

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO**

**DESENVOLVIMENTO DE SUPORTES VÍTREOS E VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA
Li₂O-BaO-SiO₂ MODIFICADOS PELOS ÓXIDOS Nb₂O₅, TiO₂, V₂O₅ e ZrO₂, PARA
MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (*SPME-CG*)**

Maycon Fernando Percio

**Toledo - PR
2012**

MAYCON FERNANDO PERCIO

**DESENVOLVIMENTO DE SUPORTES VÍTREOS E VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA
Li₂O-BaO-SiO₂ MODIFICADOS PELOS ÓXIDOS Nb₂O₅, TiO₂, V₂O₅ e ZrO₂, PARA
MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (*SPME-CG*)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Elvio Antônio de Campos

**Toledo - PR
2012**

...

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a dissertação de Mestrado

DESENVOLVIMENTO DE SUPORTES VÍTREOS E VITROCERÂMICOS BASEADOS NO
SISTEMA Li_2O - BaO - SiO_2 MODIFICADOS PELOS ÓXIDOS Nb_2O_5 , TiO_2 , V_2O_5 e
 ZrO_2 , PARA MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPME-CG)

elaborada por
Maycon Fernando Percio

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Elvio Antônio de Campos, Dr.
(Presidente/Orientador)

Ailey Aparecida Coelho Tanamati, Dra. (UTFPR)

Carlos Eduardo Borba, Dr. (UNIOESTE)

Toledo, Março de 2012

AGRADECIMENTOS

Ao professor Elvio de Campos pela orientação, amizade e paciência, primordiais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do programa pelo apoio, incentivo e por sempre confiarem em meu potencial.

Aos meus colegas de trabalho que me ajudaram para que pudesse concluir o curso.

À Biocinese e à Prati & Donaduzzi pelo apoio a esta pesquisa.

Ao meu amigo Ricardo Schneider, vulgo 17, pelas horas “perdidas” discutindo os resultados da análise térmica diferencial.

A minha esposa Juliana pelo carinho, compreensão e amor onde sempre estive ao meu lado me apoiando e incentivando.

E principalmente a Deus e aos meus pais Ferdinando e Agenilda, juntamente com meus irmãos Sânzio e Janaína, pelo incentivo, apoio e compreensão.

“Você precisa fazer aquilo que pensa que não é capaz de fazer”

Eleanor Roosevelt.

PERCIO, Maycon Fernando. DESENVOLVIMENTO DE SUPORTES VÍTREOS E VITROCERÂMICOS BASEADOS NO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O-BaO-SiO}_2$ MODIFICADOS PELOS ÓXIDOS Nb_2O_5 , TiO_2 , V_2O_5 e ZrO_2 , PARA MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPME-CG). 115P. 2012.

**DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA)
UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ.**

RESUMO

No presente trabalho, foram estudadas composições vítreas baseada na combinação dos óxidos $\text{Li}_2\text{O-BaO-SiO}_2$ modificadas pelos óxidos Nb_2O_5 , TiO_2 , V_2O_5 e ZrO_2 , utilizados como nucleantes na fabricação de fibras de vidro e vitrocerâmicas para a utilização em SPME-CG. Determinou-se a estabilidade vítrea para cada composição através da difração de raio-X (DRX) e análise térmica diferencial (DTA) sendo observada a estabilidade das fases vítreas na ordem decrescente: Composição 5 (ZrO_2) > Composição 2 (Nb_2O_5) > Composição 1 (sem nucleante) > Composição 4 (V_2O_5) > Composição 3 (TiO_2). Através destes dados foi possível determinar as energias de ativação aparente das fases cristalinas através dos picos de cristalização das curvas de DTA, cuja ordem decrescente obtida foi: Composição 5 (ZrO_2) > Composição 4 (V_2O_5) > Composição 2 (Nb_2O_5) > Composição 3 (TiO_2) > Composição 1 (sem nucleante). Verificou-se através do índice de Avrami que as composições vítreas obtidas apresentaram mecanismo de nucleação de superfície para a formação do vitrocerâmico. Os dados de DTA possibilitaram a obtenção de diagramas de Tempo, Temperatura e Transformação (TTT), que delimitaram as condições de preparo das fibras vitrocerâmicas. Foram fabricados 5 tipos diferentes de fibras vítreas (Fibras A), que após tratamento térmico deram origem a fibras vitrocerâmicas parcialmente cristalizadas (Fibras B) e fibras vitrocerâmicas totalmente cristalizadas (Fibras C), resultando um total de 15 espécies de fibras de composições e estruturas cristalinas diferentes. As análises por DRX indicaram que as principais fases cristalinas formadas depois dos tratamentos térmicos são Li_2SiO_3 e $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ortorrômbicos. As fibras obtidas foram ainda testadas em análises cromatográficas por Cromatografia Gasosa na extração de metanol em solução aquosa nas concentrações de 10 e 100 mgL^{-1} com resultados satisfatórios.

Palavras-Chave: Fibra de Vidro, Vitrocerâmico, Microextração em Fase Sólida, HS-SPME-CG, Cromatografia Gasosa.

**PERCIO, Maycon Fernando. DEVELOPMENT OF NEW GLASS AND GLASS-CERAMICS
SUPPORTS FOR SOLID PHASE MICROEXTRACTION (SPME-CG).115P. 2012.
MASTER DISSERTATION IN CHEMICAL ENGINEERING
WEST PARANÁ STATE UNIVERSITY**

ABSTRACT

In the present work a vitreous composition based on combination of the oxides BaO-SiO₂-Li₂O modified by adding of oxides Nb₂O₅, TiO₂, V₂O₅ and ZrO₂ as nucleating agent was evaluated and used in the manufacture of glass and glass-ceramic fibers for use in SPME-CG. The stability of the resulting glasses was accompanied by X-ray diffraction (XRD) and differential thermal analysis (DTA). The stability parameters of Weinberg (KW), Hubrý (KH), Lu e Liu (KLL), Du and Huang (KDU) and Saad and Poulain (KSP) were obtained by DTA data. By KSP was observed that stability of glassy phases follows the descending order: Composition 5 (ZrO₂) > Composition 2 (Nb₂O₅) > Composition 1 (without nucleant) > Composition 4 (V₂O₅) > Composition 3 (TiO₂). Through these data it was possible to determine the apparent activation energies of the crystallization process by the crystallization peaks of the DTA curves, whereby the decreasing order was obtained: Composition 5 (ZrO₂) > Composition 4 (V₂O₅) > Composition 2 (Nb₂O₅) > Composition 3 (TiO₂) > Composition 1 (without nucleant). It was found, through the Avrami index, a surface crystallization mechanism of the compositions that leads to a correspondent transition to the glass ceramic. From DRX data obtained after thermal treatment at varying time, the TTT diagrams (Time, Temperature and Transformation) of the compositions were constructed, which delimited the conditions for preparation of glass ceramic fibers. The XRD analysis indicated that the main crystalline phases formed after heat treatments are rhombic Li₂SiO₃ Li₂Si₂O₅. The fibers obtained were further tested in chromatographic analysis by HS-SPME-GC of the methanol in aqueous solution at concentrations of 10 and 100 mgL⁻¹ with satisfactory results.

Keywords: Glass Fiber, Glass-ceramics, Solid Phase Micro Extraction, HS-SPME-GC, Ceramics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Dispositivo de <i>SPME</i> comercializado pela Supelco®	21
Figura 2: Dispositivo acoplado ao adaptador tipo seringa, Holder	21
Figura 3: Procedimento de amostragem <i>SPME</i> : A) extração com amostragem direta B) dessorção no injetor do CG aquecido.....	22
Figura 4: Amostragem <i>SPME</i> através do <i>headspace</i> : Primeira etapa: A) saturação do <i>headspace</i> , B) exposição da fibra para extração dos analitos, e C) retração da fibra para o interior da agulha hipodérmica. Segunda etapa: D) perfuração do septo do injetor do CG, E) exposição da fibra para dessorção dos analitos, e F) retração da fibra para o interior da agulha.....	23
Figura 5: Sistema experimental para utilização em <i>SPME</i>	24
Figura 6: Representação de dois tipos de rede (A) amorfa, exemplificando a ausência de simetria e periodicidade; (B) cristalina, exemplificando o arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal.	29
Figura 7: Temperatura de transição vítrea (L: líquido, LS: líquido super-resfriado)...	29
Figura 8: Curva de DTA com as temperaturas características típicas de um material vítreo	32
Figura 9: Evolução do pico de cristalização com a taxa de aquecimento α e as quantidades cristalizadas x para uma temperatura T	38
Figura 10: Aparato utilizado para o estiramento das fibras	45
Figura 11.1: Distribuição do tamanho de partícula para a Composição 1	50
Figura 11.2: Distribuição do tamanho de partícula para a Composição 2	50
Figura 11.3: Distribuição do tamanho de partícula para a Composição 3	51
Figura 11.4: Distribuição do tamanho de partícula para a Composição 4	51
Figura 11.5: Distribuição do tamanho de partícula para a Composição 5	51

Figura 12: Curvas de DTA sob taxa de aquecimento α de $15^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e fluxo de ar de 50mLmin^{-1} para os vidros de Composição (1) sem agente nucleante, (2) agente nucleante Nb_2O_5 , (3) agente nucleante TiO_2 , (4) agente nucleante V_2O_5 , (5) agente nucleante ZrO_2	52
Figura 13.1: Gráfico de $\ln\left(\frac{T_C^2}{\alpha}\right)$ em função de $\frac{1}{T_C}$ utilizado na obtenção da energia de ativação da Composição 1	58
Figura 13.2: Gráfico de $\ln\left(\frac{T_C^2}{\alpha}\right)$ em função de $\frac{1}{T_C}$ utilizado na obtenção da energia de ativação da Composição 2	58
Figura 13.3: Gráfico de $\ln\left(\frac{T_C^2}{\alpha}\right)$ em função de $\frac{1}{T_C}$ utilizado na obtenção da energia de ativação da Composição 3	59
Figura 13.4: Gráfico de $\ln\left(\frac{T_C^2}{\alpha}\right)$ em função de $\frac{1}{T_C}$ utilizado na obtenção da energia de ativação da Composição 4	59
Figura 13.5: Gráfico de $\ln\left(\frac{T_C^2}{\alpha}\right)$ em função de $\frac{1}{T_C}$ utilizado na obtenção da energia de ativação da Composição 5	59
Figura 14.1: Variação da temperatura de cristalização T_C em função da temperatura de nucleação T_n para a Composição 1	63
Figura 14.2: Variação da temperatura de cristalização T_C em função da temperatura de nucleação T_n para a Composição 2	63
Figura 14.3: Variação da temperatura de cristalização T_C em função da temperatura de nucleação T_n para a Composição 3	63
Figura 14.4: Variação da temperatura de cristalização T_C em função da temperatura de nucleação T_n para a Composição 4	64
Figura 14.5: Variação da temperatura de cristalização T_C em função da temperatura de nucleação T_n para a Composição 5	64

Figura 15.1: Gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função de $\ln\alpha$ utilizado na obtenção do índice de Avrami Ψ da Composição 1	66
Figura 15.2: Gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função de $\ln\alpha$ utilizado na obtenção do índice de Avrami Ψ da Composição 2	66
Figura 15.3: Gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função de $\ln\alpha$ utilizado na obtenção do índice de Avrami Ψ da Composição 3	67
Figura 15.4: Gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função de $\ln\alpha$ utilizado na obtenção do índice de Avrami Ψ da Composição 4	67
Figura 15.5: Gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função de $\ln\alpha$ utilizado na obtenção do índice de Avrami Ψ da Composição 5	67
Figura 16.1: Difratogramas de raio-X da Composição 1 em forma de pó tratada a 550°C pelos tempos de (A) 5 minutos (B) 10 minutos (C) 15 minutos (D) 30 minutos e (E) 60 minutos	69
Figura 16.2: Difratogramas de raio-X da Composição 1 em forma de pó tratada a 650°C pelos tempos de (A) 5 minutos, (B) 10 minutos, (C) 15 minutos, (D) 30 minutos e (E) 60 minutos	70
Figura 16.3: Difratogramas obtidos da Composição 1 em temperatura de tratamento de 600°C nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 minutos	71
Figura 16.4: Difratogramas obtidos da Composição 1 em temperatura de tratamento de 700°C nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 minutos	71
Figura 16.5: Diagrama TTT da Composição 1 obtido nos intervalos de temperatura entre 550 e 700 °C e tempos entre 5 e 60 minutos. Am – Amorfo, PC – Parcialmente Cristalizado e Cr - Cristalizado	72
Figura 17: Difratogramas obtidos da Composição 2 em temperaturas de tratamento de 550 °C (A), 600°C (B), 650°C (C) e 700°C (D) nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 minutos	73

Figura 18: Difratoogramas obtidos da Composição 3 em temperaturas de tratamento de 550 °C (A), 600°C (B), 650°C (C) e 700°C (D) nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 minutos	74
Figura 19: Difratoogramas obtidos da Composição 4 em temperaturas de tratamento de 550 °C (A), 600°C (B), 650°C (C) e 700°C (D) nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 minutos	75
Figura 20: Difratoogramas obtidos da Composição 5 em temperaturas de tratamento de 550 °C (A), 600°C (B), 650°C (C) e 700°C (D) nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 minutos.....	76
Figura 21: Diagrama TTT das composições 2 (A), 3(B), 4(C) e 5(D) obtidos nos intervalos de temperatura entre 550 e 700 °C e tempos entre 5 e 60 minutos. (Am – Amorfo, PC – Parcialmente Cristalizado e Cr – Cristalizado).....	77
Figura 22.1: Conjunto de fibras vítreas (A) obtidas por estiramento manual das composições 1, 2, 3, 4 e 5	81
Figura 22.2: Conjunto de fibras vitrocerâmicas parcialmente cristalizada (B) obtidas através de tratamento térmico das composições 1, 2, 3, 4 e 5	82
Figura 22.3: Conjunto de fibras vítreas (A) obtidas por estiramento manual das composições 1, 2, 3, 4 e 5	82
Figura 23: Cromatogramas obtidos para a Composição 1 para as fibras sem tratamento térmico (Fibras 1A), onde observa-se a amostra Branco (A), amostra de concentração metanol a 10 mgL ⁻¹ (B) e amostra de concentração 100 mgL ⁻¹ (C) ...	85
Figura 24.1: Cromatogramas obtidos para a Composição 1 com fibras parcialmente cristalinas (A) amostra branco, (B) amostra 10 mgL ⁻¹ e (C) amostra 100 mgL ⁻¹ e para as fibras cristalinas (D) amostra branco (E) amostra 10 mgL ⁻¹ e (F) amostra 100 mgL ⁻¹	87
Figura 24.2: Cromatogramas obtidos para a Composição 2 com as fibras sem tratamento (A) amostra branco, (B) amostra 10 mgL ⁻¹ e (C) amostra 100 mgL ⁻¹ e	

para as fibras parcialmente cristalinas (D) amostra branco (E) amostra 10 mgL⁻¹ e (F) amostra 100 mgL⁻¹88

Figura 24.3: Cromatogramas obtidos para a Composição 3 com as fibras sem tratamento (A) amostra branco, (B) amostra 10 mgL⁻¹ e (C) amostra 100 mgL⁻¹, para as fibras parcialmente cristalinas (D) amostra branco (E) amostra 10 mgL⁻¹ e (F) amostra 100 mgL⁻¹ e para as fibras cristalinas (G) amostra branco (H) amostra 10 mgL⁻¹ e (I) amostra 100 mgL⁻¹88

Figura 24.4: Cromatogramas obtidos com a Composição 4 para as fibras sem tratamento (A) amostra branco, (B) amostra 10 mgL⁻¹ e (C) amostra 100 mgL⁻¹ e para as fibras parcialmente cristalinas (D) amostra branco (E) amostra 10 mgL⁻¹ e (F) amostra 100 mgL⁻¹89

Figura 24.5: Cromatogramas obtidos com a Composição 5 para as parcialmente cristalinas (A) amostra branco, (B) amostra 10 mgL⁻¹ e (C) amostra 100 mgL⁻¹ e para as fibras cristalinas (D) amostra branco (E) amostra 10 mgL⁻¹ e (F) amostra 100 mgL⁻¹90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre as técnicas de extração <i>LLE</i> , <i>SPE</i> e <i>SPME</i>	20
Tabela 2: Seleção do modo de operação em <i>SPME</i>	23
Tabela 3: Algumas definições de vidros publicadas na literatura científica.....	28
Tabela 4: Classificação dos principais óxidos descritos por Zachariasen	31
Tabela 5: Valores do índice de Avrami para diferentes mecanismos de cristalização.....	39
Tabela 6: Reagentes utilizados na preparação dos vidros e dos vidrocerâmicos	42
Tabela 7: Massas dos reagentes precursores dos óxidos utilizados na preparação das amostras (massa de reagente precursor → massa de óxido obtido)	43
Tabela 8: Tratamentos utilizados para obtenção das fibras vitrocerâmicas	46
Tabela 9: Procedência, pureza e quantidades dos reagentes utilizados na preparação das soluções hidrofilizadora e liofilizadora	47
Tabela 10: Composição percentual em mol das amostras preparadas e estudadas	49
Tabela 11: Distribuição média dos tamanhos de partícula dos reagentes precursores dos vidros.....	50
Tabela 12: Temperaturas de transição vítrea (T_g), de início da cristalização (T_x), do máximo exotérmico de cristalização (T_c), de início da fusão (T_{fi}) do máximo endotérmico de fusão (T_f) e do liquidus (T_l) para as diversas composições vítreas sob taxa de aquecimento α de 15°Cmin^{-1}	54
Tabela 13: Valores dos parâmetros K_W , K_H , K_{LL} , K_{DU} e K_{SP} calculados para cada composição em taxa de aquecimento $\alpha=15^\circ\text{Cmin}^{-1}$	55
Tabela 14: Temperaturas de cristalização T_C obtidas em taxas de aquecimento α de 5, 10, 15 e 20°Cmin^{-1}	58
Tabela 15: Valores de energia de ativação aparente (E_D) e de freqüência (ν) para as diversas composições	60

Tabela 16: Valores de KD para as temperaturas T_g , T_x e T_c calculado para as diferentes composições.....	61
Tabela 17: Valores de TC obtidos em função do tratamento em temperaturas de nucleação T_n	62
Tabela 18: Valores da fração cristalina (x) em função da taxa de aquecimento α	65
Tabela 19: Valores de Ψ , e de ϕ arredondados obtidos pelas análises de DTA em taxas de aquecimento $\alpha = 5, 10, 15$ e 20 . Em parêntesis o valor sem arredondamento	68
Tabela 20.1: Valores de intensidade de sinal do analito metanol e respectivas áreas nos cromatogramas obtidos com uso das Composições 1, 2, 3, 4 e 5 sem tratamento térmico (A).....	86
Tabela 20.2: Valores de intensidade de sinal do analito metanol e respectivas áreas nos cromatogramas obtidos com uso das Composições 1, 2, 3, 4 e 5 parcialmente cristalizadas (B).....	86
Tabela 20.3: Valores de intensidade de sinal do analito metanol e respectivas áreas nos cromatogramas obtidos com uso das Composições 1, 3 e 5 cristalizadas (C)...	86

LISTA DE ABREVIATURAS

CG	Cromatografia gasosa
DTA	Análise Térmica Diferencial
FID	Detecção por Ionização de Chama
GFA	Habilidade de formação vítrea
GS	Estabilidade vítrea
HS-CG	Cromatografia gasosa por <i>headspace</i>
HS-SPME	Microextração em fase sólida por <i>headspace</i>
LLE	Extração Líquido-Líquido
PA	Poliacrilato
PAH's	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
PANI	Polianilina
PCB's	Bifenilas policlorados
PDMS	Polidimetilsiloxano
PEG	Polietileno glicol
SPE	Extração em Fase Sólida
SPME	Microextração em Fase Sólida
THM's	Trihalometanos
TTT	Temperatura Tempo e Transformação
XRD	Difração de raio-X
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 <i>Microextração em Fase Sólida.....</i>	20
2.2 <i>Suportes Para Microextração em Fase Sólida.</i>	26
2.3 <i>Vidros</i>	27
2.3.1 <i>Formação e Estabilidade dos Vidros.....</i>	30
2.4 <i>Formação do Vitrocerâmico</i>	36
Objetivo Geral.....	41
Objetivos Específicos	41
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 <i>Preparações das Amostras Vítreas.....</i>	42
4.2 <i>Análise do Tamanho de Partícula</i>	43
4.3 <i>Análise Térmica Diferencial (DTA).....</i>	44
4.4 <i>Difração de Raio-X de Pó</i>	44
4.5 <i>Obtenção das fibras.....</i>	45
4.5.1 <i>Fabricação das fibras de vidro.</i>	45
4.5.2 <i>Fabricação das fibras vitrocerâmicas.....</i>	45
4.5.3 <i>Tratamento Químico das fibras.....</i>	46
4.6 <i>Testes Cromatográficos com as Fibras.....</i>	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 <i>Composição das fibras de vidro.....</i>	48
5.2 <i>Análise do tamanho de partícula.....</i>	49
5.3 <i>Análises Térmicas Diferenciais (DTA).....</i>	52
5.3.1 <i>Estabilidade vítrea</i>	55
5.3.2 <i>Energia de ativação</i>	56

5.3.3 Fibras vitrocêramicas.....	62
5.4 Difração de raios-X de pó e obtenção dos diagramas TTT.	68
5.4.1 – Interpretação dos Difratoogramas de Raio-X	77
5.4.2 Fabricação das fibras vitrocerâmicas.....	80
5.4.3 Testes Cromatográficos.	83
6 CONCLUSÕES.....	92
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
8. APENDICE.....	101
<i>APENDICE 1: Termogramas da Composição sem Agente Nucleante em taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °Cmin⁻¹.....</i>	<i>101</i>
<i>APENDICE 2: Termogramas da Composição modificada pelo óxido de Nióbio em taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °Cmin⁻¹.....</i>	<i>104</i>
<i>APENDICE 3: Termogramas da Composição modificada pelo óxido de titânio em taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °Cmin⁻¹.....</i>	<i>107</i>
<i>APENDICE 4: Termogramas da Composição modificada pelo óxido de vanádio em taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °Cmin⁻¹.....</i>	<i>110</i>
<i>APENDICE 5: Termogramas da Composição modificada pelo óxido de zircônio em taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °Cmin⁻¹.....</i>	<i>113</i>

1. INTRODUÇÃO

A microextração em fase sólida do inglês *Solid Phase Microextraction (SPME)* foi introduzida na década de 90 por Arthur e Pawlinszyn. Os primeiros experimentos com esta técnica foram realizados utilizando fibra óptica com e sem revestimento que, após um rápido desenvolvimento, resultou na incorporação de fibras revestidas com fases poliméricas dentro de uma microsseringa, obtendo o primeiro dispositivo de *SPME* (ARTHUR & PAWLISZYN, 1990).

A técnica de *SPME* foi desenvolvida com o objetivo de facilitar o processo de preparo das amostras, pois as principais técnicas de extração ou pré-concentração de compostos eram a extração líquido-líquido do inglês *Liquid Liquid Extraction (LLE)* e a extração em fase sólida do inglês *Solid Phase Extraction (SPE)*. Tais técnicas apresentam o inconveniente da utilização de solventes orgânicos que normalmente são inflamáveis, tóxicos, de alto valor monetário, geram problemas no tratamento de seus resíduos e, ainda o excessivo processo de manipulação da amostra pode gerar risco de contaminação e perda de analitos.

A técnica *SPME* envolve apenas duas etapas de manipulação. Na primeira etapa ocorre a exposição da fibra, revestida ou não, diretamente à amostra, onde ocorre sorção dos analitos. Neste período, os analitos são então adsorvidos ou absorvidos no revestimento da fibra. Depois de alcançado o equilíbrio entre a amostra e o sorvente, a fibra é retirada do contato com a amostra. A quantidade de analito extraída dependerá da concentração da amostra e de sua afinidade pelo material de recobrimento, bem como das dimensões da fibra (comprimento e espessura) e alguns parâmetros operacionais (temperatura e tempos de extração, força iônica, etc...). Na segunda etapa, a fibra contendo os analitos concentrados é transferida para o instrumento analítico, onde ocorre a dessorção, separação e quantificação dos analitos extraídos (MOTLAGH & PAWLISZYN, 1993, EISERT & LEVSEN, 1996 e ZINI, 2002).

Comercialmente existem diferentes tipos de revestimento podendo ser apolares, polares e semipolares, sendo que esta gama de polaridades disponível oferece algumas vantagens como seletividade, possibilidade de maior recuperação de analitos específicos e redução da extração de interferentes. Porém, estas fibras comerciais revestidas de polímeros orgânicos possuem várias desvantagens e as

principais são a fragilidade, seu baixo tempo de vida útil, baixa estabilidade térmica e ainda possuem custo muito elevado.

Com o intuito de aprimorar a técnica de *SPME*, grupos de pesquisa vêm atuando na modificação e obtenção de novos materiais de suporte e de recobrimento de fibras de vidro para utilização nesta técnica (CAMPOS *et al.* 2011) (SILVEIRA, 2005).

Em trabalho recente FAVRETO (2008) estudou a obtenção e a capacidade analítica da fibra de vidro de composição $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ recobertas com ZnO , sendo possível quantificar pequenas concentrações de trihalometanos - THM's (compostos orgânicos voláteis) em solução aquosa. Em alguns outros testes prévios observou-se ainda que a fibra de vidro que era utilizada para suporte do recobrimento também apresentava propriedades adsorventes e que esta poderia também ser utilizada sem o recobrimento para detecção de compostos voláteis de pequena cadeia.

Contudo, são poucos os trabalhos publicados que reportam o uso de materiais vítreos e vitrocerâmicos com este propósito. Desta forma, buscando contribuir com a ampliação da aplicabilidade desta técnica bem como com a possível oferta de novos procedimentos analíticos para analitos específicos, torna-se promissora uma investigação baseada na obtenção de novos suportes potencialmente aplicáveis em *SPME*.

Para a obtenção das fibras de vidro comumente comercializadas, o material básico utilizado é a sílica pura ou dopada. As fibras de vidro fabricadas a partir da sílica dopada apresentam melhores características, dentre elas a menor temperatura de fusão. Todos os processos de obtenção da fibra são normalmente complexos e caros (FAVRETO 2008).

O presente estudo com materiais vítreos e vitrocerâmicos visa à obtenção de materiais de composição e morfologia específicas, onde partindo de um vidro de composição $\text{Li}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ modificado pelos óxidos de Titânio, Nióbio, Vanádio e Zircônio foi possível a obtenção de novos materiais dotados de características diferenciadas. As fibras de vidro apresentadas neste trabalho foram obtidas pelo método de fusão clássico e com estiramento manual, partindo-se de 30,59% Li_2O – 5,77% BaO – 63,64% SiO_2 (composição percentual em mol) e modificando com os óxidos de Titânio (TiO_2), Zircônio (ZrO_2), Vanádio (V_2O_5) e Nióbio (Nb_2O_5) que foram utilizados como agentes nucleantes. A modificação do vidro base foi feita utilizando

o mesmo percentual em mol para todos os óxidos nucleantes (29,95% Li_2O – 5,54% BaO – 62,30% SiO_2 – 2,11% Agente Nucleante).

As fibras vítreas preparadas com diferentes agentes nucleantes, logo com diferentes composições, foram estudadas por Análise Térmica Diferencial (DTA) e difração de raios-X, onde os resultados mostram que as fibras vítreas podem ser devitrificadas, transformando-as em fibras vitrocerâmicas, através de tratamento térmico. As fibras vítreas e vitrocerâmicas obtidas serão utilizadas em testes por *SPME* frente a alguns compostos voláteis, para estudar a influência dos agentes nucleantes na capacidade das mesmas serem utilizadas como dispositivos para análises cromatográficas por esta técnica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Microextração em Fase Sólida.

A *SPME* é uma técnica relativamente recente que vem sendo empregada em procedimentos, onde esta é o elo entre a matriz química e o instrumental analítico, o que representa um valioso avanço na preparação de amostras (PEÑALVER *et al.*, 1999). Esta técnica quando utilizada em cromatografia gasosa (CG) apresenta vantagens sobre as técnicas convencionais de extração por não utilizar solventes, apresentando alto poder de concentração e podendo ser aplicada a muitos tipos de analitos, facilitando a amostragem e o transporte do material para o cromatógrafo (PAWLISZYN, 1997 e VALENTE & AUGUSTO, 2000).

A Tabela 1 apresenta uma comparação entre *SPME* e as técnicas de extração convencionais, demonstrando ainda o número de etapas necessárias para a finalização da extração.

Tabela 1: Comparação entre as técnicas de extração *LLE*, *SPE* e *SPME*.

Técnica	Etapas
<i>LLE</i>	Adição de solvente na amostra; Agitação; Separação de fases (aquosa e orgânica); Transferência da fase orgânica; Evaporação/ concentração da fase orgânica; Ressuspensão do concentrado; Injeção no instrumento analítico.
<i>SPE</i>	Condicionamento dos cartuchos; Eluição da amostra; Eluição do solvente para remover interferentes e analitos desorvidos; Evaporação/ concentração da fase orgânica; Injeção no instrumento analítico.
<i>SPME</i>	Exposição da fibra de <i>SPME</i> à amostra; Dessorção dos analitos em <i>HS-SPME</i> .

Fonte: VALENTE & AUGUSTO, 2000

A *SPME* está se mostrando uma técnica muito promissora no que se refere à possibilidade de modificação química tanto do recobrimento da fibra quanto a própria fibra.

Alguns dispositivos de *SPME* são produzidos em escala comercial, como o conjunto mostrado na Figura 1, que consiste de uma fibra de sílica fundida de 100

μm de diâmetro e 10 mm de comprimento. As fibras de *SPME* comerciais utilizam recobrimento sobre a sílica fundida de um sólido adsorvente o que representa um elevado custo devido a tecnologia utilizada para obtenção das fibras (SILVEIRA, 2005).

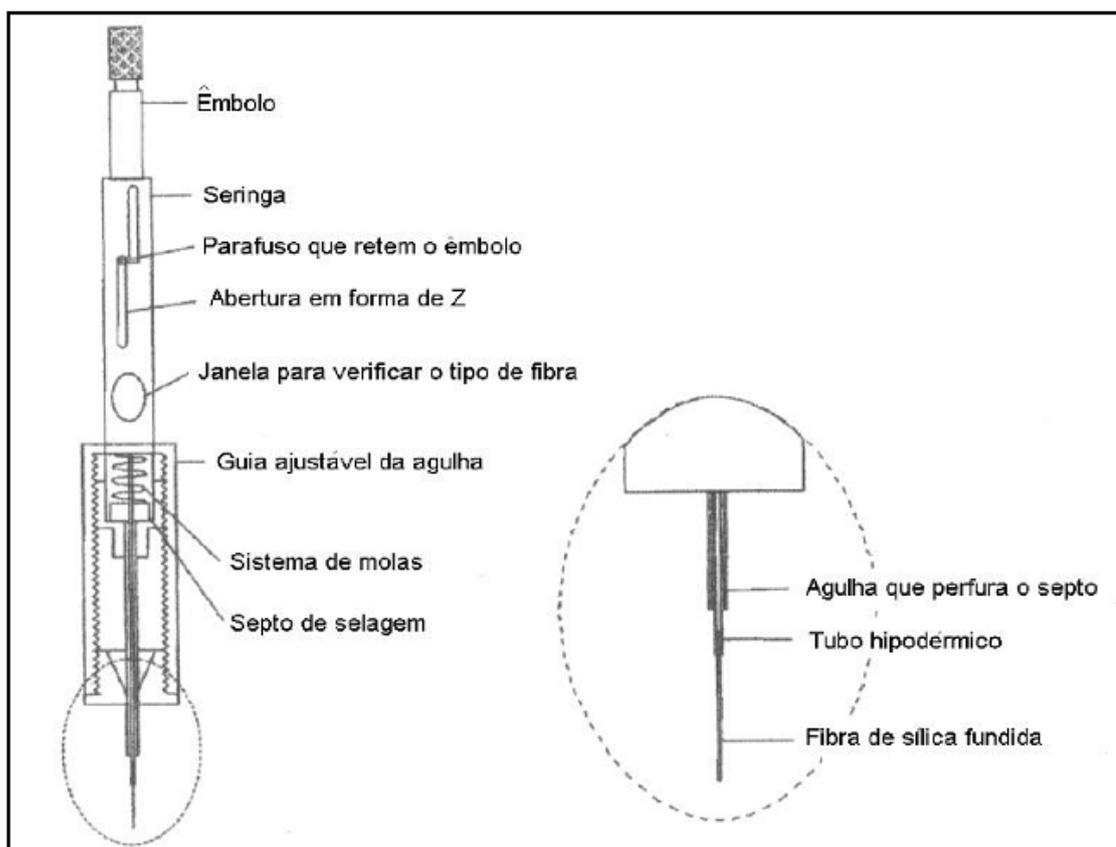


Figura 1: Dispositivo de *SPME* comercializado pela Supelco® Fonte: SILVEIRA, 2005.

A fibra de vidro utilizada para a *SPME*, normalmente é muito frágil. Desta forma, é necessária a utilização de um dispositivo de proteção chamado de *Holder*, mostrado na Figura 2. Este dispositivo permite que a fibra possa ser exposta, para a realização da análise e retraída para dentro do tubo de aço para protegê-la (SILVEIRA, 2005).

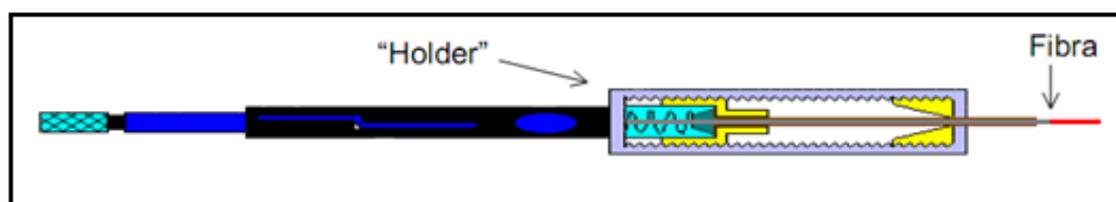


Figura 2: Dispositivo acoplado ao adaptador tipo seringa, *Holder*. Fonte: SILVEIRA, 2005.

As fibras comerciais podem apresentar recobrimentos de espessuras variando de 7 μm a 100 μm e volumes de 0,03 μL a 0,7 μL . A amostragem da técnica de *SPME* pode ocorrer de duas formas: a amostragem direta e a amostragem por *headspace* (*HS-SPME*). Na forma direta, Figura 3A, a fibra é colocada em contato direto com a amostra, sendo a amostra líquida ou gasosa.

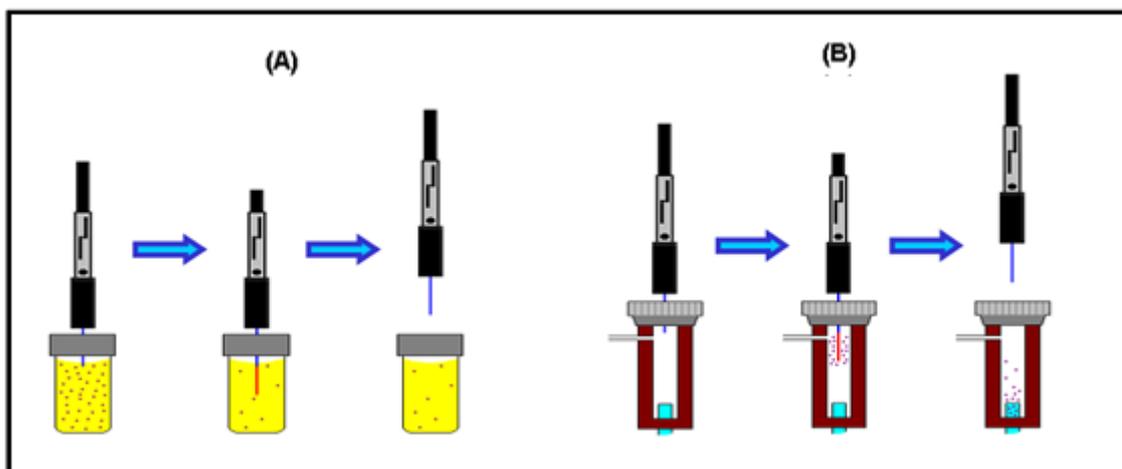


Figura 3: Procedimento de amostragem *SPME*: A) extração com amostragem direta B) dessorção no injetor do CG aquecido. Fonte: SILVEIRA, 2005.

Na forma *headspace*, Figura 3B, a fibra é suspensa na região entre a amostra e o septo do frasco de amostras. A Figura 4 demonstra as etapas de sorção e dessorção dos analitos na fibra, onde a etapa A corresponde à introdução do dispositivo contendo a fibra na cuba de *headspace*, com a solução do analito em equilíbrio com sua fase gasosa. Na etapa B, a fibra é exposta na fase gasosa pelo tempo escolhido para sorção do analito. Na etapa C, a fibra é retraída para dentro do dispositivo e, na etapa D o sistema é removido da amostra e inserido no injetor do CG. Na etapa E, a fibra é exposta no injetor para a dessorção térmica, transferindo os analitos da fibra para a coluna cromatográfica. Na etapa F, a fibra é retraída para dentro do dispositivo, concluindo a etapa de transferência.

Este tipo de amostragem apresenta um inconveniente, pois existem algumas condições específicas para o uso de cada uma separadamente, conforme mostrado na Tabela 2.

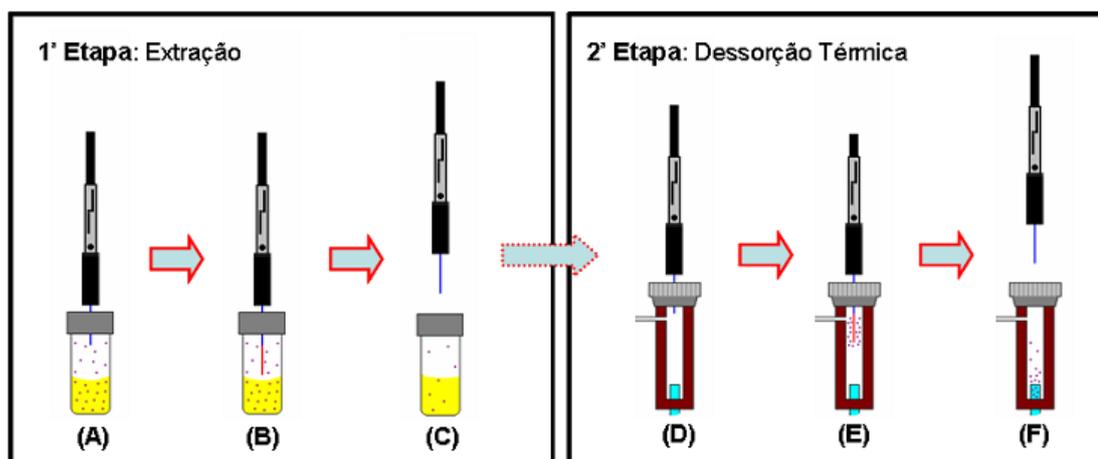


Figura 4: Amostragem *SPME* através do *headspace*: Primeira etapa: A) saturação do *headspace*, B) exposição da fibra para extração dos analitos, e C) retração da fibra para o interior da agulha hipodérmica. Segunda etapa: D) perfuração do septo do injetor do CG, E) exposição da fibra para dessorção dos analitos, e F) retração da fibra para o interior da agulha. Fonte: SILVA, 2006.

Tabela 2: Seleção do modo de operação em *SPME*.

Modo	Característica do analito	Matrizes típicas
Direto	Volatilidade média e baixa	Amostras gasosas; líquidas
<i>Headspace</i>	Volatilidade média e alta	Amostras líquidas; sólidas
Indireto	Volatilidade baixa	Amostras complexas

Fonte: LANÇAS, 2005.

Após o período de dessorção no equipamento o analito gasoso é transportado através da coluna por uma fase gasosa móvel, geralmente He, N₂ ou H₂, conhecida como gás de arraste, onde o analito é diretamente adsorvido sobre partículas sólidas da fase estacionária. A maioria das análises é realizada em colunas capilares estreitas e compridas, feitas de sílica fundida (SiO₂) e recobertas com poli-imida (um plástico capaz de resistir a até 350° C) para suportar e proteger a coluna. Estas colunas apresentam diâmetros internos entre 0,10 a 0,53 mm e comprimentos entre 15 a 100 metros, onde quando comparadas com colunas empacotadas, as capilares usadas em cromatografia gasosa oferecem maior resolução, menor tempo de análise, maior sensibilidade e menor capacidade de amostra (HARRIS, 2005).

Para utilização da *SPME* o cromatógrafo a gás (CG) deve apresentar basicamente seis componentes, representados na Figura 5, que são:

- 1 – Reservatório de Gás/controle de vazão de gás;
- 2 – Injetor/Vaporizador da amostra;
- 3 – Forno para coluna e coluna cromatográfica;
- 4 – Detector FID ou ECD;
- 5 – Amplificação de sinal/Eletrônica de tratamento de sinal;
- 6 – Registro de sinal/Registrador ou computador.

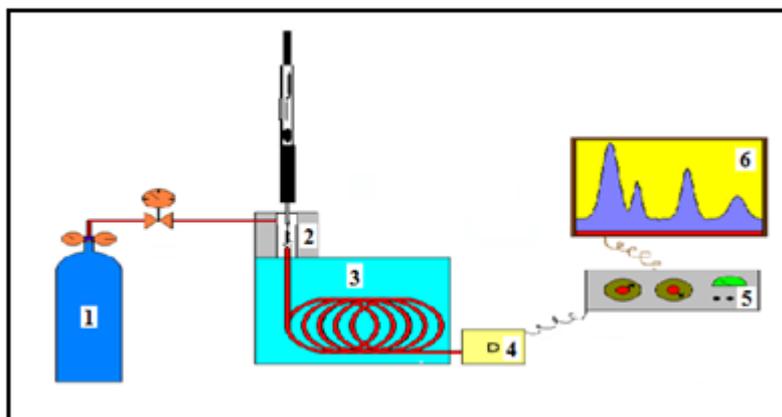


Figura 5: Sistema experimental para utilização em *SPME*. Fonte: LANÇAS, 2004.

Na técnica de *SPME*, as moléculas do analito se deslocam da matriz e penetram no recobrimento, vencendo desta forma, resistências de transferência de massa até estabelecer um equilíbrio de adsorção do analito entre a fibra e o meio que a envolve (VALENTE & AUGUSTO, 2000).

O processo de extração em *SPME* ocorre baseado em equilíbrios simultâneos em sistemas multifásicos (LANÇAS, 2005). Um sistema trifásico ideal simples é o de uma fibra mergulhada em uma matriz aquosa ou com um *headspace*. Os sistemas reais por não serem soluções ideais, são mais complexos, pois os analitos podem interagir entre si, com as paredes do frasco ou com a fibra (VALENTE & AUGUSTO, 2000).

A distribuição de massas na extração pode ser descrita a partir do que ocorreria em um sistema ideal trifásico: inicialmente, n_0 moles do analito estariam presentes, com concentração C_0 , em um volume V_m da matriz; quando completada a extração, os n_0 moles se distribuiriam entre as fases, isto é, n_m^e na matriz aquosa ($^e \equiv$ equilíbrio), n_h^e no *headspace* e n_f^e na fibra. A conservação de massa no processo é expressa pela Equação 1 (VALENTE & AUGUSTO, 2000):

$$n_0 = n_m^e + n_h^e + n_f^e \quad (1)$$

A Equação 2 correlaciona as constantes de distribuição fibra-matriz, $K_{fm} = C_f^e/C_m^e$, fibra-*headspace*, $K_{fh} = C_f^e/C_h^e$ e *headspace*-matriz, $K_{hm} = C_h^e/C_m^e$. Esta equação é obtida da Equação 1 com as substituições dos volumes e concentrações das fases em equilíbrio, respectivamente para a matriz, para o *headspace* e para a fibra, V_m^e (Volume em equilíbrio na matriz) e C_m^e (Concentração em equilíbrio na matriz), V_h^e (Volume em equilíbrio no *headspace*) e C_h^e (Concentração em equilíbrio no *headspace*), V_f^e (Volume em equilíbrio na fibra) e C_f^e (Concentração em equilíbrio na fibra):

$$k_{fm} = k_{fh} \cdot k_{hm} \quad (2)$$

Substituindo as constantes de distribuição da Equação 2 na Equação 1 e rearranjos algébricos, obtém-se a Equação 3, que nos fornece a quantidade de analito extraído no sistema em equilíbrio.

$$n_f^e = \frac{k_{fm} \cdot V_f \cdot C_0 \cdot V_m}{k_{fm} \cdot V_f + k_{hm} \cdot V_h + V_m} \quad (3)$$

Onde C_0 é a concentração inicial do analito na matriz.

A Equação 3 relaciona a quantidade extraída do analito com os equilíbrios simultâneos descrevendo os aspectos termodinâmicos da *SPME*. Porém, ela não se relaciona com o intervalo de tempo necessário para atingir o equilíbrio. Experimentalmente o intervalo de tempo é fundamental, pois este depende das dificuldades de transferência de massa no sistema. Estudos realizados demonstraram um modelo matemático da dinâmica do processo de adsorção, em condições de agitação experimental, onde análises quantitativas por *SPME* podem ser efetuadas antes de se atingir o equilíbrio de extração (AL, 1997).

A relação linear entre as quantidades sorvidas na fase estacionária e a concentração da amostra foi estudada na década de 90 por Pawliszyn, baseando-se na partição dos analitos entre a fase aquosa e orgânica, podendo ser expressa pela constante de distribuição K dada pela Equação 4 (ARTHUR & PAWLISZYN, 1990).

$$K = \frac{C_f}{C_{aq}} \quad (4)$$

Sendo C_f a concentração na fibra e C_{aq} a concentração na fase aquosa, semelhante ao modelo usado em *headspace* para descrever a quantidade do analito extraída por fenômenos de partição.

Sendo assim, apesar de não ser um método analítico de análise total, os equilíbrios estabelecidos garantem que as concentrações determinadas por *SPME* em condições otimizadas sejam proporcionais à concentração total, podendo ser validado como metodologia analítica.

2.2 Suportes Para Microextração em Fase Sólida.

As diversas características que podem ser obtidas das fibras utilizadas em *SPME* têm gerado constantes publicações em diversas áreas da ciência. A grande maioria das publicações é referente ao campo das análises ambientais, mas também são encontradas publicações na área de análises de alimentos, aplicações clínicas e também no setor de aromas e fragrâncias.

Em se tratando de análises ambientais, a *SPME* tem sido aplicada em sua maioria na extração de compostos orgânicos voláteis a partir de diversas matrizes, incluindo amostras de água, ar, solos e sedimentos (BIANCHI *et al.* 2008, BALTUSSEN *et al.* 2002 e TIENPONT *et al.* (2002). No entanto, também há registros da utilização desta técnica para a determinação de outros tipos de contaminantes, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH's), compostos nitroaromáticos, organometálicos, bifenilas policlorados (PCB's), pesticidas e fenóis (KURAN & SOJAK, 1997, SANTOS *et al.* 1997 e BARTELT & ZILKOESKI, 1999).

Na área alimentícia a *SPME* vem sendo utilizada para determinação da composição de alimentos e bebidas, contaminantes e também na análise de aromas e sabores (PAGE & LACROIX, 2000, GRIMM *et al.* 2001 e MARSILI & MILLER, 2000).

No campo farmacêutico esta técnica se destaca na análise de fragrâncias, componentes de cosméticos e medicamentos (RIVERO & TOPIWALA, 2004).

Observa-se ainda uma grande expansão da utilização da *SPME* em análises clínicas e forenses na determinação de drogas de abuso (anfetaminas, *ecstasy*, cocaína, biomarcadores do consumo de álcool), metabólitos em fluidos biológicos e também medicamentos como anestésicos e antidepressivos. Na área forense é utilizada ainda na análise de explosivos e de agentes químicos (PRAGST *et al.* 2004, ALVAREZ *et al.* 2007, CÁNOVAS *et al.* 2004, D'AGOSTINO *et al.* 2007 e WATSON & ASHLEY, 2000).

Na grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura utilizam-se apenas revestimentos (adsorventes) encontrados comercialmente: polidimetilsiloxano – PDMS, polietileno glicol - PEG poliacrilato – PA, polianilina - PANI, e combinações PDMS/Carboxen, PDMS/divinilbenzeno e PEG/nanotubos de carbono, utilizando como suporte fibras de sílica fundida. Porém, as tradicionais fibras de sílica fundida apresentam inconvenientes como alta fragilidade e custo elevado de produção.

Para suprir esta deficiência, vários trabalhos experimentais estão sendo realizados para o desenvolvimento de novos suportes mais resistentes, de menor custo de fabricação e propriedades diferenciadas.

Segundo CAMPOS *et al* (2011), pode-se encontrar suportes alternativos, como fibras de ouro e aço revestido com polianilina, fibras de platina revestidas com polipirrol dopado com dodecilsulfato, fibras de cobre revestidas com sulfeto de cobre (alto grau de porosidade), fibras de alumínio e de zinco anodizados e ainda fibras de vidro revestidas com óxidos inorgânicos.

Neste sentido, as fibras vítreas e vitrocerâmicas modificadas obtidas de óxidos inorgânicos se tornam materiais atraentes para a utilização em *SPME*, pois podem combinar as características de cada óxido empregado com a estabilidade térmica e capacidade adsorvente do material.

2.3 Vidros

O vidro é considerado um dos materiais mais antigos conhecidos pela humanidade. As primeiras definições de vidro baseavam-se no conceito de viscosidade de sólidos, sendo que até então, os vidros eram preparados unicamente por fusão e resfriamento. Pelo critério de viscosidade, sólidos são materiais rígidos que não cisalham quando submetidos a forças moderadas (ALVES *et al.* 2001). Desta forma, um sólido pode ser definido como material com viscosidade superior a 10^{15} P (poises), sendo que 1 poise é igual a 10^{-1} Nm⁻².s ou 1dPa.s.

Com o passar dos anos, várias definições para vidros foram propostas, mas nenhuma perfeita, algumas dependendo inclusive da aplicação para que o vidro pudesse ser utilizado. A Tabela 3 apresenta definições de vidros publicadas por alguns autores. Para entender a dificuldade de se definir o vidro deve-se levar em

consideração a grande quantidade de substâncias que podem ser obtidas no estado vítreo, e com isso, aumenta-se a variedade de características e de aplicações para cada material.

Tabela 3: Algumas definições de vidros publicadas na literatura científica.

Autor	Ano	Definição
Elliott	1990	<i>“Vidros são materiais amorfos que não apresentam ordem translacional de longo alcance (periodicidade), característica de um cristal.”</i> Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição.
Zarzycki	1991	<i>“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea.”</i>
Doremus	1994	<i>“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem à longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos”.</i> Note que não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo.
Varshneya	1994	<i>“Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica mostrada pela técnica de difração de raios-X.”</i>
Shelby	1997	<i>“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem de longo alcance e de periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.”</i>

Fonte: ALVES *et al.* 2001.

O estado cristalino apresenta uma configuração de menor energia em muitas substâncias, porém pode-se evitar a cristalização, ou obtê-la em um estado desordenado metaestável, que constitui a classe de materiais amorfos (PADILHA, 2000).

Materiais vítreos, apesar de serem caracterizados pela desordem, possuem certa ordem local (a pequena distância). O conceito de ordem à pequena distância pressupõe a existência de uma unidade formadora bem definida, porém, que se repete de maneira aleatória, como pode ser observado na Figura 6.

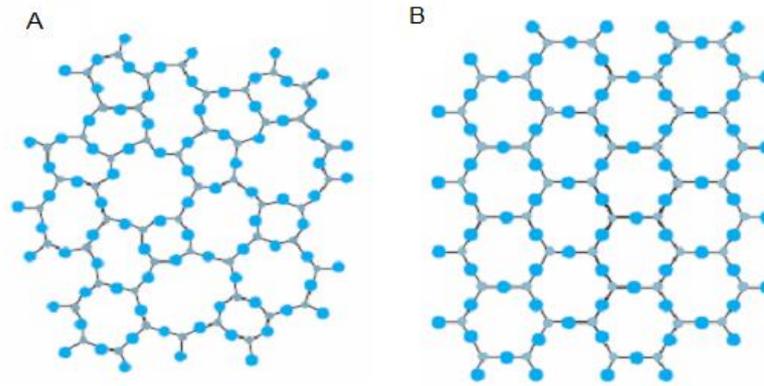


Figura 6: Representação de dois tipos de rede (A) amorfa, exemplificando a ausência de simetria e periodicidade; (B) cristalina, exemplificando o arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal. Fonte: GIMENEZ *et al.* 2008.

Geralmente utiliza-se o termo “vidro” apenas para materiais não-cristalinos que apresentem uma transição vítrea (T_g). Desta forma, apenas materiais amorfos apresentando uma T_g são considerados vidros.

O termo transição vítrea descreve uma determinada temperatura característica de cada material, onde acima desta, suas propriedades se aproximam a do estado líquido e abaixo, se comportam como um sólido, como ilustra a Figura 7. Próximo a esta temperatura ocorrem variações bruscas de propriedades como densidade, viscosidade, calor específico, mobilidade iônica, etc.

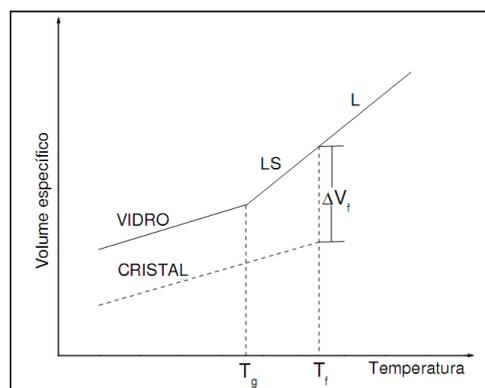


Figura 7: Temperatura de transição vítrea (L: líquido, LS: líquido super-resfriado) Fonte: ARAÚJO, 1997.

Como o vidro se forma no resfriamento da massa fundida ao decrescer a temperatura até o ponto de fusão (neste caso solidificação) T_f , dois fenômenos podem ser observados: o líquido pode cristalizar devido à descontinuidade no volume específico ΔV_f , ou o líquido permanece com a mesma taxa de contração

evitando a cristalização e passando para o estado de líquido superresfriado (ARAÚJO, 1997).

À medida que a temperatura diminui há um aumento da viscosidade do material que, ao alcançar a temperatura de T_g , sofre uma mudança de fase e o líquido superresfriado passa para o estado vítreo. Por este motivo a T_g é definida como temperatura de transição vítrea.

2.3.1 Formação e Estabilidade dos Vidros

Devido à numerosa diversidade de substâncias formadoras de vidro e à dificuldade de se utilizar critérios que possam ser utilizados igualmente em diferentes casos, trataremos apenas dos vidros óxidos, sendo os de interesse deste trabalho.

Ao procurar condições de vitrificação para óxidos simples com a fórmula estequiométrica M_xO_y , Goldschmidt (1926) citado por NOVATSKI (2009) sugeriu que a formação de um vidro óxido está relacionada com a forma em que os íons óxido (O^-) se posicionam nas proximidades do cátion (M^{n+}) na célula unitária da estrutura cristalina equivalente. Goldschmidt relacionou a capacidade de formação de um vidro com a coordenação apresentada dos íons em torno dos cátions. A geometria tetraédrica seria primordial para formação de um vidro. Este número de coordenação surge com a razão entre os raios atômicos do cátion e do oxigênio $R_{M^{n+}}/R_{O^-}$ entre 0,225 e 0,414.

Anos depois, ZACHARIASEN (1932) demonstrou que o critério de Goldschmidt era limitado, pois a capacidade de formação de um vidro óxido não poderia estar unicamente relacionada à geometria tetraédrica. Para exemplificar ele utilizou o BeO que possui a razão adequada para esta geometria mas não se apresenta na forma vítrea. Zachariasen explicou esse problema e, por meio de raciocínio empírico, estabeleceu regras de importância considerável na pesquisa dos vidros. Sua análise é fundamentada baseando-se na energia de interação entre os íons, na não periodicidade à longa distância e na semelhança das unidades estruturais do vidro e do material cristalino correspondente.

Zachariasen generalizou ainda suas regras para vidros óxidos, acrescentando que um vidro óxido complexo pode ser formado se:

1. A amostra contiver alta porcentagem de cátions circundados por oxigênios na forma de tetraedros ou de triângulos;
2. Os tetraedros ou triângulos compartilharem apenas vértices entre si;
3. Se alguns átomos de oxigênio se ligarem à apenas dois cátions da rede e não formarem ligações com outros cátions.

Os postulados de Zachariasen prevêem que nem todos os cátions podem formar vidros de óxidos, e classificou os cátions em:

- Formadores: aqueles capazes de construir redes aleatórias tridimensionais;
- Intermediários: aqueles que substituem pequena fração dos cátions formadores da rede tridimensional e, sozinhos, não são capazes de formar redes tridimensionais. São conhecidos também como estabilizadores;
- Modificadores: aqueles que possuem raio maior que o do formador e intermediário, interrompe a rede aleatória tridimensional, formando ânions terminais. São em geral incapazes de formar uma rede tridimensional.

A Tabela 4 apresenta a classificação dos principais óxidos descritos por Zachariasen.

Tabela 4: Classificação dos principais óxidos descritos por Zachariasen.

Formadores	Modificadores	Intermediários
SiO ₂	Li ₂ O	PbO
GeO ₂	Na ₂ O	ZnO
B ₂ O ₃	K ₂ O	CdO
P ₂ O ₅	CaO	TiO ₂
As ₂ O ₃	BaO	
As ₂ O ₅		
V ₂ O ₅		

Fonte: ZACHARIASEN, 1932.

Para a classificação dos cátions nestas três classes leva-se em consideração a força da ligação que cada óxido pode formar. Uma medida desta capacidade é observada pela força do campo na Equação 5:

$$F = \frac{Z}{r^2} \quad (5)$$

onde Z é a valência do cátion, e r o seu raio iônico. Os cátions formadores possuem altos valores de F e fortes ligações covalentes são formadas. Nos cátions modificadores observam-se baixos valores de F e eles apresentam ligações predominantemente iônicas.

Para a obtenção dos parâmetros utilizados para a descrição da estabilidade e capacidade de formação de vidros, considera-se a curva termoanalítica mostrada na Figura 8.

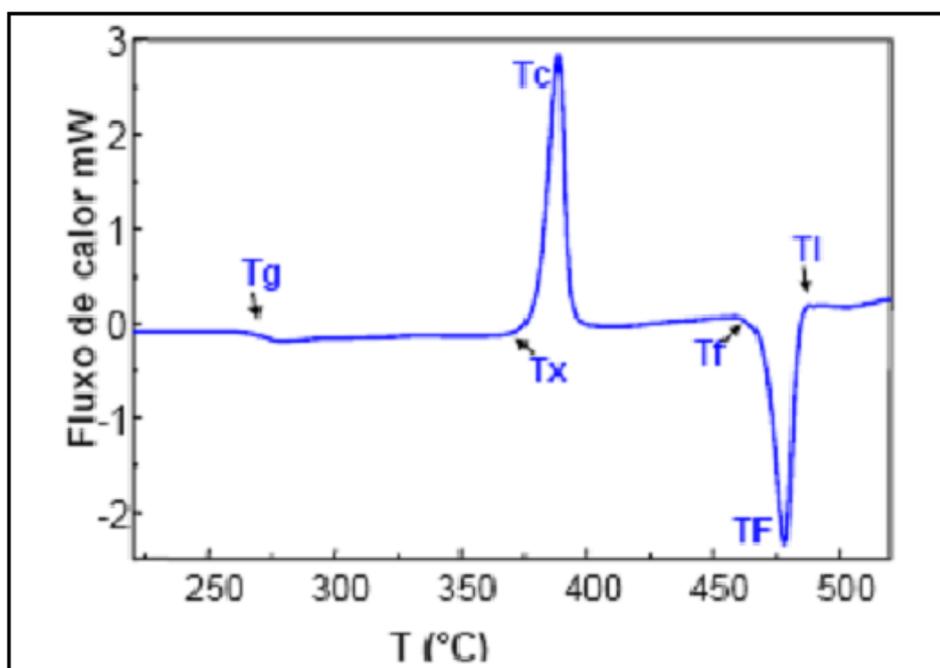


Figura 8: Curva de DTA com as temperaturas características típicas de um material vítreo. Fonte: MENESES, 2002.

A Figura 8 demonstra os fenômenos característicos de um material vítreo no aquecimento, obtidos através da análise de DTA: T_g (temperatura na qual ocorre a transição vítrea), T_x (temperatura onde ocorre o início da cristalização), T_c (temperatura do máximo de pico exotérmico de cristalização), T_f (temperatura de fusão), T_F (temperatura do pico endotérmico de fusão da amostra) T_l (temperatura do *liquidus*, onde o fundido é termodinamicamente estável) (MENESES, 2002).

Neste trabalho, foram utilizados para avaliar a habilidade de formação e estabilidade de vidros, apenas métodos que utilizam valores extraídos de curvas termoanalíticas (DTA) no aquecimento.

Colmenero e Barandiarán (1981) citado por NASCIMENTO *et al* (2005) desenvolveram um método baseado em DTA em que o material é resfriado a diferentes taxas e, a taxa de resfriamento crítico q_{cr}^n é obtida pela Equação 6:

$$\ln q = A - \frac{B}{(\Delta T_c^c)^2} \quad (6)$$

Onde $\Delta T_c^c = T_1 - T_c^c$ sendo que T_c^c é a temperatura no pico de cristalização durante o resfriamento, q é taxa de resfriamento e T_1 é a temperatura do *liquidus*. As constantes A e B são obtidas quando o gráfico $\ln q$ versus $\frac{1}{(\Delta T_c^c)^2}$ é construído em diferentes taxas de resfriamento. Apesar da relativa facilidade de se estimar q_{cr} por este método, poucos trabalhos utilizando este método são encontrados na literatura.

WAKASUGI & FUKUNAGA (1992) apresentaram outra forma de avaliar q_{cr} , em uma equação empírica envolvendo as temperaturas T_x e T_l dada pela Equação 7:

$$\frac{T_x}{T_l} = -(0,031 \pm 0,006) \log q + (0,70 \pm 0,05). \quad (7)$$

onde o valor de q é obtido a partir dos valores de T_x e T_l , porém esta equação é valida somente para poucos sistemas.

Existem ainda métodos mais complexos baseados na teoria cinética de Johnson-Mehl, Avrami e Kolmogorov (JMAK) (NASCIMENTO *et al.* 2005) que empregam cálculos teóricos das taxas de cristalização, e também ajustes a curvas experimentais de taxas de crescimento de cristalitos.

Para a avaliação da estabilidade do vidro (GS – do inglês *glass stability*) são usados também dados termoanalíticos da mesma forma que na avaliação da habilidade de formação do vidro (GFA – *glass-forming ability*), com expressões e métodos que incluem duas ou mais temperaturas características obtidas experimentalmente. O parâmetro de Weinberg (Equação 8) utiliza T_x , T_g e T_l para o cálculo da GS (NASCIMENTO *et al.* 2005):

$$K_w = \frac{T_x^h - T_g}{T_l} \quad (8)$$

onde o sobrescrito h em T_x indica que é o valor da temperatura de cristalização no aquecimento. Weinberg atualmente utiliza a temperatura no máximo do pico de

cristalização T_c^h ao invés de T_x^h e T_l é a temperatura (*liquidus*). O parâmetro de Hubry (Equação 9) expressa a GS frente à cristalização no aquecimento (NASCIMENTO *et al.* 2005):

$$K_H = \frac{T_x^h - T_g}{T_l - T_x^h} \quad (9)$$

Altos valores de K_H no aquecimento representam uma alta estabilidade contra a cristalização (GS), já no resfriamento, altos valores representam grande habilidade de vitrificação (GFA). Lu e Liu (2002) citado por NASCIMENTO *et al.* (2005) propuseram um parâmetro para estabilidade de materiais não cristalinos que envolvem fatores relacionados com (GFA) dada pela Equação 10:

$$K_{LL} = \frac{T_x^h}{T_g + T_l} \quad (10)$$

Este parâmetro foi testado em 23 vidros óxidos, mostrando correlação com várias q_{cr} , de trabalhos descritos na literatura. Outro parâmetro semelhante ao de Lu e Liu é o parâmetro proposto por DU & HUANG (2008). Este parâmetro apresenta dois fatores ligados à estabilidade da fase líquida (T_g/T_l) e outro ligado à resistência frente à cristalização no aquecimento $\frac{(T_x - T_g)}{T_x}$ dada pela Equação 11:

$$K_{DU} = \varepsilon \equiv \frac{T_g}{T_l} + \frac{(T_x - T_g)}{T_x} \quad (11)$$

Para sistemas onde T_g não apresenta forte dependência com a composição, o termo (T_g/T_l) descreve a estabilidade da fase líquida. Isto é observado em ligas metálicas binárias, porém não é observado para sistemas multicomponentes (DU & HUANG, 2008).

Ainda para determinar GS, SAAD & POULAIN (1987) propuseram um parâmetro que utiliza temperaturas características diferenciadas observadas na Equação 12:

$$K_{SP} = \frac{(T_x^h - T_g)(T_c^h - T_x^h)}{T_g} \quad (12)$$

Outro parâmetro muito importante é a energia de ativação (E) que é a energia necessária para perturbar o sistema. A energia de ativação está relacionada com a cristalização, sendo a energia mínima para a fase metaestável passar para a fase cristalina. Isto significa dizer que um vidro mais estável apresenta maior valor de E .

Em processos não-isotérmicos em DTA temos:

$$T = T_0 + \alpha t \quad (13)$$

$$dT = \alpha dt \quad (14)$$

onde T_0 é a temperatura inicial, T a temperatura após um tempo t em uma taxa de aquecimento α . Na condição não-isotérmica a equação pode ser descrita:

$$x = 1 - e^{-(kt)^n} \quad (15)$$

Onde, x é a fração cristalina após um determinado tempo (t), n é o índice de Avrami, k é a taxa de reação.

Quando atinge-se a temperatura de cristalização T_c , a taxa de cristalização é máxima, e $\frac{dx}{dt}$ chega ao seu máximo (Equação 16):

$$\frac{d^2x}{dt^2} \Big|_{T=T_c} = 0 \quad (16)$$

Se $T \gg T_0$ obtém-se a Equação 17:

$$\ln\left(\frac{T_c^2}{\alpha}\right) = \ln\left(\frac{E}{R}\right) - \ln(v) + \frac{E}{RT_c} \quad (17)$$

Medindo-se os valores de T_c em diferentes taxas de aquecimento α , em análise por DTA, pode-se então construir o gráfico de $\ln\left(\frac{T_c^2}{\alpha}\right)$ em função de $\frac{1}{T_c}$. Obtêm-se uma reta, e o valor da energia de ativação E é obtido a partir do seu coeficiente angular $\frac{E}{R}$, bem como o valor de v (AUGIS & BENNETT, 1987).

DUAN *et al* (1998) apresentaram um parâmetro que além de utilizar o fator cinético, inclui também o fator termodinâmico. O parâmetro, $k_D(T)$, é obtido pela inserção do fator de correção no parâmetro de cristalização cinético $K(T)$ dada pela Equação 18:

$$k(T) = \nu e^{\frac{-E}{RT}} \quad (18)$$

O fator termodinâmico (D) é apresentado na Equação 19:

$$D = \frac{(T_x)(T_c - T_x)}{(T_F)(T_F - T_g)} \quad (19)$$

Desta forma o parâmetro $k_D(T)$ (Equação 20) inclui ambos os critérios, cinéticos e termodinâmicos:

$$k_D(T) = \nu e^{\frac{-ED}{RT}} \quad (20)$$

Onde ν é um fator de frequência e E é a energia de ativação necessária para perturbar o sistema, R é a constante dos gases e T é a temperatura em (K).

Para a realização do presente trabalho, a caracterização das matrizes vítreas foi realizada através da obtenção de vários dos parâmetros aqui apresentados, considerando o aquecimento. Os parâmetros de estabilidade foram avaliados frente à modificação das matrizes vítreas com os óxidos de titânio, vanádio, zircônio e nióbio, e então comparadas com a matriz sem modificação.

2.4 Formação do Vitrocerâmico

O processo de solidificação com resfriamento rápido até temperaturas inferiores à temperatura de fusão favorece a formação de um sólido amorfo (vidro). Através do tratamento térmico controlado, sólidos amorfos podem adquirir estrutura ordenada.

O estudo da devitrificação de vidros visa à obtenção de vitrocerâmicas com composição e morfologia específicas. Neste trabalho, entende-se por vitrocerâmica todo material preparado pela devitrificação controlada de um vidro precursor, resultando em fases cristalinas.

A cristalização controlada de vidros é um fenômeno que ocorre quando o vidro, contendo um agente nucleante dissolvido, é submetido a um tratamento térmico apropriado. Como resultado desse processo, ele se transforma em um novo material dotado de características diferenciadas.

A cristalização controlada de vidros apresenta duas etapas: nucleação e crescimento cristalino. Na etapa de nucleação ocorre a formação de pequenos núcleos cristalinos, enquanto que no processo de crescimento, que pode ocorrer em temperatura diferente da nucleação, esses núcleos crescem. Desta forma, controlando-se o tempo na temperatura de nucleação controla-se o número de cristais. E quando se controla o tempo de tratamento em temperatura de crescimento, controla-se o tamanho dos grãos cristalinos e a fração da fase cristalina (GIMENEZ *et al.* 2008).

A maioria dos vidros inorgânicos pode ser transformada de um estado não-cristalino em um estado cristalino, e o seu produto consiste em um material policristalino chamado de vitrocerâmica (GIMENEZ *et al.* 2008).

Grande parte dos estudos para o desenvolvimento dos vitrocerâmicos foi direcionada para a busca de aditivos que pudessem atuar como agentes nucleantes.

O mais importante na preparação de vitrocerâmicas é o mecanismo de transformação do vidro em vitrocerâmica. O comportamento de um vidro frente à separação de fases cristalinas pode ser estudado por meio de métodos cinéticos, desenvolvidos para reações de estado sólido, utilizando-se dados de DTA (GIMENEZ *et al.* 2008).

AVRAMI (1939a, 1941b) definiu uma relação válida estritamente para transformações isotérmicas, nas quais separa-se uma única fase constituindo o ponto de partida para numerosos estudos do comportamento do vidro frente à separação de fases cristalinas dada pela Equação 21:

$$x = 1 - e^{(-kt)^\Psi} \quad (21)$$

Onde x é a fração transformada, k é a constante de velocidade, t é o tempo e Ψ é um índice adimensional relacionado com o mecanismo de nucleação e crescimento em um processo de cristalização, denominado índice de Avrami.

O índice de Avrami pode ser determinado pela equação de Ozawa (1965) (Equação 22) citado por HSI & WANG (1998):

$$\ln[-\ln(1-x)] = \Psi \ln[k(T - T_0)] - \Psi \ln \alpha \quad (22)$$

Onde x é fração de volume cristalizada à temperatura T para uma taxa de aquecimento α . Esta relação permite obter o índice de Avrami a partir do coeficiente angular de um gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função do $\ln\alpha$. A fração de volume cristalizada é relacionada com a área do pico de cristalização. A razão entre a área do pico truncado até uma determinada temperatura, e a área total do pico é igual à fração de volume cristalizada até a temperatura de truncamento. Em curvas obtidas com diferentes taxas de aquecimento, utilizam-se as mesmas temperaturas de truncamento, como ilustrado na Figura 9. Esta condição é necessária a fim de que o tratamento possa ser considerado isotérmico (GIMENEZ *et al.* 2008).

O parâmetro de Avrami, Ψ , está relacionado com o crescimento da fase cristalina por meio do parâmetro ϕ , que representa a dimensionalidade do crescimento do cristal (AVRAMI, 1939). Podemos relacionar o valor de ϕ com o valor de Ψ como $\Psi = \phi$ quando a cristalização observada em diferentes taxas de aquecimento (α) ocorre com um número fixo de núcleos e $\Psi = \phi + 1$, quando o número de núcleos é inversamente proporcional a α . A Tabela 5 relaciona os valores de Ψ e ϕ , para os diferentes mecanismos de cristalização.

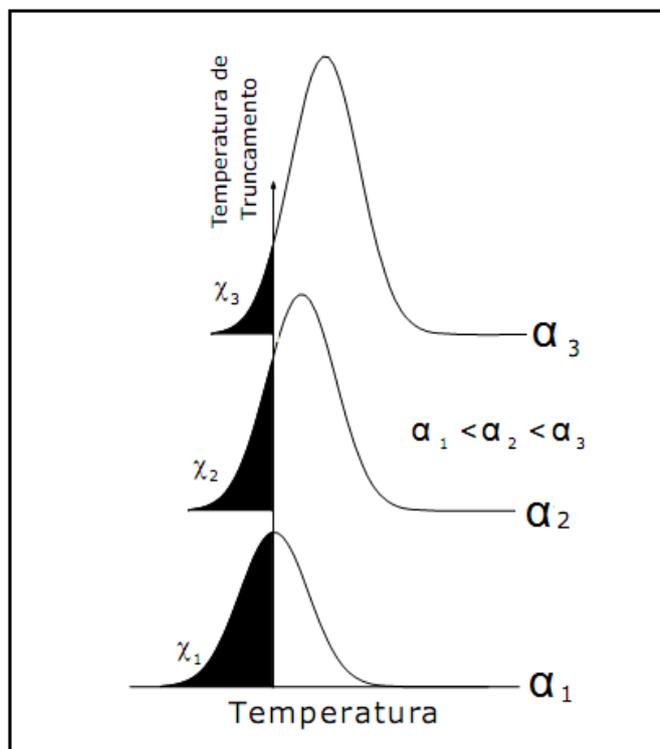


Figura 9: Evolução do pico de cristalização com a taxa de aquecimento α e as quantidades cristalizadas x para uma temperatura T . Fonte: Adaptada de GIMENEZ *et al.* 2008.

Tabela 5: Valores do índice de Avrami para diferentes mecanismos de cristalização.

Mecanismo de Cristalização	Ψ	φ
Nucleação de volume (bulk)		
Crescimento em três dimensões	4	3
Crescimento em duas dimensões	3	2
Crescimento em uma dimensão	2	1
Nucleação de Superfície	1	1

Fonte: GIMENEZ *et al.* 2008.

Pode-se estimar o parâmetro φ utilizando-se o pico de cristalização, a partir da Equação 23 (BANSAL *et al.* 1983 e RAY & DAY, 1990):

$$\varphi = \frac{2,5T_c^2 R}{\Delta T_c E_c} \quad (23)$$

Sendo que ΔT_c é a largura do pico de cristalização a meia altura, E_c é a energia de ativação para a cristalização, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T_c é temperatura observada no máximo do pico de cristalização. Porém esta equação só é válida quando se obtiver mesmos valores de φ para α diferentes.

MATUSITA & SAKKA (1980) propuseram uma modificação na equação (17), pois observaram que esta equação é válida somente quando o crescimento dos cristais ocorre a partir de um número fixo de núcleos. Desta forma, valores incorretos da energia de ativação são obtidos se grande parte dos núcleos for formada durante a medida (DTA), de modo que a quantidade de núcleos varia com o α . A Equação 24 proposta pelos autores passou a considerar os parâmetros Ψ e φ para a determinação da energia de ativação:

$$\ln\left(\frac{T_c^2}{\alpha\Psi}\right) = \frac{\varphi E_c}{RT_c} + \text{constante} \quad (24)$$

onde E_c é a energia de ativação correta para a cristalização. Como condição de contorno na equação (20) utiliza-se para medidas de DTA, material vítreo finamente dividido (alta área superficial) para que as partículas apresentem elevada razão área/volume. Com esta situação $\Psi = \varphi = 1$ e a Equação 20 retorna a Equação 17, agora válida, pois a cristalização a diferentes α ocorre com um número fixo de núcleos $\Psi = \varphi$.

No processo de obtenção da vitrocerâmica, é essencial o controle da história térmica do material, especialmente, o tempo e a temperatura de tratamento. Neste contexto, diagramas de Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) são extremamente úteis para apresentar os dados a partir do estágio de crescimento de cristais.

Uhlman (1972) citado por PEDROSA (2007), foi o primeiro a utilizar os conceitos de cinética de cristalização controlada para a formação de vidros. Seu método denominado (TTT) utiliza diagramas de temperatura em função do tempo de tratamento térmico necessário para formar uma fração cristalina do material naquela temperatura. Em uma curva TTT típica, existe um ponto (τ_n, T_n) conhecida como “nariz” da curva, em que o material leva o menor tempo possível para cristalizar (NASCIMENTO *et al.* 2005).

Neste sentido, este trabalho relata os resultados de um estudo para caracterizar materiais vítreos para a produção de vitrocerâmicos para o uso em SPME, sendo o crescimento dos cristais investigado por difração de raios-X (XRD) a partir dos quais se construíram diagramas TTT.

3 OBJETIVOS

Objetivo Geral

- Obter novas composições aplicáveis no desenvolvimento de dispositivos para *SPME*;

Objetivos Específicos

- Avaliar a influência dos óxidos de titânio (TiO_2), de nióbio (Nb_2O_5), de vanádio (V_2O_5) e de zircônio (ZrO_2) na obtenção de vitrocerâmicos;
- Testar a potencialidade das diferentes fibras vítreas e vitrocerâmicas obtidas em aplicações na técnica *SPME-CG*.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é descrito o procedimento de preparação das amostras vítreas, bem como a obtenção das fibras vítreas e vitrocerâmicas. Também são apresentadas as técnicas utilizadas para caracterizar estes materiais.

4.1 Preparações das Amostras Vítreas

Os reagentes utilizados na preparação das amostras, com suas respectivas procedências, estão listados na Tabela 6.

Tabela 6: Reagentes utilizados na preparação dos vidros e dos vidrocerâmicos

Reagente	Pureza	Procedência
Carbonato de Lítio (Li_2CO_3)	99%	Vetec
Dióxido de Silício (SiO_2)	P.A	Vetec
Vanadato de Amônio (NH_4VO_3)	99%	Merck
Óxido de Titânio (IV) (TiO_2)	98%	Vetec
Oxicloreto de Zircônio ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	99%	Merck
Carbonato de Bário (BaCO_3)	P.A	Ecibra
Cloreto de Nióbio (V) (NbCl_5)	P.A.	Aldrich

A composição das amostras vítreas preparadas neste trabalho, teve como composição base a seguinte configuração em termos de proporção molar: 30,59 mol% Li_2O , 5,77 mol% BaO , e 63,64 mol% SiO_2 . Inseriu-se a composição base quantidades iguais de óxidos de Titânio (TiO_2), Zircônio (ZrO_2), Vanádio (V_2O_5) e Nióbio (Nb_2O_5), onde cada oxido inserido originou uma nova composição. A modificação do vidro base foi feita utilizando a mesma percentagem em mol, para todos os agentes nucleantes de forma que a composição final de cada um dos vidros foi de 29,95% Li_2O : 5,54% BaO : 62,30% SiO_2 : 2,11% oxido inserido. As amostras foram preparadas pesando-se as massas previamente definidas dos reagentes de partida, de acordo com a respectiva proporção molar, de tal forma que a massa total de cada amostra fosse igual a 10 g. As massas dos reagentes de

partida utilizados estão listadas na Tabela 7. Os reagentes de partida foram homogeneizados em almofariz de ágata, e em seguida, a mistura foi transferida para um cadinho de platina e levada à fusão em forno resistivo sob uma taxa de aquecimento de $25^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até 800°C , permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. Em seguida, elevou-se a temperatura para 1100°C utilizando a mesma taxa de aquecimento, permanecendo por 180 minutos até a fusão dos reagentes. Após este período, retirou-se o cadinho de platina do forno e deixou-se resfriar em temperatura ambiente para a formação do vidro. Repetiu-se o mesmo processo para todas as composições.

Tabela 7: Massas dos reagentes precursores dos óxidos utilizados na preparação das amostras (massa de reagente precursor \rightarrow massa de óxido obtido).

Composição	Massas / (g)			
	$\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}$	$\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO}$	SiO_2	Nucleante
1	3,95 \rightarrow 1,60	2,06 \rightarrow 1,60	6,80	-
2	3,66 \rightarrow 1,48	1,84 \rightarrow 1,43	6,17	$\text{NbCl}_5 \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5$ (1,90 \rightarrow 0,93)
3	3,90 \rightarrow 1,58	1,97 \rightarrow 1,53	6,60	TiO_2 (0,30)
4	3,75 \rightarrow 1,52	1,89 \rightarrow 1,47	6,36	$\text{NH}_4\text{VO}_3 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5$ (0,84 \rightarrow 0,65)
5	3,83 \rightarrow 1,55	1,93 \rightarrow 1,50	6,49	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2$ (1,18 \rightarrow 0,45)

4.2 Análise do Tamanho de Partícula

A análise do tamanho de partícula foi realizada em analisador de partículas modelo Mastersizer 2000. A fonte de luz utilizada foi o laser Hélio-Neônio. A análise foi realizada em modo úmido utilizando o acessório Hydro 2000MU em obscuração entre 10 e 20 com agitação de 2660 RPM, usando amostras na forma de pó. As análises foram realizadas em triplicata para cada composição.

4.3 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Neste trabalho, a análise de DTA foi utilizada para determinar as temperaturas características das amostras: T_g (temperatura de transição vítrea), T_x (temperatura de início de cristalização), T_c (temperatura no ponto máximo do pico exotérmico de cristalização), T_f (temperatura de fusão), T_F (temperatura no ponto mínimo do vale endotérmico de fusão da amostra) e T_l (temperatura do *liquidus*, em que o fundido é termodinamicamente estável).

Inicialmente as amostras na forma de pó (granulometria abaixo 135 μm) receberam tratamento térmico de 30 minutos a 150°C para alívio de tensões estruturais, após este tratamento aproximadamente 20 mg de amostra fora colocado em porta amostra de alumina aberto, e analisado em DTA sob fluxo constante de ar (50 mLmin^{-1}), utilizando-se alumina como referência. As análises foram executadas em faixa de temperatura de 25 a 1000°C em dinâmica de aquecimento α de 5, 10, 15 e 20°C min^{-1} .

Realizaram-se também análises em modo isotérmico com temperatura inicial de 50°C, utilizando taxa de aquecimento de 50°C min^{-1} até a temperatura de tratamento (470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 e 540°C) onde cada amostra permaneceu por 30 min. Após o primeiro tratamento, as amostras foram aquecidas até temperatura de 850°C em taxa de aquecimento de 20°C min^{-1} . Realizou-se estas análises complementares para determinar a necessidade de uma etapa de nucleação anterior a etapa de cristalização por meio do gráfico Temperatura de cristalização T_c , versus a temperatura de nucleação T_n .

4.4 Difração de Raio-X de Pó

A técnica de difração de raio-X foi utilizada para verificar a cristalização das amostras, em forma de pó, submetidas ao tratamento térmico nas temperaturas de 550, 600, 650 e 700 °C nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 minutos, em Forno Mufla marca QUIMIS - Q318M. Os resultados foram utilizados para a elaboração do diagrama TTT. As aquisições foram feitas com passo de 1,8 graus por minutos, utilizando-se a radiação da linha $K\alpha$ do cobre, em 1,5406 Å, com ângulo

2 θ variando entre 5 e 60°. Utilizou-se um difratômetro Siemens, modelo D5005, tendo como ânodo um tubo selado de cobre, com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

4.5 Obtenção das fibras

4.5.1 Fabricação das fibras de vidro.

As fibras vítreas foram obtidas através do aquecimento, até a fusão dos compostos, em cadinho de platina conforme item 4.1, onde após permanecer por 60 minutos à temperatura de 1100 °C retirou-se o cadinho do forno e procedeu-se o estiramento manual das fibras, com o auxílio de um tubo de inox com cabo de madeira com mostrado na Figura 10. Após o estiramento da fibra o cadinho foi recolocado no forno e depois de 20 minutos procedeu-se outro processo de estiramento, sendo este repetido para todos os compostos. As fibras produzidas possuem aproximadamente 30 cm de comprimento e diâmetros variados.

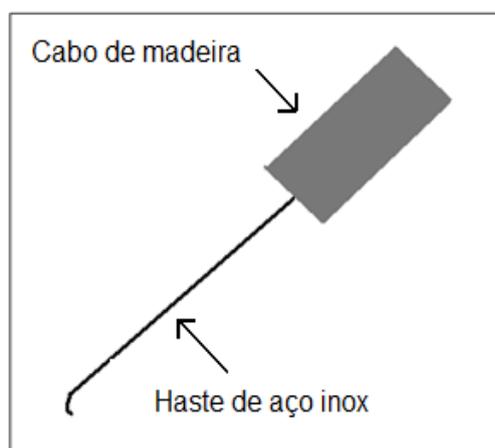


Figura 10: Aparato utilizado para o estiramento das fibras.

4.5.2 Fabricação das fibras vitrocerâmicas.

As fibras vitrocerâmicas foram obtidas após tratamento térmico, em forno, das fibras vítreas nas composições de 1 a 5, em temperaturas escolhidas de acordo

com os resultados das análises térmicas dos respectivos vidros, quando da obtenção do diagrama TTT. Escolheram-se tratamentos que resultassem em dois tipos de fibras: parcialmente cristalinas (fibras B) e cristalinas (fibras C), de forma a combinar menores tempo e temperatura. Estas condições são sumarizadas na Tabela 8. Para efeito de comparação as fibras B e C serão comparadas com as fibras A, que não sofreram tratamento térmico.

Tabela 8: Tratamentos utilizados para obtenção das fibras vitrocerâmicas

Composição	Fibra B		Fibra C	
	Temperatura / °C	tempo / min	Temperatura / °C	tempo / min
1	550	15	650	10
2	600	30	700	60
3	600	15	650	10
4	600	10	650	10
5	600	15	700	10

4.5.3 Tratamento Químico das fibras.

As fibras vítreas e vitrocerâmicas foram tratadas quimicamente para retirada do material orgânico imergindo-as em solução liofilizadora preparada em proporção 3:1 (v/v) de H₂SO₄ concentrado: H₂O₂ 30%, respectivamente em balão volumétrico de 250 mL, onde estas permaneceram por 40 minutos em banho-maria a uma temperatura de 50 °C. Em seguida lavaram-se as fibras com água ultrapura. Após a lavagem, hidrofilizaram-se as mesmas para ativação dos grupos silanois em solução hidrofilizadora, preparada em proporção 3:1 (v/v) de NaOH 3mol.L⁻¹: H₂O₂ 30%, respectivamente em balão volumétrico de 250 mL em banho-maria, à temperatura de 50 °C por 40 minutos. Depois deste período, as fibras foram novamente lavadas individualmente com água ultrapura. Secaram-se as fibras em forno elétrico a 150 °C por 60 minutos, de onde foram retiradas e armazenadas para posterior utilização.

A pureza e procedência dos reagentes utilizados estão relacionados na Tabela 9.

Tabela 9: Procedência, pureza e quantidades dos reagentes utilizados na preparação das soluções hidrofílica e liofilizadora.

Reagente	Grau de Pureza	Procedência	Quantidade utilizada	
			Solução liofilizadora	Solução hidrofílica
H ₂ SO ₄	P.A	Vetec	187,5 mL	-
H ₂ O ₂	P.A	Vetec	62,5 mL	62,5 mL
NaOH	P.A	Vetec	-	22,5 g

4.6 Testes Cromatográficos com as Fibras

As fibras normais, vítreas e vitrocerâmicas A, B e C obtidas, tiveram suas capacidades como suportes para *SPME* testadas frente a análises cromatográficas de solução aquosa de metanol em concentrações 0 mgL⁻¹ (branco) 10 e 100 mgL⁻¹, que foram realizadas em cromatógrafo a gás HS-CG Varian, com detector FID (Flame Ionization Detector).

As condições de análise foram otimizadas utilizando-se hélio como gás de arraste, na vazão de 2mL/min. A temperatura do injetor foi de 210 °C e a do detector de 260 °C. Para as condições de aquecimento da coluna utilizou-se a temperatura inicial de 50 °C por 3 minutos e aumentando para 90 °C em taxa de aquecimento de 10 °C/min até o final da corrida.

A temperatura de encubamento no “*headspace*” foi de 70 °C pelo tempo de 30 minutos. Para a extração utilizou-se tempo de 5 minutos e para a dessorção o tempo de 1 minuto em modo “*splitless*”.

Utilizou-se coluna cromatográfica da marca Phenomenx Zebron Phase ZB-624, L = 30 m x ID = 0,53mm x dF = 3,00µm.

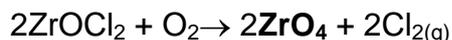
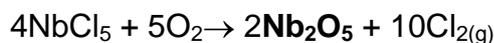
As análises foram realizadas em unicata seguindo da amostra branco, 10 e 100 mgL⁻¹ respectivamente, para cada fibra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição das fibras de vidro

A composição inicial das amostras foi determinada a partir de trabalhos anteriores realizados por FAVRETO (2008) e CAMPOS *et al* (2011). Com o intuito de estudar os mecanismos envolvidos na formação do vitrocerâmico e a característica de cada material a partir de variações na composição vítrea, foram realizadas modificações da composição base (30,59%Li₂O : 5,77%BaO : 63,64%SiO₂ em mol) inserindo na composição óxidos inorgânicos, objetivando facilitar a nucleação durante o processo de devitrificação.

A modificação da composição base gerou outras quatro composições, e, para facilitar a estruturação do trabalho, enumeraram-se as composições de 1 a 5, sendo a primeira composição aquela sem a adição de nenhum outro modificador. A Tabela 10 mostra a composição das amostras estudadas. As reações de decomposição esperadas dos precursores resultando nos respectivos óxidos são:



Os produtos esperados nas condições de obtenção dos vidros (temperatura de 1100°C sem controle de atmosfera) são basicamente os respectivos óxidos e subprodutos voláteis que são eliminados no processo de fusão, não fazendo parte da composição final. O dióxido de silício foi usado já na forma de SiO₂ anidro, assim como o dióxido de titânio foi utilizado na forma de TiO₂.

Tabela 10: Composição percentual em mol das amostras preparadas e estudadas.

Composição	Concentração (%Mol)			
	Li ₂ O	BaO	SiO ₂	Nucleante
1	30,59	5,77	63,64	-
2	29,95	5,64	62,30	Nb₂O₅ (2,11)
3	29,95	5,64	62,30	TiO₂ (2,11)
4	29,95	5,64	62,30	V₂O₅ (2,11)
5	29,95	5,64	62,30	ZrO₂ (2,11)

De acordo com os critérios de ZACHARIASEN (1932), o SiO₂ foi utilizado como formador de rede, o que justifica sua maior proporção na mistura e o Li₂O e o BaO foram utilizados como agentes modificadores. Os demais óxidos foram adicionados com intuito de atuarem como formadores de núcleos de cristalização, e por isso suas menores quantidades, uma vez que V₂O₅ e Nb₂O₅ podem atuar como formadores de rede, além do TiO₂ e ZrO₂, como intermediários. No entanto, como a quantidade deste, assim como a de Li₂O e de SiO₂ é a mesma para todas as composições a única variação é a do óxido considerado como agente nucleante.

5.2 Análise do tamanho de partícula

Para a obtenção das matrizes vítreas foram misturados reagentes de partida com diferentes tamanhos de grãos, onde estes foram submetidos a uma homogeneização, pois sabe-se que o tamanho dos grãos pode interferir tanto na estrutura quanto nas propriedades físicas do material.

Para padronização dos tamanhos de partículas nos reagentes de partida, realizaram-se análises utilizando o analisador de partículas, que é um equipamento utilizado para medir a distribuição dos diferentes tamanhos de partículas em uma amostra através da difração de raio laser de Hélio-Neônio. O comprimento de onda do laser define a faixa de tamanho de partícula que o aparelho mede, sendo possível medir materiais de 0,1 a 1000 microns, sendo uma medida rápida e com alta resolução.

As distribuições do tamanho de partícula das composições estudadas encontram-se aproximadamente entre 2 e 131 µm como pode ser observado na Tabela 11.

Tabela 11: Distribuição média dos tamanhos de partícula dos reagentes precursores dos vidros.

Composição	Tamanho de partícula (µm)	
	d(0,1)	d(0,9)
1	5,594	130,775
2	4,800	126,768
3	2,822	117,350
4	4,508	118,707
5	3,787	130,547

Observou-se que até 90% das partículas apresentam tamanho entre 117 - 131µm e 10% entre 2 – 6 µm demonstrando que as amostras têm distribuição uniforme de tamanho depois da homogeneização.

Os resultados gráficos de distribuição de tamanho de partícula podem ser observados nas Figuras 11.1 a 11.5.

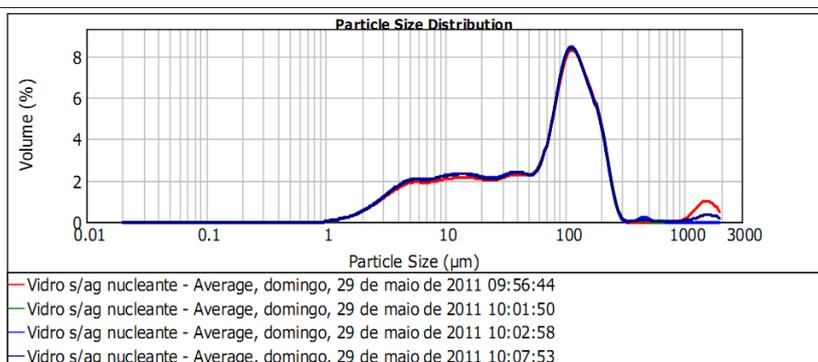


Figura 11.1: Distribuição do tamanho de partícula para a Composição 1.

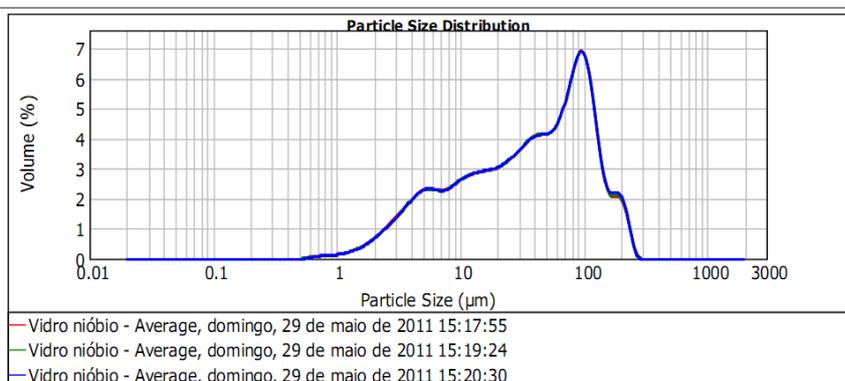


Figura 11.2: Distribuição do tamanho de partícula para a Composição 2.

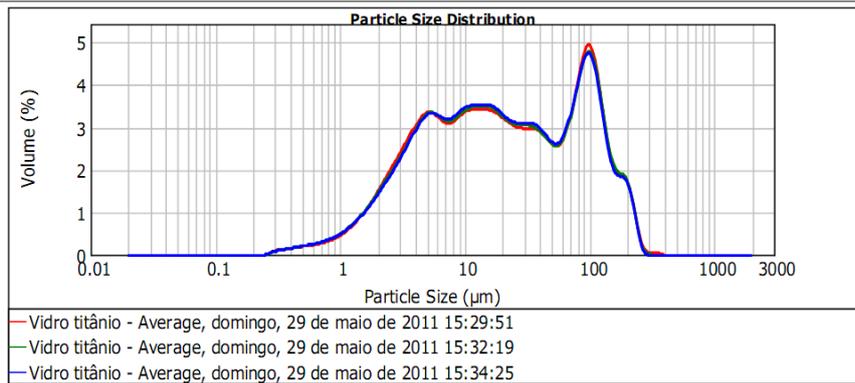


Figura 11.3: Distribuição do tamanho de partícula para a Composição 3.

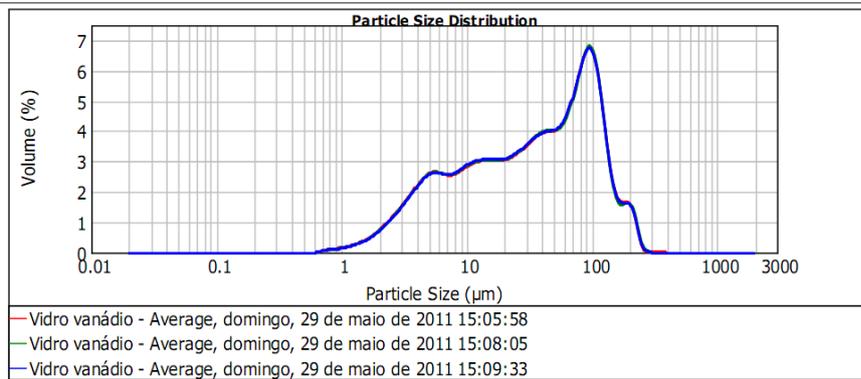


Figura 11.4: Distribuição do tamanho de partícula para a Composição 4.

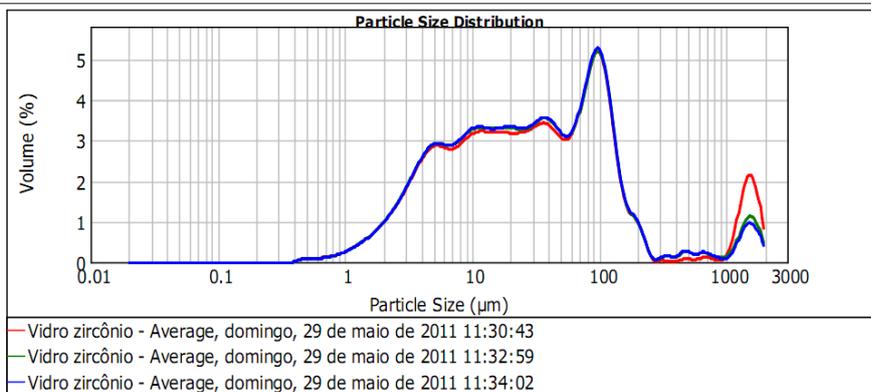


Figura 11.5: Distribuição do tamanho de partícula para a Composição 5.

5.3 Análises Térmicas Diferenciais (DTA)

Para a avaliação da estabilidade dos vidros e para delimitar as condições de formação dos vitrocerâmicos realizaram-se análises térmicas diferenciais DTA. Os termogramas obtidos para as composições estão sumarizados no APENDICE 1- 5.

A estabilidade do vidro está relacionada com fatores cinéticos e termodinâmicos. As temperaturas características (T_g , T_x , T_c , T_f , T_F , e T_l) de vidros, têm seus valores influenciados pela taxa de aquecimento (α). Dentre elas, T_c é a mais afetada por α (SCHENEIDER, 2008). Desta forma os parâmetros termodinâmicos citados anteriormente K_W , K_H , K_{LL} , K_{DU} e K_{SP} são influenciados pelas taxas de aquecimento utilizadas.

Entre os vários métodos descritos na literatura para se determinar os parâmetros de estabilidade (GS), neste trabalho, foram utilizados apenas os obtidos por análises térmicas diferenciais, (DTA).

Para minimizar os efeitos da taxa de aquecimento sobre as temperaturas características, foram feitas comparações entre os materiais obtidos pela mesma taxa de aquecimento.

A Figura 12 apresenta a análise de DTA realizada para a série de amostras utilizando $\alpha = 15 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ evidenciando as diferentes temperaturas T_g , T_c e T_F para cada composição estudada.

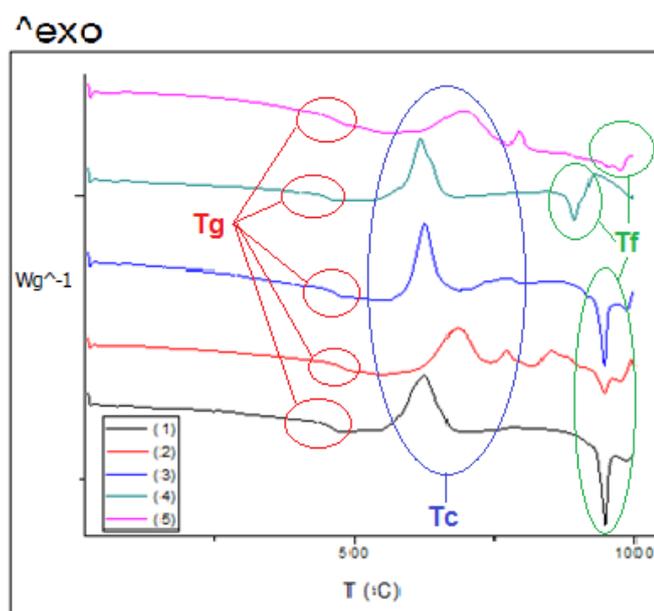


Figura 12: Curvas de DTA sob taxa de aquecimento α de $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo de ar de $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para os vidros de Composição (1) sem agente nucleante, (2) agente nucleante Nb_2O_5 , (3) agente nucleante TiO_2 , (4) agente nucleante V_2O_5 , (5) agente nucleante ZrO_2 .

Como se observa, a adição dos agentes nucleantes promove alterações nas temperaturas características de cada composição, podendo ser notadas modificações nas temperaturas de transição vítrea T_g , de cristalização T_C e fusão T_F . Estas modificações estão relacionadas com a inserção de cada agente nucleante na matriz vítrea, passando estes a modificar e interferir na rede de silicatos que compõe a maior parte do vidro. Estas mudanças refletem na estabilidade de cada vidro e na facilidade de formação do vitrocerâmico.

Neste trabalho utilizou-se a Composição 1 como padrão de comparação, pois esta composição já foi utilizada como suporte vítreo para *SPME* em trabalhos anteriores desenvolvidos por FAVRETO (2008) e CAMPOS *et al* (2011). Assim, quando se comparam os resultados observados para a Composição 2 com aqueles da Composição 1 notou-se um aumento na temperatura T_g de 24 °C. Observou-se também acréscimo nas temperaturas de início do pico de cristalização, T_X , e para o máximo do pico de cristalização, T_C , com acréscimo de 53 e 47°C, respectivamente. As temperaturas de início de fusão T_{fi} , e de máximo do pico de fusão T_F e a temperatura de *liquidus* T_l , não sofreram alterações significativas, com decréscimo respectivo de 5 e 1°C para T_{fi} e T_F e aumento de 1°C para T_l .

Desta forma, a adição do óxido de nióbio gerou um aumento no intervalo entre as temperaturas T_g e T_X , passando de 109,69°C para 138,39°C, tendo acréscimo de 28,7°C. Este comportamento indica uma maior estabilidade térmica aparente do vidro com esta composição. Em relação às temperaturas que envolvem a fusão, a adição de Nb_2O_5 não apresentou mudanças significativas.

Para Composição 3 (agente nucleante TiO_2) observou-se, em relação à Composição padrão, o acréscimo de 9°C em T_g , 22°C em T_X e 1°C em T_C . Para as temperaturas T_{fi} , T_F e T_l , observou-se decréscimo de 1°C. A adição do óxido de titânio na composição também apresentou acréscimo na estabilidade térmica aparente da fase vítrea, pois o intervalo entre as temperaturas T_g e T_X apresentou aumento em 13,4°C.

A Composição 4, (agente nucleante V_2O_5) também apresenta maior estabilidade aparente que a Composição 1, porém, a maior alteração observada nesta composição foi o decréscimo significativo nas temperaturas ligadas à fusão T_{fi} , T_F e T_l que apresentaram decréscimo de 56, 50 e 41°C, respectivamente. Para as

temperaturas T_g e T_c , houve decréscimo de 6 e 5°C respectivamente. Contrariamente, para T_x houve acréscimo de 15°C. Mesmo como o decréscimo em T_g , no intervalo entre as temperaturas T_g e T_x houve acréscimo de 21,8°C.

A Composição 5, (com óxido de zircônio), apresentou acréscimo em todas as temperaturas características, sendo que a T_c foi a que apresentou maior alteração, com acréscimo de 67°C. As demais temperaturas também apresentaram acréscimos significativos, com aumento de 11°C para T_g , 46°C para T_x , 14°C para T_{fi} , 27°C para T_F e 32°C para T_l .

Os valores citados acima foram calculados e estão sumarizados na Tabela 12.

Tabela 12: Temperaturas de transição vítrea (T_g), de início da cristalização (T_x), do máximo exotérmico de cristalização (T_c), de início da fusão (T_{fi}) do máximo endotérmico de fusão (T_F) e do *liquidus* (T_l) para as diversas composições vítreas sob taxa de aquecimento α de 15°Cmin⁻¹.

Composição	°C						
	T_g	T_x	T_c	T_{fi}	T_F	T_l	$T_x - T_g$
1	459,74	569,43	620,98	914,53	927,16	934,17	109,69
2	484,13	622,52	676,68	909,52	925,83	935,38	138,39
3	468,89	591,98	622,44	913,44	926,07	932,96	123,09
4	453,58	585,09	615,52	857,81	876,84	892,58	131,51
5	471,64	616,40	688,59	929,57	955,00	967,10	144,76

Como se observa, todas as composições onde foram utilizados agentes nucleantes apresentaram maior faixa estabilidade térmica aparente, em termos da diferença entre T_x e T_g , que a composição sem o agente nucleante. Porém, estes dados não levam em consideração as demais temperaturas características e apenas proporcionam uma idéia geral sobre a estabilidade da fase vítrea. Como foram observadas alterações significativas nas demais temperaturas importantes, torna-se necessário o cálculo dos parâmetros K_W , K_H , K_{LL} , K_{DU} e K_{SP} , que utilizam essas temperaturas características, para melhor expressar a estabilidade da fase vítrea.

5.3.1 Estabilidade vítrea

Os parâmetros termodinâmicos K_W , K_H , K_{LL} , K_{DU} e K_{SP} também devem ser utilizados com cautela, pois as variações encontradas nas temperaturas características, dependendo da taxa de aquecimento, trazem uma limitação para este tipo de análise, podendo levar a interpretações equivocadas.

Partindo deste princípio, calcularam-se estes parâmetros utilizando apenas os dados obtidos com os experimentos de DTA em taxa de aquecimento de $\alpha = 15^\circ\text{Cmin}^{-1}$, sumarizados na Tabela 12. Para todos estes parâmetros, quanto maior o seu valor, maior será a estabilidade da fase vítrea.

Os parâmetros de Weinberg (K_W), Hubrý (K_H), Lu e Liu (K_{LL}) e Du e Huang (K_{DU}) utilizam as temperaturas T_x , T_g e T_l para o cálculo da estabilidade vítrea usando as Equações 8, 9, 10 e 11, respectivamente. O parâmetro de Saad e Poulain (K_{SP}) utiliza quatro temperaturas características T_g , T_x , T_c , e T_l para o mesmo cálculo por meio da Equação 12.

Apesar do resultado do cálculo destes parâmetros divergirem um pouco entre si, observa-se que a ordem de estabilidade das composições em relação a amostra 1, é praticamente a mesma para todos os parâmetros, com exceção de K_{sp} . Os valores dos parâmetros calculados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Valores dos parâmetros K_W , K_H , K_{LL} , K_{DU} e K_{SP} calculados para cada composição em taxa de aquecimento $\alpha=15^\circ\text{Cmin}^{-1}$.

Amostra	K_W	K_H	K_{LL}	K_{DU}	K_{SP}
1	0,12	0,30	0,41	0,68	12,30
2	0,15	0,44	0,44	0,74	15,48
3	0,13	0,36	0,42	0,71	8,00
4	0,15	0,43	0,43	0,73	8,82
5	0,15	0,41	0,43	0,72	22,16

Mesmo com a proximidade dos resultados, os valores de K_W para todas as composições com agentes nucleantes sugerem maior estabilidade da fase vítrea que a Composição 1 (vidro padrão). Por este parâmetro, o agente nucleante que menos altera a estabilidade da fase vítrea em relação à Composição 1 é o TiO_2 , cujo valor de K_W é muito próximo ao do vidro sem agente nucleante. O mesmo

comportamento foi observado pelo cálculo dos parâmetros K_H , K_{LL} e K_{DU} com pequenas variações. O parâmetro K_{SP} , por sua vez, apresenta uma dispersão maior dos resultados: enquanto os agentes nucleantes Nb_2O_5 e ZrO_2 proporcionaram um aumento de estabilidade térmica da fase vítrea em relação ao vidro padrão, os agentes nucleantes TiO_2 e V_2O_5 proporcionaram diminuição desta estabilidade térmica.

A melhor estabilidade térmica do vidro pela presença de Nb_2O_5 e ZrO_2 deve-se ao aumento da faixa de temperatura de estabilidade aparente (T_x-T_g) combinada à uma maior dificuldade de cristalização (T_c-T_x) que, conjuntamente compensam o aumento da temperatura de transição vítrea (T_g). Estes óxidos podem ser classificados como intermediários, pelos critérios de Zachariasen.

A menor estabilidade térmica dos vidros com TiO_2 e com V_2O_5 em relação ao vidro padrão deve-se à diminuição do intervalo (T_c-T_x) que é de $30,4^\circ C$ para estes vidros e de aproximadamente $51^\circ C$ para o vidro padrão, o que significa maior facilidade de cristalização do vidro na presença destes óxidos. Este fator é determinante para o comportamento observado da estabilidade térmica destes vidros, uma vez que em ambos os casos houve aumento da estabilidade térmica aparente (T_x-T_g). Também contribui para isso o aumento em T_g para estas composições, em relação ao vidro padrão. Quanto aos critérios de Zachariasen, enquanto o TiO_2 classifica-se como intermediário, o V_2O_5 , é tido como formador de rede.

Diante destes resultados, podemos afirmar que o parâmetro que melhor diferenciou os comportamentos térmicos das várias composições preparadas foi K_{sp} . Considerando que a quantidade de agente nucleante adicionada em cada composição causa pequenas alterações na mesma, parece haver uma sensibilidade maior da estabilidade térmica se considerada por este parâmetro.

5.3.2 Energia de ativação

Outra medida que pode indicar a estabilidade de um vidro é a energia de ativação do processo de cristalização. Esta envolve simultaneamente critérios

cinéticos e termodinâmicos e pode ser obtida através do parâmetro de Duan (K_D) utilizando a Equação 20:

$$k_D(T) = \nu e^{\frac{-E_D}{RT}} \quad \text{Eq. 20}$$

onde ν é definido como fator de frequência, R é a constante dos universal dos gases, e E_D é a energia de ativação do processo.

Segundo SCHENEIDER (2008) a interpretação da energia de ativação envolve um paradoxo. Segundo a Equação 20, a energia de ativação está relacionada com a cristalização, desta forma é a energia mínima para a fase metaestável passar para a fase cristalina, o que significa que um vidro mais estável deveria apresentar maior valor de E_D . Porém, medidas obtidas por POULAIN (1996) de sistemas instáveis como os de vidros fluoretos de metais pesados, demonstram uma relação inversa com a estabilidade do vidro, independente do método de obtenção. Desta forma, a estabilidade do vidro é sempre maior para menores valores de E_D . Por este motivo a energia de ativação passou a ser chamada de energia de ativação aparente, sendo inversamente proporcional a estabilidade do vidro. Este comportamento está relacionado com o fluxo viscoso na fase metaestável, ou seja, a energia mínima necessária para perturbar o sistema, o que leva à flutuações de viscosidade, favorecendo a desordem para valores baixos de E_D , dificultando assim a cristalização do vidro.

Para a determinação do parâmetro $k_D(T)$ torna-se necessário determinar primeiro a energia de ativação aparente E_D e o fator de frequência ν , que são obtidos através das medidas de DTA em diferentes taxas de aquecimento, utilizando os valores de T_C , através do gráfico de $\ln\left(\frac{T_C^2}{\alpha}\right)$ em função de $\frac{1}{T_C}$. Obtêm-se uma reta, e através do valor do coeficiente angular $\frac{E}{R}$ determina-se a energia de ativação aparente e também o fator de frequência.

Os gráficos obtidos através dos valores de T_C da Tabela 14 aplicando-se a Eq. 17 estão dispostos nas Figuras 13.1- 13.5.

Tabela 14: Temperaturas de cristalização T_C obtidas em taxas de aquecimento α de 5, 10, 15 e 20°Cmin⁻¹.

α (°Cmin ⁻¹)	T_C (°C)				
	1	2	3	4	5
20	624,63	686,16	627,85	621,10	697,14
15	620,98	676,68	622,44	615,52	688,59
10	612,82	672,25	613,75	604,53	674,69
5	601,21	652,66	601,25	590,60	659,28

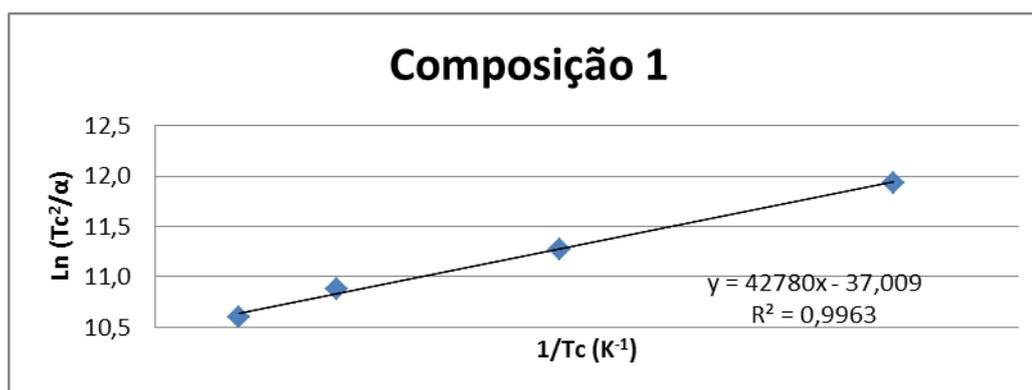


Figura 13.1: Gráfico de $\ln\left(\frac{T_C^2}{\alpha}\right)$ em função de $\frac{1}{T_C}$ utilizado na obtenção da energia de ativação da Composição 1.

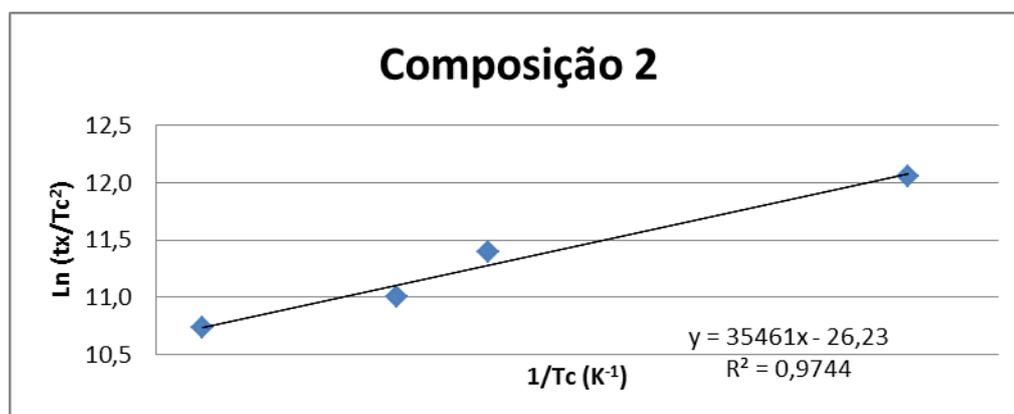


Figura 13.2: Gráfico de $\ln\left(\frac{T_C^2}{\alpha}\right)$ em função de $\frac{1}{T_C}$ utilizado na obtenção da energia de ativação da Composição 2.

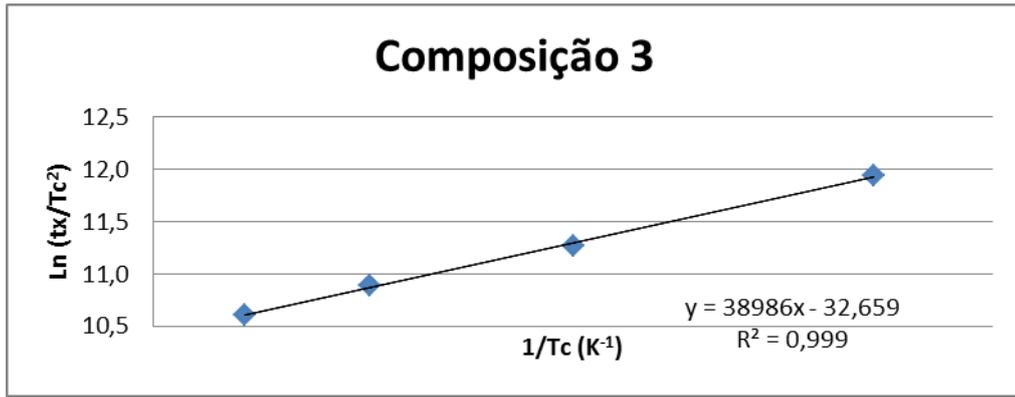


Figura 13.3: Gráfico de $\ln\left(\frac{T_C^2}{\alpha}\right)$ em função de $\frac{1}{T_C}$ utilizado na obtenção da energia de ativação da Composição 3.

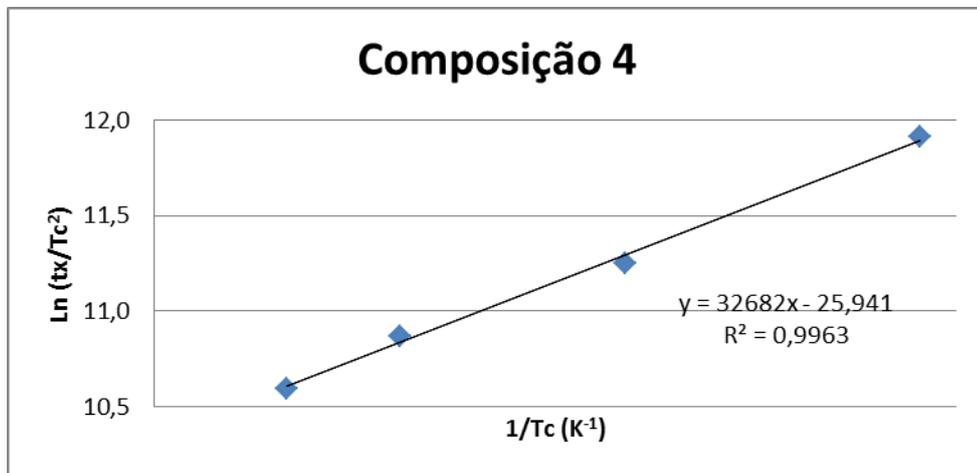


Figura 13.4: Gráfico de $\ln\left(\frac{T_C^2}{\alpha}\right)$ em função de $\frac{1}{T_C}$ utilizado na obtenção da energia de ativação da Composição 4.

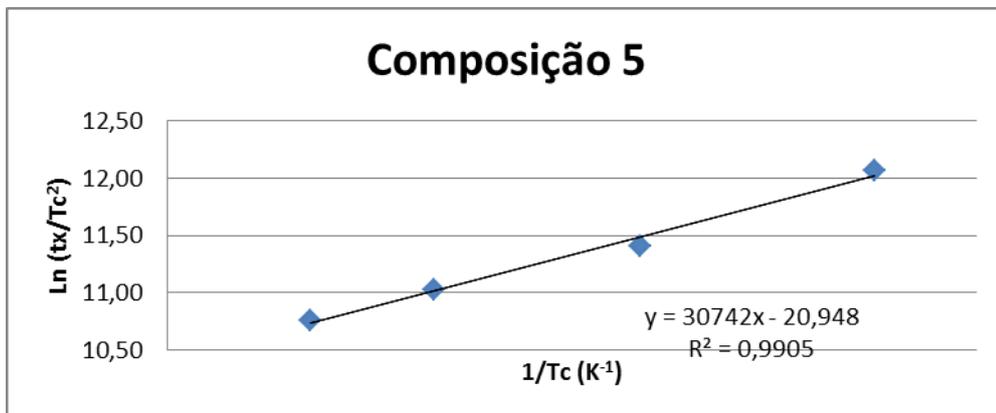


Figura 13.5: Gráfico de $\ln\left(\frac{T_C^2}{\alpha}\right)$ em função de $\frac{1}{T_C}$ utilizado na obtenção da energia de ativação da Composição 5.

Pode-se observar uma razoável correlação dos dados, sendo que o menor valor de correlação linear R^2 obtido foi para a Composição 2, ($R^2=0,97$). As demais composições apresentaram R^2 acima de 0,99. As respectivas energias de ativação para cada composição estão descritas na Tabela 15, assim como os respectivos fatores de frequência ν , que são utilizados para a determinação do parâmetro $k_D(T)$.

Tabela 15: Valores de energia de ativação aparente (E_D) e de frequência (ν) para as diversas composições.

Composição	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	R^2	$E_D / (\text{kJmol}^{-1})$	$\nu / (\text{min}^{-1})$
1	42780	-37,009	0,9963	355,67	5,059E+20
2	35461	-26,230	0,9744	294,82	8,736E+15
3	38986	-32,659	0,9990	324,13	5,950E+18
4	32682	-25,941	0,9963	271,72	6,030E+15
5	30742	-20,948	0,9905	255,59	3,849E+13

Observa-se que as composições com agentes nucleantes possuem energia de ativação aparente menor que a composição sem agente nucleante. Segundo o critério apresentado anteriormente, esta energia de ativação aparente menor indica maior estabilidade da fase vítrea dessas composições em relação à Composição sem agente nucleante. Este resultado é concordante com aqueles obtidos pelo parâmetro K_{sp} (Tabela 13) apenas para as composições 3 e 5 (com TiO_2 e com ZrO_2). Outra discordância entre os valores de K_{sp} e de E_D foi com relação à ordem relativa de estabilidade térmica das diferentes composições com agentes nucleantes. Por K_{sp} , a ordem decrescente de estabilidade térmica da fase vítrea foi:

Composição 5 > Composição 2 > Composição 1 > Composição 4 > Composição 3

Pelos valores de energia de ativação aparente E_D a ordem seria:

Composição 5 > Composição 4 > Composição 2 > Composição 3 > Composição 1

O parâmetro $k_D(T)$ é menos influenciado pela taxa de aquecimento que os demais parâmetros, por envolver simultaneamente critérios cinéticos e termodinâmicos. Portanto, seus valores podem exprimir maior confiabilidade. Este parâmetro é inversamente proporcional à estabilidade térmica do vidro e, desta forma, valores menores indicam maior estabilidade. O cálculo de $k_D(T)$ foi feito considerando as temperaturas de T_g , T_x e T_c . Ressalta-se que cada uma destas

temperaturas é influenciada de forma diferente pela taxa de aquecimento. Mesmo assim, os parâmetros $K_D(T_g)$, $K_D(T_x)$ e $K_D(T_c)$, mostrados na Tabela 16, convergem para o mesmo resultado de estabilidade para as diferentes composições.

Como esperado, observa concordância entre os resultados da energia de ativação aparente E_D e os resultados dos parâmetros $K_D(T)$, independente da temperatura escolhida para o cálculo de K_D .

Tabela 16: Valores de K_D para as temperaturas T_g , T_x e T_c calculado para as diferentes composições.

Composição	$K_D(T_g)$	$K_D(T_x)$	$K_D(T_c)$
1	5,03E+20	5,04E+20	5,04E+20
2	8,69E+15	8,70E+15	8,71E+15
3	5,93E+18	5,93E+18	5,93E+18
4	6,01E+15	6,02E+15	6,02E+15
5	3,83E+13	3,83E+13	3,83E+13

Como observado anteriormente, as modificações do vidro base conduzem a um comportamento térmico diferente para cada uma das composições estudadas. A estabilidade da fase vítrea é de grande interesse, se considerarmos a utilização da fibra vítrea como suporte para *SPME*, pois uma maior estabilidade vítrea pode significar maior versatilidade desta fibra. Um exemplo de melhoria seria o aumento na temperatura de utilização da fibra sem que ela sofresse modificações em suas propriedades físicas e químicas. Este fator pode contribuir com a otimização de metodologia analítica de análises cromatográficas, se considerarmos analitos de menor volatilidade, onde é necessário trabalhar com maiores temperaturas, para alcançar a volatilização. Porém, em se tratando de fibras vitrocerâmicas, a estabilidade vítrea torna-se um fator não desejável, pois a estabilidade adicional dificulta a obtenção do material vitrocerâmico através da devitrificação. Desta forma, o conhecimento da estabilidade das composições vítreas estudadas é indispensável tanto para a obtenção de fibras vítreas mais versáteis, quanto para a obtenção das fibras vitrocerâmicas.

5.3.3 Fibras vitrocêramicas

Como dito anteriormente a estabilidade vítrea dificulta a cristalização, porém, não impossibilita a obtenção do vitrocerâmico. O termo cristalização refere-se à combinação de dois processos: nucleação e crescimento. Estas etapas podem ocorrer simultaneamente durante o tratamento térmico. Para investigar a influência destes fenômenos e a possível necessidade de um pré-tratamento das diferentes composições, realizaram-se testes dinâmicos de DTA, onde cada composição foi tratada inicialmente em temperatura controlada por 30 minutos e, depois deste período, a temperatura foi aumentada até 850°C para garantir a cristalização da amostra.

Foram utilizadas temperaturas de tratamento (aqui chamadas de temperatura de nucleação T_n) escolhidas entre as temperaturas de T_g e T_x . As temperaturas de nucleação utilizadas foram de 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530 e 540 °C. Desta forma pôde-se observar a influência da nucleação no processo de cristalização através do gráfico T_n versus T_c . Os valores obtidos pelas análises dinâmicas de DTA estão descritos na Tabela 17.

Tabela 17: Valores de T_c obtidos em função do tratamento em temperaturas de nucleação T_n .

Tempo (min)	T_n (°C)	T_c (°C) Composições				
		1	2	3	4	5
30	470	630,30	681,89	636,36	630,29	692,52
30	480	631,00	685,91	635,74	632,52	694,78
30	490	630,68	686,45	636,31	636,98	693,33
30	500	630,91	688,41	636,89	638,05	695,58
30	510	631,96	696,67	637,48	639,32	694,77
30	520	629,25	684,54	635,55	638,03	693,43
30	530	630,50	694,32	637,34	639,17	697,97
30	540	628,04	690,52	636,88	639,73	698,36

Os gráficos T_n versus T_c obtidos para as composições estudadas são demonstradas nas Figuras 14.1 a 14.5.

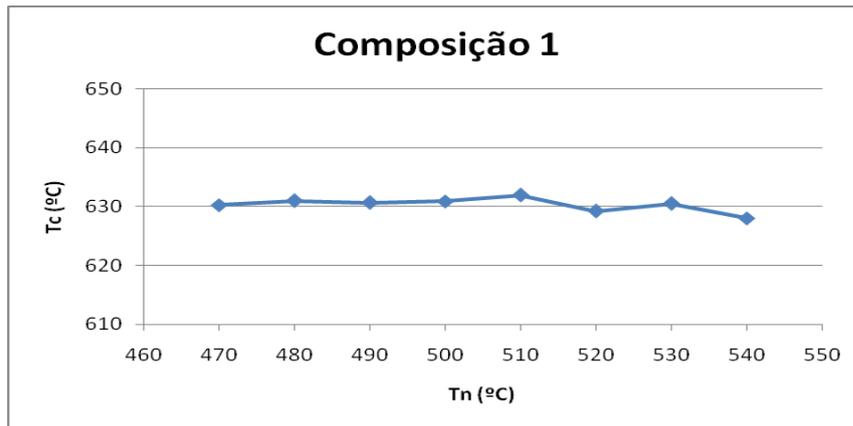


Figura 14.1: Variação da temperatura de cristalização T_C em função da temperatura de nucleação T_n para a Composição 1.

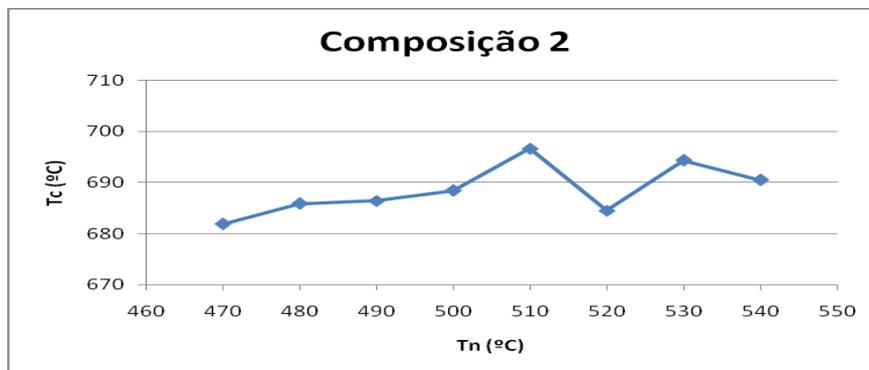


Figura 14.2: Variação da temperatura de cristalização T_C em função da temperatura de nucleação T_n para a Composição 2.

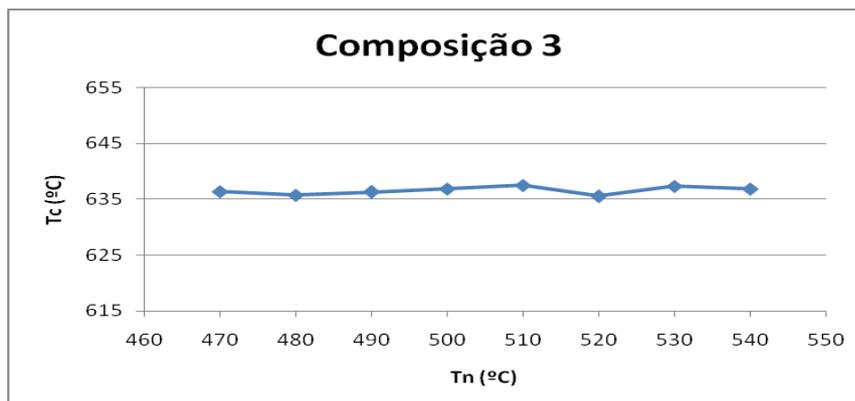


Figura 14.3: Variação da temperatura de cristalização T_C em função da temperatura de nucleação T_n para a Composição 3.

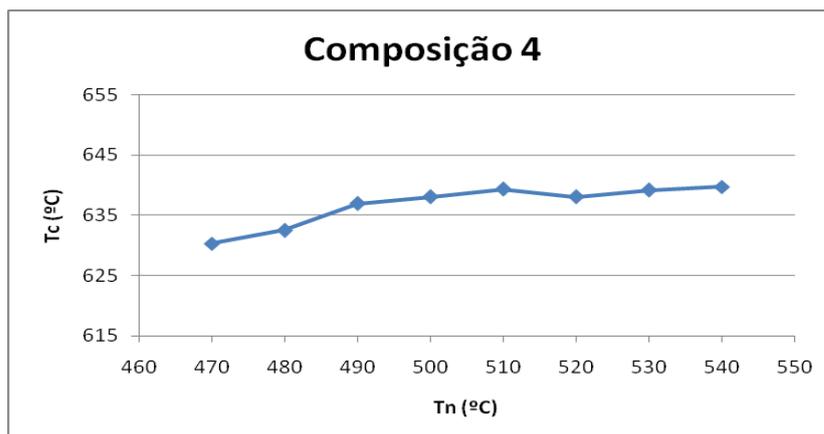


Figura 14.4: Variação da temperatura de cristalização T_C em função da temperatura de nucleação T_n para a Composição 4.

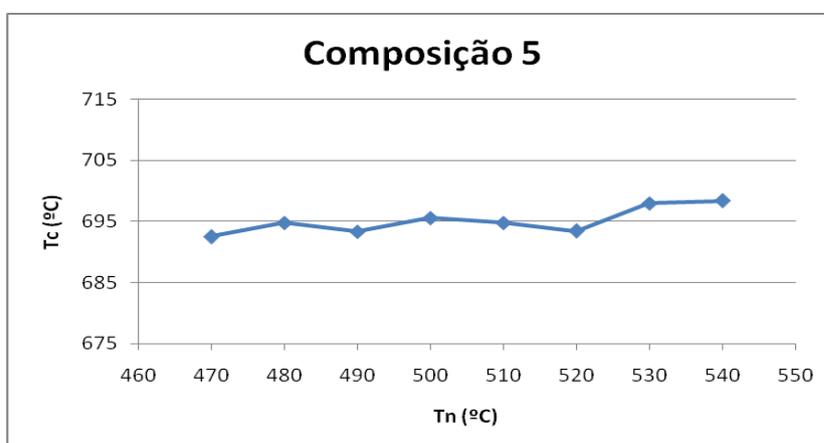


Figura 14.5: Variação da temperatura de cristalização T_C em função da temperatura de nucleação T_n para a Composição 5.

Através dos gráficos observa-se que o tratamento em diferentes temperaturas de nucleação T_n não ocasionou modificação significativa na temperatura do pico de cristalização T_C de nenhuma das composições estudadas. Para as composições 1, 2 e 3, observa-se uma pequena diminuição da temperatura de cristalização a partir da temperatura de nucleação de 510°C. Para as composições 4 e 5, não foi observado inflexão em nenhum valor de T_n . Isso implica no fato de que as adições de Nb_2O_5 e de TiO_2 ao vidro base favorece minimamente a etapa de nucleação e crescimento dos núcleos, contribuindo positivamente para a cristalização. Com relação à adição de V_2O_5 e ZrO_2 , a falta da inflexão na curva T_n versus T_C , sugere não haver nenhuma interferência desses óxidos na etapa de

nucleação e crescimento dos núcleos de cristalização. Desta forma, concluiu-se que o pré-tratamento da amostra para obtenção das amostras vitrocerâmicas não é significativamente efetivo.

Para a obtenção de vitrocerâmicos é primordial o entendimento do mecanismo de transformação do vidro em vitrocerâmico. O crescimento dos cristais pode ocorrer do núcleo para as extremidades (de volume) ou da superfície para o interior do núcleo (de superfície). Este comportamento foi estudado através do índice de Avrami Ψ , que está relacionado com o crescimento da fase cristalina também por meio do parâmetro φ . Quando a cristalização é observada em diferentes taxas de aquecimento (α) e ocorre com um número fixo de núcleos, temos $\Psi = \varphi$. Para garantir que a cristalização ocorresse com número fixo de núcleos nas diferentes taxas de aquecimento, utilizou-se a condição de contorno proposta por MATUSITA & SAKKA (1980), utilizando material vítreo finamente dividido, para que as partículas apresentassem elevada razão área/volume.

O índice de Avrami, para as composições estudadas, foi obtido através da Equação 22, a partir dos experimentos de DTA em taxas de 5, 10, 15 e 20°Cmin⁻¹, como já mencionado anteriormente, onde, através do pico de cristalização centrado em T_C , determina-se a fração de volume cristalizada (x), através da razão entre a área do pico truncado e a área total do pico. Esta relação permite obter o índice de Avrami, a partir do coeficiente angular de um gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função do $\ln\alpha$. Os valores das frações cristalinas, assim calculadas, são apresentados na Tabela 18 e os gráficos de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função do $\ln\alpha$ são apresentados nas Figuras 15.1 a 15.5.

Tabela 18: Valores da fração cristalina (x) em função da taxa de aquecimento α .

α (°C/min)	Fração Cristalina Composições				
	1	2	3	4	5
5	0,65	0,81	0,60	0,84	0,83
10	0,52	0,66	0,48	0,56	0,70
15	0,47	0,61	0,46	0,54	0,54
20	0,41	0,53	0,35	0,32	0,43

Os resultados obtidos para o índice de Avrami Ψ pela Equação 22 a partir dos valores dispostos na Tabela 18 demonstram que o mecanismo de cristalização observado para todas as composições estudadas é o de superfície.

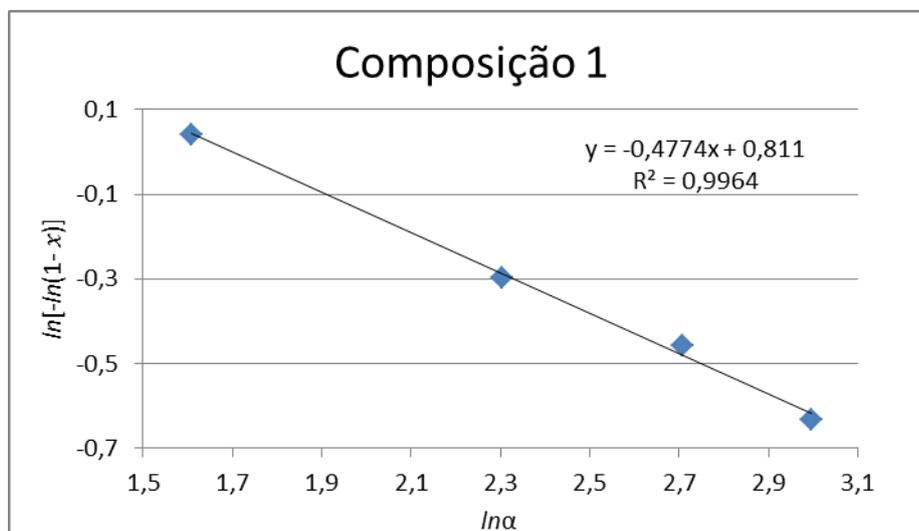


Figura 15.1: Gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função de $\ln\alpha$ utilizado na obtenção do índice de Avrami Ψ da Composição 1.

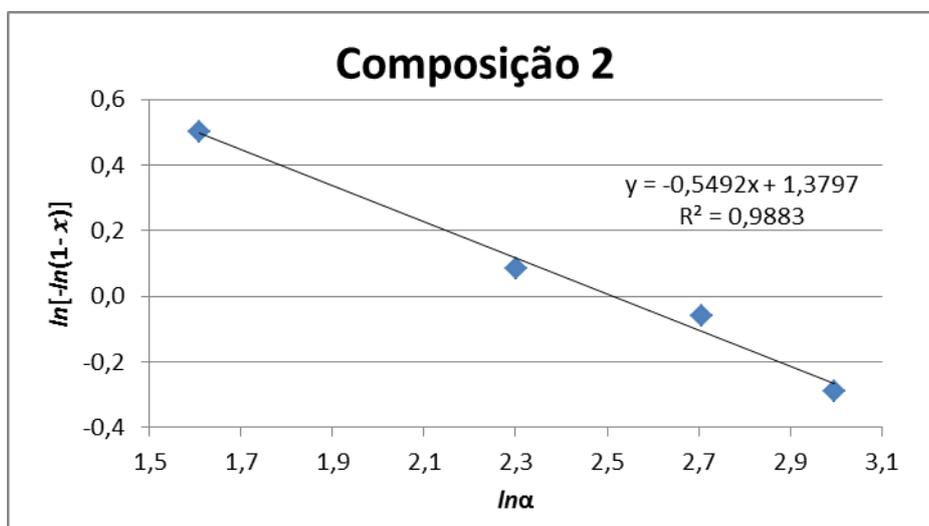


Figura 15.2: Gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função de $\ln\alpha$ utilizado na obtenção do índice de Avrami Ψ da Composição 2.

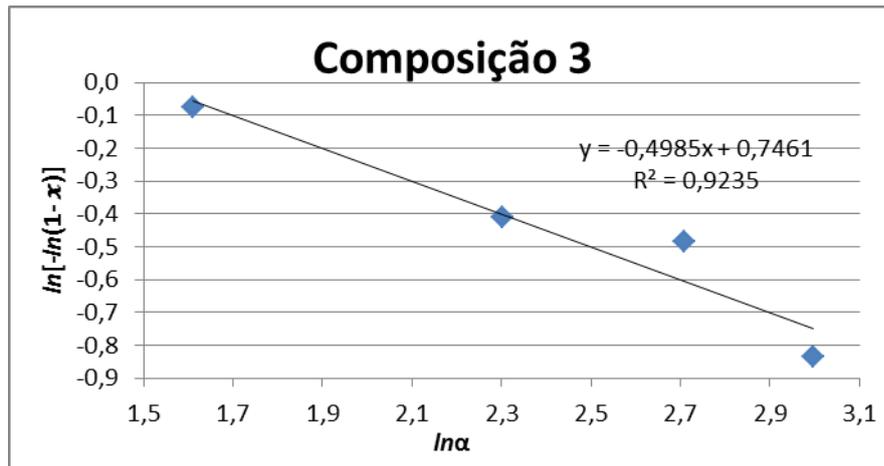


Figura 15.3: Gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função de $\ln\alpha$ utilizado na obtenção do índice de Avrami Ψ da Composição 3.

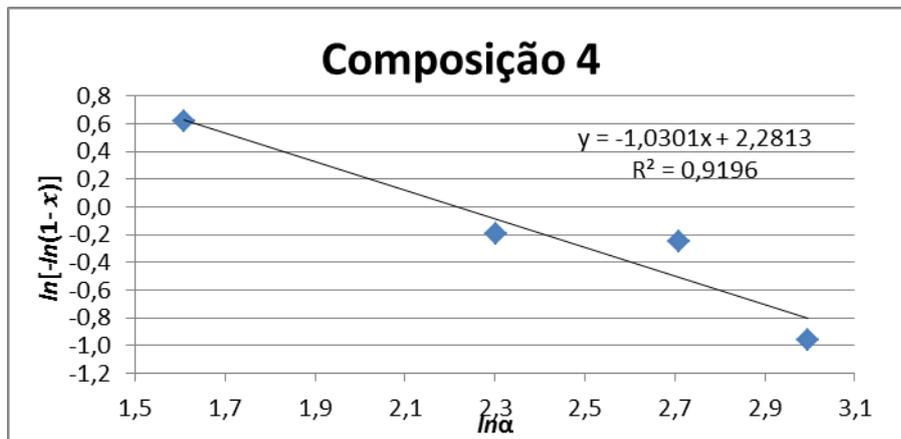


Figura 15.4: Gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função de $\ln\alpha$ utilizado na obtenção do índice de Avrami Ψ da Composição 4.

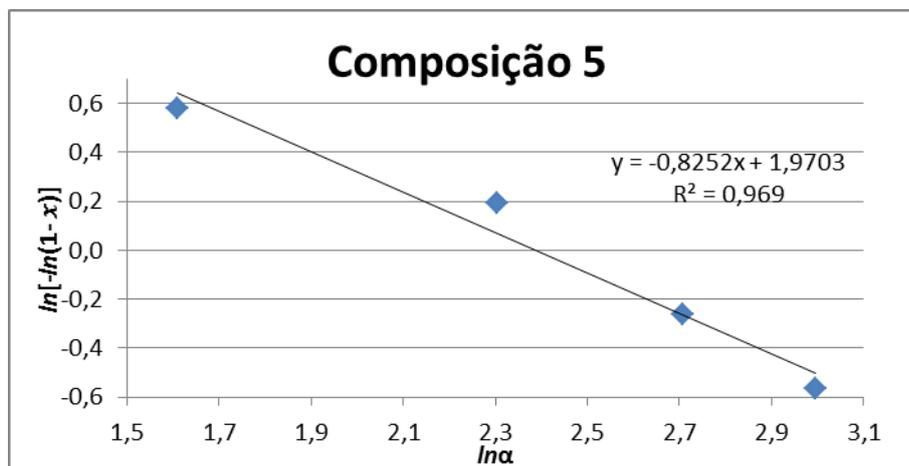


Figura 15.5: Gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função de $\ln\alpha$ utilizado na obtenção do índice de Avrami Ψ da Composição 5.

Outra forma utilizada para determinação do mecanismo de cristalização é através do parâmetro φ , obtido a partir da Equação 23.

$$\varphi = \frac{2,5T_c^2 R}{\Delta T_c E_D} \quad \text{Eq. (23)}$$

Este parâmetro utiliza a largura do pico a meia altura ΔT_c , a temperatura do máximo do pico de cristalização (T_c) juntamente com a energia de ativação aparente (E_D) e a constante dos gases R ($8,314 \text{ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

Os valores encontrados para φ também sugerem que o mecanismo de cristalização é de superfície para todas as amostras estudadas, como pode ser observado pelos dados dispostos na Tabela 19.

Tabela 19: Valores de Ψ , e de φ arredondados obtidos pelas análises de DTA em taxas de aquecimento $\alpha = 5, 10, 15$ e 20 . Em parêntesis o valor sem arredondamento.

Composição	Ψ	φ
1	1 (0,48)	1 (0,45)
2	1 (0,55)	1 (0,52)
3	1 (0,50)	1 (0,70)
4	1 (1,03)	1 (0,65)
5	1 (0,83)	1 (0,49)

Estas informações tornam-se importantes para o presente estudo, uma vez que toda parte relacionada com adsorção e dessorção de analitos na fibra ocorre na superfície. Como um dos objetivos propostos é o de verificar se há relação entre a natureza cristalina ou vítrea do suporte com a adsorção, pode-se garantir uma superfície com sítios cristalinos com tratamentos térmicos menos drásticos do que aqueles certamente necessários, caso a cristalização do material fosse de volume. Além disso, a mudança na composição dos vidros não influencia no mecanismo de cristalização para obtenção do vidrocerâmico.

5.4 Difração de raios-X de pó e obtenção dos diagramas TTT.

Para determinar as condições do tratamento térmico a serem utilizadas na obtenção das fibras vitrocerâmicas a partir das fibras vítreas, as amostras na forma

de pó, foram submetidas a tratamento térmico nas temperaturas de 550, 600, 650 e 700°C, permanecendo nestas temperaturas pelos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 minutos. Após os tratamentos térmicos realizaram-se análises por difração de raio-X das amostras.

A técnica de difração de raios-X foi utilizada neste trabalho para a avaliação do grau de cristalização das composições estudadas e posterior construção do diagrama TTT. Esta técnica é muito importante e útil em análises qualitativas e quantitativas de fases cristalinas, porque todo material cristalino possui padrão de difração característico. Os difratogramas obtidos para a Composição 1 na temperatura de tratamento de 550°C, durante os tempos de tratamento de 5, 10, 15, 30 e 60 minutos são mostrados na Figura 16.1.

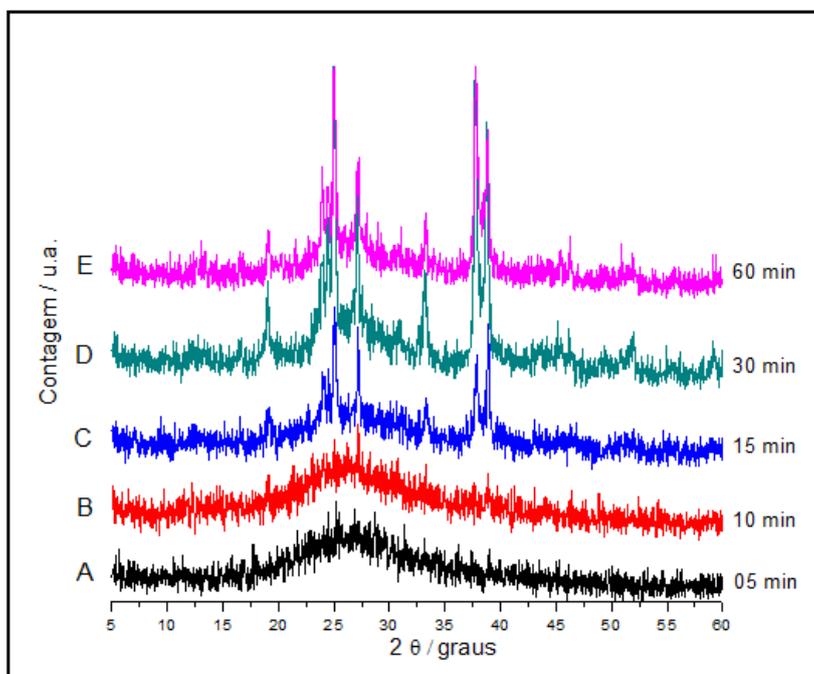


Figura 16.1: Difratogramas de raio-X da Composição 1 em forma de pó tratada a 550°C pelos tempos de (A) 5 minutos (B) 10 minutos (C) 15 minutos (D) 30 minutos e (E) 60 minutos.

Percebeu-se que em 550°C a amostra apresenta-se na forma amorfa até quando mantido aquecimento por 10 minutos, como mostrado nas Figuras 16.1 (A) e (B), devido ao parâmetro de halo observado. A partir de 15 até 60 minutos de tratamento nesta temperatura, a amostra se apresenta parcialmente cristalizada, como mostram os picos de difração em alguns valores de 2θ que sobressaem ao

parâmetro de halo, nas Figuras 16.1 (C), (D) e (E). Enquanto as intensidades desses picos aumentam com o aumento do tempo de aquecimento, o parâmetro de halo diminui de intensidade. A cristalização total da Composição 1 só pôde ser alcançada em temperatura de tratamento de 650°C a partir do tempo de 10 minutos, como pode ser visto nos difratogramas da Figura 16.2.

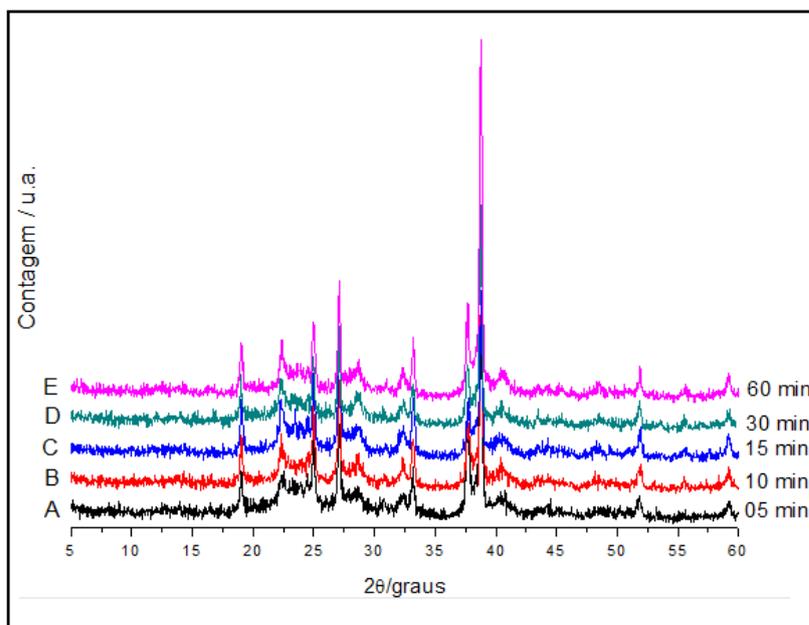


Figura 16.2: Difratogramas de raio-X da Composição 1 em forma de pó tratada a 650°C pelos tempos de (A) 5 minutos, (B) 10 minutos, (C) 15 minutos, (D) 30 minutos e (E) 60 minutos.

Pelos difratogramas de raio-X da Composição 1 nas temperaturas de tratamento de 550, 600, 650 e 700°C em diferentes tempos de tratamento, tornou-se possível a construção do diagrama de Temperatura-Tempo-Transformação, chamado de diagrama TTT. Os conjuntos de difratogramas de raio-X para a Composição 1 nas temperaturas de tratamento de 600°C e 700°C, são observados nas Figuras 16.3 e 16.4, respectivamente.

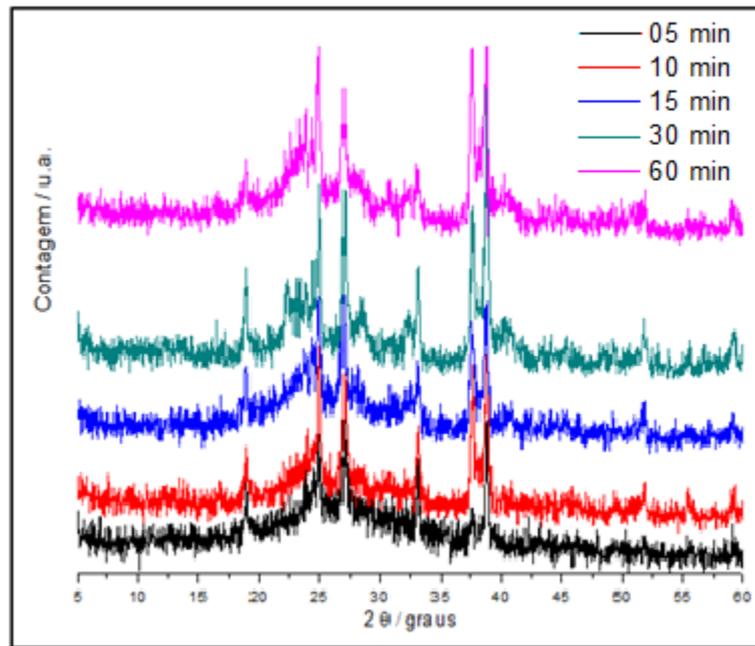


Figura 16.3: Difratoformas obtidos da Composição 1 em temperatura de tratamento de 600°C nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 minutos.

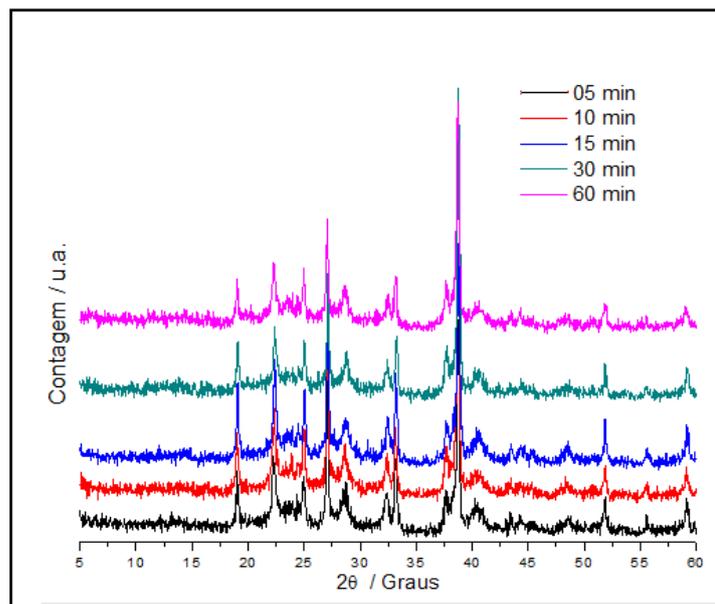


Figura 16.4: Difratoformas obtidos da Composição 1 em temperatura de tratamento de 700°C nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 minutos.

Estes resultados permitiram delimitar as melhores condições de temperatura e tempo de aquecimento para a obtenção do material vitrocerâmico, a partir do vidro respectivo. O diagrama TTT da Composição 1 é mostrado na Figura 16.5.

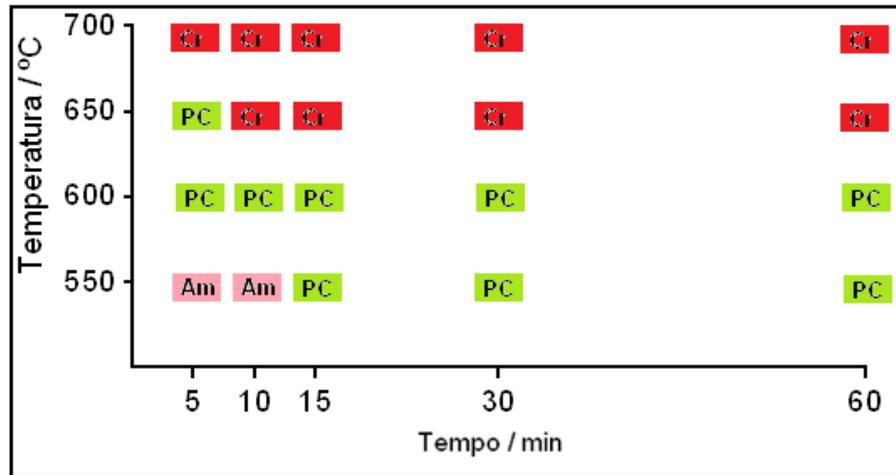


Figura 16.5: Diagrama TTT da Composição 1 obtido nos intervalos de temperatura entre 550 e 700 °C e tempos entre 5 e 60 minutos. Am – Amorfo, PC – Parcialmente Cristalizado e Cr - Cristalizado.

Nota-se neste diagrama que a fase vítrea da Composição 1 é facilmente devitrificada pelos tratamentos térmicos, apresentando cristalinidade parcial já depois de 15 minutos de aquecimento a 550°C e depois de apenas 5 minutos a 600°C. No entanto, para cristalização completa são necessárias condições mais drásticas de temperatura ou de tempo de aquecimento.

Os difratogramas obtidos para as demais composições estão representadas nas Figuras 17 (Composição 2), 18 (Composição 3), 19 (Composição 4) e 20 (Composição 5) respectivamente.

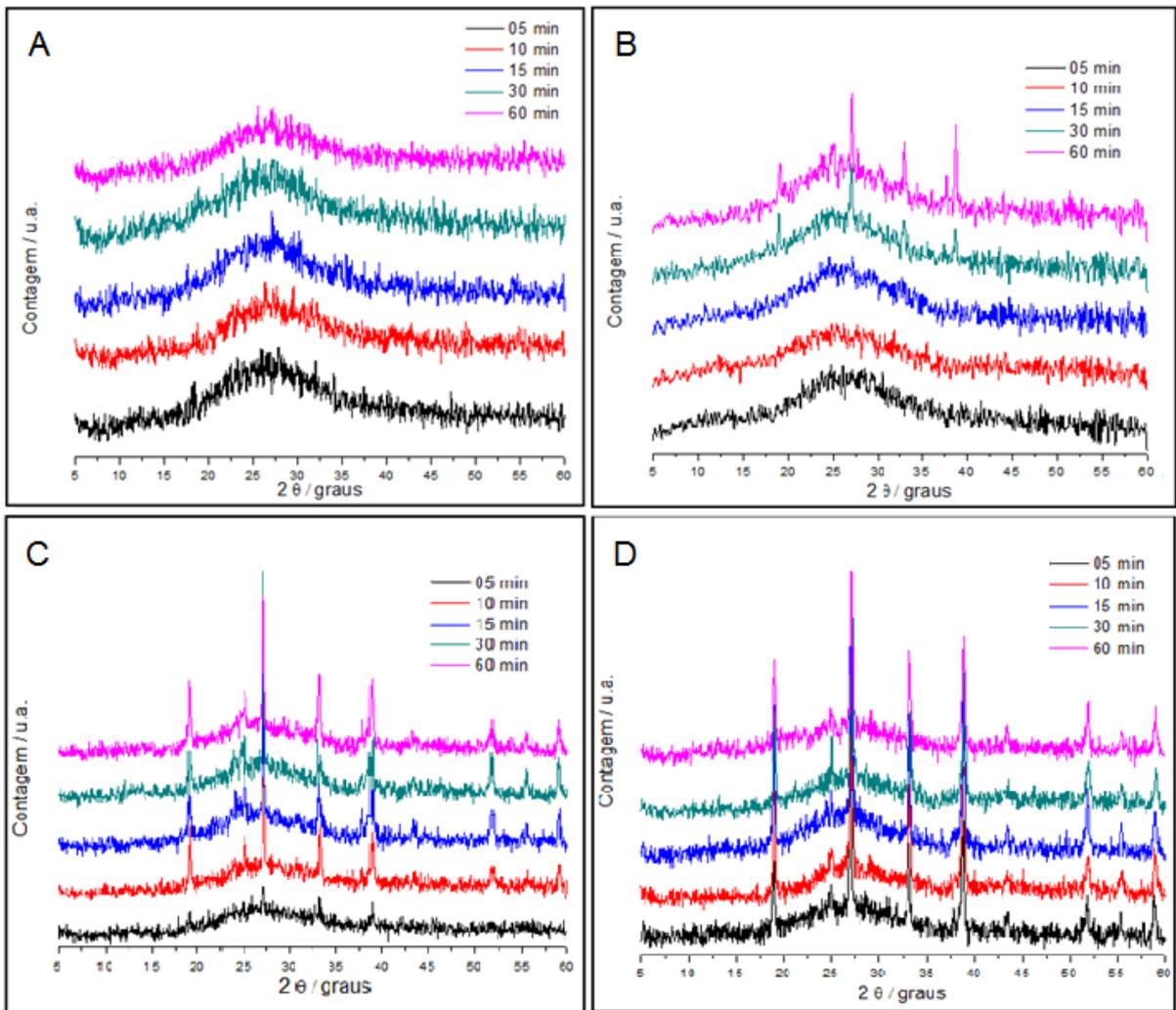


Figura 17: Difratogramas obtidos da Composição 2 em temperaturas de tratamento de 550 °C (A), 600°C (B), 650°C (C) e 700°C (D) nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 minutos.

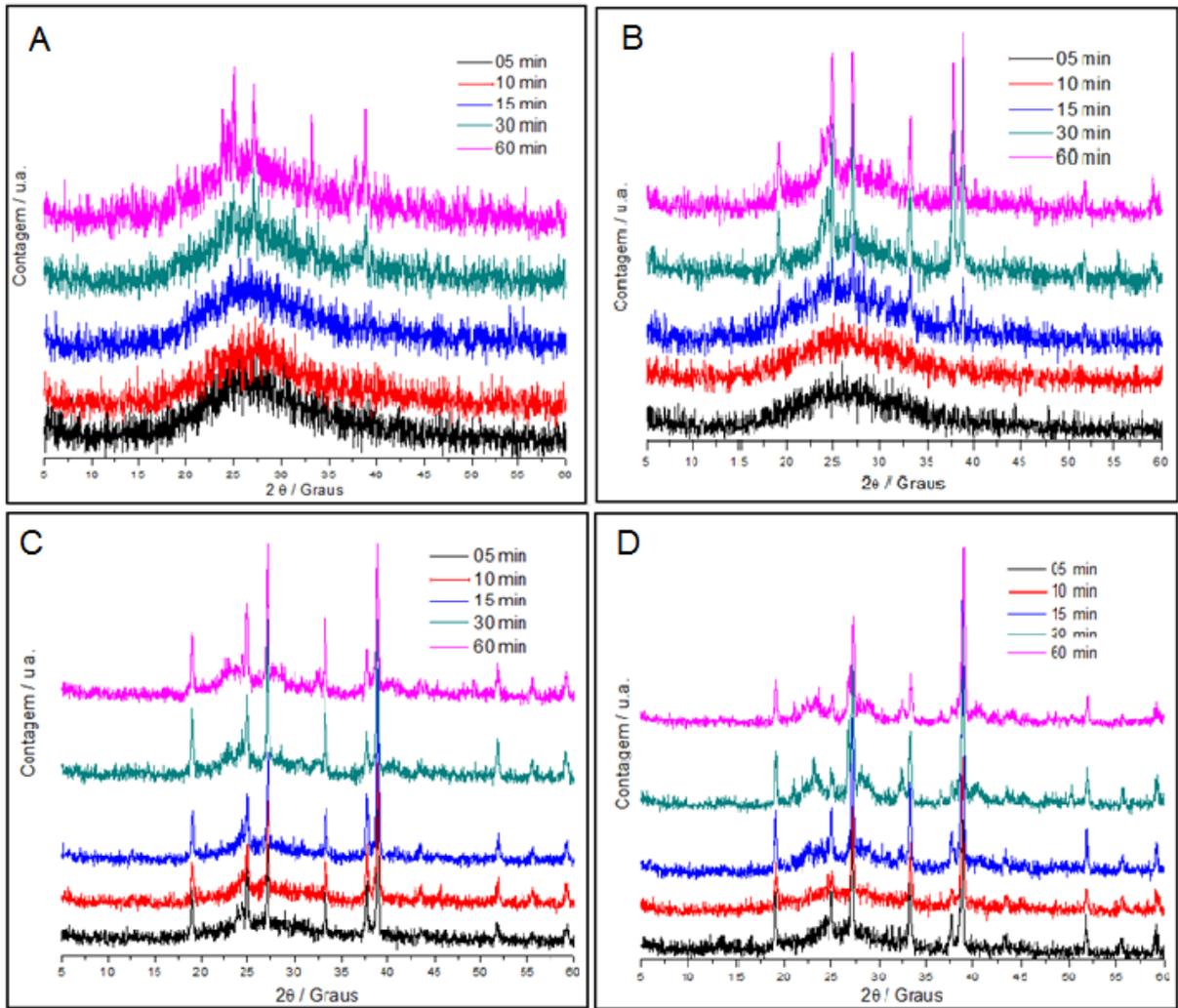


Figura 18: Difratomogramas obtidos da Composição 3 em temperaturas de tratamento de 550 °C (A), 600°C (B), 650°C (C) e 700°C (D) nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 minutos.

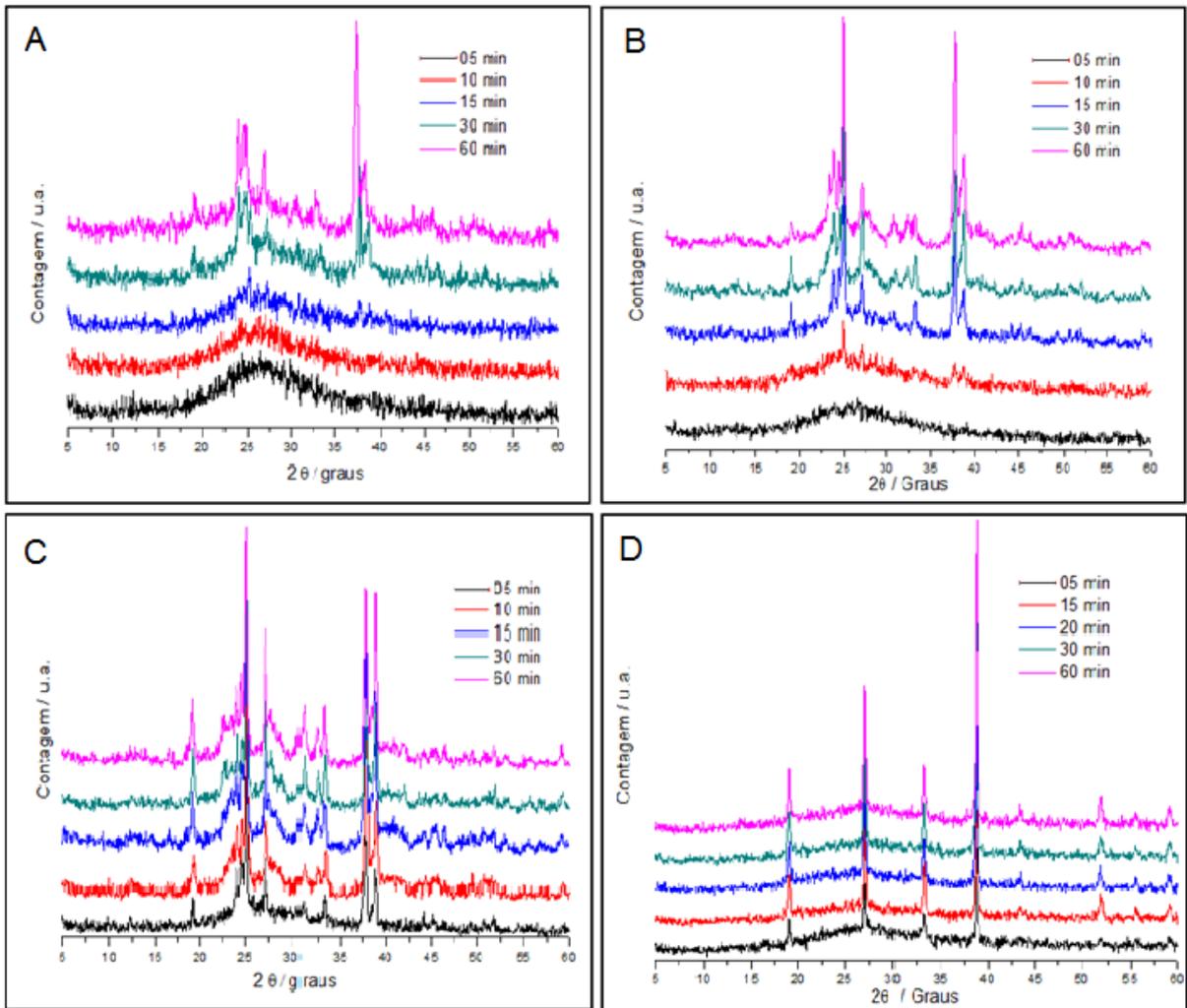


Figura 19: Difratogramas obtidos da Composição 4 em temperaturas de tratamento de 550 °C (A), 600°C (B), 650°C (C) e 700°C (D) nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 minutos.

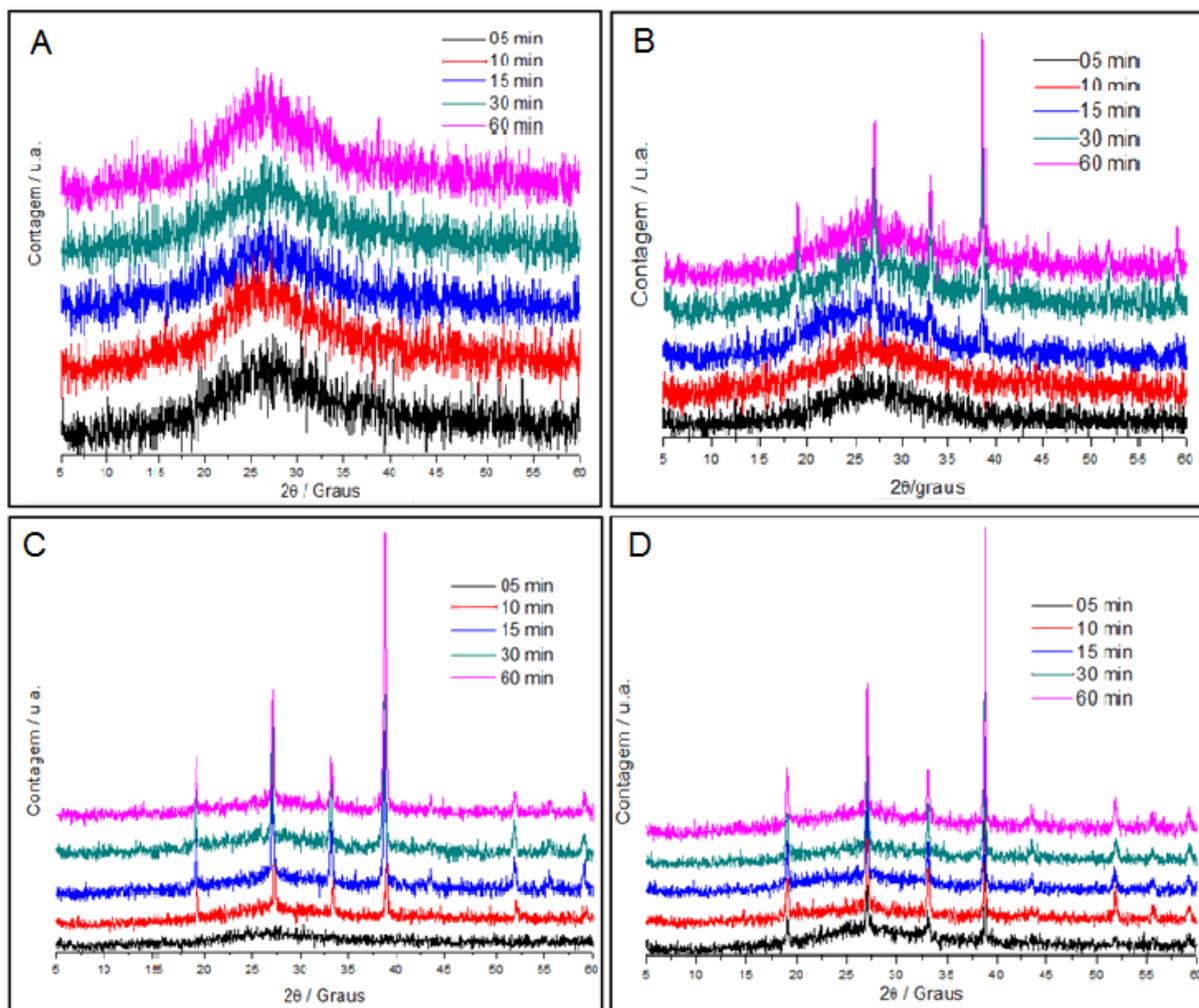


Figura 20: Difratogramas obtidos da Composição 5 em temperaturas de tratamento de 550 °C (A), 600°C (B), 650°C (C) e 700°C (D) nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 minutos.

Os diagramas TTT das Composições 2, 3, 4 e 5 são demonstrados na Figura 21. Quando comparam-se os diagramas TTT das demais composições ao da Composição 1 observou-se uma maior estabilidade da fase vítrea, uma vez que os vidros com Nb_2O_5 , TiO_2 , V_2O_5 e com ZrO_2 permanecem amorfos em condições de tempo e de temperatura maiores que aquelas observadas para a Composição 1. Isso está em acordo com os valores da estabilidade térmica aparente da fase vítrea ($T_x - T_g$ – Sessão 5.3) e com os valores de energia de ativação aparente (E_D – Sessão 5.3.2). No entanto, com relação às condições de tempo e de temperatura necessárias para a total cristalização dos vidros, observa-se comportamento adverso das Composições 2 e 5 e Composições 3 e 4. Enquanto a presença de TiO_2 e V_2O_5 (Composições 3 e 4) conduz à cristalização total em condições de menores

tempo e temperatura, a presença de Nb_2O_5 e ZrO_2 (composições 2 e 5), conduz à uma dificuldade de cristalização.

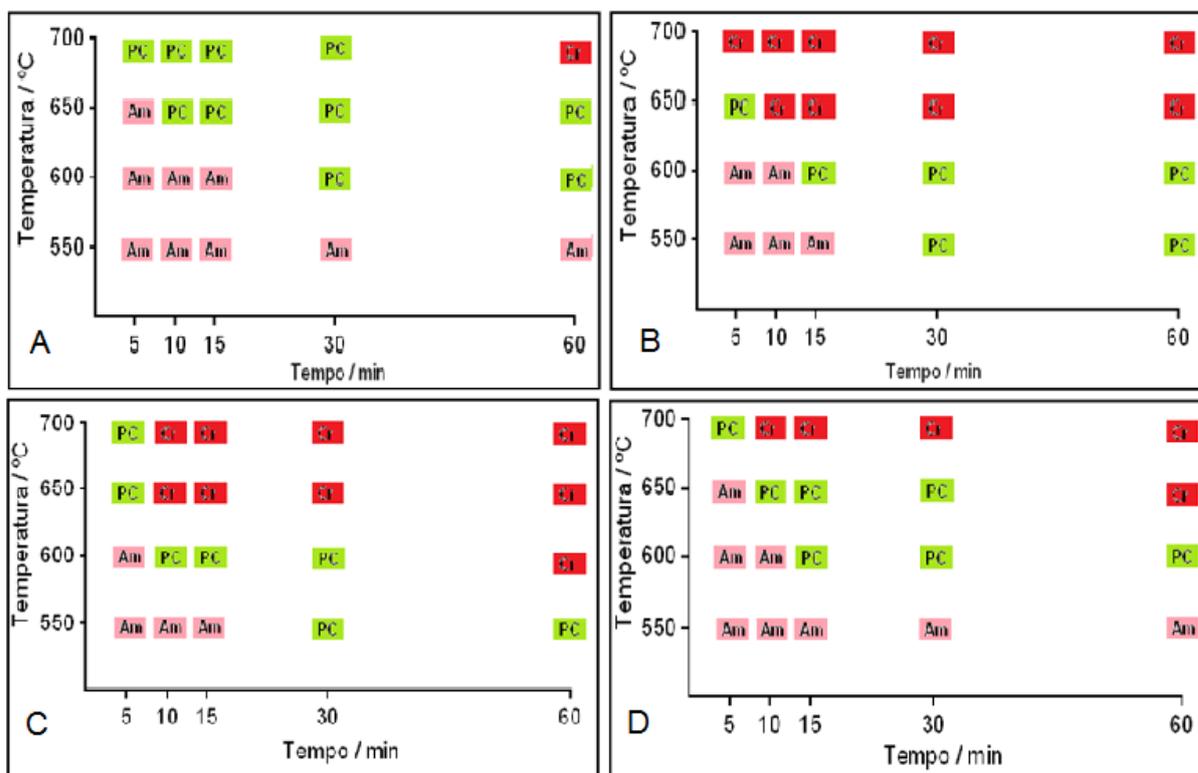


Figura 21: Diagrama TTT das composições 2 (A), 3(B), 4(C) e 5(D) obtidos nos intervalos de temperatura entre 550 e 700 °C e tempos entre 5 e 60 minutos. (Am – Amorfo, PC – Parcialmente Cristalizado e Cr – Cristalizado).

A função de um agente nucleante na composição de um vidro é a de facilitar o processo de nucleação e de cristalização do mesmo, contribuindo para a devitrificação e para a conseguinte obtenção do vitrocerâmico. Partindo-se desse princípio, podemos afirmar que TiO_2 e V_2O_5 atuaram efetivamente na composição do vidro estudado como um agente nucleante, enquanto que Nb_2O_5 e ZrO_2 atuaram mais propriamente como estabilizadores do vidro do que como agente nucleante.

5.4.1 – Interpretação dos Difratogramas de Raio-X

Todas as atribuições dos picos obtidos nos diversos difratogramas aqui apresentados e discutidos foram feitas de acordo com os critérios do JPCDS (JCPDS, 1981). Os difratogramas de raio-X da Composição 1 tratada termicamente a

550°C mostram o início do aparecimento de fases cristalinas depois de 15 minutos de aquecimento. O conjunto de picos observados indica a formação de metassilicatos de lítio distintos. Os picos em 2θ iguais a 18,9°, 27,0°, 33,1° e 38,7°, correspondem possivelmente à formação de Li_2SiO_3 na forma de cadeias cíclicas planares de unidades de SiO_4 , em células unitárias ortorrômbicas. Em 2θ iguais a 23,8°, 24,5°, 25,0° e 37,7°, correspondem possivelmente à formação de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ na forma de cadeias paralelas de tetraedros de SiO_4 , também em células unitárias ortorrômbicas. Outros picos de menor intensidade também aparecem nos difratogramas, indicando a presença de demais fases cristalinas, em quantidades proporcionalmente inferiores àquelas relativas aos metassilicatos de lítio. Com o aumento do tempo de tratamento térmico (30 e 60 minutos), ocorre intensificação dos picos do $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ em relação aos picos do Li_2SiO_3 , indicando aumento daquela fase cristalina. Este mesmo comportamento é observado nos difratogramas da Composição 1 tratada a 600°C e 650°C, com a diferença de que as fases cristalinas em questão já são formadas depois de 5 minutos de aquecimento.

Depois de 10 minutos de aquecimento da Composição 1 à 650°C, tornam-se bastante visíveis picos de difração em valores de 2θ iguais a 22,3°, 28,6° e 32,3°, que são sucessivamente intensificados com o aumento do tempo de tratamento térmico (15, 30 e 60 minutos). Estes picos são característicos de SiO_2 em fase cristalina cristobalita, sendo esta a fase cristalina é a mais estável do SiO_2 . Quando se trata de dióxido de silício puro, a cristobalita é formada à pressão atmosférica a partir de 1470°C (GREENWOOD, 1989). O aparecimento de picos característicos dessa fase cristalina nas condições de pressão e temperatura hora trabalhadas indica haver uma espécie de favorecimento da formação da mesma pela Composição da amostra em questão. Paralelamente, ao aparecimento e intensificação dos picos da cristobalita, nota-se também a não intensificação dos picos de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ em relação aos picos do Li_2SiO_3 observada depois dos aquecimentos da Composição 1 a 550° e 600°C, já comentadas. Este comportamento foi igualmente observado com o tratamento térmico a 700°C inclusive a partir de 5 minutos de aquecimento. A formação preferencial de Li_2SiO_3 e de SiO_2 cristobalita sugere uma migração de íons Li^+ da rede dos silicatos assim como um rearranjo da própria rede, para formação do SiO_2 cristalino em detrimento da formação de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ cristalino. Estudos da composição superficial por XPS

realizados com materiais similares, indicam ocorrer migração pelo tratamento térmico, tanto de lítio quanto de silício em faixa de temperatura próxima a aqui trabalhada (CAMPOS *et al.* 1999).

A Composição 2 apresentou-se mais resistente à formação de fases cristalinas, sendo que os primeiros indícios de cristalização ocorrem depois do tratamento a 600°C por 30 minutos e se intensificam com aumento do tempo de tratamento. Nestas condições, foram observados apenas picos relativos ao Li_2SiO_3 cristalino. À 650°C depois de 10 minutos de aquecimento, observa-se também a presença de picos de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ cristalino. Porém, com o aumento do tempo de tratamento nessa temperatura, nota-se a diminuição da intensidade dos picos relacionados a essa fase cristalina, persistindo apenas a formação da fase cristalina do Li_2SiO_3 que também é a única observada depois dos tratamentos a 700°C.

A Composição 3 apresenta indícios de cristalização mais claramente depois de 60 minutos de aquecimento a 550°C. São notados picos das duas fases cristalinas de metassilicato de lítio também apresentadas pelas Composições 1 e 2. Com aumento do tempo e da temperatura de tratamento, também se observa apenas a diminuição da presença da fase cristalina do $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e aumento do Li_2SiO_3 .

Os difratogramas da Composição 4 mostram picos de difração a partir de 30 minutos de aquecimento a 550°C. Nestas condições é observada preferencialmente a formação de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ cristalino e picos de Li_2SiO_3 de intensidade muito baixa. Com aumento da temperatura e do tempo do tratamento térmico, observa-se uma leve, porém sucessiva intensificação dos picos relativos ao Li_2SiO_3 , sem, no entanto, superar a intensidade daqueles. A presença do V_2O_5 nesta composição parece estabilizar a fase cristalina $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Picos de difração da Composição 5 são observados depois do aquecimento a 600°C por 15 minutos. Neste caso, são observados apenas picos da fase cristalina do Li_2SiO_3 , que são intensificados com aumento do tempo e da temperatura do tratamento térmico. Nenhum tratamento ocasionou o aparecimento de outras fases cristalinas nesta composição.

A presença dos óxidos nucleantes ZrO_2 (Composição 2), TiO_2 (Composição 3), V_2O_5 (Composição 4) e Nb_2O_5 (Composição 5), preveniu a formação nas condições mais extremas de tempo e de temperatura trabalhadas o rearranjo da rede de silicatos para a formação de cristobalita, uma vez que só foi observada a formação dessa fase cristalina na Composição 1 a partir de 10 minutos de aquecimento a $650^\circ C$. Isso sugere que estes óxidos tidos como nucleantes proporcionaram uma rigidez maior da estrutura, dificultando a migração.

Isso pode ser justificado pelo alto valor da relação Z/r^2 (Força do campo) dos íons metálicos desses óxidos em relação aos demais cátions do formador (Silício) e dos modificadores (Lítio e Bário) de rede. Entretanto, os íons Zr^{4+} e Nb^{5+} , mostraram claramente ser estabilizadores da fase cristalina do Li_2SiO_3 . Os íons V^{5+} , contrariamente, mostraram estabilizar a fase cristalina do $Li_2Si_2O_5$. Do conjunto de íons utilizados como agentes nucleantes este é o que apresenta maior força de campo, devido a alta carga e menor raio que os demais. O resultado obtido pode ser justificado devido a uma maior polarização da estrutura em torno dos íons V^{5+} , dificultando a formação das cadeias cíclicas de tetraedros de silicatos e favorecendo a interação desses tetraedros lateralmente. Também deve-se levar em conta que pela classificação de Zachariasen, o V_2O_5 é classificado como formador de rede, diferentemente dos demais, que são intermediários. O TiO_2 mostrou comportamento intermediário entre o mostrado por ZrO_2 e Nb_2O_5 e o mostrado pelo V_2O_5 , no que se refere à formação de fases cristalinas.

5.4.2 Fabricação das fibras vitrocerâmicas

Durante o processo de estiramento do material vítreo para obtenção das fibras vítreas observou-se uma maior dificuldade na confecção das fibras das composições 2 e 5, onde a massa vítrea fundida se solidificava rapidamente dificultando o processo de estiramento sendo necessário repetir o processo várias vezes para se obter a quantidade necessária do material vítreo. Este comportamento está de acordo com a temperatura do *líquidus* (T_1 – Sessão 5.3 Tabela 12) onde o material fundido é termodinamicamente estável, observando-se maiores valores para estas composições.

Na fabricação das fibras vitrocerâmicas, utilizou-se dos diagramas TTT para determinar a temperatura e o tempo de tratamento de cada composição vítrea. Para cada composição realizaram-se tratamentos (Seção 4.5.2 Tabela 8) que resultaram em dois tipos de fibras vitrocerâmicas: parcialmente cristalinas (fibra B) e cristalinas (fibra C), combinando menor tempo e temperatura. Para efeito de comparação as fibras vitrocerâmicas B e C foram testadas cromatograficamente frente as fibras vítreas A.

Dentre as fibras vítreas obtidas as composições 4 (V_2O_5) e 5 (ZrO_2) se diferenciaram das demais, a primeira por apresentar coloração leitosa próximo do amarelo e a segunda por apresentar estrutura mais rígida se tornando quebradiça. Esta maior rigidez, também foi observada nas fibras vitrocerâmicas 2C e 4C impossibilitando a análise cromatográfica destas composições. As fibras vítreas e vitrocerâmicas obtidas podem ser observadas nas Figuras 22.1, 22.2 e 22.3.

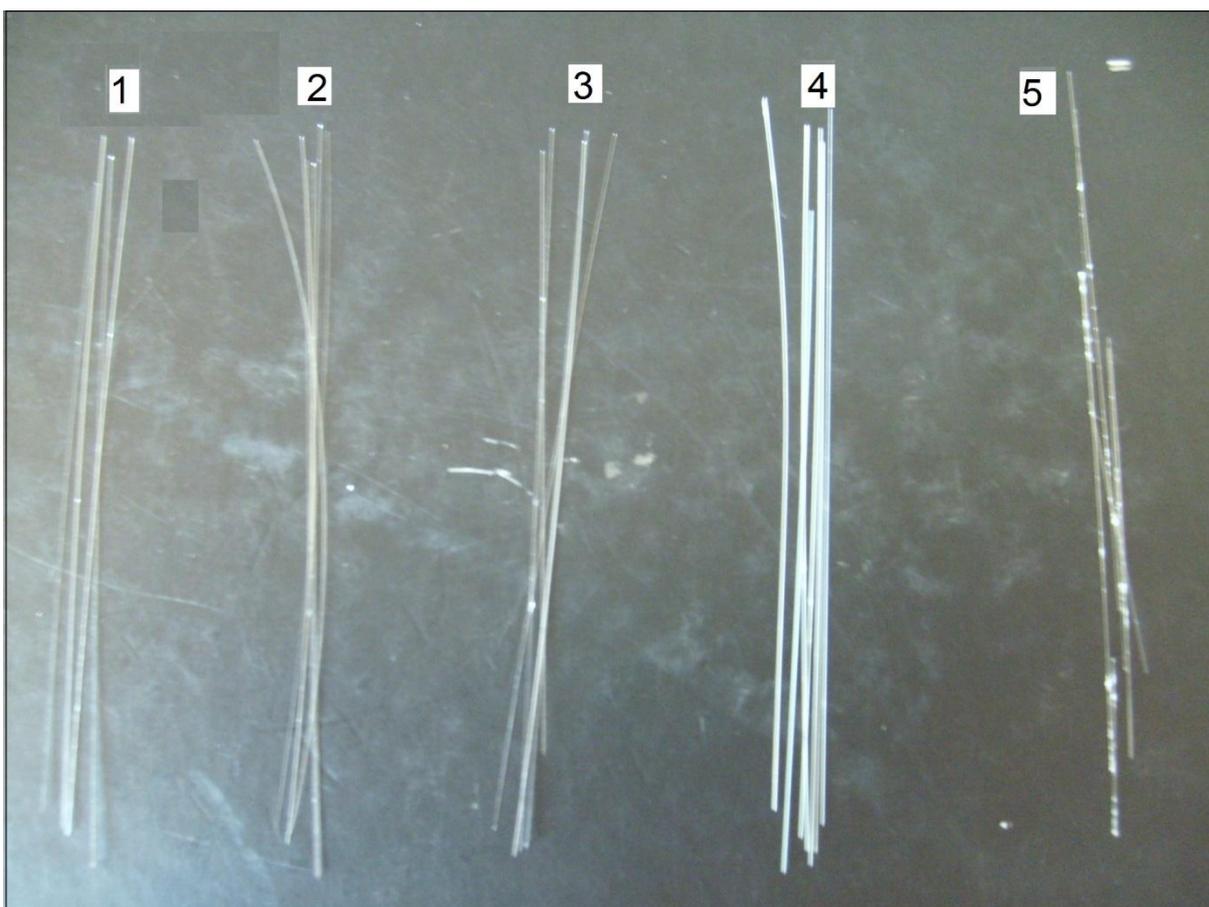


Figura 22.1: Conjunto de fibras vítreas (A) obtidas por estiramento manual das Composições 1, 2, 3, 4 e 5.

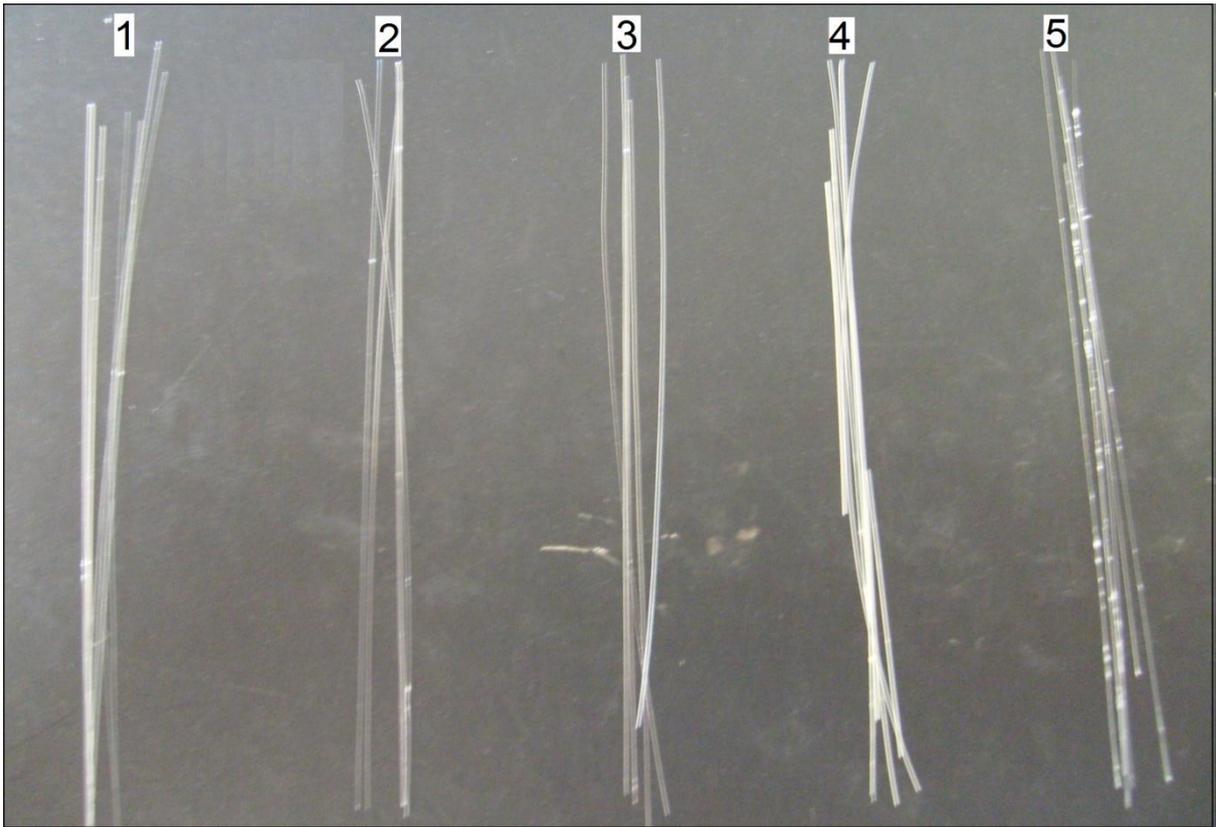


Figura 22.2: Conjunto de fibras vitrocerâmicas parcialmente cristalizada (B) obtidas através de tratamento térmico das composições 1, 2, 3, 4 e 5.

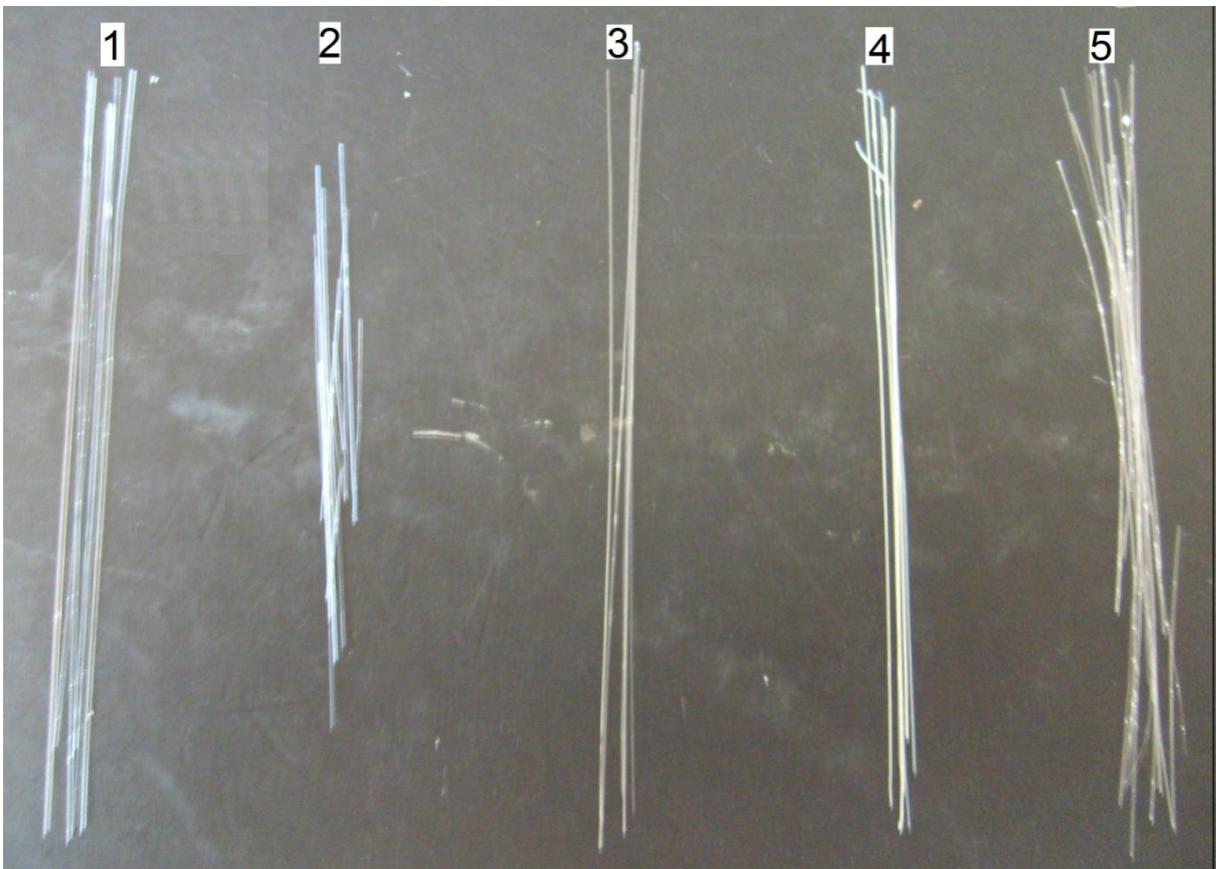


Figura 22.3: Conjunto de fibras vitrocerâmicas cristalizada (C) obtidas através de tratamento térmico das Composições 1, 2, 3, 4 e 5.

5.4.3 Testes Cromatográficos.

Os testes cromatográficos foram realizados em Cromatografo Gasoso com detector FID (Flame ionization detector) pelo método de *headspace*, utilizando soluções aquosas de metanol em concentrações de 10 mgL⁻¹ e 100 mgL⁻¹ e água ultra pura para a amostra branco. Para a otimização do método analítico trabalhou-se de forma a obter o melhor sinal para o analito em menores tempos de análise, priorizando a velocidade de análise e de tal forma para que todas as fibras fossem testadas sob as mesmas condições.

As amostras de água, metanol 10 e 100 mgL⁻¹ foram encubadas em frascos de vidro de 20 mL, selados e aquecidos a temperatura de extração de 70 °C. Utilizou-se temperatura incubação próxima a temperatura de ebulição do metanol. Temperaturas acima desta faixa comprometeriam o equilíbrio do sistema, havendo competição pela fase gasosa entre as moléculas de água da matriz e o analito diminuindo a eficiência da extração (CHO *et al*, 2003).

Desta forma para o desenvolvimento dos testes analíticos por *SPME*, foram ainda otimizados o tempo de extração/sorção, tempo de dessorção e o tempo de incubação.

O tempo de extração foi otimizado verificando a quantidade de analito extraído em *SPME* pelo tempo de exposição da fibra à amostra. As condições experimentais para *SPME* utilizadas para este estudo foram tempo de extração de 5 minutos, tempo de dessorção de 1 minuto, tempo de incubação de 30 minutos e temperatura de extração de 70 °C. O tempo total de cada análise cromatográfica foi de 7 minutos.

Na Figura 23, observam-se os cromatogramas obtidos para a composição 1A, onde notou-se a presença do sinal para o metanol no tempo de retenção aproximado de 5 minutos tanto para a concentração de 10 mgL⁻¹ (Figura 23B) quanto para a de 100 mgL⁻¹ (Figura 23C) com intensidades de sinal satisfatórias levando em consideração o baixo tempo de incubação e de dessorção utilizados. Para a amostra branco, como esperado, não houve a detecção de sinal para o metanol.

A intensidade do sinal e as áreas obtidas nos testes com as fibras sem tratamento térmico A, e com tratamento térmico parcialmente cristalizado B e totalmente cristalizado C podem ser observados nas Tabelas 20.1, 20.2 e 20.3 respectivamente.

Não foram realizados testes cromatográficos para as composições 5A, 2C e 4C por se apresentarem quebradiças e desta forma poderiam danificar o equipamento.

Como pode se observar nas Tabelas 20.1, 20.2 e 20.3, todas as fibras testadas apresentaram capacidade cromatográfica para a extração de metanol em soluções aquosas, diferenciando apenas na intensidade de sinal.

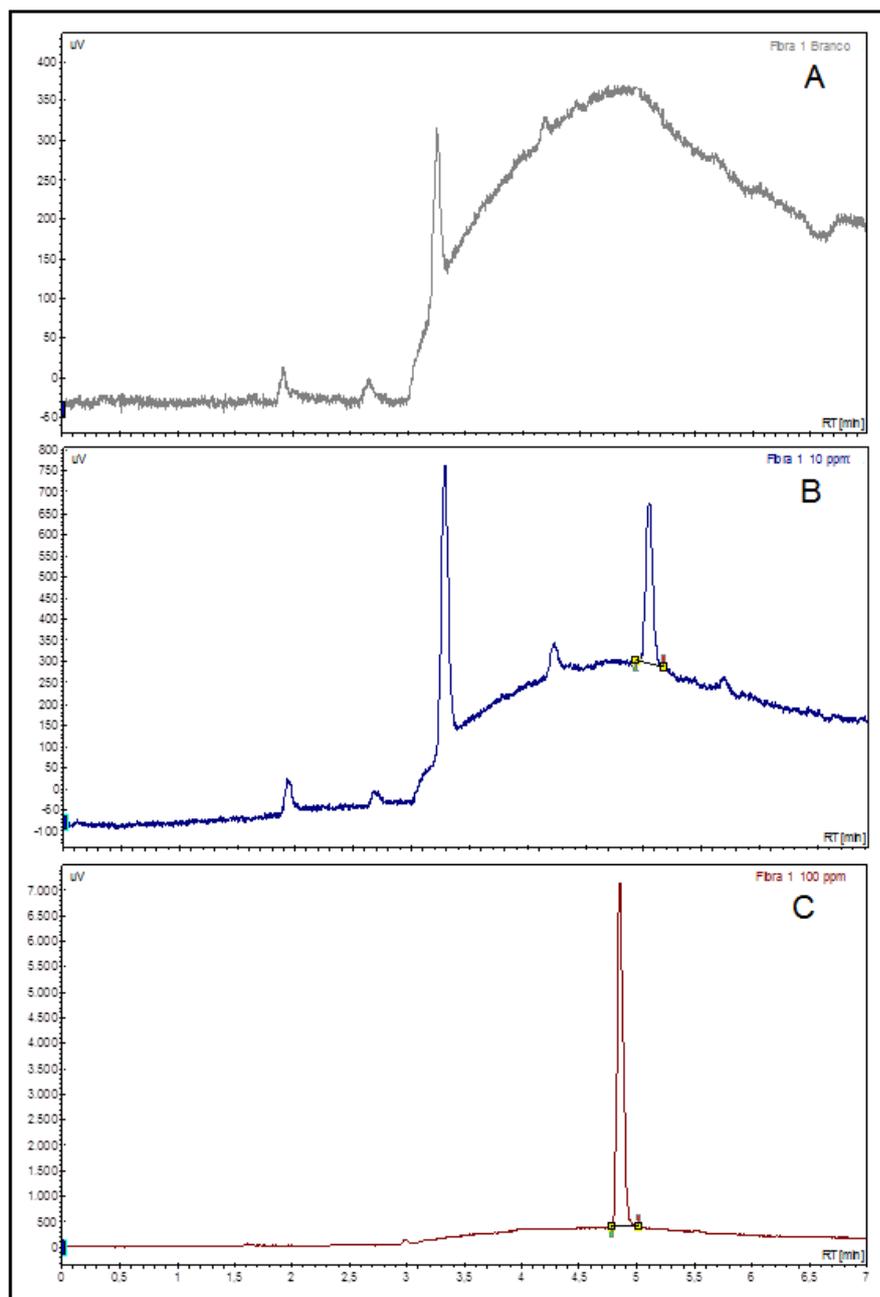


Figura 23: Cromatogramas obtidos para a Composição 1 para as fibras sem tratamento térmico (Fibras 1A), onde observa-se a amostra Branco (A), amostra de concentração metanol a 10 mgL^{-1} (B) e amostra de concentração 100 mgL^{-1} (C).

Quando comparamos as composições 1 a 5 que não receberam tratamento térmico observa-se que para a concentração mais baixa 10 mgL^{-1} , tanto a intensidade do sinal quanto as áreas obtidas ficaram muito próximas, já para a concentração de 100 mgL^{-1} pode-se notar que a Composição 3A e 2A apresentaram sinais mais intensos que as demais composições.

Já para as composições parcialmente cristalizadas B, observou-se uma maior homogeneidade nas intensidades dos sinais obtidos tanto para a concentração de 10 mgL⁻¹ quanto para a de 100 mgL⁻¹ dando indícios de que este tratamento geram fibras de melhores respostas cromatográficas que os demais tratamentos, mesmo quando comparados com as composições totalmente cristalizadas C. Onde estas apresentaram sinais de menor intensidade e algumas delas ainda se apresentaram quebradiças não sendo utilizadas.

Tabela 20.1: Valores de intensidade de sinal do analito metanol e respectivas áreas nos cromatogramas obtidos com uso das Composições 1, 2, 3, 4 e 5 sem tratamento térmico (A).

Composição	10 mgL ⁻¹		100 mgL ⁻¹	
	Intensidade	Área	Intensidade	Área
1A	379,5	26,4	6729,3	419,4
2A	301,2	22,0	14294,9	968,0
3A	250,4	16,6	15949,9	1113,4
4A	0,0	0,0	7110,9	472,6
5A	-	-	-	-

Tabela 20.2: Valores de intensidade de sinal do analito metanol e respectivas áreas nos cromatogramas obtidos com uso das Composições 1, 2, 3, 4 e 5 parcialmente cristalizadas (B).

Composição	10 mgL ⁻¹		100 mgL ⁻¹	
	Intensidade	Área	Intensidade	Área
1B	174,3	12,9	8577,1	619,9
2B	482,7	43,4	9384,1	626,1
3B	418,9	35,6	9075,0	650,1
4B	407,3	33,6	8953,3	618,3
5B	380,3	31,0	7628,2	542,5

Tabela 20.3: Valores de intensidade de sinal do analito metanol e respectivas áreas nos cromatogramas obtidos com uso das Composições 1, 3 e 5 cristalizadas (C).

Composição	10 mgL ⁻¹		100 mgL ⁻¹	
	Intensidade	Área	Intensidade	Área
1C	283,0	22,1	8444,8	601,1
2C	-	-	-	-
3C	1247,5	92,6	4795,8	336,4
4C	-	-	-	-
5C	330,0	26,5	1339,0	105,4

Os cromatogramas obtidos nos testes cromatográficos com metanol para as composições 1, 2, 3, 4 e 5 são apresentados nas figuras 24.1- 24.5.

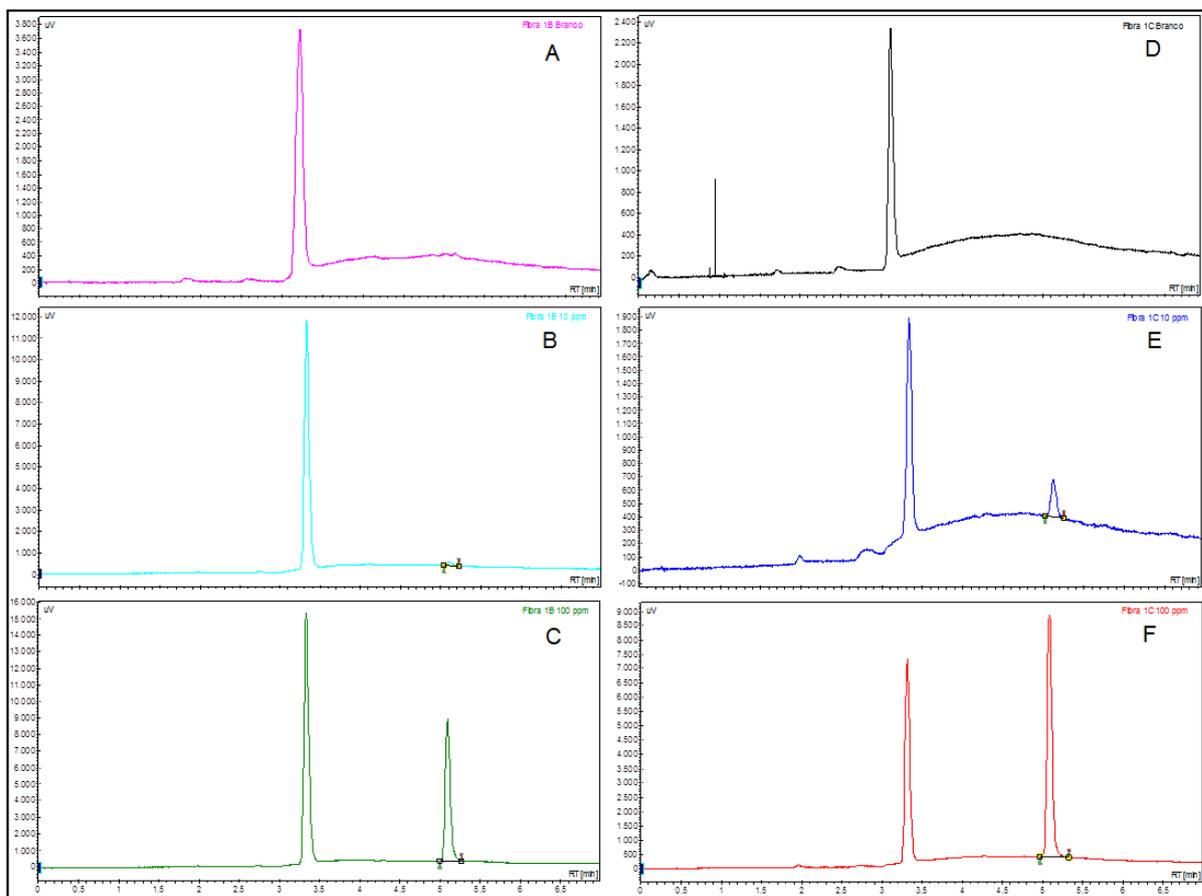


Figura 24.1: Cromatogramas obtidos para a Composição 1 com fibras parcialmente cristalinas (A) amostra branco, (B) amostra 10 mgL^{-1} e (C) amostra 100 mgL^{-1} e para as fibras cristalinas (D) amostra branco (E) amostra 10 mgL^{-1} e (F) amostra 100 mgL^{-1} .

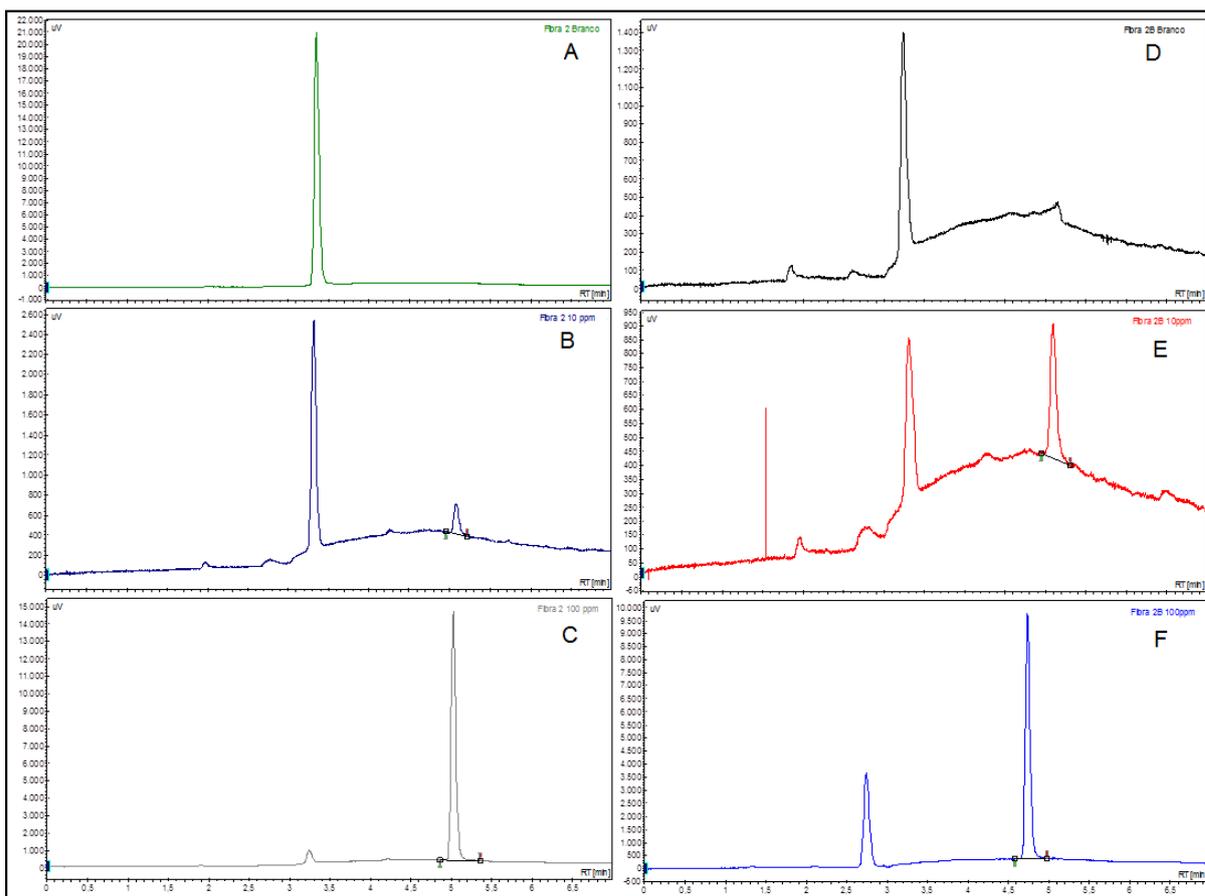


Figura 24.2: Cromatogramas obtidos para a Composição 2 com as fibras sem tratamento (A) amostra branco, (B) amostra 10 mgL^{-1} e (C) amostra 100 mgL^{-1} e para as fibras parcialmente cristalinas (D) amostra branco (E) amostra 10 mgL^{-1} e (F) amostra 100 mgL^{-1} .

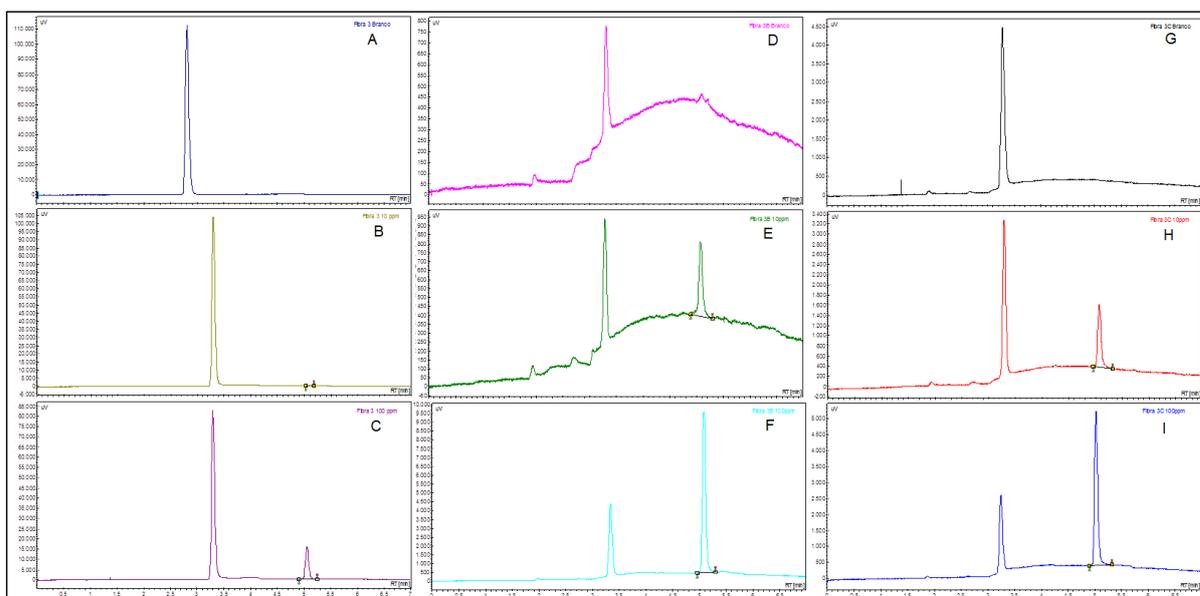


Figura 24.3: Cromatogramas obtidos para a Composição 3 com as fibras sem tratamento (A) amostra branco, (B) amostra 10 mgL^{-1} e (C) amostra 100 mgL^{-1} , para as fibras parcialmente cristalinas (D) amostra branco (E) amostra 10 mgL^{-1} e (F) amostra 100 mgL^{-1} e para as fibras cristalinas (G) amostra branco (H) amostra 10 mgL^{-1} e (I) amostra 100 mgL^{-1} .

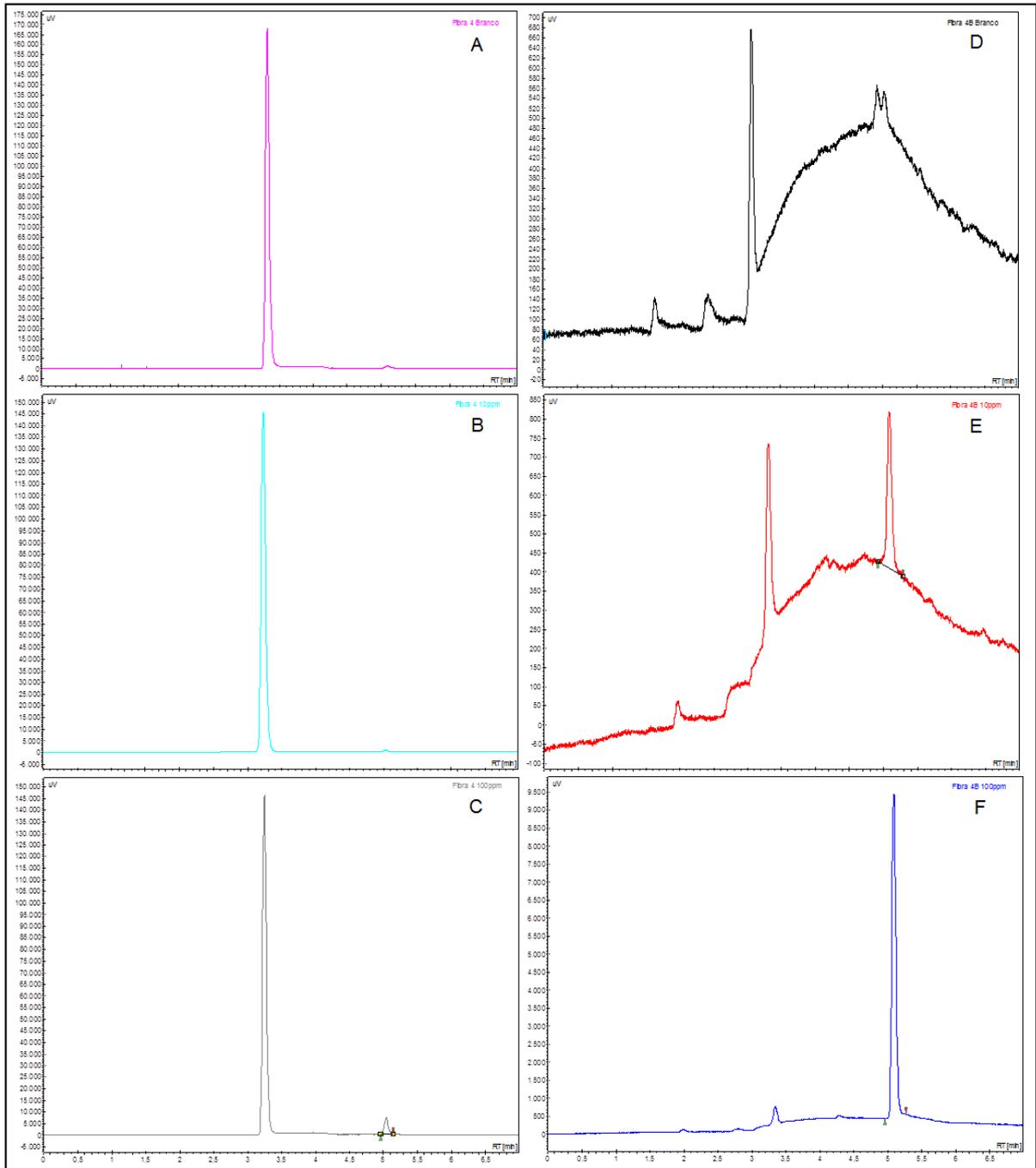


Figura 24.4: Cromatogramas obtidos com a Composição 4 para as fibras sem tratamento (A) amostra branco, (B) amostra 10 mgL^{-1} e (C) amostra 100 mgL^{-1} e para as fibras parcialmente cristalinas (D) amostra branco (E) amostra 10 mgL^{-1} e (F) amostra 100 mgL^{-1} .

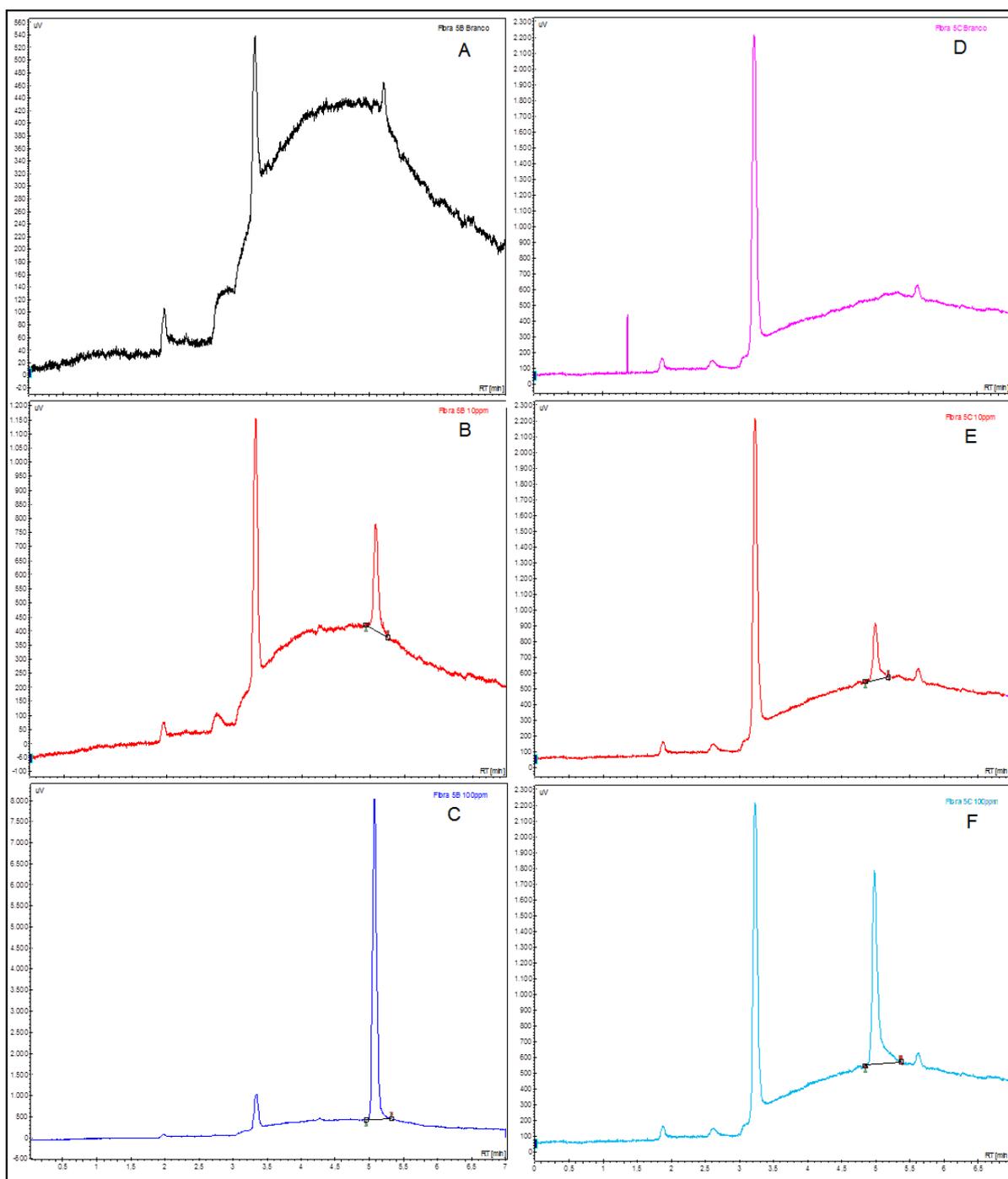


Figura 24.5 Cromatogramas obtidos com a Composição 5 para as parcialmente cristalinas (A) amostra branco, (B) amostra 10 mgL^{-1} e (C) amostra 100 mgL^{-1} e para as fibras cristalinas (D) amostra branco (E) amostra 10 mgL^{-1} e (F) amostra 100 mgL^{-1} .

Os resultados obtidos usando as diferentes composições, apresentaram sinais para metanol na concentração de 10 mgL^{-1} e podem ser considerados satisfatórios quando comparados com trabalhos similares que utilizam a técnica *SPME* com fibras comerciais para extração deste analito. LEE et al. (1999), utilizou a técnica *SPME* e fibras comerciais para detectar metanol e ácido fórmico em fluidos

biológicos, trabalhando com uma faixa de linearidade de 3,12 a 1000 $\mu\text{g/mL}$. Já PARASCHIVESCU et al. (2008), utilizou a técnica *SPME* para detectar metanol em biodiesel na faixa de 0,0057 a 0,057% (massa/ massa). Outro trabalho que utiliza esta técnica é o realizado por MOKHATARI & POURABDOLLAH (2011) que detecta metanol em óleo utilizando a faixa de linearidade de 3.9 a 229 mgL^{-1} .

A fibra sem nenhum agente nucleante (Composição 1) mostrou intensidades de picos de metanol, nas duas concentrações testadas, bastante independentes de qualquer tratamento térmico, uma vez que os sinais respectivos são similares.

As fibras vítreas do conjunto A (sem qualquer tratamento térmico) com agentes nucleantes em suas composições excetuando-se a Composição 5, apresentaram as maiores variações entre os sinais do analito metanol de 10 e de 100 mgL^{-1} . As fibras do conjunto B (parcialmente cristalinas) com agentes nucleantes, de um modo geral, apresentaram uma variação de sinais entre essas duas concentrações de metanol menos intensa, com diminuição dessas intensidades para a concentração de 100 mgL^{-1} . Além disso, há uma maior proximidade entre as intensidades dos picos das duas concentrações, mesmo com fibras compostas de diferentes agentes nucleantes.

A cristalização total das fibras com agentes nucleantes (Conjunto C), além de proporcionar a formação de fibras mecanicamente frágeis, proporcionaram também a formação de um material menos adsorvente, para este analito, com sinais pouco intensos.

Embora não seja observado um comportamento homogêneo nos testes qualitativos cromatográficos com as diferentes fibras, os mesmos são razoavelmente satisfatórios e incitam a realização de mais estudos com estas fibras para verificar a capacidade cromatográfica de cada uma delas.

6 CONCLUSÕES

Foram preparados, por fusão convencional de precursores adequados, vidros de composição baseada na combinação dos óxidos $\text{Li}_2\text{O} : \text{BaO} : \text{SiO}_2$, que resultaram em quatro composições, onde os óxidos Nb_2O_5 , TiO_2 , V_2O_5 e ZrO_2 , foram utilizados como agentes nucleantes, além da composição sem nenhum agente nucleante.

A estabilidade térmica destes vidros foi estudada por análises térmicas diferenciais, através da qual obtiveram diversos parâmetros de estabilidade, além do comportamento térmico, com relação às temperaturas características T_g , T_x , T_c , T_{fi} , T_F e T_l das mesmas. Os valores dessas temperaturas para as diferentes composições mostraram que os óxidos adicionados como agentes nucleantes alteram-nas de maneira heterogênea:

- A presença de ZrO_2 na composição do vidro aumentou todas as temperaturas características em relação à composição sem agente nucleante;

- As presenças de Nb_2O_5 e de TiO_2 provocaram aumento de T_g , T_x e T_c e diminuição de T_{fi} e de T_F . O Nb_2O_5 causou aumento de T_l , e quanto o TiO_2 causou diminuição dessa temperatura;

- A presença de V_2O_5 provocou diminuição de todas temperaturas características, com exceção de T_x , que é aumentada.

A estabilidade térmica aparente, obtida pela diferença entre T_x e T_g , de todas composições com agentes nucleantes foi maior que a da Composição sem agente nucleante, apresentando uma aumento entre 13°C (TiO_2) e 35°C (ZrO_2).

Os parâmetros de estabilidade térmica de Weinberg (K_W), Hubrý (K_H), Lu e Liu (K_{LL}) e Du e Huang (K_{DU}), apresentaram maior estabilidade para as composições modificadas em relação a Composição 1 sendo que a Composição 3 (modificada por TiO_2) foi a que apresentou a menor variação de estabilidade da fase vítrea, encontrando-se mais próxima da Composição 1 que as demais composições em todos esses parâmetros.

O parâmetro de Saad e Poulain (K_{SP}) foi o que melhor diferenciou o comportamento térmico das composições estudadas, indicaram maior sensibilidade para a variação da estabilidade térmica. A ordem decrescente de estabilidade da

fase vítrea por K_{SP} foi Composição 5 > Composição 2 > Composição 1 > Composição 4 > Composição 3.

Os valores de energia de ativação aparente E_D obtidos também indicaram maior estabilidade vítrea das composições modificadas em relação a Composição 1, porém discordam de K_{SP} quanto a ordem de estabilidade térmica. A ordem decrescente de estabilidade da fase vítrea observada para valores de E_D foi: Composição 5 > Composição 4 > Composição 2 > Composição 3 > Composição 1.

Parâmetros mais amplos envolvendo simultaneamente critérios termodinâmicos e cinéticos são os mais indicados para a avaliação de estabilidade da fase vítrea. Os resultados obtidos para K_D confirmaram os resultados obtidos pela energia de ativação aparente E_D , demonstrando que as composições modificadas são mais estáveis frente a cristalização.

Para a obtenção do vitrocerâmico determinou-se que o tratamento em temperatura de nucleação não é necessário, pois a falta da inflexão na curva T_n versus T_c , sugere não haver nenhuma interferência significativa desses óxidos na etapa de nucleação e crescimento dos núcleos de cristalização.

O mecanismo de crescimento dos cristais foi determinado pelo índice de Avrami Ψ e pelo parâmetro ϕ , onde ambos apresentaram que a cristalização de superfície foi predominante em todas as amostras estudadas.

As análises de difração de raio-x permitiram a observação da modificação das composições em relação ao tempo e a temperatura de tratamento, sendo apresentadas na forma do diagrama TTT. Os diagramas TTT das composições estudadas apresentaram concordância com os valores de estabilidade vítrea obtidas, onde as Composições 2, 3, 4 e 5 apresentaram maior estabilidade vítrea que a Composição 1. Isto é percebido quando os vidros com Nb_2O_5 , TiO_2 , V_2O_5 e com ZrO_2 permanecem amorfos em condições de tempo e de temperatura maiores que aquelas observadas para a Composição 1. Ainda observou-se que as Composições 2 e 5 modificadas pelos óxidos Nb_2O_5 e ZrO_2 apresentam maior estabilidade que as Composições 3 e 4 modificadas pelos óxidos TiO_2 e V_2O_5 , pois estes apresentam cristalização somente em condições de tempo e temperaturas mais elevadas (Composição 2 - 700 °C em 60 minutos) e (Composição 5 - 700 °C

em 10 minutos), o que ocorre para TiO_2 e V_2O_5 em $650\text{ }^\circ\text{C}$ após 10 minutos. A ordem decrescente de estabilidade da fase vítrea observada pelo diagrama TTT é: Composição 2 > Composição 5 > Composição 4 > Composição 3 > Composição 1.

O diagrama TTT possibilitou a determinação das temperaturas de tratamento das fibras vítreas para obtenção de fibras parcialmente cristalinas e cristalinas. Para obtenção das fibras parcialmente cristalizadas, as composições foram tratadas: Composição 1 Temperatura de $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos, Composição 2 Temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos, Composição 3 Temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos, Composição 4 Temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos e Composição 5 Temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos. A obtenção das fibras cristalizadas se dará após os tratamentos: Composição 1 Temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos, Composição 2 Temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos, Composição 3 Temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos, Composição 4 Temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos e Composição 5 Temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos.

Os testes cromatográficos feitos com soluções de metanol nas concentrações de 10 e 100 mgL^{-1} mostraram que as fibras sem qualquer agente nucleante apresentam sinais para o analito que pouco se alteram com a passagem do material para parcialmente cristalino e cristalino, enquanto que as fibras com agentes nucleantes em suas composições apresentam uma supressão do sinal quando sucessivamente passam de vítreas a parcialmente cristalinas e a cristalinas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Al, J.; **Dynamics and Quantitative Analysis before Reaching a Partition Equilibrium.** *Analytical chemistry*, v.69, n. 16, p.3260-3266, 1997.

ALVAREZ, I.; BERMEJO, A. M.; TABERNERO, M. J.; FERNÁNDEZ, P.; LÓPEZ, P. **Determination of cocaine and cocaethylene in plasma by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry,** *Journal Chromatography B*, 789, p. 361-365, 2007.

ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. **Vidros**, Química Nova na Escola, São Paulo, p.9, 2001.

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

ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. **Solid phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers.** *Analytical Chemistry*, 62, p. 2145-2148, 1990.

AUGIS, J. A.; BENNETT, J. E. **Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method.** *Journal Thermal Analysis*, V.13, p.283-292 1987.

AVRAMI, M. **Kinetics of phase change. I. General Theory.** *Journal of Chemical Physics*, v.7, p.1103-1112, 1939.

AVRAMI, M. **Kinetics of phase change. III. Granulation, phase change and microstructure.** *Journal Chemical Physics*, v.9, p.177-184, 1941.

BALTUSSEN, E.; CRAMERS, C. A.; SANDRA, P. J. F. **Sorptive sample preparation – a review.** *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373, p. 3-22, 2002.

BANSAL, N. P.; DOREMUS, R. H.; BRUCE, A. J.; MOYNIHAN, C. T. **Kinetics of crystallization of ZrF₄-BaF₂-LaF₃ glass by differential scanning calorimetry.** *Journal American. Ceramic. Society.*, v.66, n.4, p.233-238, 1983.

BARTELT, R.; ZILKOWSKI, B. **Nonequilibrium quantitation of volatiles in air streams by SPME**, *Analytical Chemistry*, 71, p. 92-101, 1999.

BIANCHI, F.; BISCEGLIE, F.; CARERI, M.; BERNARDINO, S.; MANGIA, A. MUSCI, M. **Innovative sol-gel coatings for solid-phase microextraction Development of fibers for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons at trace level in water**. *Journal of Chromatography A*, 1196 - 1197, 2008 15-22.

CAMPOS, S. D., SILVEIRA, C. B., CASTRO, S. C., KAWANO, Y., **Preparation and Characterization of Glass Ceramic System Composed by BaO-Li₂O-ZrO₂-SiO₂ and Their Dependence on Treatment Temperatures**, *Material Research Bulletin*, 34, p.1661, 1999.

CAMPOS, S. D; SILVEIRA, C. B.; OLIVEIRA, A. F.; CAMPOS, E. A.; FRAPORTI, A. D. **Nb₂O₅ Coating of glass fibers applied by chemical Vapor Deposition**, *Surface Engineering*, 2011, DOI: 10.1179/1743294411Y.0000000032.

CÁNOVAS, M. L.; BARROS. N. C.; GALLARDO, E.; GONZÁLEZ, D.; LÓPEZ, P. S.; CASTRO, M. A. **Clinical effects and pharmacokinetics of ropivacaine and bupivacaine for epidural analgesia during labor**. *Esp Anestesiol Reanim*, 51, p. 128-132, 2004.

CHO, D.; KONG, S.; OH, S. **Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography**. *Water Research*, v. 37, p. 402-408, 2003.

D'AGOSTINO, P. A.; CHENIER, C. L.; HANCOCK, J. R.; LEPAGE, C. R. **Liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometric and desorption electrospray ionization tandem mass spectrometric analysis of chemical warfare agents in office media typically collected during a forensic investigation**. *Rapid commum Mass Spectrom*, 21, p. 543-549, 2007.

DU, X. H.; HUANG, J. C. **New criterion in predicting glass forming ability of various glass-forming systems**, *Chinese Physics B*, 17(01), p.249, 2008.

DUAN, R. G.; LIANG, K. M.; GU, S. R. **A new criterion for the stability of glasses**, *Journal European Ceramic Society*, 18, p. 1131, 1998.

EISERT, R.; LEVSEN, K. **Solid-phase microextraction coupled to gás chromatography: a new method for the analysis of organics in water**, *Journal of Chromatography A*, 733, p. 143, 1996.

FAVRETO, W. A. J. **Fibra de vidro recoberta com ZnO como suporte para análise de trihalometanos por HS-SPME-CG**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008. Dissertação (Mestrado).

GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O.; ALVES, O. L. **Transformação de fase em vidros**, Laboratório de Química do Estado Sólido – Unicamp, 2008. Disponível em: <[HTTP://lqes.iqm.unicamp.br/index.html](http://lqes.iqm.unicamp.br/index.html)>. Acesso em: 20 de mar. 2011.

GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A., **Chemistry of the Elements**, Pergamon Press, p. 394, 1989.

GRIMM, C. C.; BERGMAM, C.; DELGADO, J. T.; BRYANT, R. **Screening for 2-acetyl-1-pyrroline in the headspace of rice using SPME/GCMS**. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 49,1 p. 245-249, 2001.

HARRIS, D. C.; **Análise Química Quantitativa**. 6 Ed., Rio de Janeiro. LTC, 2005. p. 853.

HSI, C. S.; WANG, M. C. **Crystallization kinetics and phase transformation of Li₂O-Fe₂O₃-MnO₂- CaO-P₂O₅-SiO₂ glass**. *Journal Materials Residues*, v.13, n.9, p.2655-2661, 1998.

JCPDS (**Powder Diffraction File Search Manual**). International Center for Diffraction Data. Pennsylvania, U.S.A., 1981.

KURAN, P.; SOJAK, L. **Enviromental analysis of volatile organic compounds in water and sediment by GC**. *Journal Chromatography A*. 77, 1-2, p. 181-189, 1997.

LANÇAS, F. M.; **Extração em fase sólida (SPE)**. São Carlos, SP. RIMA, 2004. p.96.

LANÇAS, F. M.; **Validação de métodos cromatográficos de análises**. São Carlos, SP: RIMA, 2005. p. 62.

LEE, X. P.; KUMAZAWA, T.; KONDO, K.; SATO, K.; SUZUKI, O.; **Analysis of methanol or formic acid in body fluids by headspace solid-phase**

microextraction and capillary gas chromatography. *Journal Chromatography: Biomedical Sciences and Applications*. 734, 1, p. 155-162, 1999.

MARSILI, R.; MILLER, N. **Determination of major aroma impact compounds in fermented cucumbers by SPME/GCMS olfactometry detection.** *Journal Chromatography Science*, 38, p. 307-314, 2000.

MATUSITA, K.; SAKKA, S. **Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal analysis – criterion on application of Kissinger plot.** *Journal Non-Cryst. Solids*, v.38&39, p.741-746,1980.

MENESES, F. C. G. **Preparação e Caracterização de Materiais Vítreos Dopados com Lantanídeos Otimizados para Conversão infravermelho → ultravioleta.** Universidade Federal de Pernambuco, 2002. Tese (Doutorado).

MOKHTARI, B.; POURABDOLLAH, K. **SPME-GC determination of methanol as a hydrate inhibitor in crude oil.** *Talanta*, 351, p. 118-125, 2011.

MOTLAGH, S.; PAWLISZYN, J. **On-line monitoring of flowing samples using solid phase microextraction-gas chromatography,** *Analytical Chimica Acta*, 284 p. 265, 1993.

NASCIMENTO, M. L. F.; SOUZA, L. A.; FERREIRA, E. B.; ZANOTTO, E. D. **Can glass stability parameters infer glass forming ability,** *Journal Non-Crystalline Solids*, 351, p. 3296, 2005.

NOVATSKI, A. **Vidro aluminossilicato de cálcio dopado com Ti^{3+} ou Ce^{3+} para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente.** Universidade Estadual de Maringá, 2009. Tese (Doutorado).

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades.** Curitiba: Hemus Ed. S.A., 2000.

PAGE, B.; LACROIX, G. **Analysis of volatile contaminants in vegetable oils by headspace SPME with carboxen-based fibers.** *Journal Chromatography A*. 873, p. 79-94, 2000.

PARASCHIVESCU, M. C.; ALLEY, E. G.; FRENCH, W. T.; HERNANDEZ, R.; ARMBRUST, A. **Determination of methanol in biodiesel by headspace solid phase microextraction.** • *Bioresource Technology*. 99, 13, p. 5901-5905, 2008.

PAWLISZYN, J. **Solid Phase Microextraction: Theory and Practice**, Wiley-VCH, New York, 1997.

PEDROSA, G. P. **Filmes nanoestruturados de Prata Autoformados por Difusão Térmica de Nanopartículas em Substratos Vítreos Ativos.** Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2007. Tese (Doutorado).

PEÑALVER, A.; POCURULL, E.; BORRULL, F.; MARCÉ, R. M. **Trends in, Analytical chemistry**, 18(8), p. 557, 1999.

POULAIN, M.; **Crystallization in fluoride glasses.** *Thermochimica acta*, 280/281, p. 343-351, 1996.

PRAGST, F.; AUWARTER, V.; KIESSLING, B.; DYES, C. **Wipe-test and patch-test for alcohol misuse based on the concentration ratio of fatty acid ethyl esters and squalene CFAEE/CSQ in skin surface lipids.** *Forensic Science International*, 143, p,77-86, 2004.

RAY, C. S.; DAY, D. E. **Determination the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis.** *Journal American Ceramics Society*, v.73, n.2, p.439-442, 1990.

RIVERO, R. T.; TOPIWALA, V. **Quantitative determination of formaldehyde in cosmetics using a combined solid-phase microextraction-isotope dilution mass spectrometry method.** *Journal Chromatography A*, 1029, p. 217-222, 2004.

SAAD, M., POULAIN M. **Materials**, *Science Forum*, 11, p. 19-20 1987.

SANTOS, F. J.; SARRION, N.; GALCERAN, M. T. **Analysis of chlorobenzenes in soils by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-ion trap mass spectrometry.** *Journal Chromatography A*. 77, p. 181-189, 1997.

SCHNEIDER, R. **Materiais híbridos formados por nanofilmes moleculares depositados sobre nanofilmes metálicos produzidos por processo bottom-up**

em substratos vítreos para uso como parte ativa de nanodispositivos. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2008. Dissertação (Mestrado).

SILVA, A. C. L.; **Tipificação de Méis Brasileiros por Micro-Extração em Fase Sólida Combinada com Cromatografia Gasosa (SPME-CG).** Universidade Estadual de Campinas, 2006. Tese (Doutorado)

SILVEIRA, B. C.; **Fibras de vidro a base de Li₂O – ZrO₂ – BaO – SiO₂ recobertas com Nb₂O₅ para utilização em Micro-Extração em Fase Sólida.** Universidade Federal de Santa Catarina, 2005. Tese (Doutorado)

TIENPONT, B.; DAVID, F.; DESMET, K.; SANDRA, P. J. F. **Stir bar sorptive extraction-thermal desorption-capillary GC-MS applied to biological fluids.** *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373, p.46-55, 2002.

VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. **Microextração por fase sólida.** *Química Nova*, v.4, n.23, p. 523-530, 2000.

WAKASUGI, T.; OTA, R. FUKUNAGA J. **Glass-forming ability and crystallization tendency evaluated by the DTA method in the Na₂O-B₂O₃-Al₂O₃,** *Journal of the American Ceramic Society*, 75(11), p. 3129-3132, 1992.

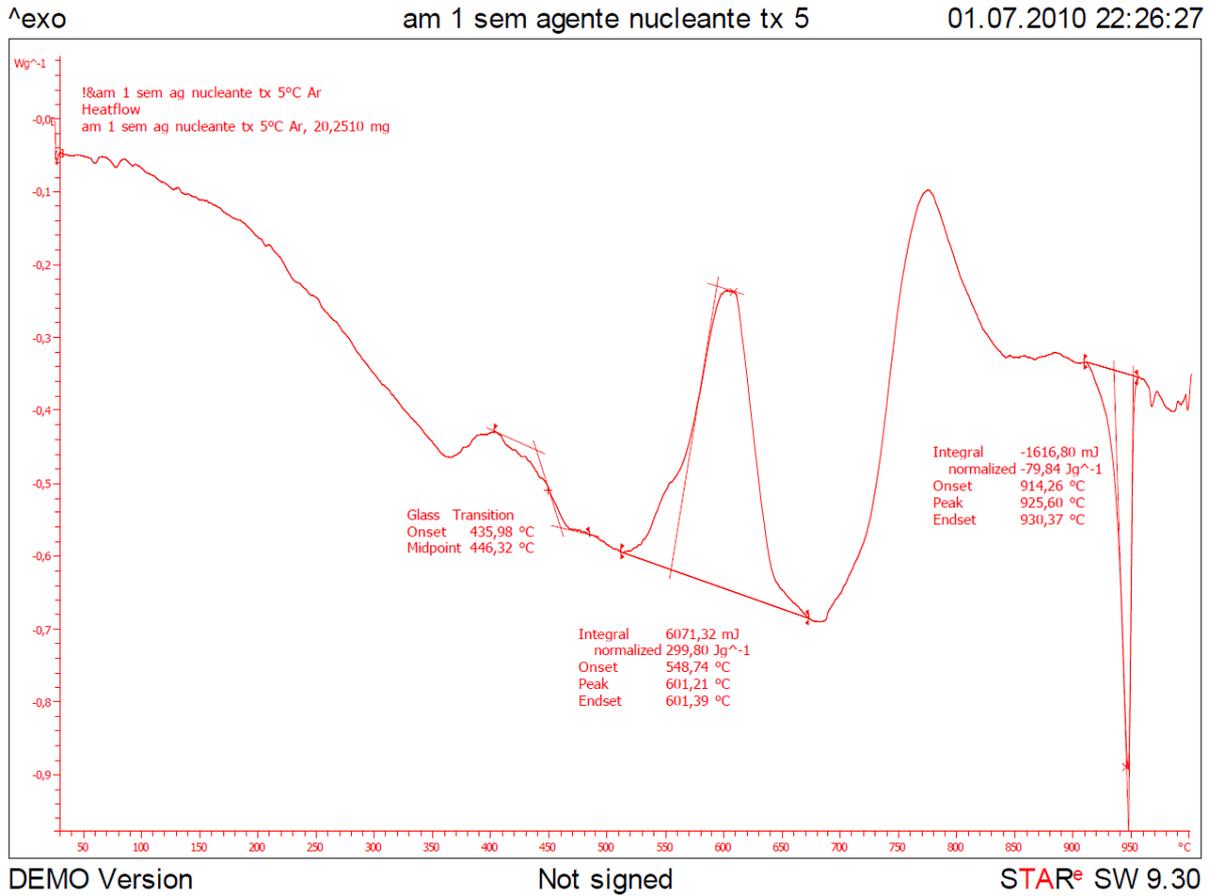
WATSON. C.; ASHLEY, D. **Quantitative analysis of acetates in cigarette tobacco using SPME-GCMS.** *Journal of Chromatography Science*, 38, 137-144, 2000.

ZACHARIASEN, W. H. **The atomic arrangement in glass.** *The American Chemistry Society*, 54, p. 3841-3851, 1932.

ZINI, C. A. **Estudo dos compostos voláteis de algumas espécies de Eucalipto através do uso de microextração em fase sólida no modo headspace (HS-SPME).** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002. Tese (Doutorado).

8. APENDICE

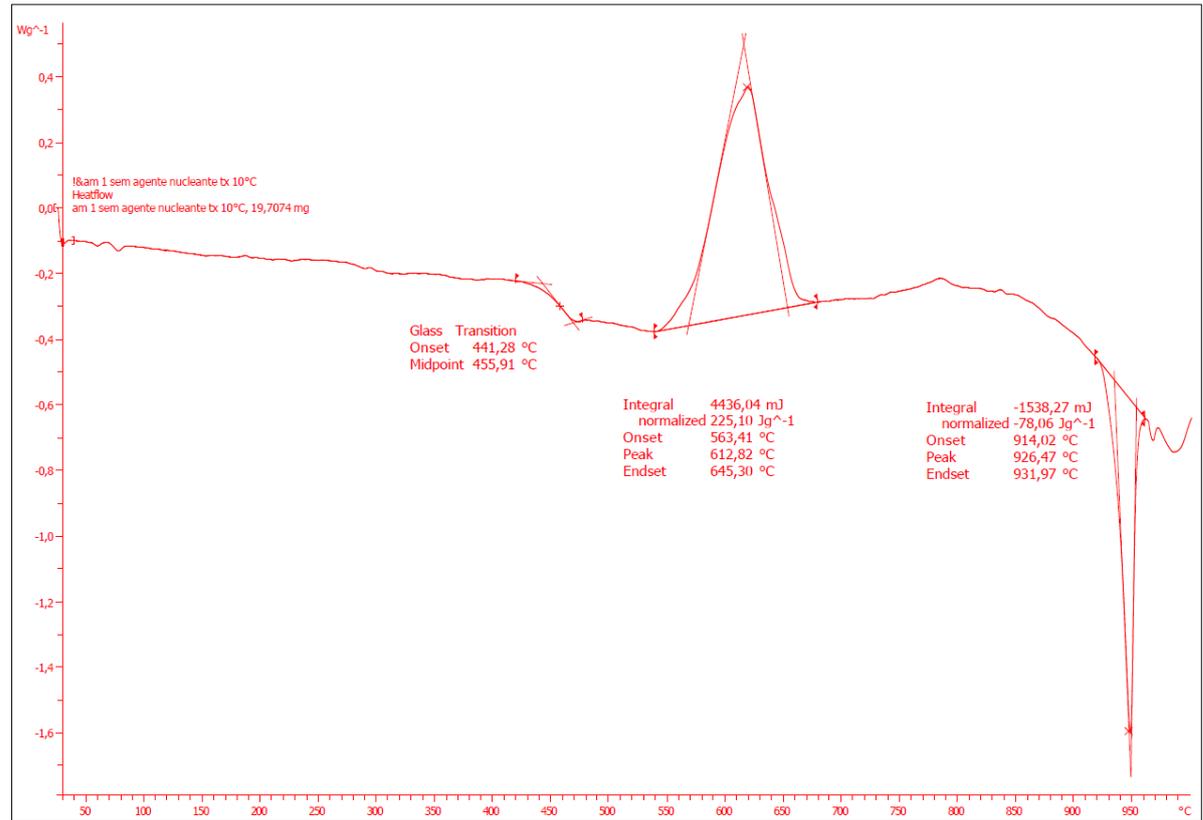
APENDICE 1: Termogramas da Composição sem Agente Nucleante em taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °Cmin⁻¹.



^exo

am 1 sem agente nucleante tx 10

01.07.2010 23:08:23



DEMO Version

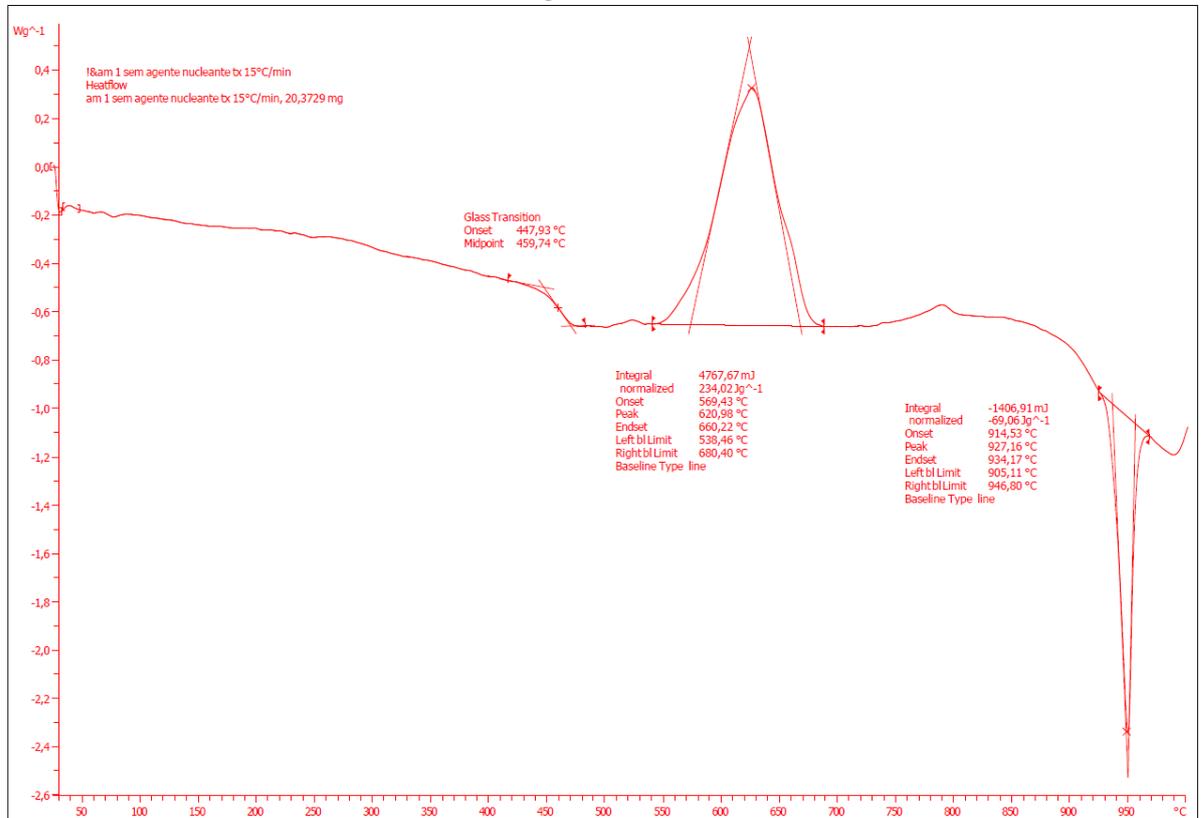
Not signed

STAR^e SW 9.30

^exo

am 1 sem agente nucleante tx 15

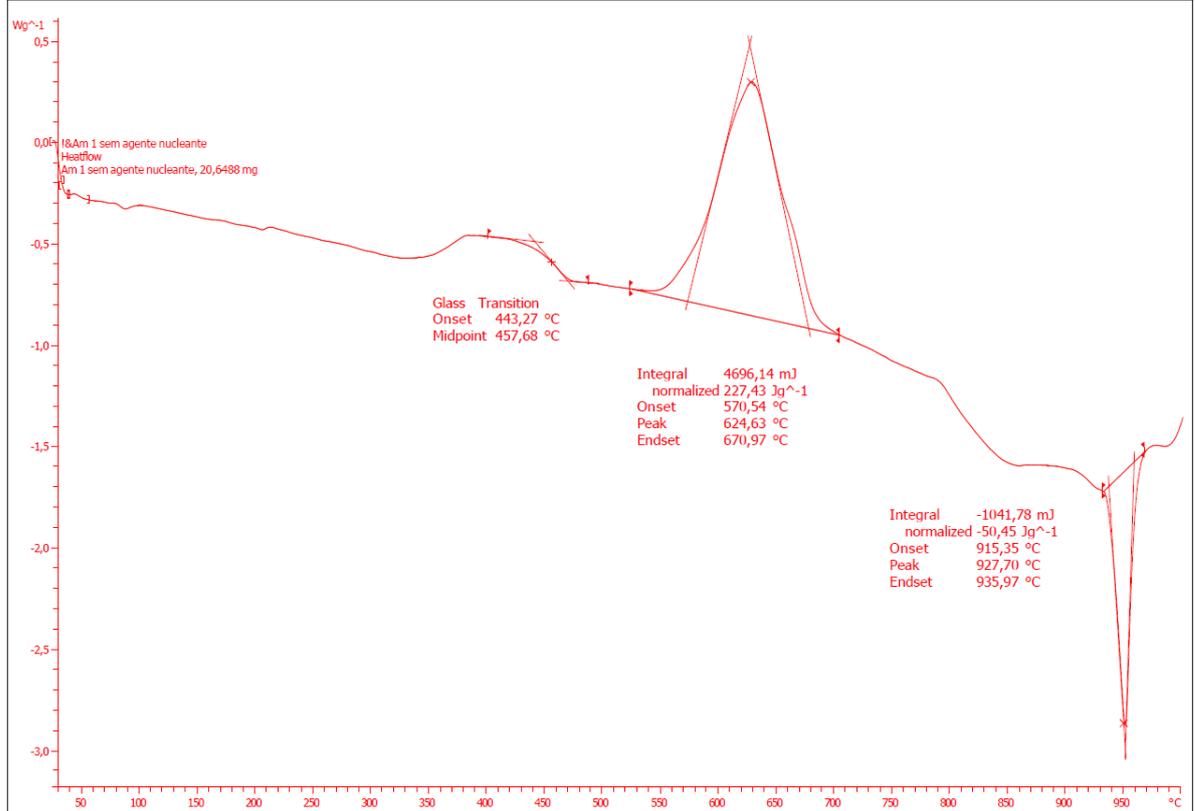
01.07.2010 22:40:54



DEMO Version

Not signed

STAR^e SW 9.30

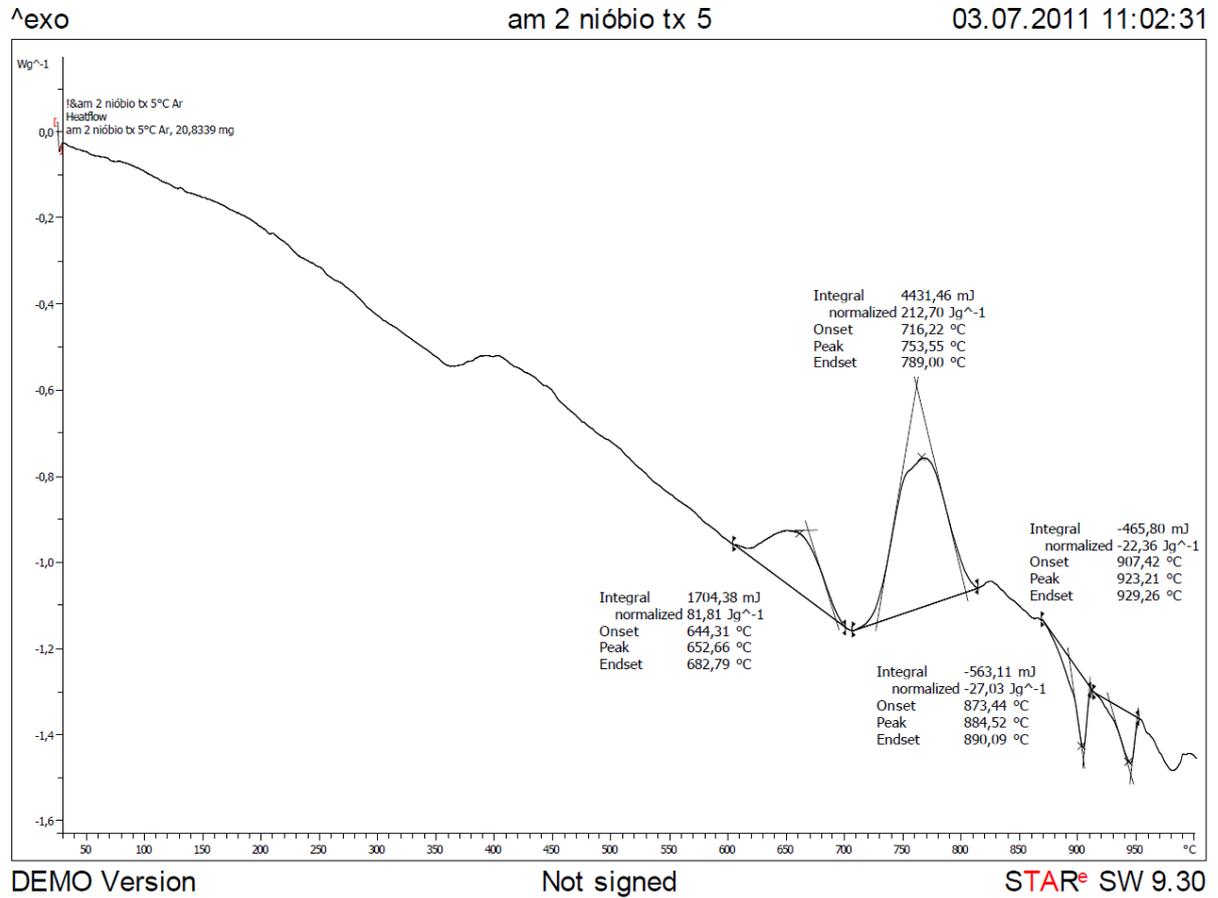


DEMO Version

Not signed

STAR[®] SW 9.30

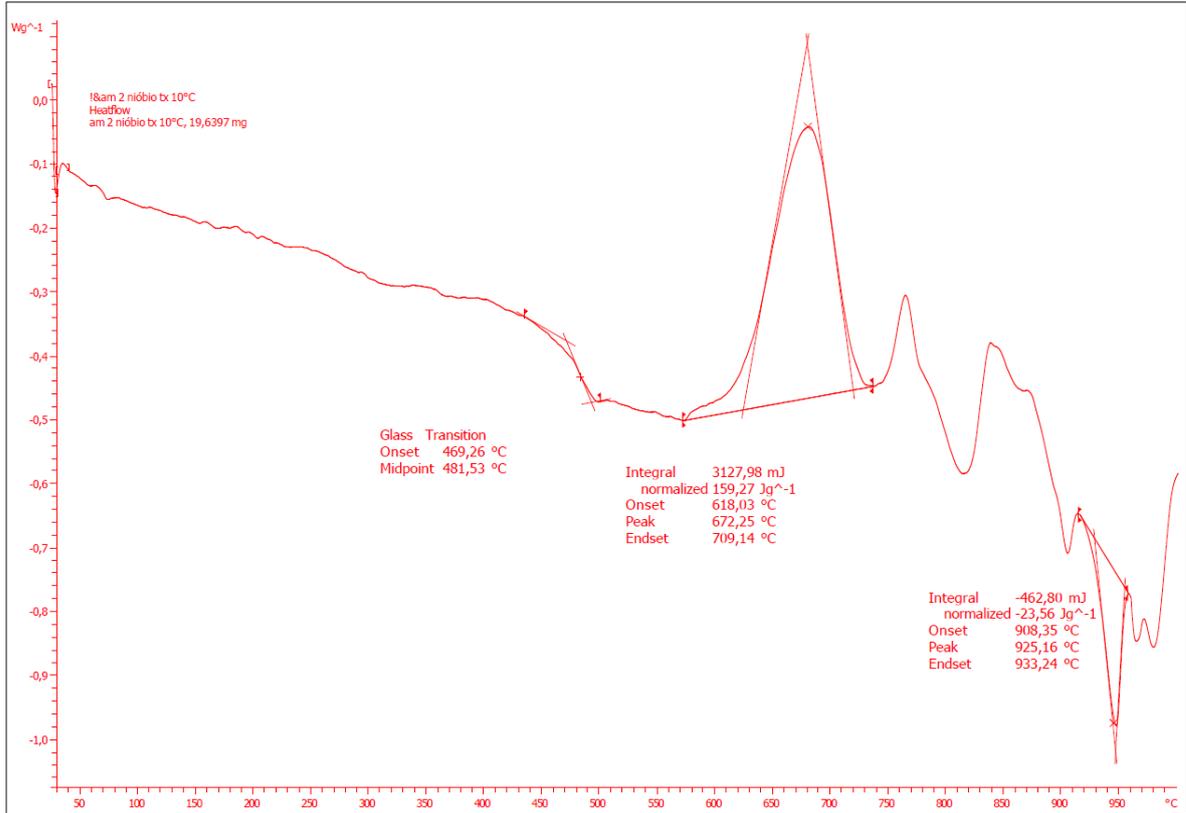
APENDICE 2: Termogramas da Composição modificada pelo óxido de Nióbio em taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °Cmin⁻¹.



^exo

am 2 nióbio tx 10

01.07.2010 23:25:33



DEMO Version

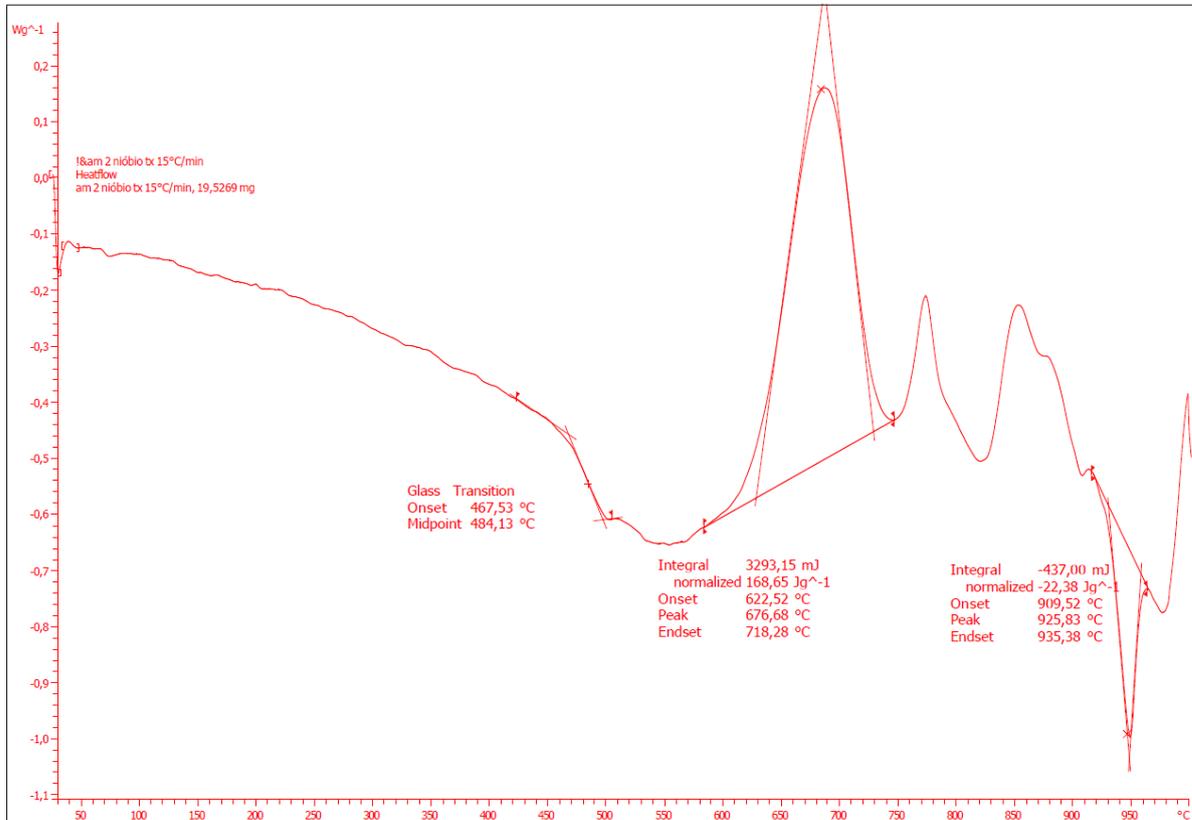
Not signed

STAR^e SW 9.30

^exo

am 2 nióbio tx 15

01.07.2010 22:53:21



DEMO Version

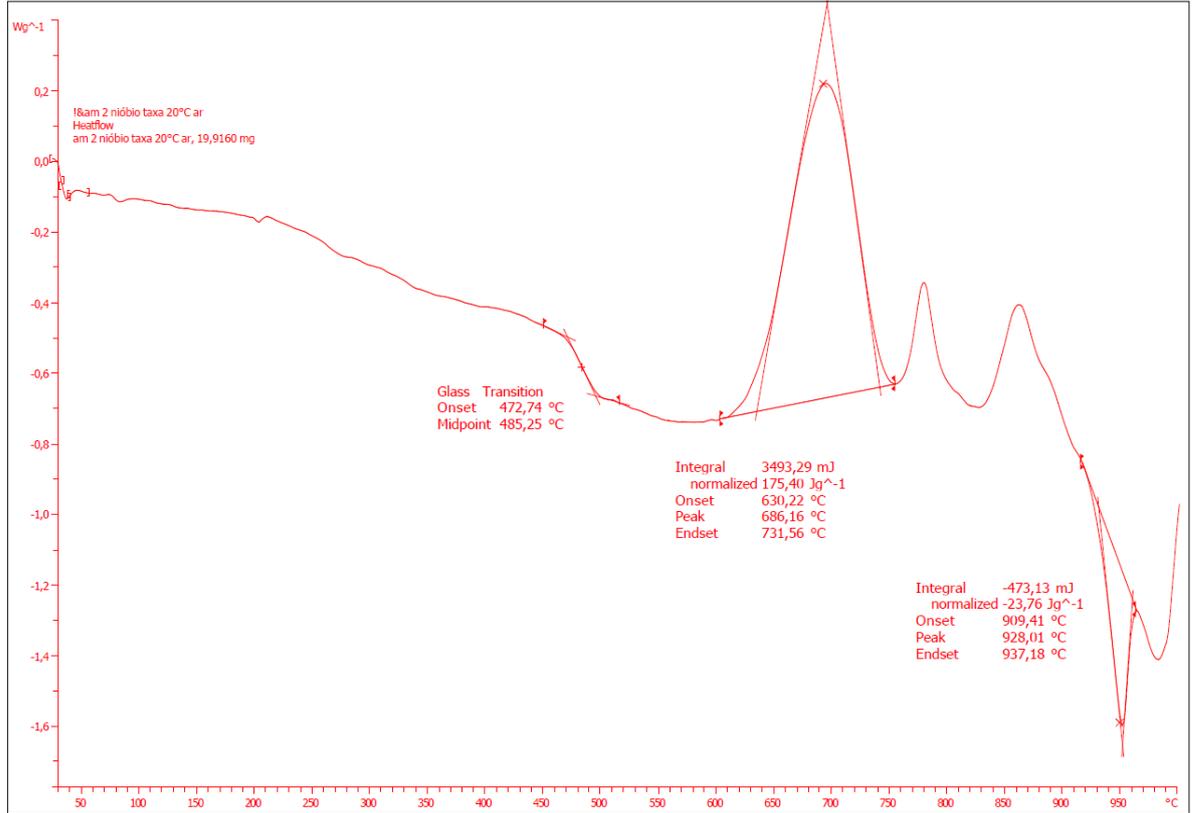
Not signed

STAR^e SW 9.30

^exo

am 2 nióbio tx 20

01.07.2010 21:23:53

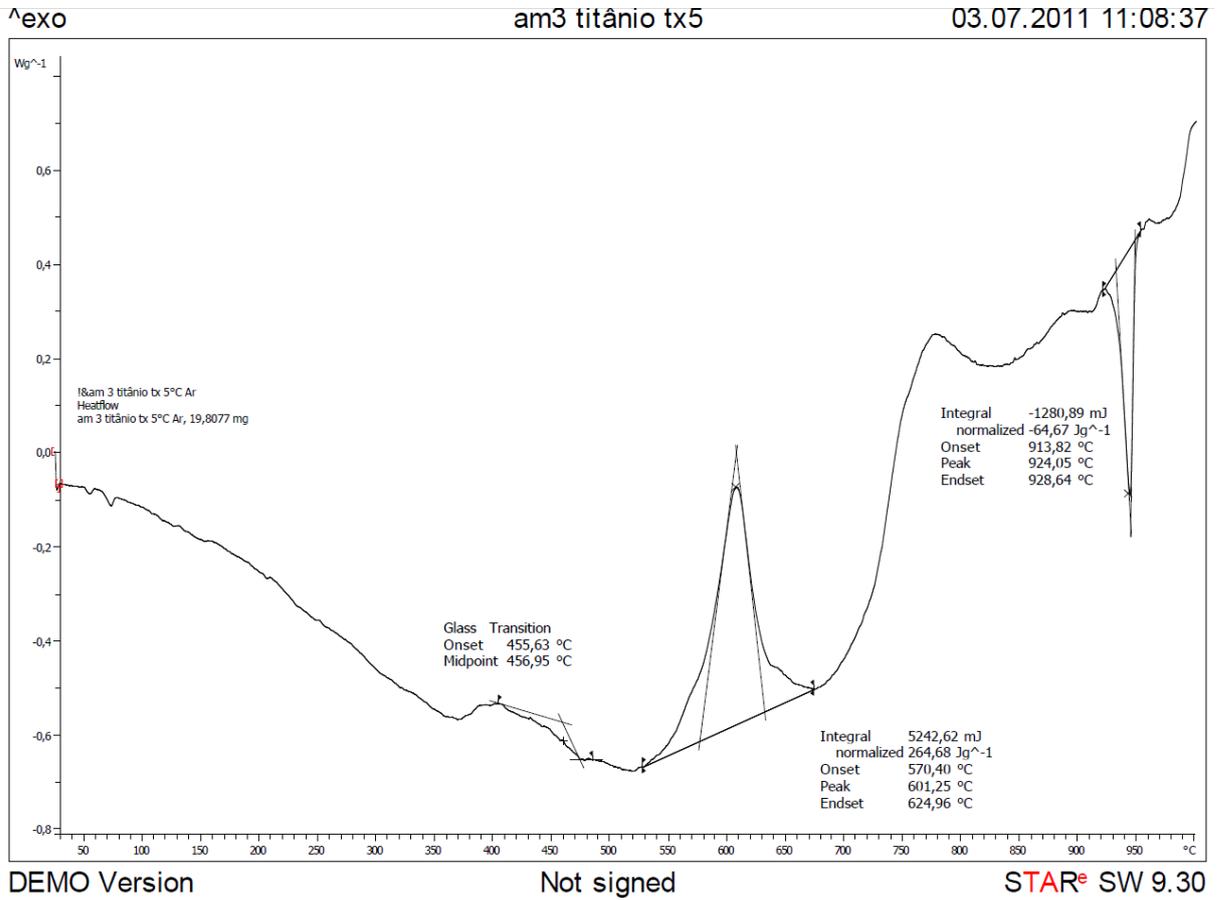


DEMO Version

Not signed

STAR^e SW 9.30

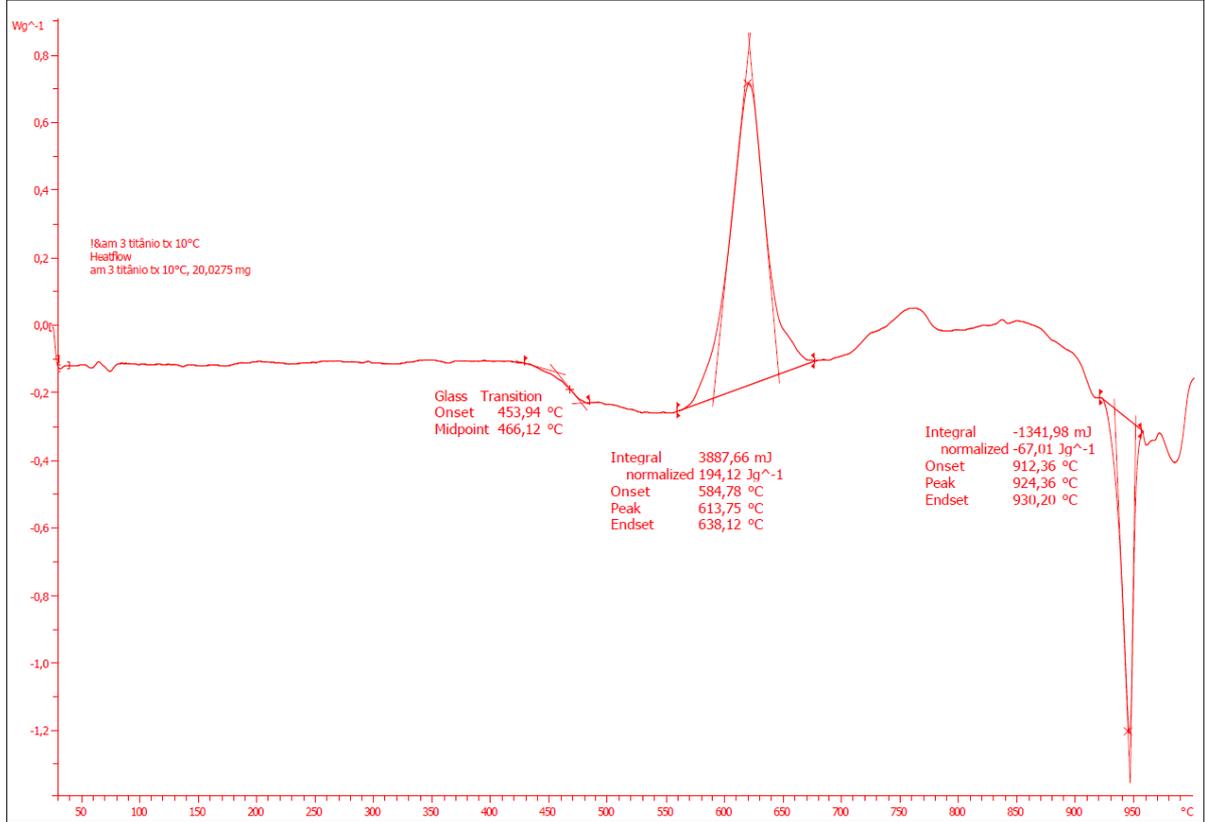
APENDICE 3: Termogramas da Composição modificada pelo óxido de titânio em taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °Cmin⁻¹.



^exo

am 3 titânio tx 10

01.07.2010 23:32:31



DEMO Version

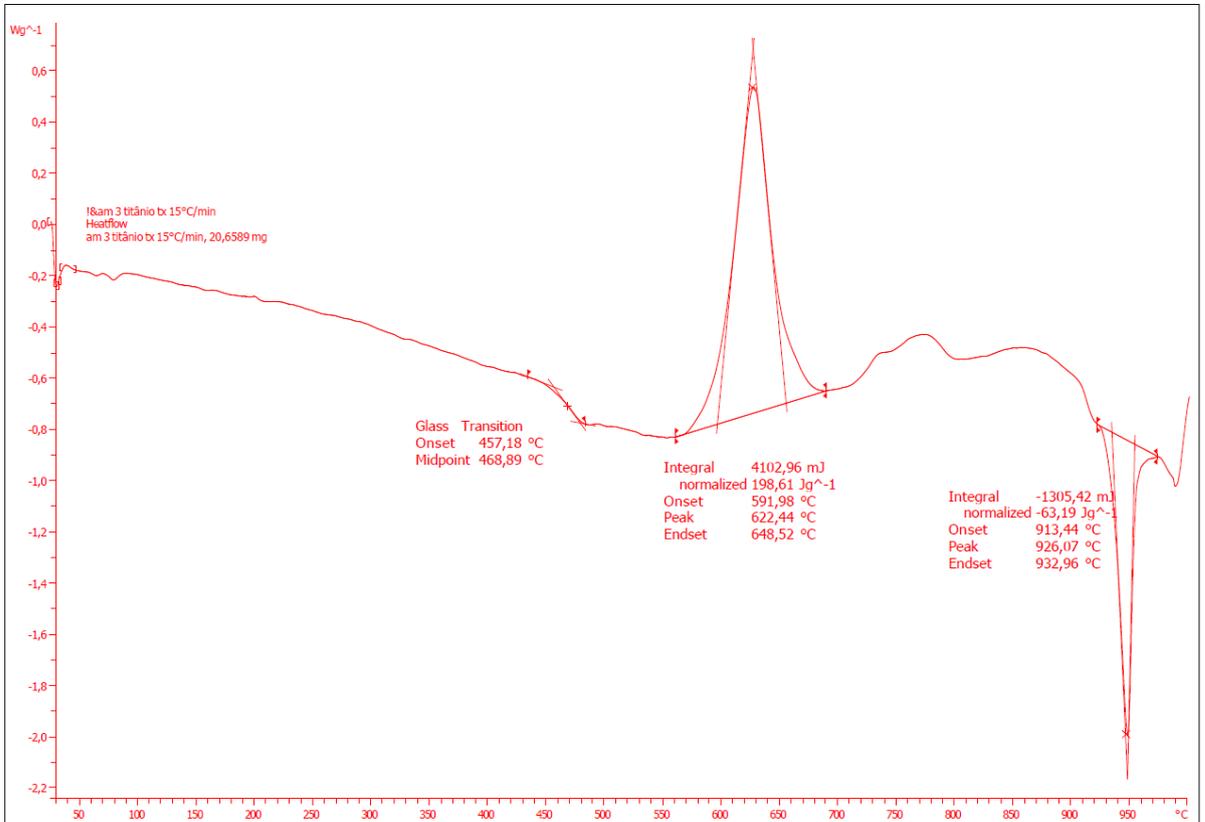
Not signed

STAR^e SW 9.30

^exo

am 3 titânio tx 15

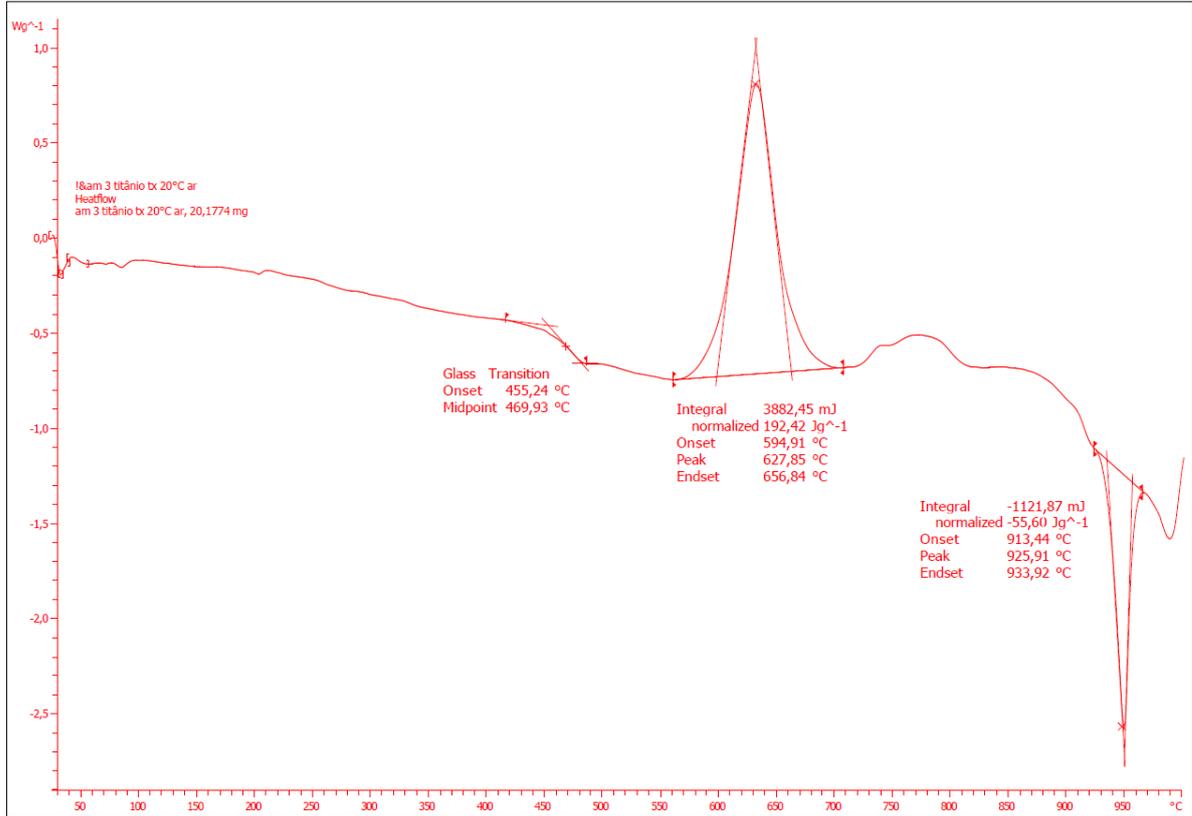
01.07.2010 22:57:31



DEMO Version

Not signed

STAR^e SW 9.30

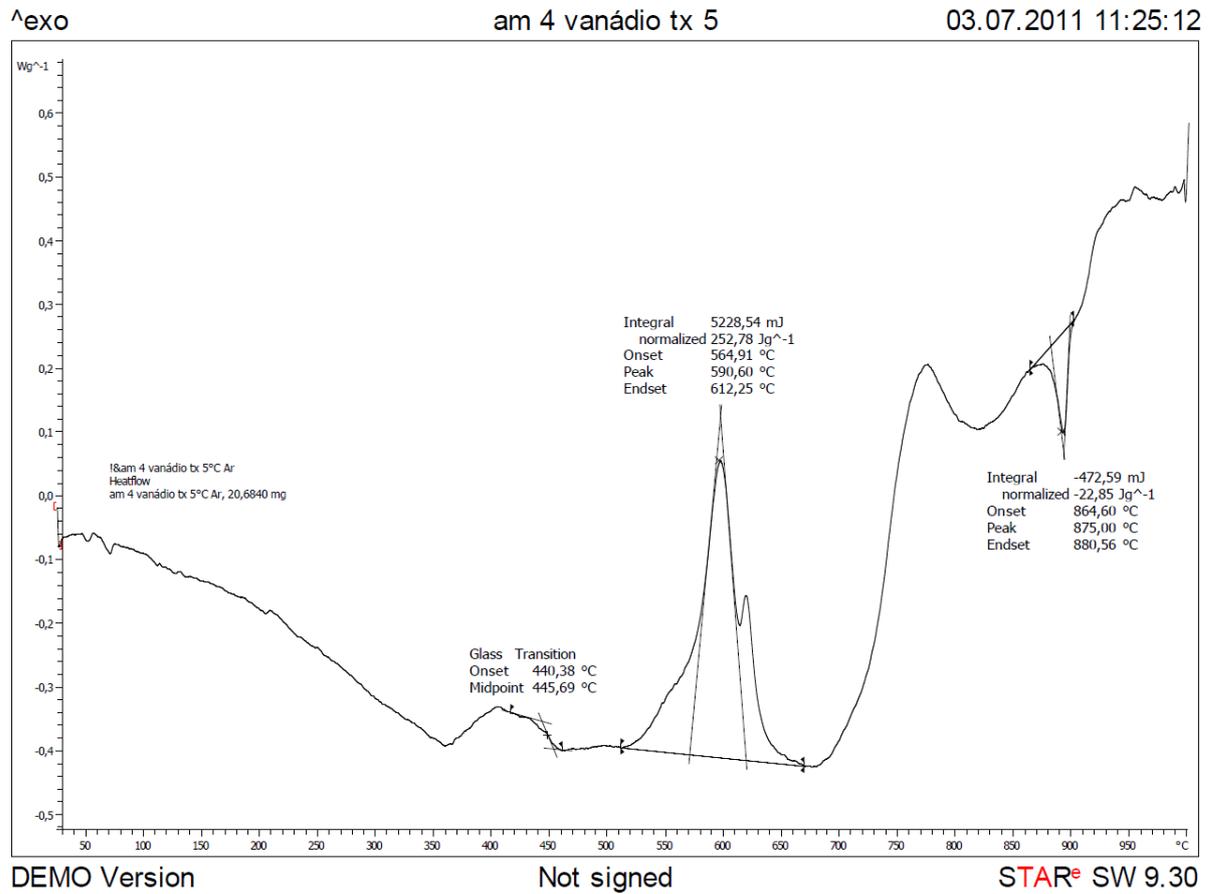


DEMO Version

Not signed

STAR^e SW 9.30

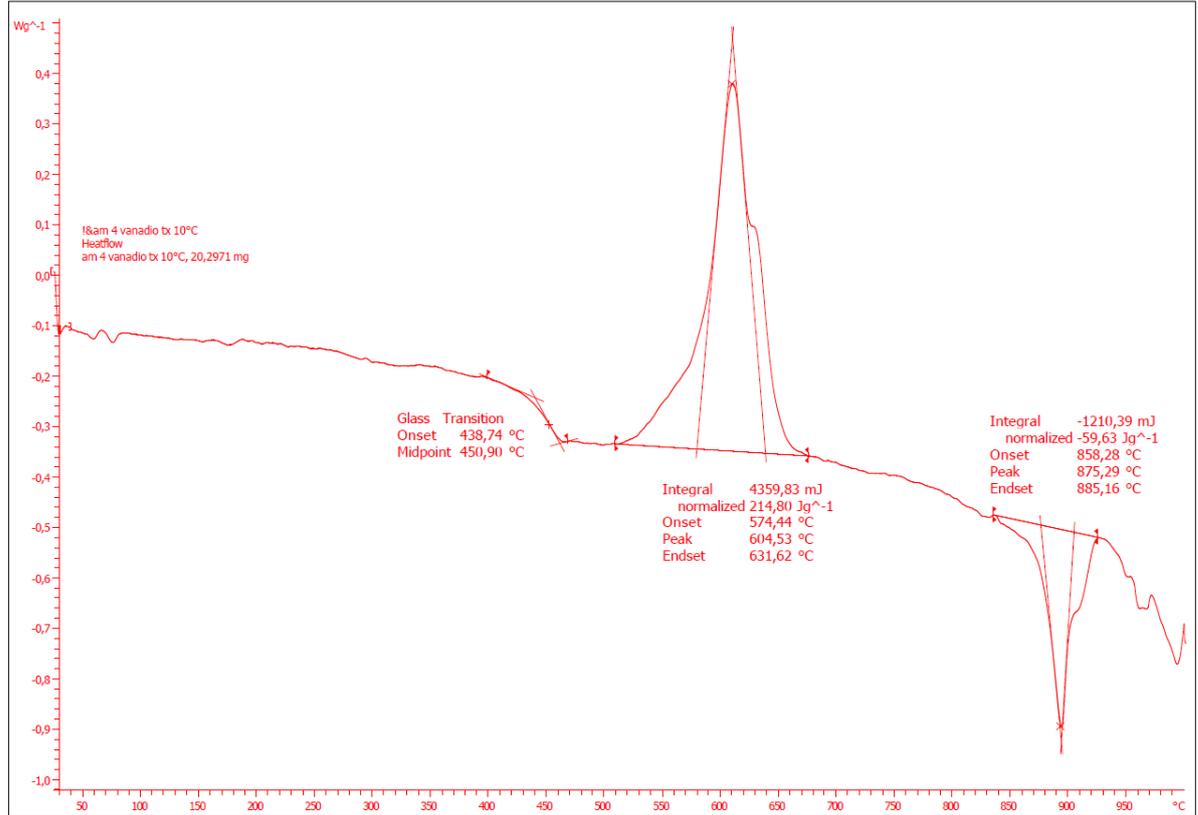
APENDICE 4: Termogramas da Composição modificada pelo óxido de vanádio em taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °Cmin⁻¹.



^exo

am 4 vanádio tx 10

01.07.2010 23:36:28



DEMO Version

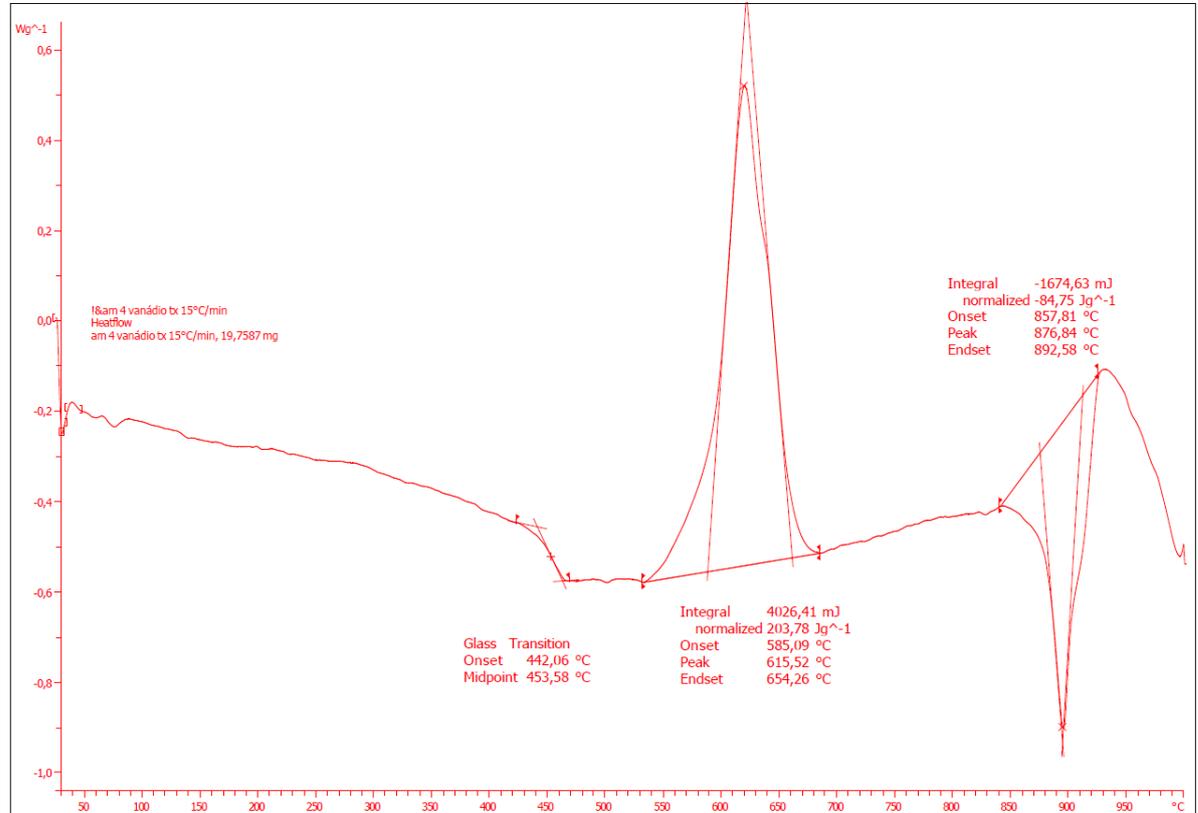
Not signed

STAR^e SW 9.30

^exo

Am 4 vanádio tx15°C

09.08.2010 18:22:47



DEMO Version

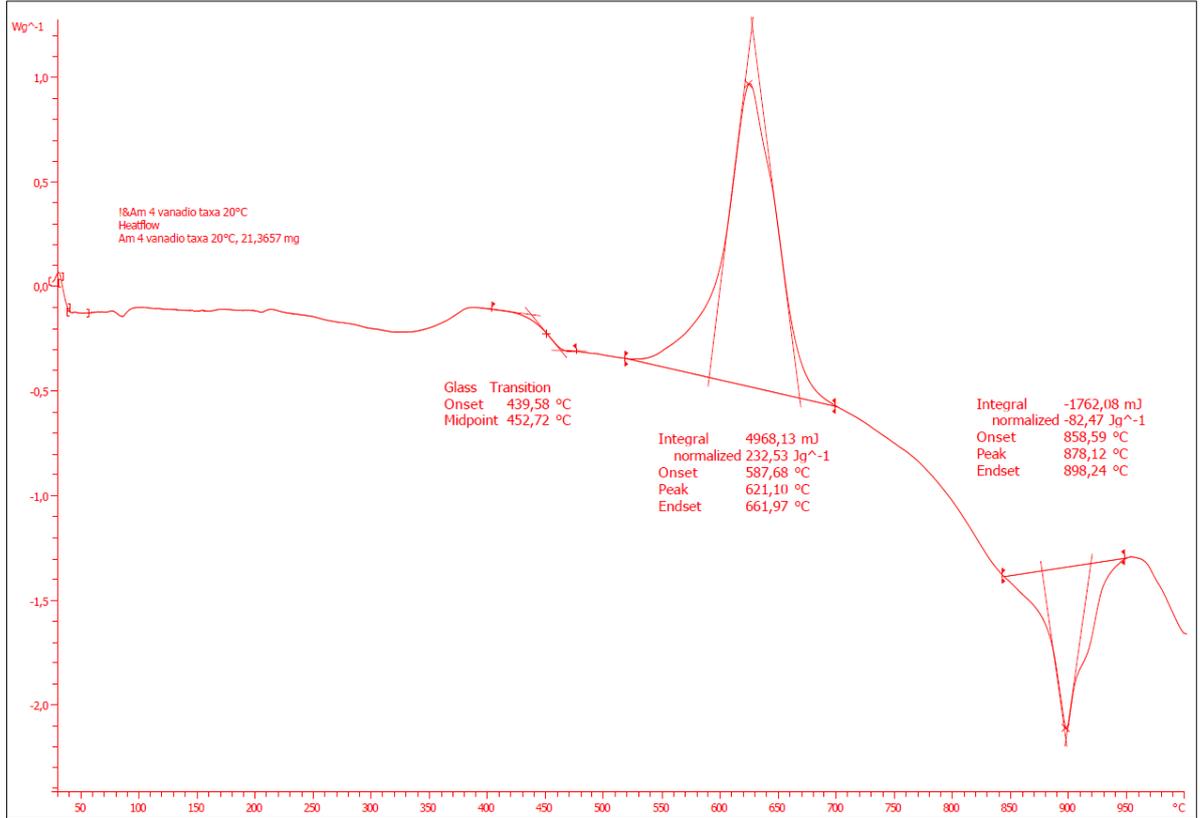
Not signed

STAR^e SW 9.30

^exo

am 4 vanádio tx 20

01.07.2010 22:04:56

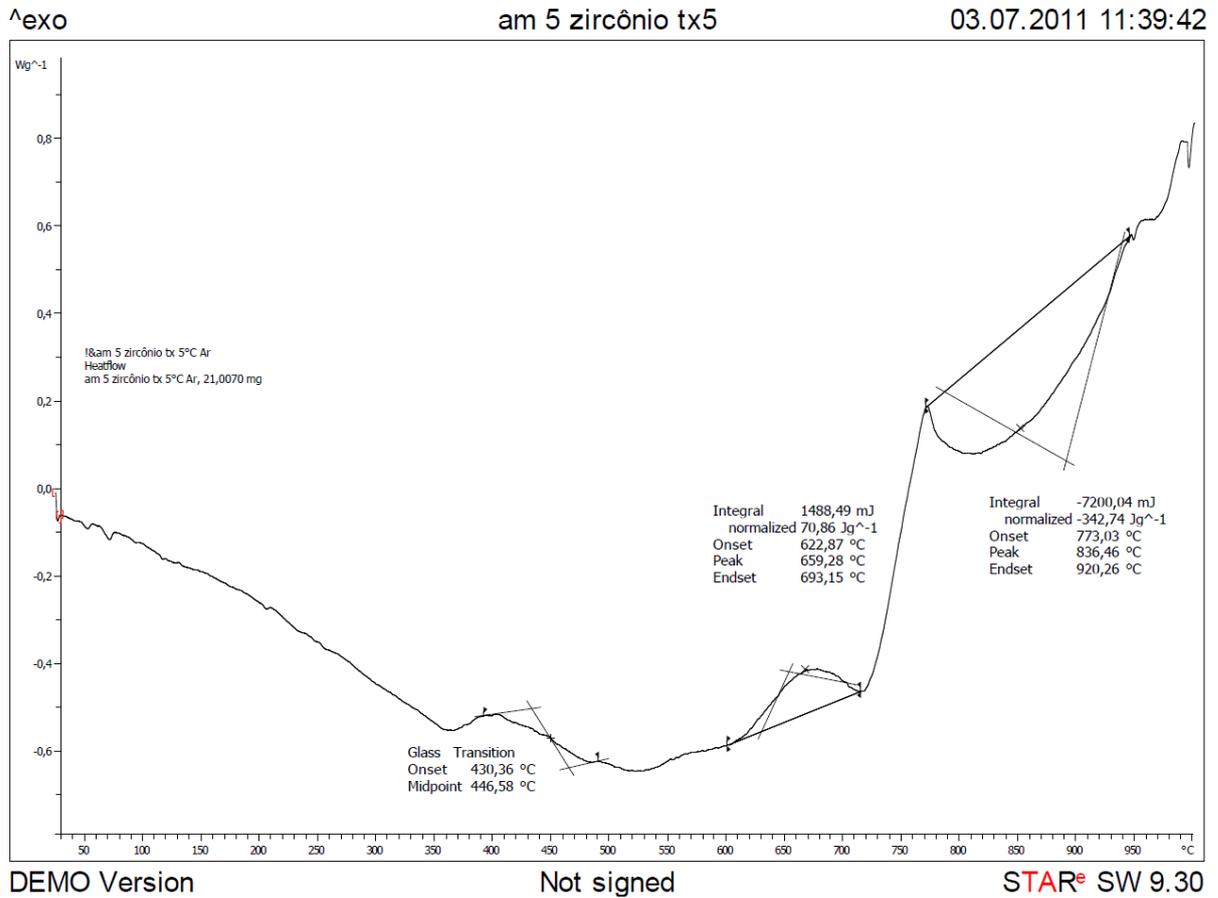


DEMO Version

Not signed

STAR[®] SW 9.30

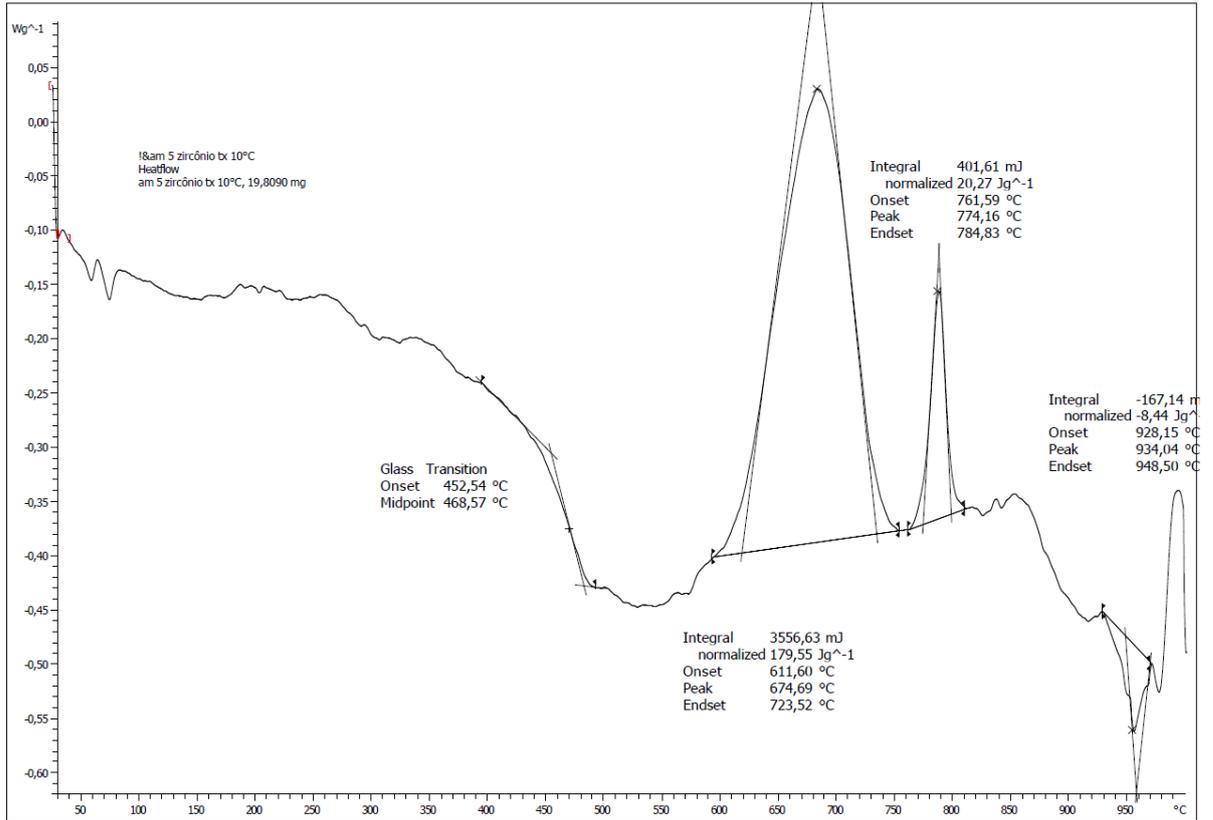
APENDICE 5: Termogramas da Composição modificada pelo óxido de zircônio em taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °Cmin⁻¹.



^exo

am 5 zircônio tx 10

03.07.2011 11:45:07



DEMO Version

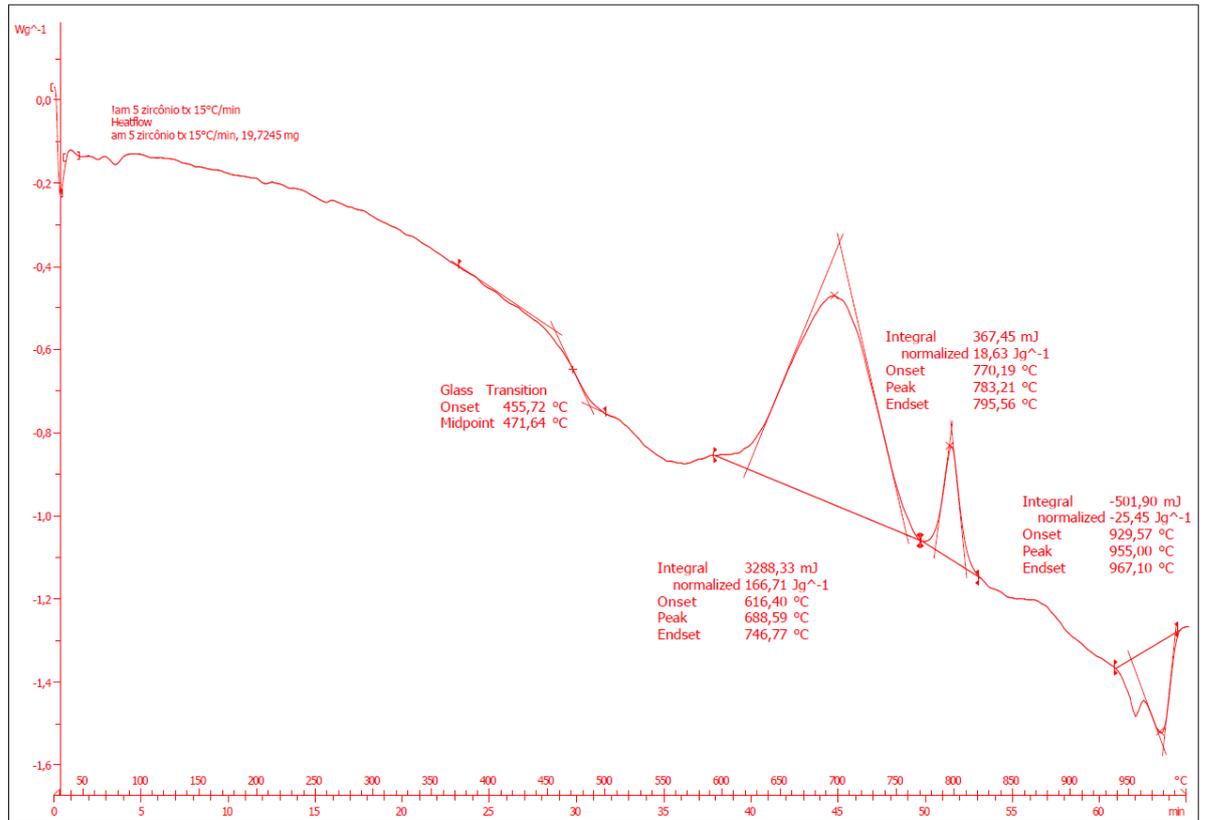
Not signed

STAR[®] SW 9.30

^exo

Am 5 Zircônio tx 15°C

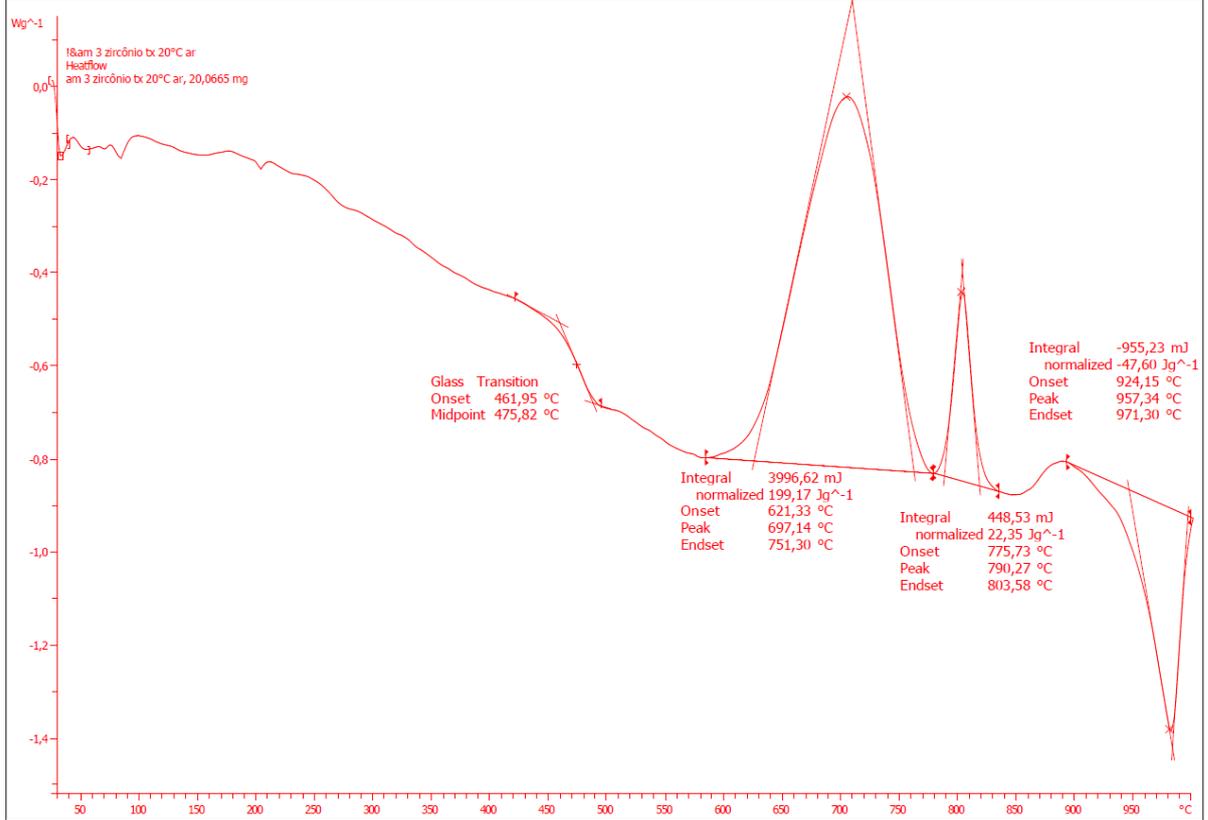
09.08.2010 18:23:14



DEMO Version

Not signed

STAR[®] SW 9.30



DEMO Version

Not signed

STAR^e SW 9.30