureza seja uma meta importante, a fragilidade intrínseca dos vidros é uma limitação que deve ser considerada. A natureza desordenada da estrutura atômica dos vidros os torna suscetíveis a falhas catastróficas sob tensões de tração significativas. Portanto, em aplicações críticas de segurança, é importante compreender e mitigar os riscos associados à fragilidade dos vidros [24].

Uma abordagem para minimizar a fragilidade é a introdução de imperfeições controladas na estrutura do vidro, como entalhes ou ranhuras. Isso pode redistribuir as tensões e prevenir a propagação de trincas. Além disso, o projeto cuidadoso das formas e espessuras das peças de vidro pode ajudar a evitar o acúmulo de tensões que levam à fragilidade. [77]

A dureza e a fragilidade são propriedades intrínsecas dos vidros que desempenham papéis críticos em várias aplicações. O aprimoramento da dureza dos vidros, por meio de modificações químicas e tratamentos térmicos, tem ampliado suas possibilidades de uso em dispositivos eletrônicos, painéis solares e outras áreas [24, 66].

4.4 Influência da Composição na Resistência Mecânica

A composição química dos vidros é variável e pode incluir uma ampla gama de elementos. Os componentes principais incluem sílica (SiO_2), que é a base de muitos vidros, e outros elementos de rede, como alumina (Al_2O_3), boro (B_2O_3) e óxidos metálicos, que são adicionados para modificar as propriedades dos vidros. Também podem ser incorporados elementos como sódio (Na), cálcio (Ca) e potássio (K) como fundentes para reduzir a temperatura de fusão e facilitar o processo de fabricação [78].

A força e a natureza das ligações atômicas e moleculares nos vidros são diretamente influenciadas pela composição química. As ligações em vidros podem ser covalentes, iônicas ou metálicas, dependendo dos elementos envolvidos. Essas ligações desempenham um papel crucial na resistência mecânica dos vidros [79].

- **Ligações Covalentes:** Vidros que contêm elementos como silício (Si) e oxigênio (O) tendem a apresentar ligações covalentes fortes. Isso resulta em uma estrutura tridimensional densa, onde os átomos compartilham elétrons de forma estável. Vidros com ligações covalentes tendem a ter alta dureza e resistência à compressão [80].
- **Ligações Iônicas:** Quando elementos metálicos são introduzidos na composição do vidro, ligações iônicas podem surgir. Essas ligações envolvem a transferência de elétrons entre átomos, criando íons positivos e negativos. Isso pode afetar a resistência mecânica, tornando os vidros mais frágeis sob certas condições [80].

- **Ligações Metálicas:** Em alguns vidros, como os vidros metálicos, ligações metálicas são predominantes. Nesses casos, átomos metálicos formam uma "nuvem" de elétrons compartilhados, conferindo ao vidro características metálicas, como alta condutividade elétrica. No entanto, a resistência mecânica pode variar dependendo da composição específica [80].

A resistência à tração de vidros está intimamente relacionada à composição química e à natureza das ligações presentes. Vidros com ligações covalentes fortes, como a sílica vítrea (SiO_2), têm alta resistência à tração, tornando-os adequados para aplicações em que a resistência ao alongamento é fundamental [79].

No entanto, a adição de elementos de rede em algumas matrizes vítreas, como o óxido de boro (B_2O_3), pode aumentar a resistência à tração, mantendo as ligações covalentes, mas alterando a disposição dos átomos na estrutura do vidro. Isso pode reduzir a tendência do vidro de se quebrar sob tensões de tração [80].

A resistência à compressão é outra propriedade vital dos vidros, especialmente em aplicações como vidros temperados. Vidros com ligações covalentes fortes tendem a ter alta resistência à compressão, pois as ligações resistentes resistem à deformação sob cargas compressivas.

No entanto, elementos que introduzem ligações iônicas podem reduzir a resistência à compressão, tornando o vidro mais suscetível a fraturas sob pressão. Portanto, a seleção cuidadosa da composição química é crucial para equilibrar a resistência à compressão e outras propriedades desejáveis [80].

A resistência à flexão é crítica em várias aplicações de vidro, como painéis solares e dispositivos de micro fabricação. A composição química desempenha um papel significativo na resistência à flexão dos vidros. Elementos de rede, como o óxido de alumínio (Al_2O_3), podem ser adicionados para reforçar a resistência à flexão, criando uma matriz vítrea mais robusta.

Além disso, tratamentos térmicos, como a têmpera, podem ser empregados para melhorar a resistência à flexão dos vidros. O processo de têmpera cria tensões compressivas superficiais que fortalecem o vidro, permitindo que ele suporte cargas de flexão sem falhar [78].

A fragilidade intrínseca dos vidros é amplamente afetada pela composição química. Vidros com ligações covalentes fortes tendem a ser mais resistentes a falhas catastróficas sob tensões de tração. Por outro lado, a presença de ligações iônicas pode tornar o vidro mais frágil e suscetível a fraturas [80].

A composição química exerce uma influência profunda e complexa na resistência mecânica dos vidros. A escolha dos elementos e a natureza das ligações atômicas são cruciais para o desenvolvimento de vidros com propriedades mecânicas excepcionais, como alta resistência à tração, compressão e flexão. Compreender como a composição química afeta essas propriedades é fundamental para projetar vidros sob medida para uma variedade de aplicações, desde dispositivos eletrônicos até sistemas de energia solar, impulsionando constantemente a inovação na ciência de materiais vítreos. A pesquisa contínua nessa área promete revelar novas possibilidades para materiais vítreos avançados [79].

5 Propriedades Químicas dos Vidros

5.1 Composição Química e Estrutura

A classificação dos compostos químicos dos vidros em formadores, modificadores e intermediários emerge como uma abordagem perspicaz para decifrar como esses elementos singulares contribuem para a estrutura e as características dos vidros. Tal classificação desempenha um papel especialmente crucial na compreensão dos vidros silicatos, os tipos mais comuns de vidros, incluindo o amplamente utilizado vidro Soda-Cálcio e o vidro de Borosilicato [24, 81].

Os alicerces dessa classificação se apoiam nas seguintes categorias, que delineiam os elementos e seus papéis:

Os **formadores** são os elementos fundamentais que edificam a estrutura da rede do vidro, orquestrando ligações químicas tridimensionais. O principal componente nesse grupo é o silício (**Si**), que constrói tetraedros de silicato, constituindo a espinha dorsal da estrutura vítrea. Essa rede intrincada, formada por ligações covalentes, é a responsável pela estabilidade e resistência do vidro. A disposição geométrica dos tetraedros de silicato confere um caráter rígido à estrutura, resultando em propriedades como a alta temperatura de fusão e a baixa expansão térmica. Em alguns tipos de vidro, o alumínio (**Al**) também entra como formador, contribuindo para a trama tridimensional. O alumínio pode substituir parte do silício, introduzindo uma curvatura na estrutura que contribui para a flexibilidade do vidro [81].

Os **modificadores** são elementos capazes de alterar a estrutura da rede construída pelos formadores. Eles desempenham um papel crucial na flexibilidade do vidro. Íons com carga positiva, como sódio (**Na**) e potássio (**K**), são os principais agentes dessa categoria. Esses íons têm a habilidade de penetrar nos espaços entre os tetraedros de silicato e quebrar as ligações, conferindo ao vidro uma maior maleabilidade. Os modificadores também contribuem para características como a capacidade de fusão e a expansão térmica do vidro. A adição de íons alcalinos como sódio e potássio resulta na desorganização da rede tridimensional, tornando o material menos viscoso em altas temperaturas e mais fácil de moldar [81].

Os **intermediários**, como o próprio nome sugere, desempenham um papel intermediário entre formadores e modificadores. Sua função é multifacetada, permitindo-lhes atuar como formadores ou modificadores dependendo das circunstâncias. O cálcio (**Ca**) é um exemplo de intermediário, capaz de operar em ambos os papéis. Em alguns vidros, atua como formador; em outros, assume a posição de modificador. A presença desses elementos engendra mudanças na estrutura da rede e, por conseguinte, nas propriedades do vidro. Por exemplo, em vidros de borosilicato, o cálcio age como um modificador, quebrando as ligações e reduzindo a viscosidade do vidro fundido [24, 81].

A interligação intrincada entre esses componentes químicos durante o processo de fusão e resfriamento engendra a rede tridimensional que caracteriza os vidros. A coreografia química atua como uma maestrina, regendo uma sinfonia de propriedades que faz de cada vidro uma peça única. A harmonia das proporções entre formadores, modificadores e intermediários concede a capacidade de criar vidros com um leque variado de características. Desde os vidros de janela até as fibras ópticas de alta tecnologia, a compreensão da interação entre os elementos da composição torna-se um imperativo na busca de materiais que atendam a demandas específicas [24, 81].

A saga da composição química nos vidros está em constante evolução. Cada nova descoberta desvela detalhes mais profundos sobre as relações entre elementos e propriedades. Os cientistas dos materiais estão explorando novas possibilidades, manipulando as proporções e introduzindo novos elementos para criar vidros com características personalizadas. A química dos vidros é

uma janela para a engenhosidade humana, onde os elementos se tornam blocos de construção para a inovação [24, 81].

5.2 Estabilidade Química dos Vidros

A estabilidade química dos vidros é uma propriedade fundamental que determina a capacidade desses materiais sólidos amorfo de resistir a interações indesejadas com substâncias químicas e ambientes variados ao longo do tempo. Essa característica é essencial para muitas aplicações industriais, científicas e tecnológicas, pois influencia diretamente a durabilidade e a confiabilidade dos produtos que utilizam vidros [60].

A inércia química é uma das principais características dos vidros, tornando-os resistentes a reações químicas comuns. Geralmente, os vidros não reagem de maneira significativa com ácidos, bases ou solventes comuns. Essa propriedade é especialmente valiosa em aplicações onde é necessário conter substâncias químicas agressivas, como recipientes de laboratório e equipamentos de processamento químico. A inércia química dos vidros é atribuída à disposição amorfa de suas moléculas, que não possui uma estrutura cristalina regular que possa favorecer reações químicas [82].

A composição específica do vidro desempenha um papel central na determinação de sua estabilidade química. Os vidros são compostos por uma variedade de elementos, e as proporções relativas desses elementos influenciam quais reações químicas o vidro pode ou não sofrer. Por exemplo, vidros de sílica, que contêm principalmente dióxido de silício (SiO_2), são altamente estáveis em ambientes ácidos e alcalinos devido à sua estrutura reticular tridimensional. Já os vidros borossilicatos, que contêm adições de óxido de boro (B_2O_3), exibem uma resistência ainda maior a mudanças químicas e térmicas, sendo frequentemente usados em aplicações de laboratório e produtos de consumo [79].

No entanto, apesar da inércia geral, alguns vidros podem ser solúveis em líquidos específicos sob condições particulares. Isso ocorre quando certos íons presentes na composição do vidro são liberados na solução, levando a mudanças na estrutura do vidro e potencialmente à perda de suas propriedades físicas e químicas originais. A solubilidade de um vidro pode depender de fatores como a temperatura, o pH do líquido e a duração da exposição [83].

Além disso, a exposição a ambientes com alta umidade ou a gases corrosivos pode afetar a estabilidade química dos vidros ao longo do tempo. Alguns vidros podem absorver umidade, levando a mudanças dimensionais e potencialmente a processos de corrosão. Gases corrosivos também podem interagir com a superfície do vidro, causando deterioração gradual [84].

Outra consideração importante é como as variações de temperatura afetam a estabilidade química dos vidros. Mudanças de temperatura podem levar a expansões e contrações diferenciais nos componentes do vidro, criando tensões internas que podem eventualmente levar à trinca ou quebra do material [85].

Em resumo, a estabilidade química dos vidros é uma propriedade multifacetada que depende da composição, das condições ambientais e da exposição a produtos químicos e variações de temperatura. Ao escolher um vidro para uma aplicação específica, é fundamental considerar todos esses fatores para garantir que o vidro mantenha suas propriedades desejadas ao longo do tempo e sob as condições esperadas de uso.

5.3 Comportamento Químico do Vidro

Os vidros, com sua estrutura amorfa e desordenada, apresentam um comportamento químico intrigante e diversificado. Como discutido anteriormente, diferente dos sólidos cristalinos, cujos átomos estão organizados em padrões repetitivos, os vidros oferecem uma gama de propriedades únicas que os tornam valiosos para uma variedade de aplicações, desde embalagens até dispositivos ópticos de alta precisão [24].

A reatividade dos vidros varia dependendo da composição e dos elementos presentes. Em geral, os vidros tendem a ser menos reativos do que materiais cristalinos, devido à falta de superfícies cristalinas expostas. No entanto, alguns vidros podem reagir com agentes químicos específicos, como ácidos ou bases fortes. Por exemplo, vidros alcalinos, que contêm elementos alcalinos como sódio e potássio, podem reagir com a umidade do ar, causando a formação de uma camada de hidróxidos na superfície [86].

A interação dos vidros com a água é uma característica relevante do seu comportamento químico. Em condições úmidas, alguns tipos de vidro podem sofrer lixiviação, um processo em que os componentes solúveis do vidro se dissolvem gradualmente na água ao longo do tempo. Isso pode alterar as propriedades físicas e químicas do vidro, o que é um aspecto importante a considerar em aplicações de longo prazo, como armazenamento de substâncias corrosivas [87].

Uma característica distintiva dos vidros é sua transição vítrea. Ao contrário dos sólidos cristalinos que possuem pontos de fusão bem definidos, os vidros amolecem gradualmente quando aquecidos e eventualmente passam para um estado viscoso antes de se tornarem líquidos. Essa transição vítrea é influenciada pela composição do vidro e pelas ligações químicas presentes. A estabilidade térmica dos vidros é uma propriedade crítica em aplicações que envolvem variações de temperatura, como a fabricação de fibra óptica [24].

Ao longo do tempo, os vidros podem experimentar alterações químicas devido a fatores ambientais. A exposição à luz, à umidade e a variações de temperatura pode resultar em degradação gradual das propriedades do vidro. Isso é particularmente importante em setores como museus e conservação, onde a estabilidade a longo prazo dos materiais é essencial para a preservação de objetos valiosos [88].

O comportamento químico dos vidros é uma fonte de oportunidades e desafios para uma ampla gama de aplicações. A capacidade de ajustar a composição dos vidros permite criar materiais personalizados para atender a requisitos específicos. Vidros de alta resistência química são usados em equipamentos de laboratório e produtos químicos corrosivos, enquanto vidros ópticos altamente transparentes são empregados em lentes, janelas e dispositivos de alta tecnologia [24]. Além das aplicações tradicionais, os vidros bioativos representam uma área em crescimento, especialmente na medicina. Esses vidros têm a capacidade de formar ligações químicas com o tecido biológico, tornando-os ideais para implantes médicos e engenharia de tecidos [89].

Sua reatividade controlada, estabilidade térmica distinta e capacidade de serem adaptados para diversas aplicações destacam a importância desses materiais em nossa sociedade moderna.

6 Vidro Silicato de Cálcio e Sódio

6.1 Composição e Estrutura

Esse composto vítreo, embora amparado pelo dióxido de silício (SiO_2) como componente predominante, é caracterizado principalmente por sua natureza amorfa, uma característica que o diferencia significativamente dos sólidos cristalinos. No entanto, a complexidade e a versatilidade dessa matriz vão além de sua estrutura não cristalina. Sua composição é cuidadosamente ajustada através da incorporação de diversos óxidos metálicos, cada um desempenhando um papel distintivo na determinação de suas propriedades finais [24, 79].

O dióxido de silício (SiO_2) é o componente principal dessa matriz vítrea, conferindo-lhe estabilidade química e estrutural. Sua estrutura amorfa é resultado do processo de resfriamento rápido, que impede a formação de arranjos cristalinos regulares. No entanto, essa desordem não implica em fraqueza; pelo contrário, a estrutura amorfa é responsável pela resistência mecânica e pela estabilidade química que tornam essa matriz vítrea um material de alta demanda em diversas aplicações.

A adição estratégica de outros óxidos metálicos desempenha um papel vital na afinação das propriedades. O óxido de sódio (Na_2O), por exemplo, é um elemento que desempenha um papel crítico na fusão do material e na sua maleabilidade durante a fabricação. Reduzindo a temperatura de fusão da matriz, o Na_2O simplifica os processos industriais, ao mesmo tempo que influencia a expansão térmica, determinante em ambientes de temperatura variável [79].

Outro óxido que entra na composição é o óxido de cálcio (CaO). Com efeito de fundente, o CaO contribui para a redução da viscosidade da matriz durante a fusão, otimizando a eficiência dos processos industriais. Entretanto, o controle da quantidade de CaO é essencial, já que concentrações excessivas podem levar a um aumento indesejado na expansão térmica e à diminuição da estabilidade química da matriz [24].

O óxido de alumínio (Al_2O_3) desempenha um papel estabilizador nas matrizes em que sua porcentagem na composição é maior. Sua incorporação contribui para a resistência térmica e química do material, garantindo a integridade da matriz em face de condições adversas. Essa adição é particularmente crítica em ambientes agressivos, onde a matriz precisa manter sua funcionalidade ao longo do tempo. [24, 75, 90]

O fluoreto de cálcio (CaF_2) é outro componente importante nessa matriz vítrea. Sua adição confere propriedades ópticas únicas, como uma maior transparência e um menor índice de refração. Isso é particularmente relevante para aplicações em fibras ópticas e dispositivos fotônicos. Além disso, a incorporação de CaF_2 pode melhorar a resistência química da matriz, especialmente em ambientes ácidos. No entanto, assim como com o CaO , o controle da quantidade de CaF_2 é crucial, pois concentrações excessivas podem levar à formação de cristais indesejados, comprometendo a natureza amorfa da matriz. [24, 75]

O que torna essa matriz vítrea verdadeiramente excepcional é a maneira como esses óxidos interagem entre si, criando uma harmonia de propriedades. A viscosidade, a densidade, a condutividade térmica e outras características são moduladas pela combinação cuidadosa desses componentes. Essa capacidade de ajuste é evidente nas diferentes amostras que foram apresentadas, onde variações mínimas nas concentrações dos óxidos resultam em diferenças notáveis nas propriedades. [24, 82, 90]

A interação intrincada entre o SiO_2 e os diversos óxidos metálicos resulta em um material cujas propriedades se estendem muito além da soma de suas partes. Sua estrutura amorfa proporciona adaptabilidade, enquanto sua composição cuidadosamente ajustada garante uma variedade de propriedades que podem ser personalizadas para se adequar a inúmeras aplicações

industriais. Da embalagem à eletrônica, essa matriz vítrea ressoa como um exemplo cativante de como a manipulação sutil de composição pode abrir as portas para inovação e progresso em várias indústrias.

A composição das amostras feitas para este trabalho é a seguinte:

Tabela 1: Composição molar (mol %) das amostras estudadas neste trabalho.

	Amostra	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	CaF ₂	Al ₂ O ₃
1.	5CSS	50,0	15,0	29,0	5,0	1,0
2.	7CSS	50,0	12,5	29,0	7,5	1,0
3.	10CSS	50,0	10,0	29,0	10,0	1,0

Nas próximas seções deste capítulo, é discutido de modo especulativo sobre o que se espera das propriedades específicas com os dados da Tabela 1

6.2 Propriedades Específicas

A composição química das amostras, detalhada na Tabela 1, desempenha um papel fundamental na determinação das propriedades termodinâmicas, mecânicas e químicas das matrizes vítreas, influenciando diretamente a aplicabilidade desses materiais em diferentes contextos. Do ponto de vista termodinâmico, a presença de SiO₂ eleva a temperatura de transição vítrea (T_g), contribuindo para a estabilidade térmica do vidro, enquanto o CaF₂ tem o efeito oposto, além de promover a cristalização e reduzir a temperatura de cristalização [24, 27]. Óxidos alcalinos como o Na₂O aumentam o coeficiente de expansão térmica, e o CaO, ao introduzir espaços vazios na estrutura, amplifica esse efeito [82]. Por outro lado, o CaF₂ contribui para a formação de estruturas mais compactas e estáveis, afetando fenômenos como a separação de fases amorfas e a relaxação estrutural, essenciais para a estabilidade do vidro. [27, 28]

Quanto às propriedades mecânicas, o SiO₂ é responsável por conferir alta resistência e rigidez devido às suas fortes ligações covalentes [24, 29], enquanto o Al₂O₃ aumenta a dureza e a tenacidade do material [27]. O CaO e o CaF₂, por sua vez, melhoram a resistência térmica e ao impacto, respectivamente [82]. As diferentes concentrações desses componentes nas amostras resultam em uma gama de propriedades que vão desde maior rigidez e resistência, observadas na amostra 1, com as amostras intermediárias apresentando um equilíbrio entre essas características. O processo de resfriamento também é um fator que influencia as propriedades finais do material, destacando a importância de uma composição balanceada para atingir as características desejadas para aplicações específicas.

Do ponto de vista químico, a estabilidade e durabilidade das matrizes vítreas são influenciadas significativamente pela composição. O SiO₂ não apenas eleva a resistência mecânica e térmica, mas também confere estabilidade química e resistência à corrosão [28]. O CaO, além de melhorar a resistência térmica, participa da calcificação, contribuindo para a durabilidade do material [29]. O Na₂O, agindo como fundente, pode aumentar a solubilidade do vidro, enquanto o CaF₂ e o Al₂O₃ elevam a resistência química, com o último também aumentando a resistência a ácidos e bases. Esses componentes afetam igualmente o índice de refração e a transmitância do vidro, com o SiO₂ aumentando o índice de refração e o CaF₂ podendo diminuí-lo, além de influenciar a capacidade do vidro de permitir a passagem de luz.

Portanto, a interação entre os componentes químicos das amostras é complexa e multifacetada, desempenhando um papel crítico na determinação das propriedades termodinâmicas, mecânicas e químicas das matrizes vítreas. Uma composição cuidadosamente balanceada é essencial para otimizar essas propriedades, garantindo a adequação do material para diversas

aplicações, desde sua estabilidade em condições extremas até sua funcionalidade em ambientes específicos.

6.3 Métodos de Caracterização Térmica

6.3.1 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As técnicas de análise térmica desempenham um papel fundamental no estudo das propriedades e comportamento térmico dos vidros. Dentre elas, destacam-se a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC), que se baseiam no princípio de comparar a resposta térmica da amostra de vidro com a de um material de referência durante ciclos controlados de aquecimento e resfriamento [91, 92].

Essas técnicas permitem detectar eventos térmicos cruciais nos vidros, como transições vítreas, cristalizações, fusões e transições de fase [60].

A DTA e DSC desempenham diversos papéis vitais na pesquisa e desenvolvimento de vidros:

1. Determinam temperaturas críticas que governam o comportamento dos vidros durante processamento, resfriamento e aplicações [93].
2. Avaliam a estabilidade térmica e capacidade dos vidros retain propriedades sob condições variáveis de temperatura [94].
3. Orientam o desenvolvimento de vidros personalizados com propriedades térmicas específicas [95].
4. Identificam composição e alterações estruturais nos vidros [96, 97].

Portanto, DTA e DSC são ferramentas indispensáveis para pesquisadores e engenheiros no estudo do comportamento térmico de vidros, garantindo o aprimoramento contínuo e controle de qualidade destes materiais vitais para nossa sociedade.

As Análise Térmica Diferencial (DTA) foram realizados no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Foi utilizado um equipamento de análises térmicas NETZSCH STA 409PC/PG, onde o padrão de medida adotado foi de 30 mg da amostra, com uma faixa de temperatura desde a ambiente até 750°C, aplicando uma taxa de aquecimento de 10K/min, sob fluxo de ar comprimido a 50ml/min.

6.3.2 Dilatometria e Coeficiente de Expansão Térmica Linear

A dilatometria é uma técnica fundamental na investigação das propriedades de expansão térmica dos vidros. Ela desempenha um papel crucial na compreensão de como os vidros respondem às mudanças de temperatura.

A dilatometria baseia-se no princípio de medir as variações dimensionais dos vidros quando submetidos a um programa controlado de aquecimento ou resfriamento. O coeficiente de expansão térmica linear é uma medida quantitativa dessa resposta e representa a taxa de mudança das dimensões dos vidros em relação à temperatura [75, 98].

Esta técnica é de importância inestimável na caracterização dos vidros:

1. **Controle de Qualidade na Indústria de Vidros:** A dilatométrica é amplamente utilizada para verificar a qualidade dos vidros, garantindo que eles atendam aos requisitos de estabilidade dimensional sob variações de temperatura.
2. **Design de Produtos de Vidro:** Engenheiros e designers usam a dilatométrica para entender o comportamento térmico dos vidros, como janelas, frascos e dispositivos ópticos. Isso auxilia na criação de produtos de vidro que resistem a condições ambientais diversas.
3. **Pesquisa em Vidros Especiais:** Cientistas que trabalham com vidros especiais, como vidros de borossilicato usados em laboratórios ou vidros de silicato de alumínio para aplicações de alta temperatura, dependem da dilatométrica para caracterizar suas propriedades térmicas.
4. **Desenvolvimento de Vidros Técnicos:** Na indústria de eletrônicos e materiais de alta tecnologia, a dilatométrica é usada para projetar vidros técnicos com coeficientes de expansão térmica lineares precisamente ajustados.

O coeficiente de expansão térmica linear é um parâmetro fundamental na avaliação de como os vidros respondem às mudanças de temperatura. Ele desempenha um papel essencial na garantia da qualidade, no design de produtos e no desenvolvimento de vidros técnicos para aplicações específicas. A dilatométrica em vidros contribui significativamente para o avanço de inúmeras indústrias e aplicações que dependem desses materiais vitais.

As medidas para obtenção do coeficiente de expansão térmica linear (α), utilizou-se o equipamento comercial (NETZSCH DIL 402 PC - Dilatômetro horizontal de haste de empurrar). A amostra foi posicionada dentro de um forno e pressionada por uma haste (pushrod). Nas medidas, foi utilizada uma taxa de aquecimento de $3K/min$. O software do fabricante fornece, a partir da derivada do gráfico, o valor do coeficiente de expansão térmica linear (α) da amostra analisada.

6.3.3 Densidade

A densidade é uma propriedade fundamental dos materiais que descreve a relação entre sua massa e volume. No contexto dos vidros, a densidade desempenha um papel crucial na caracterização e compreensão de suas propriedades físicas [99].

A densidade de um vidro é definida como a quantidade de massa do material contida em um determinado volume e é tipicamente expressa em unidades como gramas por centímetro cúbico (g/cm^3). A densidade de vidros é uma medida essencial para avaliar sua composição, qualidade e adequação para aplicações específicas. Ela desempenha um papel vital em várias indústrias e áreas de pesquisa, contribuindo para o desenvolvimento de produtos mais eficientes, seguros e eficazes que dependem de materiais vítreos.

No experimento, utilizamos o método de Arquimedes, que envolveu a medição da massa das amostras no ar (m_{ar}) e, em seguida, a medição das massas das amostras submersas em água destilada (m_{H_2O}) com o equipamento apropriado. [2]

Para calcular as densidades, empregamos a seguinte equação:

$$\rho_s = \left(\frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{H_2O}} \right) \rho_l \quad (1)$$

Nessa equação, ρ_s representa a densidade do sólido (amostras), m_{ar} é a massa real, m_{H_2O} é a massa aparente e ρ_l é a densidade do líquido, que neste caso considerou o seu valor igual a 1, pois usamos água destilada sendo aproximadamente igual a 1.

As medidas para a densidade das amostras foram realizadas a temperatura ambiente, utilizando a balança analítica Shimadzu. O líquido usado para a imersão da amostra foi água destilada de densidade: $0,9973g/cm^3$ a $20^\circ C$

6.4 Métodos de Caracterização Óptica

6.4.1 Índice de refração

Quando um feixe de luz polarizado com o campo elétrico e com a normal do plano de incidência de uma superfície plana de um dielétrico, por exemplo o vidro, em um certo ângulo de incidência esse feixe será totalmente transmitido no dielétrico e não haverá nenhum feixe refletido (Figura 2). Esse é o chamado ângulo de polarização, ou de ângulo de Brewster (θ_p). Pela lei de Snell, ou lei da refração, é possível relacionar o ângulo de polarização com os índices de refração dos meios. Sendo n_a o índice de refração do ar, e n_v o índice do vidro, a lei da refração provê:

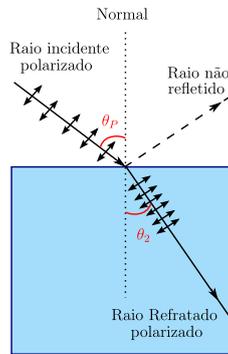


Figura 2: Representação esquemática da polarização da luz devido a refração.

$$n_a \sin \theta_p = n_v \sin \theta_2. \quad (2)$$

Na Figura é possível perceber que os ângulos θ_p e θ_2 são ângulos complementares, portanto:

$$\theta_2 = 90^\circ - \theta_p.$$

Logo, a equação (2) ficará:

$$n_a \sin \theta_p = n_v \sin(90^\circ - \theta_p). \quad (3)$$

Sabendo da seguinte relação trigonométrica:

$$\sin(a - b) = \sin a \cos b - \cos a \sin b.$$

A equação (3) será:

$$n_a \sin \theta_p = n_v \cos \theta_p. \quad (4)$$

Considerando que o índice de refração do ar pode ser arredondado para um, a equação (4) tornar-se-á:

$$\tan \theta_p = n_v, \quad (5)$$

ou seja, pela equação (5), o índice de refração do meio que se quer obter se relaciona por uma relação trigonométrica do ângulo de Brewster.

O método do ângulo de Brewster é uma técnica para medir o índice de refração de materiais transparentes. A luz que atinge uma superfície sob um ângulo específico, o qual é chamado ângulo de Brewster, é completamente polarizada. Esse ângulo pode ser calculado em função dos índices de refração dos meios envolventes. Medindo o ângulo de Brewster e conhecendo o índice de refração do meio incidente, como o ar, podemos determinar o índice de refração do material desconhecido. É uma técnica útil em óptica e ciências dos materiais para caracterizar a composição de materiais transparentes de forma não destrutiva [100, 101].

Para a determinação dos índices de refração das amostras, foi realizado a partir do método do ângulo de Brewster discutido, também conhecido como polarização por reflexão [102, 103, 104].

Foi realizada a medida de índice de refração com um Laser He-Ne não polarizado da JDSU, modelo 1137, com potência máxima de 7 mW e comprimento de onda de 633 nm. Um polarizador da ThorLabs, PRM1, foi localizado bem em frente da saída de luz do laser. Logo em seguida do polarizador, situa-se um modulador de frequência mecânico (chopper) da ThorLabs, conectado no console de controle, para que quando o feixe passe por ele, o chopper forneça um sinal de referência para o amplificador *Lock-in*, modelo SR 830 DSP da *Stanford Research Systems*. Assim, o feixe incide na superfície da amostra polida, que está posicionada no centro do goniômetro, permitindo que a amostra centralizada seja rotacionada com uma precisão de $0,1^\circ$. Conforme a amostra é rotacionada, a intensidade do feixe refletido pela amostra é medida por um fotodetector de silício ligado ao amplificador *Lock-in*. Para cada ângulo, anotou-se o valor da diferença de potencial no fotodetector.

6.4.2 Espectroscopia de Absorção Óptica (UV-Vis-NIR)

A espectroscopia de absorção óptica (UV-Vis-NIR) desempenha um papel fundamental na caracterização e no desenvolvimento de vidros tecnológicos, que são projetados para atender requisitos específicos em diversas aplicações, como eletrônica, comunicações ópticas e fotônica [105]. Ao analisar a absorção de luz na faixa UV-Vis, é possível avaliar impurezas e íons que afetam a transmitância e a qualidade óptica dos vidros. Além disso, essa técnica é aplicada na caracterização de vidros dopados, onde íons metálicos são introduzidos para conferir propriedades específicas, como a amplificação de luz em fibras ópticas dopadas com érbio [106]. Ela também desempenha um papel importante no controle de processo durante a fabricação, garantindo a qualidade óptica desejada.

A espectroscopia UV-Vis-NIR estuda a interação da luz com a matéria, focando na componente elétrica da radiação, que é responsável por fenômenos como transmissão, reflexão, refração e absorção. A absorção de luz por uma amostra resulta na diminuição da energia radiante do feixe incidente. A Lei de Beer-Lambert descreve essa relação, onde o coeficiente de absorção óptica (α) e a concentração molar (c) da substância influenciam na atenuação da luz à medida que a espessura da amostra (x) aumenta [107].

A absorção da luz por uma amostra diminui a energia radiante da luz. Quando incide um feixe de luz na amostra, de energia radiante I_0 atinge o vidro de uma certa espessura L . A energia radiante do feixe que sai do outro lado da amostra é I . I será menor do que I_0 , pois a amostra absorve sempre uma certa quantidade de luz. Transmitância é a fração de radiação incidente transmitida pelo meio.

$$T = \frac{I}{I_0} 100\%.$$

Considerando uma quantidade infinitesimal da intensidade de luz dI , passe por uma camada

de espessura infinitesimal dx da amostra. Essa quantia infinitesimal da intensidade de luz será diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes. Essa é a chamada Lei de Beer-Lambert, que é expressa matematicamente como:

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha c I, \quad (6)$$

em que α é o coeficiente de absorção óptica, que é a medida de quanto a os compostos químicos atenuam, em escala molar, a luz a um dado comprimento de luz. E c é a concentração molar da substância [107].

Devido ao aumento da espessura da amostra, a intensidade da luz diminui, pois ao se incidir luz em um material, fótons de determinados comprimentos de onda serão absorvidos quando estes possuem a energia correspondente à diferença entre dois níveis energéticos dos átomos ou moléculas que estão atravessando. A energia é transferida para o material, e o feixe incidente sofre diminuição do número de fótons por segundo naqueles comprimentos de onda, sendo portanto atenuado, por isso, o sinal negativo na equação (6).

Integrando a equação (6), obtêm-se:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\alpha c \int_0^x dx,$$

$$I - I_0 = e^{-\alpha c x}.$$

A absorbância é um número que mede a atenuação da potência radiante transmitida em um material. A atenuação pode ser causada pelo processo físico de “absorção”, mas também por reflexão, dispersão e outros processos físicos. É expressada como $A = \alpha c x$. Desse modo, é possível relacionar a transmitância com a absorbância:

$$\ln(I - I_0) = -\alpha c x, \quad \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\alpha c x,$$

$$\ln\left(\frac{1}{T}\right) = A.$$

As amostras tinham espessuras variando de 1,5 mm a no máximo 1,9 mm, com polimentos ópticos em ambas as superfícies. Devido à pequena espessura e ao formato cilíndrico das amostras, foi utilizado um porta-amostra com uma fenda de abertura adequada ao tamanho das amostras, garantindo resultados precisos na obtenção dos dados espectroscópicos.

Para as medidas, usou-se um espectrofotômetro modelo T90+ UV/VIS, fornecido pela PG Instruments, localizado nos laboratórios da COMCAP. Para o registro dos dados, empregou-se um software de natureza comercial. Foram coletados espectros tanto de vidros dopados quanto de vidros não dopados, abrangendo um espectro de comprimento de onda de 190 nm até 900 nm. As amostras, que foram fabricadas com formato cilíndrico e espessura reduzida, necessitaram de um suporte de amostras especialmente adaptado, de forma que a largura da fenda do suporte correspondesse aproximadamente ao tamanho das amostras.

7 Discussão e Conclusões

7.1 Caracterização Térmica

7.1.1 Análises Térmicas

A temperatura de transição vítrea (T_g) representa o ponto em que o material passa de um estado vítreo para um estado mais "flexível" ou "elástico", enquanto a temperatura de cristalização (T_x) marca a transição do estado vítreo para o estado cristalino ou semi-cristalino. A diferença entre essas temperaturas ($T_x - T_g$) pode indicar a faixa de temperatura na qual o material é particularmente sensível a mudanças em sua estrutura.

Ao analisar os dados fornecidos, observamos que a amostra 5CSS exibe as maiores temperaturas tanto para T_g quanto para T_x . Isso sugere que essa amostra é mais resistente a altas temperaturas e permanece no estado vítreo a temperaturas mais elevadas antes de cristalizar. Por outro lado, a amostra 10CSS apresenta as temperaturas mais baixas para T_g e T_x , indicando que é menos resistente a altas temperaturas e tende a cristalizar em temperaturas mais baixas. A amostra 7CSS se encontra em algum lugar intermediário entre essas características.

As medidas de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) foram realizadas para determinar as temperaturas características das amostras. Os dados obtidos estão apresentados na tabela 2 e na figura 3. Para isso, as temperaturas foram determinadas a partir do ponto de encontro das retas extrapoladas, que são desenhadas paralelamente à curva antes da transição e após a transição, sendo chamado de ponto de "Onset".

Tabela 2: Temperaturas Características em graus Celsius.

Amostra	T_g	T_x	$T_x - T_g$
5CSS	365	495	130
7CSS	338	475	137
10CSS	311	374	63

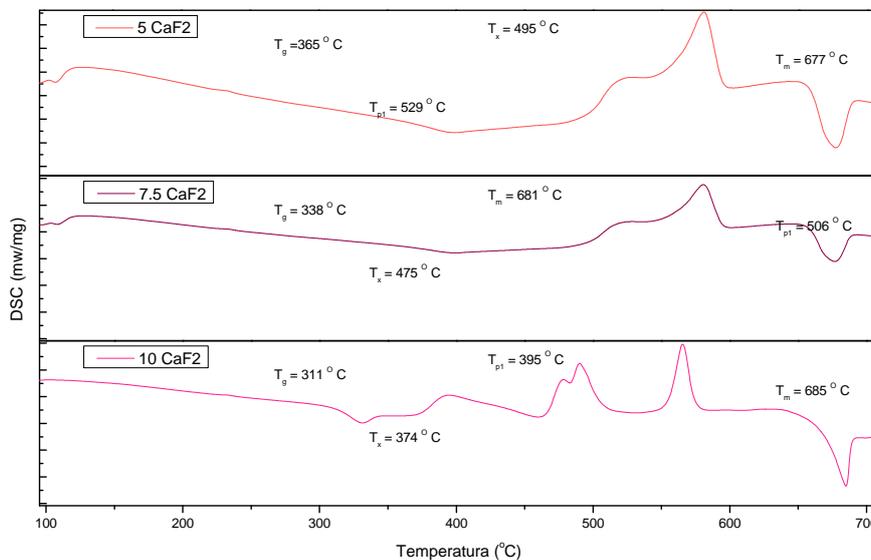


Figura 3: Gráfico plotado com os dados da Tabela 2.

7.1.2 Densidade e Dilatometria

Percebe-se que, há variação da densidade de amostras de vidro em resposta ao aumento da concentração de CaF_2 pode ser explicada considerando-se as propriedades intrínsecas do fluoreto de cálcio e sua interação com a composição das amostras na 3. Nesse contexto, o aumento da densidade com o aumento da concentração de CaF_2 pode ser atribuído a dois principais fatores:

Primeiramente, o CaF_2 possui uma massa molar substancialmente maior em comparação com outros componentes presentes nas amostras, como SiO_2 e Na_2O . Portanto, a inclusão de uma maior quantidade de fluoreto de cálcio na composição resulta em um aumento significativo da massa total das amostras, um componente essencial na determinação da densidade.

Além disso, a estrutura cristalina do fluoreto de cálcio apresenta um espaçamento atômico relativamente amplo em relação a outros componentes. Essa característica implica que a inclusão de concentrações consideráveis de CaF_2 nas amostras pode levar a uma maior ocupação de volume. Consequentemente, o aumento da concentração de fluoreto de cálcio não apenas eleva a massa das amostras, mas também contribui para um aumento no volume ocupado, resultando em um incremento da densidade.

Assim, o raciocínio científico que respalda a conclusão de que o aumento da concentração de CaF_2 pode aumentar a densidade das amostras de vidro está fundamentado na análise das propriedades específicas do fluoreto de cálcio, como sua massa molar e estrutura cristalina, e em como essas características interagem com a composição das amostras. Esse entendimento demonstra a influência direta das variações na concentração dos componentes na densidade, uma característica crucial que reflete a relação entre a massa e o volume dos materiais.

Tabela 3: Densidade e Coeficiente de Expansão Térmica.

Amostra	Densidade (g/cm^3)	$\alpha(10^5\text{K}^{-1})$
5CSS	2,63	2,09
7CSS	2,67	2,01
10CSS	2,69	2,68

Na análise, a amostra com a maior concentração de CaF_2 apresentou um coeficiente de expansão térmica linear mais alto, resultando em uma curva DL/L mais íngreme.

Esses resultados ressaltam a importância de considerar a composição química ao analisar as propriedades térmicas dos materiais. O aumento na concentração de CaF_2 não apenas afetou a massa das amostras, mas também contribuiu para um maior volume ocupado, devido às características específicas do CaF_2 . Isso demonstra que a interação entre os componentes desempenha um papel crítico nas respostas térmicas únicas dos materiais.

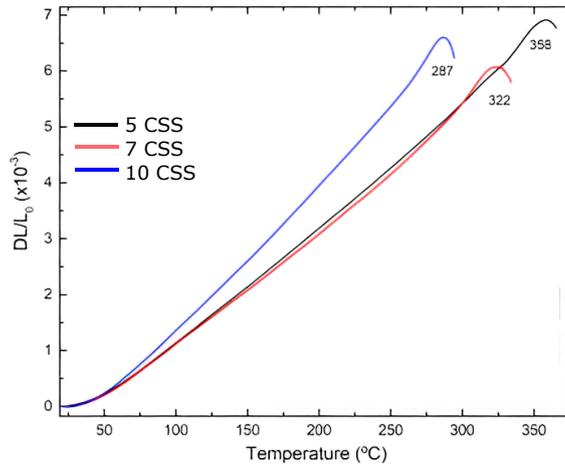


Figura 4: Gráfico plotado a partir dos resultados obtidos pela técnica experimental de Dilatometria das amostras.

7.2 Métodos de Caracterização Óptica

7.2.1 Índice de refração

A influência da composição química nas propriedades ópticas das amostras de vidro é complexa e pode resultar em resultados variáveis. Embora geralmente se espere que o CaF_2 diminua o índice de refração, o uso do ângulo de Brewster como método de análise pode levar a conclusões diferentes. Isso ocorre porque o ângulo de Brewster é um ângulo específico de incidência que minimiza a reflexão polarizada, dependendo da relação entre os índices de refração dos materiais envolvidos. Mudanças na polarização da luz transmitida, influenciadas pela composição das amostras, podem afetar a determinação desse ângulo e, conseqüentemente, os resultados experimentais apresentados na figura 5:

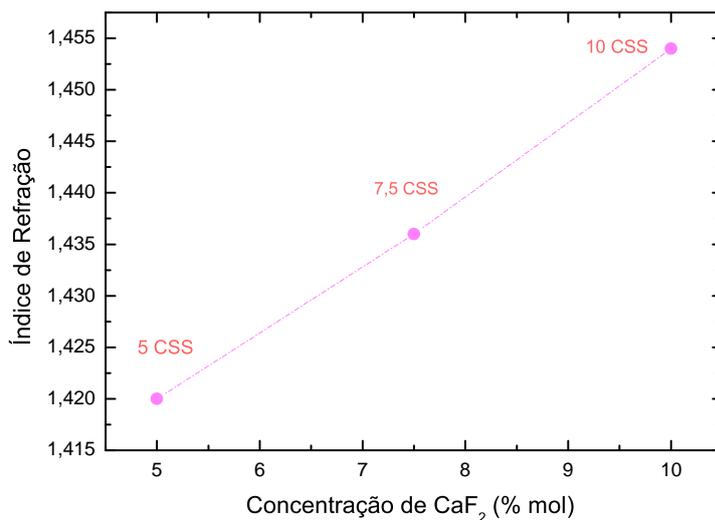


Figura 5: Resultados obtidos pelo método de Brewster para os dois índices de refração das amostras.

A estrutura das amostras, a pureza dos componentes, a composição específica e as condições experimentais desempenham papéis críticos nas propriedades ópticas do vidro. A variação das concentrações de dióxido de silício, fluoreto de cálcio e outros elementos pode moldar as respostas ópticas de maneira única. Portanto, ao interpretar resultados experimentais, é vital considerar todas as variáveis envolvidas, incluindo as características de polarização da luz, que podem ser particularmente relevantes quando se utiliza o ângulo de Brewster como método de análise. Sendo assim, o principal porquê considerado foi a falta de pureza dos componentes, em especial o do fluoreto de cálcio.

7.2.2 Espectroscopia UV-Vis

Ao analisar o gráfico 6, é evidente que o vidro exibe uma excelente transmitância em todo o espectro UV-VIS-NIR, indicando a existência de um comprimento de onda de corte aproximado na faixa de 300 – 400 nm. A maioria dos tipos de vidro exibe uma banda de absorção notável em torno de 370 nm. Isso pode ser atribuído à presença de CaF₂ em sua composição ou, alternativamente, à absorção de íons Fe³⁺ devido à possível impureza em alguns dos reagentes utilizados.

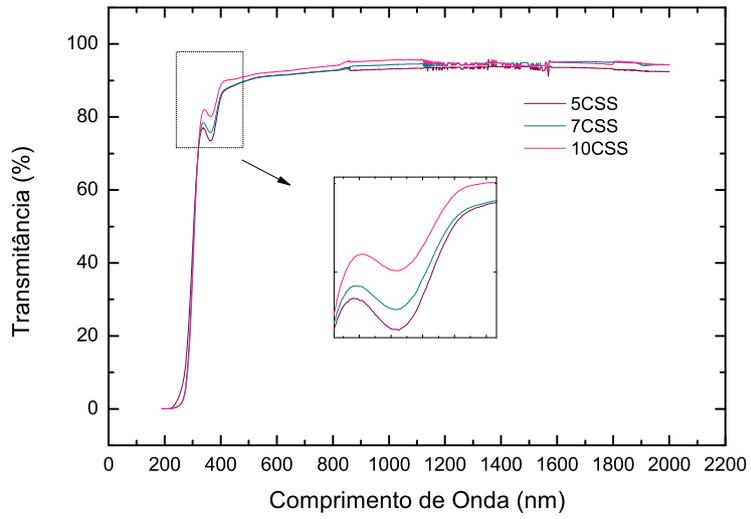


Figura 6: Gráfico das medidas de transmitância.

Conclusão

Este estudo proporcionou uma análise abrangente das propriedades dos vidros inorgânicos, com um foco especial no vidro silicato de cálcio e sódio (SCS). A revisão bibliográfica realizada permitiu uma compreensão mais profunda das propriedades mecânicas, termodinâmicas e químicas desses materiais, destacando sua importância em diversas aplicações, desde embalagens até dispositivos biomédicos avançados. A compreensão detalhada dessas propriedades é crucial para explorar todo o potencial desses materiais em diferentes contextos e setores.

A análise das propriedades mecânicas revelou a complexa interação entre a composição química e as características do vidro resultante. Foi possível observar como a composição, incluindo a presença de óxidos como o óxido de cálcio e o óxido de alumínio, influencia diretamente propriedades como resistência, dureza, tenacidade e resistência ao impacto. A capacidade de personalizar as proporções desses componentes é essencial para adaptar as propriedades mecânicas da matriz vítrea para atender a necessidades específicas em diversas aplicações industriais.

Além disso, a investigação das propriedades termodinâmicas dos vidros, incluindo a temperatura de transição vítrea, forneceu percepções valiosas sobre o comportamento térmico desses materiais. A compreensão desses aspectos é fundamental para avaliar a capacidade dos vidros de resistir a forças externas e impactos, bem como para compreender as possíveis transformações de fase que podem ocorrer em diferentes condições.

Em resumo, este estudo contribuiu significativamente para o entendimento das propriedades dos vidros, oferecendo percepções valiosas para futuras pesquisas. Destacando a importância contínua da pesquisa e desenvolvimento de materiais vítreos.

Referências

- [1] Gazda, Maria Helena. *O vidro*. Universidade Federal do Paraná, 2008. Disponível em: <https://docs.ufpr.br/gazda/vidro1.htm>
- [2] Callister, W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Editora Wiley.
- [3] Varshneya, Arun K., and John C. Mauro. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Elsevier, 2019.
- [4] Macfarlane, Alan, and Gerry Martin. *Glass: A World History*. University of Chicago Press, 2002.
- [5] Alan Macfarlane e Gerry Martin. *Glass: A World History*. The University of Chicago Press, Chicago, 2002.
- [6] Peter Dreiser e Jonathan Matcham. *The Techniques of Glass Engraving*. Schiffer Publishing, Atglen, PA, 1982.
- [7] Attilia Dorigato. *Murano, 'Isle of Glass'*. Arsenale Editrice, Venice, 1989.
- [8] David Whitehouse. *Glass: A Short History*. Smithsonian Books, Washington, D.C., 2012.
- [9] L. A. B. Pilkington. "The Float Glass Process". *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 314(1516):1–25, 1969.
- [10] Anonymous. "Smart Glass: Technology and Applications". *Journal of Materials Chemistry*, 22(46):24530–24546, Royal Society of Chemistry, 2012.
- [11] Randall, John P., ed. *Glass in Electronics and Energy*. Trans Tech Publications Ltd, 2017.
- [12] Serway, R. A., & Jewett, J. W. *Física para Cientistas e Engenheiros*. Editora Cengage Learning.
- [13] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*. Editora Wiley.
- [14] Squires, G. L. *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*. Editora Dover Publications.
- [15] Beer, F. P., Johnston, E. R., & DeWolf, J. T. *Mechanics of Materials*. Editora McGraw-Hill Education.
- [16] Chandler, D. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Editora Oxford University Press.
- [17] Smith, J. *A História do Vidro*. Revista de Ciência dos Materiais, 10(2), 123-140, 2015.
- [18] Zachariasen, W. H. *The Atomic Arrangement in Glass*. In: *Journal of the American Chemical Society*.
- [19] Zachariasen, W. H. *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*.
- [20] R. Zallen, *The physics of amorphous solids*, Wiley, 1983.
- [21] R. Johnson, *Experimental Techniques in Glass Research*, Publisher Name, 2021.

- [22] L. Davis, "Computational Simulations of Amorphous Glasses," *Journal of Materials Science*, 23(4), 567-582, 2021.
- [23] S. Anderson, *Thermal, Mechanical, and Optical Properties of Glasses*, Publisher Name, 2017.
- [24] Shelby, J. E. (2005). *Introduction to Glass Science and Technology*. Academic Press.
- [25] Day, A. W. (1982). *Borosilicate Glass: A Comprehensive Review*. *Journal of the American Ceramic Society*, 65(4), 169-173.
- [26] Millett, F. E. (1950). *Lead Glass: History, Properties, and Uses*. *Science*, 112(2920), 155-158.
- [27] Scholze, H., *Glass: Nature, Structure, and Properties*, Springer-Verlag, New York, NY, 1991.
- [28] Bunker, B. C., "Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 179, pp. 300-308, 1994.
- [29] Doremus, R. H., *Glass Science*, 2nd ed., Wiley, New York, NY, 1994.
- [30] Paquin, R. A. (1972). *Development of Fused Silica as a Material for Precision Optics*. *Applied Optics*, 11(8), 1744-1752.
- [31] Tomozawa, M. (2007). *The history and future of glass in technology*. *American Ceramic Society Bulletin*, 86(10), 25-32.
- [32] Uhlmann, D. R., & Kreidl, N. J. (1991). *Glass: Science and Technology* (Vol. 3). Academic Press.
- [33] Pomeroy, M. D. (1998). *Glass Engineering Handbook*. McGraw-Hill Professional.
- [34] Turner, A. (1999). *Introduction to Glass Science and Technology*. Royal Society of Chemistry.
- [35] Day, A. W. (1998). *Soda-lime Silicate Glasses*. In *Glass Science and Technology* (Vol. 3, pp. 141-214). Elsevier.
- [36] Stookey, S. D. (1959). *Chemical tempering of soda-lime silica glass*. *Journal of the American Ceramic Society*, 42(9), 379-395.
- [37] Hench, L. L. (1976). *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. Wiley.
- [38] Varshneya, A. K. (1984). *Chemical strengthening of glass: lessons learned and yet to be learned*. *Journal of the American Ceramic Society*, 67(4), 213-219.
- [39] Dararutana, P., and N. Sirikulrat. *Effects of CaF₂ on Properties of Soda-Lime-Silica Glass*. In: *Materials Science Forum*
- [40] Angell, C. A., & Rao, K. J. (1986). *Entropy and the vitrification of water and other simple liquids*. In: *Structure and Dynamics of Glasses and Glass Formers*, American Ceramic Society.
- [41] Scherer, G. W. (1986). *Stress and force effects on the rate of solubility of glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 79(1-2), 97-100.

- [42] Zanotto, E. D. (1998). Do glasses freeze?. *American Journal of Physics*, 66(5), 392-395.
- [43] Spaeth, J. M., & Fluegel, A. (1993). *Thermal conductivity of glasses. Journal of Non-Crystalline Solids*, 156, 244-256.
- [44] Bruckenstein, S., & Shay, M. (1977). *Cation exchange at the silicate-glass-aqueous solution interface. Journal of the American Chemical Society*, 99(7), 2359-2367.
- [45] Gibbs, J. W. (1878). *On the equilibrium of heterogeneous substances*. In: *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*.
- [46] Turnbull, D., & Cohen, M. H. (1970). *Free-volume model of the amorphous phase: Glasses and liquids. Physical Review Letters*, 24(16), 915-918.
- [47] Avramov, I. D., & Petkov, P. S. (1977). *Thermal analysis of glass surfaces: I. The heat of adsorption of nitrogen at the surface of soda-lime-silicate glass. Journal of Non-Crystalline Solids*, 24(2), 253-267.
- [48] Debenedetti, P. G., and F. H. Stillinger. *Supercooled Liquids and the Glass Transition*. In: *Nature*
- [49] Hoffman, J. D. (1983). *The glass transition temperature of a polymer melt*.
- [50] Barrat, J. L., Labardi, M. M., & Stiakakis, E. (1993). *Glass Transition and Secondary Relaxations in Polymers: Principles and Applications*.
- [51] Dyre, J. C. *Colloquium: The Glass Transition and Elastic Models of Glass-Forming Liquids*. In: *Reviews of Modern Physics*
- [52] Lüth, W. (1990). *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer.
- [53] Angell, C. A. (1995). Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers. *Science*, 267(5206), 1924-1935.
- [54] Debenedetti, P. G., & Stillinger, F. H. (2001). Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410(6825), 259-267.
- [55] Mauro, J. C., Loucks, R. J., & Yue, Y. (2009). Quantitative connections between activation energy, cooperativity and configurational entropy in glass-forming systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(16-17), 986-991.
- [56] Greaves, G. N., Sen, S., & Meneau, F. (2005). The structural taxonomy of glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(14-15), 1399-1410.
- [57] Boolchand, P. (1995). On the glass-forming ability of amorphous metallic alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 177, 163-175.
- [58] Crystal Growth, YouTube video, postado por “CeRTEV UFSCar”, 25 de agosto de 2015, <https://www.youtube.com/watch?v=BWeQYfloCoc>.
- [59] S. K. Deb and A. Dasgupta, *Kinetics of crystal growth from glasses: A review*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 120(1-3), 1-19, 1990.
- [60] James E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2019.
- [61] Ivan S. Gutzow and Johann H. Schmelzer, *Glass Science and Technology*, 2014.

- [62] Tappin, G., & Winter, K. (1982). "The hardness of glass: a micro-hardness study." *Journal of Materials Science*, 17(9), 2637-2648.
- [63] Revista AdNormas. A determinação da resistência à tração na flexão de vidros planos. 2018. Disponível em: <https://revistaadnormas.com.br/2018/08/07/a-determinacao-da-resistencia-a-tracao-na-flexao-de-vidros-planos>.
- [64] Weibull, W. (1951). "A statistical theory of the strength of materials." *Royal Swedish Institute of Engineering Research*, 151.
- [65] Asgari, M. H., & Sedghian, H. R. (2014). Flexural Strength in Glassy Matrices: A Review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25(12), 5305-5317.
- [66] Asgari, M. H., & Sedghian, H. R. (2015). Hardness of Glassy Materials: A Review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(1), 1-14.
- [67] Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2014). *Materials science and engineering: An introduction*. John Wiley & Sons.
- [68] Swift Glass (n.d.). *Chemical Glass Strengthening Capabilities*.
- [69] Zhang, Y., Li, X., Zhang, L. & Li, L. (2019). *Glass Hardness Modification by Means of Ion Implantation*.
- [70] Vitro Architectural Glass (n.d.). *Heat-Treated Glass*.
- [71] Abrisa Technologies (n.d.). *Glass Strengthening Methods*.
- [72] Varshneya, A. K. (2013). Chemical strengthening of glass: lessons learned and yet to be learned. *International Journal of Applied Glass Science*, 4(2), 131-142.
- [73] Wagh, P. B., Rao, R. B., & Wagh, A. B. (2022). A review on strengthening of glasses by chemical tempering. *Materials Today: Proceedings*, 47, 2707-2715.
- [74] Gy, R. (2008). Ion exchange for glass strengthening. *Materials Science and Engineering: B*, 149(2), 159-165.
- [75] Varshneya, A. K. (2010). *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Society of Glass Technology.
- [76] Mastelaro, V. R., & Zanotto, E. D. (2019). Is glass a liquid or a solid? *Advanced Materials*, 31(30), 1806385.
- [77] Wiederhorn, S. M. (2007). Fracture of glass. *Handbook of materials behavior models*, 3, 583-597.
- [78] Varshneya, A. K. (1994). *Chemical strengthening of glass*. *Journal of Non-Crystalline Solids*.
- [79] Callister, W. D. Jr., & Rethwisch, D. G. (2018). *Materials Science and Engineering: An Introduction*. John Wiley & Sons.
- [80] Mackenzie, J. D. (1983). *Structural analysis of amorphous solids using powder diffraction methods*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 55(2-3), 299-312.
- [81] Hench, L. L., & West, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical reviews*, 90(1), 33-72.
- [82] Varshneya, A.K. (2006). *Fundamentals of inorganic glasses*. Academic Press.

- [83] Charles C. Pye, *Chemical Safety of Drinking-water: Assessing Priorities for Risk Assessment*, World Health Organization, 1990.
- [84] Herbert S. Gutowsky, *Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors: Principles, Testing, Characterization and Applications*, CRC Press, 1986.
- [85] Gerhard Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Academic Press, 2007.
- [86] Arun K. Varshneya, *Chemical Strengthening of Glass*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994.
- [87] Robert H. Doremus, *Diffusion of gases in glass*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002.
- [88] Robert L. Feller, *Degradation of Polymers in Museum Collections: Rate of Degradation of Wool as Measured by Changes in Tenacity*. *Studies in Conservation*, 1994.
- [89] Larry L. Hench and Julia M. Polak, *Third-Generation Biomedical Materials*. Science, 2002.
- [90] Boccaccini, A. R. (Ed.). (1997). *Ceramics and composites processing methods*. John Wiley & Sons.
- [91] Haines, J. (2002). *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. Royal Society of Chemistry.
- [92] Speyer, R. F. (1993). *Differential Scanning Calorimetry*. Springer.
- [93] Geiger, C. A., Alekseeva, O., Lazareva, L., Finkel'man, S., & Nebogatikova, N. A. (1962). The system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 24(11), 1383-1388.
- [94] MacKenzie, J. D. (1955). Differential Thermal Analysis. *Chemical Reviews*, 55(1), 65-75.
- [95] Gaskell, D. R., & Johnson, D. W. (1957). Differential Thermal Analysis: Principles and Applications. *Analytical Chemistry*, 29(11), 1668-1675.
- [96] Wiedemann, H. G. (1963). *Applications of Differential Thermal Analysis*. Academic Press.
- [97] Boccaccini, A. R., & Fu, Q. (1996). *Differential thermal analysis of the devitrification of barium titanate glass*. *Journal of Materials Science*, 31(24), 6547-6552.
- [98] Richerson, D. W. (1990). *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*. CRC Press.
- [99] Shelby, J. E. (1997). *Introduction to Glass Science and Technology*. Royal Society of Chemistry.
- [100] Hecht, E. (2002). *Optics*. Addison-Wesley.
- [101] Born, M., & Wolf, E. (1999). *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. Cambridge University Press.
- [102] Sandoval, S. J., & Correia, S. F. (2015). Measurement of the refractive index of transparent materials using the Brewster angle. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 37(3), 3306.

- [103] Yilmaz, E., & Yüksel, H. (2016). A simple and cost-effective setup for measuring the refractive index of transparent materials. *Journal of Chemical Education*, 93(12), 2047-2050.
- [104] Gurbuz, S. O., & Yavuz, M. (2018). Determination of the refractive index of transparent materials using the Brewster angle. *Journal of Applied Physics*, 124(23), 233101.
- [105] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, Cengage Learning, 2007.
- [106] Craig F. Bohren, Donald R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons, 2008.
- [107] August Beer, Johann Heinrich Lambert, *Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen*, *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 89, no. 6, pp. 68-88, 1852.