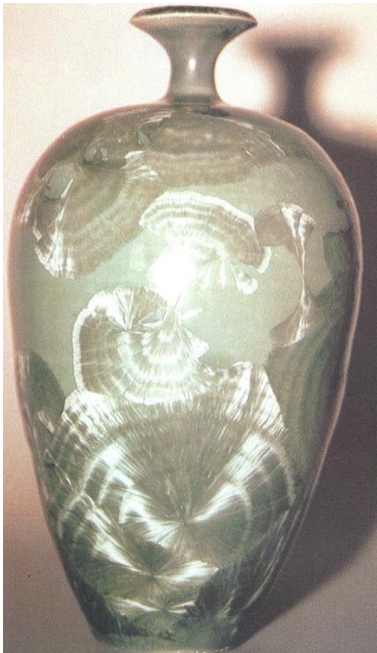


DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

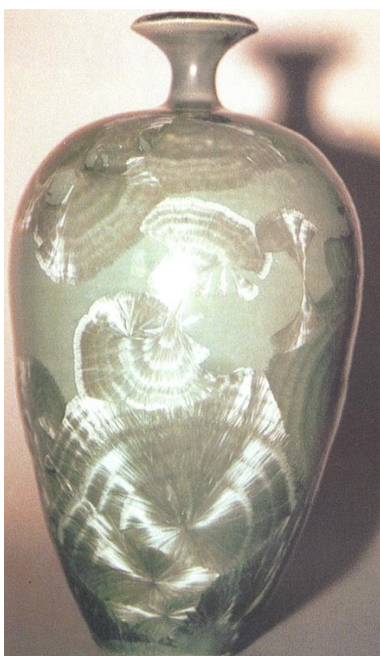


**Estudo do efeito de metais de transição na cristalização de vidrados**

**Autor:** Alcides Everildo José Siteo

Maputo, Dezembro de 2015

Dissertação DE MESTRADO



**Estudo do efeito de metais de transição na cristalização de vidrados**

**Autor:** Alcides Everildo José Siteo

**Supervisores:** Professor Doutor Carvalho Madivate

Prof. Doutor Arão Manhique

Maputo, Dezembro de 2015

“O temor ao Senhor é o princípio da sabedoria: bom entendimento tem todos os que  
Lhe obedecem; o Seu louvor permanece para sempre” (Salmos 111:10)

“O temor do Senhor é o princípio da sabedoria, e a ciência do Santo a prudência”  
(Provérbios 9: 10)

“Porque o Senhor dá a sabedoria: da sua boca vem o conhecimento e o  
entendimento” (Provérbios 2: 6)

*Dedico este trabalho a minha esposa Evelina...*

## **Agradecimentos**

Agradeço em primeiríssimo lugar a DEUS pela vida, saúde, sabedoria e inteligência pois **“todas as coisas foram feitas por intermédio Dele, e, sem Ele nada do que foi feito se fez”** (João 1:3).

Aos supervisores, Professor Carvalho Madivate e Prof. Doutor Arão Manhique, pela sua sabedoria, inteligência, paciência e apoio prestado na realização deste trabalho;

Um agradecimento especial a minha esposa Evelina Siteo pelo apoio moral e pela sua presença e disponibilidade permanentes na minha vida.

Ao LEM (Laboratório de Engenharia de Moçambique) pela ajuda prestada na preparação das amostras.

Os meus agradecimentos vão também para todo o corpo docente, estudantes, CTA, do Departamento de Química da Faculdade de Ciências da UEM que directamente ou indirectamente me ajudaram e com os quais aprendi ao longo destes anos.

A Doutora Sabine Verryn do XRD Lab & Consulting pelos ensinamentos e pela realização dos ensaios de Difracção dos Raios – X para a determinação das fases cristalinas presentes.

Não posso deixar de agradecer aos meus pais, irmãos, tios, primos e amigos que sempre se mostraram disponíveis em me apoiar.

## **Declaração sob compromisso de honra**

A presente dissertação foi elaborada pelo autor com base na bibliografia e outras fontes a que faz referência ao longo do trabalho e submetida ao Departamento de Química da Universidade Eduardo Mondlane, como requisito parcial, para a obtenção do grau de Mestre em Química e Processamento de Recursos Locais.

Maputo, aos 22 de Fevereiro de 2016

O Autor

---

(Alcides Everildo José Siteo)

## Resumo

Apesar de a formação de cristais ser uma área bem desenvolvida, a caracterização da formação de cristais nos vidrados é uma área que mereceu aparentemente pouca atenção. Tomando como base as composições usadas por especialistas da cerâmica artística na produção de vidrados cristalinos, estudou-se o efeito do zinco, titânio, crómio, cério, manganês, molibdénio, vanádio, ítrio e zircónio (elementos do grupo dos metais de transição) na cristalização de matrizes seleccionadas de vidrados. Para o efeito, preparou-se amostras com composições seleccionadas da literatura. Estas foram moídas, homogeneizadas, fundidas em cadinhos de platina e arrefecidas sem cristalizar. Em seguida, foram submetidas a um tratamento térmico para promover a cristalização e as fases cristalinas formadas foram identificadas por difracção de raios X (DRX). Os resultados mostram que a cristalização dos óxidos adicionados não segue um comportamento regular, como se poderia esperar, mesmo para elementos como titânio e zircónio; crómio e molibdénio localizados no mesmo grupo da tabela periódica. Zinco e zircónio cristalizam na forma de silicatos, enquanto que o titânio e molibdénio cristalizam, sob certas condições, na forma de  $\text{CaTiSiO}_5$  e  $\text{CaMoO}_4$  ou  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  respectivamente. Quando o crómio, manganês, vanádio e cério são adicionados individualmente a fase cristalina identificada é a do óxido adicionado. O ferro cristaliza na forma de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . O ítrio cristaliza na forma de  $\text{CaY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  mas quando combinado com vanádio o vidro cristaliza na forma de  $\text{YVO}_4$ . Nas amostras onde se introduziram dois agentes cristalizantes, não teve lugar necessariamente a esperada formação do silicato duplo com excepção do titânio e ítrio que formam com cálcio silicatos duplos [ $\text{CaTiSiO}_5$  e  $\text{CaY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ ]. A inversão dos teores do componente maioritário com o teor do componente minoritário não causa necessariamente uma inversão das fases cristalinas formadas. Nas amostras dos óxidos de molibdénio, crómio, cério e zinco a alteração da composição da matriz base produziu resultados que seguem um padrão regular no que concerne a quantidade da fase cristalina formada.

Palavras-chaves: Vidrados cristalinos, cristalização, nucleação

**Abstract**

Although the formation of crystals is a well developed area, little attention has been apparently paid to the characterization of crystal formation in glazes. Based on compositions used by ceramic artists in the production of crystalline glazes, we studied hereby the effect of zinc, titanium, chromium, cerium, manganese, molybdenum, vanadium, yttrium and zirconium (elements belongs to the transition metals group) in the crystallization of selected glaze matrixes. For that aim selected compositions were milled, homogenized and melted in platinum crucibles. After cooling, the amorphous samples were submitted to a heat treatment at crystallization temperature in order to promote crystallization and the crystalline phases formed during heat treatment were identified by XRD. The crystallization of the added oxides in studied glazes did not follow a regular behavior even for titanium and zirconium; chromium and molybdenum, which are located in the same group of the periodic table. Zinc and zirconium crystallize in the form of silicates, while titanium and molybdenum crystallize, under certain conditions, as  $\text{CaTiSiO}_5$  and  $\text{CaMoO}_4$  or  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  respectively. When a chromium, manganese, vanadium and cerium are added individually the crystalline phase identified was in the form of added. Iron crystallizes in the form of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Yttrium crystallizes in form of  $\text{CaY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  but when combined with vanadium crystallize in the form of  $\text{YVO}_4$ . In samples where two crystallizing agents were combined, the expected formation of a double silicate was not observed but titanium and yttrium form with calcium double salts [ $\text{CaTiSiO}_5$  and  $\text{CaY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ ]. Inversion of the amounts of the major and minor components with an effect on crystallization does not lead necessarily to an inversion of crystallizing phases or their amounts. Changing the composition of the glaze matrix of molybdenum, chromium, cerium and zinc oxide produced results which follow a regular pattern concerning the amount of crystalline phase formed.

Key words: Crystalline glazes, crystallization, nucleation



## Índice

Agradecimentos.....	ii
Declaração sob compromisso de honra.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
1. Introdução.....	- 1 -
1.1. Objectivos.....	- 3 -
2. Revisão da literatura.....	- 4 -
2.1. Estrutura e propriedades da fase vítrea.....	- 4 -
2.2. Classificação dos vidrados.....	- 8 -
2.3. História e definição dos vidrados cristalinos.....	- 10 -
2.3.1. Vidrados Cristalinos.....	- 12 -
2.4. Processo de Cristalização.....	- 13 -
2.4.1. Nucleação.....	- 15 -
2.4.2. Crescimento de Cristais.....	- 16 -
2.5. Classificação dos Vidrados Cristalinos.....	- 21 -
2.6. Agentes cristalizantes e ou nucleantes e seu efeito.....	- 22 -
2.7. Métodos de Caracterização dos Vidrados Cristalinos.....	- 25 -
2.7.1. Difracção dos Raios X (DRX ou XRD).....	- 28 -
2.7.1.1. Método de “Rietveld”.....	- 31 -

---

3. Material e Métodos.....	- 32 -
3.1. Preparação da Amostras e tratamento térmico.....	- 32 -
3.2. Análise por Difração de Raios X (XRD) .....	- 35 -
4. Resultados .....	- 36 -
4.1. Óxidos adicionados individualmente .....	- 36 -
4.2. Óxidos adicionados combinados dois a dois.....	- 38 -
5. Discussão .....	- 41 -
6. Conclusões e recomendações.....	- 44 -
7. Referências bibliográficas .....	- 45 -

## Lista de Figuras

- Figura 1:** Tabela periódica dos elementos com demarcação da região de existência dos elementos de transição..... - 2 -
- Figura 2:** Efeito ornamental dos cristais (Creber, 1997)..... - 5 -
- Figura 3:** Variação do calor específico ( $C_p$ ) para um sólido cristalino e um vidro (sólido amorfo)  $T_f$  – Ponto de fusão do cristal,  $T_g$  – Ponto de transformação; B – Domínio de plasticidade; C – Líquido sobreaquecido; A – Sólido Cristalino; D – Líquido (fundido) (Callister Jr e Rethwisch, 2010) ..... - 6 -
- Figura 5:** Variação da taxa de crescimento de cristais e de nucleação em função da temperatura ..... - 17 -
- Figura 6:** Posição relativa das curvas de crescimento de cristais e de nucleação em função da temperatura ..... - 18 -
- Figura 7:** Diagrama comparativo das transformações que se operam numa amostra de um vidro, obtido com um equipamento de análise térmica (esquerda) e com um calorímetro (direita)..... - 27 -
- Figura 8:** Espalhamento de raios X por uma família de planos de um cristal ..... - 29 -
- Figura 9:** Esquema do princípio de funcionamento de um difratômetro de raios. - 30 -
- Figura 10:** Tabela periódica dos elementos com demarcação dos elementos de transição usados..... - 34 -

## **Lista de Tabelas**

**Tabela 1:** Composição química do caulino de Muiane (Madivate *et al.*, 2004) e bentonite de Boane (Muchangos, 2006) ..... - 32 -

**Lista de Anexos**

<b>Anexo 1:</b> Composição selecionada dos vidrados com os óxidos adicionados individualmente (em %w/w) .....	I
<b>Anexo 2:</b> Composição selecionada dos vidrados com os óxidos adicionados combinados a dois (em %w/w) .....	III
<b>Anexo 3:</b> Quantidades relativas das fases cristalinas estimadas usando o método de Rietveld para amostras onde os óxidos foram adicionados individualmente.....	IV
<b>Anexo 4:</b> Quantidades relativas das fases cristalinas estimadas usando o método de Rietveld para amostras onde os óxidos foram adicionados dois a dois.....	VI
<b>Anexo 5:</b> Quantidades relativas das fases cristalinas estimadas usando o método de Rietveld dos óxidos usados .....	VII
<b>Anexo 6:</b> Fórmulas químicas das fases cristalinas.....	VIII

## 1. Introdução

O vidrado é uma camada vítrea usada para cobrir peças cerâmicas, conferindo as mesmas não só melhores propriedades estéticas mas também melhores propriedades tecnológicas. A produção de vidrados começou com a simples camada transparente, tendo-se desenvolvido posteriormente para a produção de vidrados opacos e mais tarde de vidrados cristalinos.

As primeiras experiências de produção de vidrados cristalinos datam de inícios do século XIX. O primeiro caso de produção deste tipo de vidrados parece ter resultado de um erro que se verificou no tratamento térmico da amostra, que acabou originando o surgimento indesejável de alguns cristais na matriz vítrea que se pretendia livre de material cristalino (Creber, 1997 e Ahmad *et al.*, 2010).

Os cristais que aparecem incrustados na matriz vítrea conferem a peça um efeito ornamental, que pode ser melhor avaliado em associação com o tamanho dos cristais, sua cor e forma (Dakhai *et al.*, 1999; Rudkovskaya e Mikhailenk, 2001; Pacurariu *et al.*, 2007; Liu *et al.* 2013).

Este efeito ornamental fez com que estes cristais atraíssem a atenção dos ceramistas que trabalhavam na área da cerâmica artística, como o atestam as publicações iniciais sobre os vidrados cristalinos, identificadas na pesquisa bibliográfica levada a cabo (Covert, 1981; Booth, 1983; Schmitz, 1984; Dann, 1991; Creber, 1997). Por esta razão a sua caracterização acabou sendo preterida em detrimento do desenvolvimento artístico de cristais de formas e cores diferentes.

O interesse pela sua caracterização parece ter surgido somente nos tempos mais recentes, como o comprovam as poucas e recentes publicações relacionadas com esta matéria, como se verificou ao realizar a pesquisa que conduziu a produção deste trabalho (Karasu *et al.*, 2000 e 2001; Carl *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2009; Abdel-Hameed e Elwan, 2012; Liu *et al.*, 2013; Abo-Mosallam *et al.*, 2013; Pekkan, 2015).

A cristalização nos vidrados cristalinos é frequentemente atribuída a presença de agentes nucleantes e/ou cristalizantes na matriz. Os óxidos geralmente usados para promover a cristalização nos vidrados cristalinos fazem parte do grupo dos metais de transição. Olhando para o número reduzido de elementos deste grupo usados como nucleantes ou cristalizantes torna-se surpreendente porque é que somente alguns elementos, de um grupo que contém mais de 30 elementos (Figura 1), apresentam propriedades de nucleantes e/ou cristalizantes, quando os ensinamentos da química mostram existir alguma regularidade na variação das propriedades dos elementos desta família.

1 H hydrogen (1.007; 1.009)																	18 He helium 4.003
3 Li lithium (6.938; 6.997)	4 Be beryllium 9.012											13 B boron (10.80; 10.83)	14 C carbon (12.00; 12.02)	15 N nitrogen (14.00; 14.01)	16 O oxygen (15.99; 16.00)	17 F fluorine 19.00	18 Ne neon 20.18
11 Na sodium 22.99	12 Mg magnesium 24.31	3 Sc scandium 44.96	4 Ti titanium 47.87	5 V vanadium 50.94	6 Cr chromium 52.00	7 Mn manganese 54.94	8 Fe iron 55.85	9 Co cobalt 58.93	10 Ni nickel 58.69	11 Cu copper 63.55	12 Zn zinc 65.38(2)	13 Al aluminum 26.98	14 Si silicon (28.08; 28.09)	15 P phosphorus 30.97	16 S sulfur (32.06; 32.08)	17 Cl chlorine (35.44; 35.46)	18 Ar argon 39.95
19 K potassium 39.10	20 Ca calcium 40.08	21 Sc scandium 44.96	22 Ti titanium 47.87	23 V vanadium 50.94	24 Cr chromium 52.00	25 Mn manganese 54.94	26 Fe iron 55.85	27 Co cobalt 58.93	28 Ni nickel 58.69	29 Cu copper 63.55	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.72	32 Ge germanium 72.63	33 As arsenic 74.92	34 Se selenium 78.96(3)	35 Br bromine 79.90	36 Kr krypton 83.80
37 Rb rubidium 85.47	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.91	40 Zr zirconium 91.22	41 Nb niobium 92.91	42 Mo molybdenum 95.96(2)	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.1	45 Rh rhodium 102.9	46 Pd palladium 106.4	47 Ag silver 107.9	48 Cd cadmium 112.4	49 In indium 114.8	50 Sn tin 118.7	51 Sb antimony 121.8	52 Te tellurium 127.6	53 I iodine 126.9	54 Xe xenon 131.3
55 Cs caesium 132.9	56 Ba barium 137.3	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.5	73 Ta tantalum 180.9	74 W tungsten 183.8	75 Re rhenium 186.2	76 Os osmium 190.2	77 Ir iridium 192.2	78 Pt platinum 195.1	79 Au gold 197.0	80 Hg mercury 200.6	81 Tl thallium (204.3; 204.4)	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 209.0	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium						
		57 La lanthanum 138.9	58 Ce cerium 140.1	59 Pr praseodymium 140.9	60 Nd neodymium 144.2	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.4	63 Eu europium 152.0	64 Gd gadolinium 157.3	65 Tb terbium 158.9	66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.9	68 Er erbium 167.3	69 Tm thulium 168.9	70 Yb ytterbium 173.1	71 Lu lutetium 175.0	
		89 Ac actinium	90 Th thorium 232.0	91 Pa protactinium 231.0	92 U uranium 238.0	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium	

Figura 1: Tabela periódica dos elementos com demarcação da região de existência dos elementos de transição

Um olhar sobre a bibliografia consultada mostra apenas o uso de elementos como o Zn, Zr, Ti, Y, La, Ce, V, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Nb, Nd e W como agentes nucleantes ou cristalizantes nos vitro-cerâmicos e, em alguns casos, nos vidrados cristalinos

(Singer e Singer, 1963; Covert, 1981; Booth, 1983; Schmitz, 1984; Dann, 1991; Vomacka e Wilkinson, 1996; Shyu e Hwang, 1996; Ferrari *et al.*, 1997; Uo. *et al.*, 1998; Karasu *et al.*, 2000 e 2001; Petrovskii *et al.*, 2003; Rezvani *et al.*, 2005; Pacurariu *et al.*, 2007; Padmanabham *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2009; Hoche, 2010; Abdel-Hameed e Elwan, 2012; Liu *et al.*, 2013 e Pekkan, 2015).

Grande parte dos elementos a que se faz alusão no parágrafo anterior são citados na produção de materiais vitro-cerâmicos e quase que não se menciona a sua utilização na produção de vidrados.

O presente estudo pretende contribuir para a produção de um conhecimento científico e sistematizado sobre o efeito dos óxidos de metais de transição na produção de vidrados cristalinos, área que mereceu pouca atenção do mundo científico. Para além do conhecimento científico, vai permitir alargar o espectro de agentes nucleantes e cristalizantes usados actualmente na produção de vidrados cristalinos, alargando a variedade de cristais e efeitos ornamentais obtidos.

### 1.1. Objectivos

- Estudar o efeito de metais de transição seleccionados (zinco, titânio, crómio, cério, manganês, molibdénio, vanádio, ítrio, ferro e zircónio) na cristalização de vidrados;
- Estudar a variação do comportamento dos metais de transição em matrizes com composição diferente;
- Derivar regularidades sobre o comportamento de óxidos dos metais de transição na cristalização de vidrados.



## **2. Revisão da literatura**

Os vidrados podem ser definidos como camadas vítreas e/ou cristalinas usadas para cobrir artigos cerâmicos, com o objectivo de conferir ao artigo determinadas propriedades:

- Cor, brilho e lisura da superfície, dureza, impermeabilidade, etc.

Além das características atrás mencionadas, e em função do fim a que a peça vidrada se destina, um vidrado deve apresentar ainda, entre outras, as seguintes propriedades:

- Resistência ao choque térmico, resistência ao ataque por ácidos, bases ou álcoois, boa aderência ao artigo, boa dureza, etc.

Os vidrados cristalinos são materiais vítreos que podem sofrer cristalização, de forma mais ou menos controlada, dependendo das propriedades e características que se deseja imprimir ao objecto (Mitchel, 2004; Callister Jr e Rethwisch, 2008 e 2010).

### **2.1. Estrutura e propriedades da fase vítrea**

Do ponto de vista da sua constituição química pode-se considerar um vidrado como sendo uma combinação de diferentes óxidos, que é obtida da fusão de uma mistura de matérias-primas (constituída fundamentalmente por óxidos de silício ou silicatos).

A composição da mistura usada na produção do vidrado deve ser tal que o fundido obtido tenha uma viscosidade suficientemente elevada para permitir que ao arrefecer o fundido não se forme uma fase cristalina. Deve-se ter em conta contudo que o surgimento de fases cristalinas nem sempre é um fenómeno indesejável. Embora numa fase inicial os vidrados nunca tivessem fases cristalinas, com o erro que levou a cristalização indesejada de uma parte da matriz, foi aberto um espaço para a exploração da produção de cristais (Figura 2) na formação do vidrado aumentando assim as propriedades decorativas de produtos cerâmicos (Callister Jr

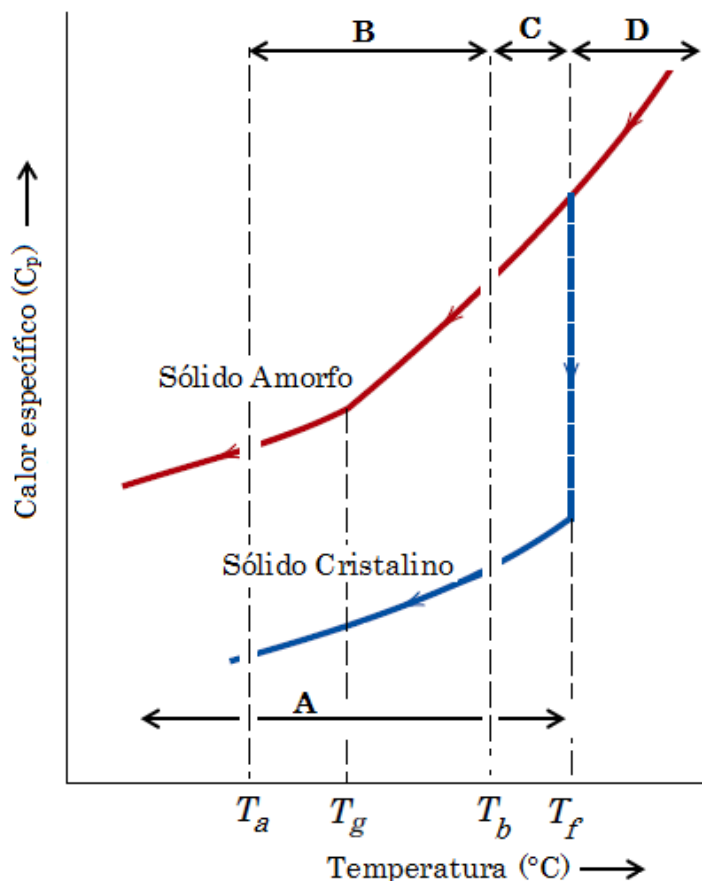
e Rethwisch, 2008 e 2010; Dakhai *et al.*, 1999 e Silakate *et al.*, 2012; Partyka *et al.*, 2015).



**Figura 2:** Efeito ornamental dos cristais (Creber, 1997)

Ao arrefecer o fundido, se a viscosidade do mesmo for suficientemente elevada, o sólido obtido apresenta uma estrutura com uma certa desordem no lugar de uma estrutura rígida e perfeitamente ordenada. O material obtido apresenta algumas diferenças nas suas propriedades (térmicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, etc.) quando comparado com sólidos cristalinos e a propriedade mais destacada deste material (sólido amorfo) é a falta de um ponto fixo de fusão, de modo que sua passagem para o estado líquido se verifica ao longo de um intervalo de temperaturas e não à uma temperatura bem determinada como a temperatura de fusão dos materiais cristalinos (Kingery *et al.*, 1976; Strnad, 1986; Taylor e Bull, 1986; Shelby, 1997; Mitchel, 2004; Gonçalves, 2004; Callister Jr. e Rethwisch, 2008 e 2010).

A Figura 3 mostra a variação do calor específico em função da temperatura para um sólido cristalino e para um sólido que forma uma fase vítrea (sólido amorfo).



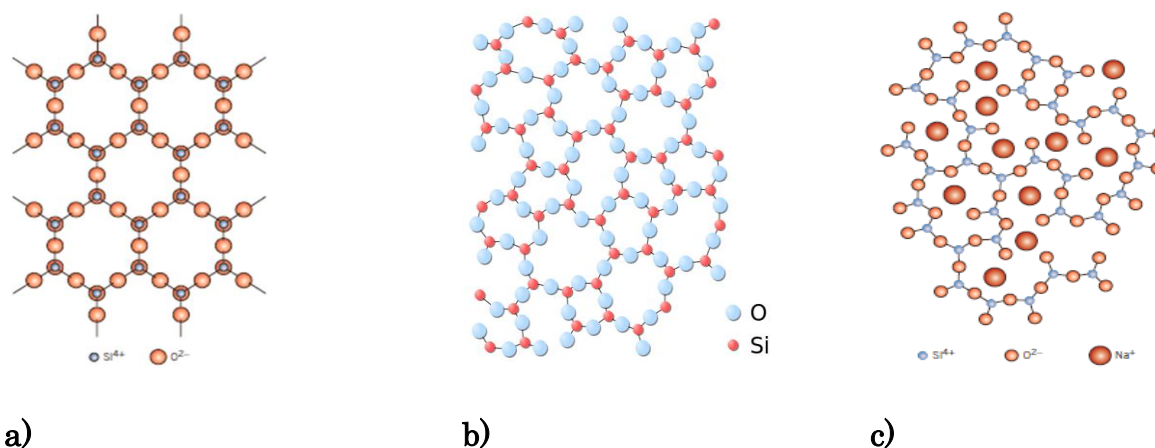
**Figura 3:** Variação do calor específico ( $C_p$ ) para um sólido cristalino e um vidro (sólido amorfo)  $T_f$  – Ponto de fusão do cristal,  $T_g$  – Ponto de transformação; B – Domínio de plasticidade; C – Líquido sobreaquecido; A – Sólido Cristalino; D – Líquido (fundido) (Callister Jr e Rethwisch, 2010)

Ao arrefecer nota-se inicialmente um abaixamento linear de  $C_p$  até que se atinge a temperatura  $T_f$  (temperatura de fusão do cristal). Ao continuar com o arrefecimento nota-se no caso do cristal um abaixamento brusco de  $C_p$  à temperatura  $T_f$ , resultante da solidificação do material, enquanto que no outro caso continua-se registando um abaixamento gradual, até a temperatura  $T_b$ , temperatura onde começa a solidificação do material (Mitchel, 2004; Gonçalves, 2004; Carter e Norton, 2007; Callister Jr e Rethwisch, 2008 e 2010).

Diferentemente do sólido cristalino, a solidificação formando fase vítrea não se dá bruscamente mas sim como uma transformação contínua no intervalo  $T_b - T_a$ . Esta região é denominada intervalo de amolecimento e representa a região em que se realiza a cozedura do vidro (Taylor e Bull, 1986; Shelby, 1997; Carter e Norton, 2007; Callister Jr e Rethwisch, 2008 e 2010;).

De entre os diversos óxidos que aparecem na composição de vidros, o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) é o mais importante. Forma um vidro de boa qualidade mas devido ao elevado ponto de fusão é usado normalmente em mistura com outros óxidos, que causam o abaixamento do seu ponto de fusão e também uma alteração de outras propriedades (Kingery *et al.*, 1976; Strnad, 1986; Taylor e Bull, 1986; Rado, 1988; Shelby, 1997; Alves *et al.*, 2001).

O silício aparece normalmente na forma de tetraedro (grupos  $\text{SiO}_4$ ), unidades básicas na estrutura dos silicatos que se podem unir por vértices, lados, etc., formando diferentes estruturas. Nos silicatos cristalinos os tetraedros formam unidades simétricas, ligadas igualmente uns aos outros (Figura 4a), donde resulta um agregado gigante com um ordenamento rígido, enquanto nos vidros se nota uma certa desordem na sua estrutura (Figura 4b).



**Figura 4:** a) Ordenamento regular na estrutura de um silicato cristalino; b) Estrutura da fase vítrea do mesmo silicato; c) Efeito da inclusão de sódio na estrutura do silicato

A inclusão de óxido de sódio por exemplo, no vidro causa o rompimento de algumas ligações Si – O, surgindo na sua estrutura espaços vazios maiores que são ocupados pelos átomos de sódio, que se distribuem aleatoriamente na estrutura (Figura 4c).

Baseado na estrutura vítrea, os diferentes óxidos que entram na composição do vidro são divididos, em função do seu papel, normalmente em 3 grupos (Alves *et al.*, 2001 e Carter e Norton, 2007; Partyka *et al.*, 2015):

**Óxidos vitrificantes ou formadores:** óxidos com capacidade de formar por si só uma fase vítrea, geralmente são óxidos com a fórmula  $RO_2$ ,  $R_2O_3$  e  $R_2O_5$ , exemplos:  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ .

**Óxidos modificadores ou fundentes:** estes não formam uma fase vítrea por si só, mas a sua inclusão na composição do vidro causa uma alteração de algumas propriedades. São compostos que fornecem catiões que ocupam os interstícios da rede vítrea causando o rompimento de ligações Si – O na estrutura básica, tornando a estrutura menos rígida, causando principalmente o abaixamento da viscosidade e do ponto de fusão, como o caso do sódio na Figura 4c. Sozinhos (por si só) não são capazes de formar vidros mas ao serem introduzidos na estrutura do vidro afetam as propriedades características do vidro. Exemplos:  $Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ .

**Óxidos intermédios:** Óxidos de alumínio, titânio, estanho, zircônio, magnésio, zinco. Estes óxidos podem substituir parcialmente átomos de silício na estrutura do vidro, comportando-se portanto como elementos fundamentais, e apresentam ainda o comportamento dos modificadores.

## 2.2. Classificação dos vidrados

A classificação dos vidrados apresenta dificuldades significativas porque não é fácil determinar critérios de classificação tecnicamente rigorosos e operacionais. Cada

critério utilizado define um tipo diferente de classificação, que pode ou não ser útil, dependendo das necessidades da parte interessada (Casasola *et al.*, 2012).

Os vidrados podem ser classificados de acordo com: a composição, a cor, a opacidade do vidro ou mesmo o uso a que o vidro vai ser colocado. Segundo Cooper (1980 e 1987) o método mais comum e talvez o mais claro e mais facilmente entendido é dividir os vidrados de acordo com a temperatura de cozedura. Casasola *et al.*, (2012) considera este critério insuficiente para estabelecer uma classificação rigorosa porque a única informação incluída é a temperatura de fusão.

Segundo a fusibilidade ou temperatura de cozedura, os vidrados se dividem em três grupos principais: baixa temperatura 1000° C - 1150° C; temperatura média 1200° C - 1220° C; alta temperatura 1250° C - 1280° C. O quarto grupo inclui os vidrados que tem um intervalo muito grande de temperatura de fusão: 1200° C - 1260° C (Cooper, 1980 e 1987). Seguindo este critério, vidrados diferentes na aparência e nas propriedades podem ser classificados no mesmo grupo.

Se o princípio da classificação for a composição química, poder-se-á falar em vidrados com chumbo e vidrados sem chumbo. Esta classificação é restrita a um único componente do vidro, e em alguns casos é útil, mas noutros, é insuficiente porque não proporciona qualquer tipo de informação adicional (Nordyke, 1984; Taylor e Bull, 1986).

Utilizando como base de classificação o aspecto do vidro após a queima ou cozedura, poder-se-á falar em vidrados brilhantes, transparentes, opacos, mates e cristalinos. A cor pode ser inclusa se necessário (Taylor e Bull, 1986).

Uma classificação alternativa divide os vidrados de acordo com a constituição do vidro. Assim existem dois tipos: Vidrados a base de fritas e Vidrados a base de matéria-prima natural.

Fritas são vidros preparados a partir de matérias-primas de natureza cristalina, fundindo-as em geral à temperaturas da ordem de 1300 – 1500 °C e submetendo-as,

em seguida, a um resfriamento brusco, em ar ou água, para que não ocorra a cristalização, mantendo, assim, a estrutura vítrea. O processo de fritagem é aquele que implica na insolubilização dos componentes solúveis em água após tratamento térmico. Os vidrados contendo fritas são utilizados em produtos submetidos a temperaturas inferiores a 1200 °C (Singer e Singer, 1963; Nordyke, 1984; Rado, 1988; Karasu *et al.*, 2000; Benlloch, 2001; Sorlí *et al.*, 2005 e Gómez-Tena *et al.*, 2009).

É evidente que dependendo do critério de classificação um vidro pode ser classificado em mais do que um grupo, quer dizer, ele pode pertencer a vários grupos diferentes.

### **2.3. História e definição dos vidrados cristalinos**

A produção deste tipo de vidrados parece ter resultado de um erro no tratamento térmico de uma amostra, que acabou originando o surgimento indesejável de alguns cristais na matriz vítrea. No entanto, o que inicialmente foi considerado um processo indesejado na fabricação de vidro, como a origem de defeitos (cristais), tornou-se um mecanismo essencial para a obtenção de materiais cristalinos com propriedades tecnológicas úteis (Creber, 1997; Pacurariu *et al.*, 2007).

Os vidrados cristalinos do tipo macrocristalino representam um dos mais antigos tipos de vidro pois eles já eram conhecidos no início do século XII. Eram feitos especialmente para a corte do Imperador. Artigos com vidrados cristalinos apareceram primeiramente em 960 – 1279 durante a dinastia Song na China. A demanda por vidrados cristalinos aumentou substancialmente nos últimos anos, devido ao interesse especial demonstrado pelos ceramistas (Dakhai *et al.*, 1999; Silakate *et al.*, 2012).

Com a evolução da tecnologia de forno e avanços na tecnologia computarizada dos controladores de temperatura, os vidrados cristalinos produzidos a partir do século

XIX na Europa foram considerados um dos grandes marcos na cerâmica artística (Wilson e Whitfiel, 2002; Ahmad *et al.*, 2010).

Apesar de a produção de vidrados cristalinos datar de princípios do século XIX, a caracterização físico-química do processo que leva a sua formação recebeu pouca atenção. Uma pesquisa bibliográfica levada a cabo mostrou que o maior número de trabalhos publicados sobre o assunto numa fase inicial referem-se ao desenvolvimento dos vidrados propriamente ditos e não prestam atenção a caracterização físico-química dos mesmos, como se pode ver dos trabalhos de Covert (1981), Schmitz (1984), Booth (1983), Cooper (1980 e 1987), Dann (1991) e Creber (1997).

Vidrados cristalinos produzidos comercialmente no Reino Unido e em vasos de cerâmica em Taiwan e Espanha tem sido analisados por Difrração de Raios X e Microscopia Electrónica. A utilização do agente nucleante eficaz tem permitido o desenvolvimento de material altamente cristalino de ampla aplicação industrial (Knowles e Freeman, 2004; Ahmad *et al.*, 2010).

As publicações referentes a caracterização do processo de formação do cristal começaram a surgir somente nos últimos tempos como o atestam os exemplos de Karasu *et al.* (2000 e 2001), Khater e Idris (2009), Ahmad *et al.* (2010), Mirhadi e Mehdikhani (2011) e Ghasemzadeh *et al.* (2011). Este fenómeno é surpreendente se tivermos em conta o volume significativo de trabalhos publicados que se dedicam ao estudo da cristalização no vidro e nos materiais vitro-cerâmicos (Branda *et al.*, 1987; Marotta *et al.*, 1981; Branda, 1992; Ray e Day, 1993; Koga, 2000). A razão por detrás, talvez resida no facto de os vidrados cristalinos terem atraído fundamentalmente a atenção dos artistas cerâmicos, que estão mais preocupados em produzir peças de valor artístico do que em perceber as relações existentes entre os materiais usados, tratamento a que foram sujeitas as amostras e as propriedades do produto obtido.



### 2.3.1. Vidrados Cristalinos

São vidrados com baixo ponto de fusão, que cristalizam parcialmente sob queima e formam cristais de composição, tamanho e morfologia diversas. Neste tipo de vidro os cristais desenvolvem-se durante a queima e arrefecimento. Existem dois tipos de cristais; uns são pequenos e únicos e aparecem suspensos no vidro e outros são grandes aglomerados dentro ou na superfície da matriz vítrea. Vidrados devitrificados literalmente significa a perda da característica vítrea como acontece com os vidrados cristalinos. Além disso, vidrados cristalinos têm as mais elevadas temperaturas de fusão comparado com o vidro comum (Singer e Singer, 1963; Strnad, 1986; Rado, 1988; Pacurariu *et al.*, 2007; Ahmad *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2013).

A espessura dos vidrados cristalinos varia de 1,5 a 2 mm, o que é mais espesso do que a de vidrados comuns (Liu *et al.*, 2013).

Para Karamanov *et al.* (1999) o tipo de fase de cristalina está relacionado com a matriz vítrea, mas a sua quantidade depende da temperatura e do tempo de tratamento térmico. Portanto, a presença de um agente nucleante eficaz na concentração correcta e a determinação da temperatura e do tempo de nucleação e crescimento adquire uma importância especial na formação de um vidro cristalino.

Os vidros e os materiais vitro-cerâmicos têm uma matriz que se pode considerar similar a matriz dos vidrados cristalinos e a sua produção tem alguns aspectos comuns. Em alguns casos na produção de vidrados tem sido frequentemente usados fritas em substituição de algumas matérias-primas quando a matéria-prima contém componentes tóxicos ou solúveis em água (Singer e Singer, 1963; Nordyke, 1984; Rado, 1988; Karasu *et al.*, 2000; Amorós, 2001; Sorlí *et al.*, 2005; Gómez-Tena *et al.*, 2009). Os vidrados a base de fritas apresentam certas vantagens sobre os vidrados não fritados, algumas delas são:

- i) Permitem o emprego de PbO na composição, uma vez que sua solubilidade, e conseqüentemente sua toxicidade, são reduzidas a valores mínimos, se é utilizado em fritas de composição adequada;
- ii) Para uma mesma composição, os vidrados a base de fritas fundem e maturam em temperaturas e/ou tempos de queima menores;
- iii) Permite a obtenção de vidrados com melhores propriedades mecânicas e químicas. Como por exemplo, baixos coeficientes de expansão térmica juntamente com uma elevada estabilidade química e térmica, elevada resistência mecânica.
- iv) Os vidrados obtidos a partir de fritas que contêm ZrO<sub>2</sub> em sua composição são de melhor qualidade e mais opacos que os obtidos através da adição de uma quantidade equivalente de silicato de zircônio durante a moagem do vidrado.
- v) É reduzida a tendência à sedimentação e/ou segregação apresentada por vidrados crus que contêm materiais de tamanho de partícula e densidade muito diferentes entre si.

Os vidrados cristalinos têm várias vantagens sobre os cerâmicos processados convencionalmente, tais como a porosidade muito baixa ou nula, bem como uniformidade e reprodutibilidade da microestrutura. As fases cristalinas precipitadas em algumas matrizes vítreas, melhoram e, por vezes, levam a uma nova combinação de propriedades (Berthier *et al.*, 2008).

#### 2.4. Processo de Cristalização

Segundo Norton (1937) e Booth (1983) para produzir cristais no vidrado, é necessário quebrar a rede tetraédrica de sílica – oxigênio para que os átomos na massa do fluido possam movimentar-se livremente. A rede é dinâmica e não estática, isto é, as ligações estão continuamente a ser quebradas por agitação térmica dos elétrons e continuamente re-formadas pelas forças de atracção, então a

uma dada temperatura o número de ligações quebradas por segundo é igual as formadas.

Assim, espera-se que a formação de núcleos siga uma lei aleatória em que, ocasionalmente, as ligações re-formadas produzam uma célula unitária que depois permanece estacionária. A taxa da formação dos núcleos dependerá da temperatura. Se for muito alta, a agitação térmica decompõe a célula unitária formada, e se for muito baixa, as ligações são muito rígidas para permitir o rearranjo.

Quando as fases vítreas transformam-se em fase(s) cristalina(s), é necessário ultrapassar uma determinada barreira energética, chamada a energia de activação de cristalização ( $E_c$ ), que é um dos parâmetros cinéticos importantes para julgar capacidade de cristalização de qualquer vidro (Mirhadi e Mehdikhani, 2011).

A cristalização ocorre em duas fases (Kingery *et al.*, 1976; Strnad, 1986; Shelby, 1997; Karamanov *et al.*, 1999; Mitchel, 2004; Casasola *et al.*, 2012; Cormier, 2014):

a) inicialmente há uma formação de núcleos submicroscópicos que atingem um tamanho crítico, isto é, átomos dispostos adequadamente formando pelo menos uma célula unitária (chamada fase de **Nucleação**);

b) em seguida o aumento do tamanho destes núcleos críticos que levam a formação de cristais macroscópicos (chamada fase de **Crescimento**).

A cristalização pode ocorrer de duas formas: a) Cristalização superficial: a cristalização inicia na interface do vidro e geralmente cresce perpendicularmente a esta interface e a sua nucleação é sempre heterogénea; e b) Cristalização volumétrica: os núcleos de cristalização se formam no interior do fundido e a sua nucleação pode ser homogénea ou heterogénea (Strnad, 1986; Da Silveira *et al.*, 2002; Mitchel, 2004; Fokin *et al.*, 2006; Ghasemzadeh *et al.*, 2011).

### 2.4.1. Nucleação

Nucleação é o passo fundamental para controlar e prever a devitrificação no vidro. A nucleação pode ser entendida com a Teoria Clássica da Nucleação (CNT<sup>1</sup>) que descreve qualitativamente o processo de nucleação permitindo um entendimento fácil do mecanismo principal, embora falhe na predição quantitativa. Teorias alternativas para explicar os aspectos quantitativos têm sido propostas como a Teoria Funcional da Densidade (DFT<sup>2</sup>) e Aproximação Generalizada de Gibbs (GGA<sup>3</sup>) (Strnad, 1986; Shelby, 1997; Mitchel, 2004; Cormier, 2014; Fokin *et al.*, 2006 e 2010).

A nucleação é o evento inicial para a formação de qualquer cristal a partir de uma massa fundida super-arrefecida. A nucleação de fases cristalinas pode ter lugar através de dois mecanismos. A nucleação homogênea, quando os núcleos resultam da própria composição do fundido, e a nucleação heterogênea, quando as fases cristalinas desenvolvem-se a partir de determinados componentes adicionais à matriz com o propósito específico de fazer acontecer a cristalização. Estes componentes são conhecidos como agentes nucleantes (Kingery *et al.*, 1976; Strnad, 1986; Kashchiev, 2000; Mitchel, 2004; Fokin *et al.*, 2006 e 2010; Casasola *et al.*, 2012).

A nucleação sobre cristais existentes é chamada de nucleação secundária. A nucleação secundária ocorre em torno de núcleos existentes aumentando o tamanho, brilho, beleza dos cristais no vidro cristalino. A nucleação secundária normalmente ocorre quando a temperatura de crescimento do cristal decresce (Pei-de *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2013).

Termodinamicamente, a nucleação começa quando tem lugar um possível arranjo molecular ordenado que resulta em pequenos núcleos (também chamados sementes ou embriões). A nucleação envolve uma diminuição da energia livre do sistema, e

---

<sup>1</sup> CNT do inglês Classical Nucleation Theory

<sup>2</sup> DFT do inglês Density Funcional Theory

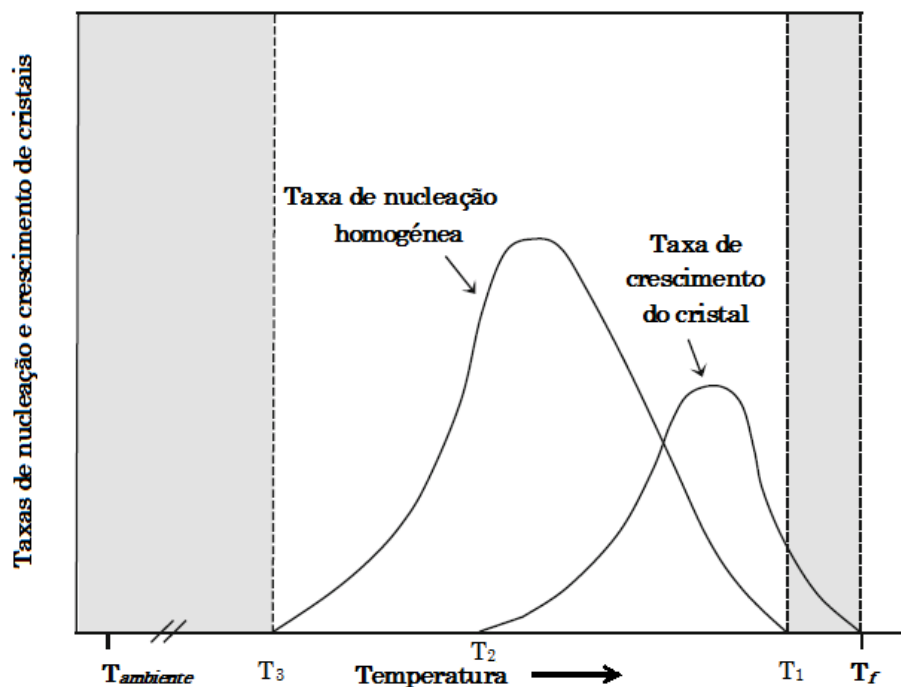
<sup>3</sup> GGA do inglês Generalized Gibbs Approach

quanto mais favorecido for o processo de nucleação maior será a energia libertada na formação dos núcleos (Casasola *et al.*, 2012).

#### 2.4.2. Crescimento de Cristais

O número de núcleos produzidos em um volume num determinado tempo é chamado taxa de nucleação (I) e a taxa com que os núcleos crescem é chamada taxa de crescimento (U), como ilustra a Figura 5.  $T_f$  é a temperatura de fusão, acima da qual o líquido permanece numa fase instável. Quando um líquido é resfriado rapidamente abaixo de  $T_f$ , existe a possibilidade de ocorrer crescimento de cristais entre  $T_f$  e  $T_2$ , no entanto, a formação inicial dos núcleos ocorre entre  $T_1$  e  $T_3$ . Essa formação inicial é uma condição necessária antes que o crescimento seja possível (Mitchel, 2004).

Cineticamente, as taxas de nucleação e cristalização tem dois intervalos separados de temperaturas máximas. A velocidade de nucleação depende tanto da probabilidade de formação de núcleos estáveis como da difusão dos átomos necessários para o desenvolvimento do núcleo. Quanto mais baixa for a temperatura de nucleação maior será a energia libertada na formação de núcleos e a nucleação atinge um máximo. Após isso as taxas de nucleação diminuem uma vez que os núcleos desenvolvidos produzem um forte aumento de viscosidade no fundido, e por conseguinte, a taxa de difusão decresce (Karamanov *et al.*, 1999; Mitchel, 2004; Pacurariu *et al.*, 2007; Casasola *et al.*, 2012).



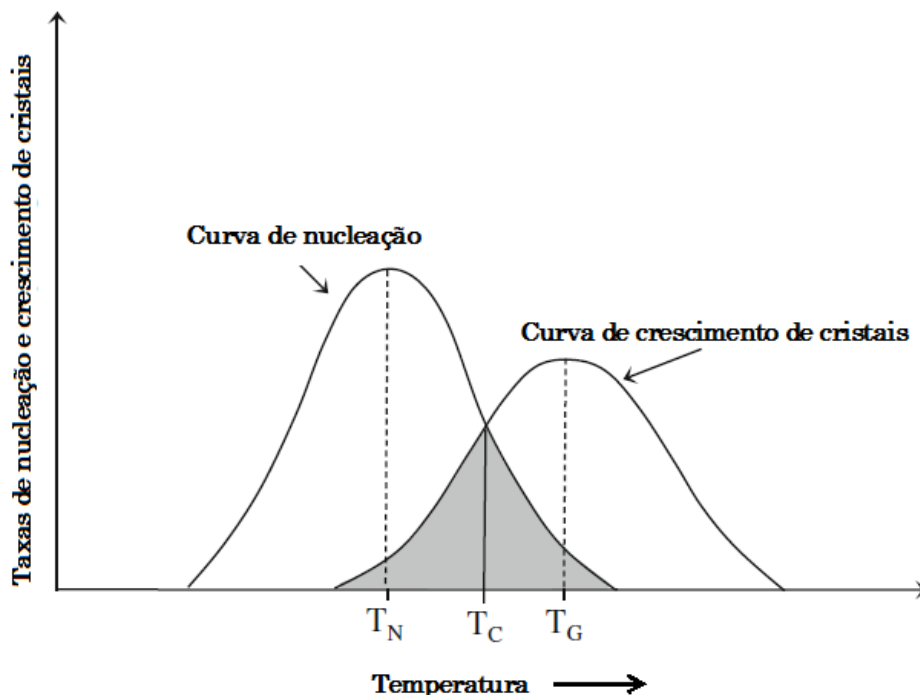
**Figura 5:** Variação da taxa de crescimento de cristais e de nucleação em função da temperatura (Casasola *et al.*, 2012)

A fase de crescimento do cristal começa quando núcleos estáveis são formados dentro do vidro, e a taxa de cristalização dependerá da capacidade de transporte de átomos da matriz vítrea para a fase cristalina em desenvolvimento. Como acontece com a nucleação, a taxa de cristalização também atingirá um máximo, após o qual a cristalização será impedida devido à dificuldade para dissipar o calor libertado no sistema (Mitchel, 2004; Casasola *et al.*, 2012).

O processo mais apropriado para a obtenção do vidro a partir da sua composição inicial será determinado pela sobreposição das curvas de nucleação e crescimento dos cristais, e em geral elas sobrepõem-se até um certo ponto (Casasola *et al.*, 2012).

Apresenta-se na Figura 6, as temperaturas às quais as taxas de nucleação e crescimento dos cristais são maximizadas ( $T_N$  e  $T_G$  respectivamente), e  $T_C$  é a temperatura em que as duas curvas intersectam. A zona sombreada indica a área onde as curvas de nucleação e crescimento de cristais sobrepõem-se. O intervalo de sobreposição  $T_N - T_G$ , indica o intervalo de temperatura ótima para a preparação

de um material cristalino, ou seja, a fase de nucleação que conduz à formação de um número suficiente de núcleos onde os cristais crescem, o que resulta na microestrutura desejada (Mitchel, 2004; Quinteiro *et al.*, 2002; Casasola *et al.*, 2012).



**Figura 6:** Posição relativa das curvas de crescimento de cristais e de nucleação em função da temperatura (Casasola *et al.*, 2012)

Se a região entre o intervalo  $T_N$  e  $T_G$  for pequena, nenhuma cristalização perceptível ocorrerá e o sistema passará para o estado vítreo. Se as taxas  $I$  e  $U$  forem grandes e houver uma sobreposição razoável entre as curvas, haverá grande possibilidade de ocorrer cristalização completa. Se no intervalo  $T_N$  e  $T_G$  (área sombreada) a taxa  $I$  for pequena e a taxa  $U$  for grande, ocorrerá à cristalização em um pequeno número de cristais no interior da fase amorfa.

Finalmente, se a taxa  $I$  for grande e a taxa  $U$  for pequena, o resultado será um material parcialmente cristalino com grãos muito pequenos. As curvas para  $I$  e  $U$

podem ser determinadas experimentalmente com certa facilidade e precisão usando as técnicas de análise térmica (Da Silveira *et al.*, 2002).

Neste processo podem surgir dois casos: Um primeiro em que os núcleos formam-se e crescem à mesma temperatura, e o outro onde a faixa de temperatura para a formação de núcleos e a temperatura onde se regista o crescimento dos núcleos não se sobrepõem. A primeira condição é conhecida como cristalização espontânea e a segunda como cristalização controlada (Hernández-Crespo *et al.*, 2006; Casasola *et al.*, 2012).

O processo de crescimento de cristais está intimamente relacionado à formação de núcleos. Após estes se formarem o material pode sofrer um tratamento térmico onde os cristais crescerão. Uma das razões que deixam tal processo complexo é a possível formação de várias fases cristalinas simultaneamente. Geralmente, a composição do cristal é diferente da composição da matriz vítrea. Isto indica que a composição da interface cristal - vidro está constantemente variando (Stewart, 1971).

De um modo geral a formação de núcleos ocorre entre 600°C a 900°C enquanto que o crescimento ocorre apenas entre 910°C a 1250°C. Núcleos formam-se rapidamente na fusão do vidro cristalino, assim o vidro deve manter-se fundido por um período de tempo prolongado e para formar cristais o resfriamento deve ser lento (Sorrell e Bem-Nissan, 1988; Creber, 1997; ).

Segundo Sorrell e Bem-Nissan (1988), a temperatura de crescimento de cristais controla ou determina a forma geométrica dos cristais no vidro e existem numerosas bandas de temperatura em que os cristais podem crescer e a temperatura mais alta na qual os cristais podem crescer é aproximadamente de 1175°C.

O vidro deve ter baixa viscosidade de modo que o vidro tenha um fluxo livre suficiente para permitir que os óxidos se movam em conjunto para formar os cristais. Vidros cristalinos têm teores mais baixos de alumina do que o normal. Os



óxidos como MgO, CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> devem ser mantidos dentro de um certo limite nas composições de vidro, uma vez que aumentam a viscosidade e evitam a formação de cristais. Por outro lado, K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O são preferíveis devido à sua capacidade para diminuir a viscosidade e facilitar formação de cristais (De Vekey e Majumdar, 1970; Karasu *et al.*, 2000).

Existem inúmeras variáveis que podem afectar a formação de cristais em um vidro (Creber, 1997; Karamanov *et al.*, 1999; Khater e Idris, 2009; Mirhadi e Mehdikhani, 2011; Pekkan, 2015; Partyka *et al.*, 2015). Factores contribuintes, isolados ou combinados, podem incluir:

**a) Composição:** composição do vidro tem influência marcante sobre a aparência do vidro cristalino por isso a qualidade de um vidro cristalino depende do tipo e da quantidade da fase cristalina formada, bem como da composição do vidro residual. A formação de cristais na matriz vítrea é influenciada especialmente pela composição molar dos óxidos. A razão da composição molar dos óxidos SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem um impacto significativo sobre as propriedades estruturais dos vidros cristalinos. O tipo de fase cristalina está relacionada com a composição, mas a sua quantidade depende da temperatura por isso a presença de um agente nucleante eficiente na concentração correcta adquire uma importância especial na formação de um vidro cristalino.

**b) Queima (Tempo e Temperatura):** durante um ciclo rápido de queima o programa de aquecimento é importante para determinar não só a natureza mas também as quantidades das fases cristalinas devitrificadas. Vidros cristalinos são talvez os mais sensíveis de todos os vidros pois, qualquer mudança no programa de aquecimento pode causar dramáticas mudanças em seus resultados.

No caso em que o ciclo de queima atinge uma temperatura máxima inferior àquela de fusão das fases cristalinas, a taxa de resfriamento não é relevante para modificar a fracção cristalizada. Já nos sistemas em que a temperatura máxima de queima é igual ou superior à temperatura de fusão, a taxa de resfriamento afecta de maneira

mais significativa a quantidade de cristais formados. O número de cristais depende da temperatura máxima de cozedura e do tempo de retenção. O crescimento dos cristais está relacionado com o ciclo do forno e tem lugar no período de arrefecimento.

Assim como na nucleação, a velocidade de crescimento dos cristais depende da temperatura:

- i) Temperaturas elevadas: o crescimento é pequeno pois existe uma dificuldade para dissipar do sistema o calor liberto na cristalização;
- ii) Temperaturas baixas: o crescimento é freado pelo contínuo e rápido aumento da viscosidade do vidro.

Daí existe a necessidade de se determinar a temperatura de cristalização e esta deve ser mantida durante pelo menos 2 horas para permitir que os cristais aumentem de tamanho. Em geral, quanto mais longo for o tempo de crescimento, maiores serão os cristais

Através de um controlo adequado da temperatura, um único vidro cristalino pode produzir uma variedade quase infinita de efeitos e os cristais formados podem ser grandes ou pequenos, muitos ou poucos, localizadas uniformemente ou aleatoriamente.

c) **Aplicação do vidro:** para além da composição, a aplicação do vidro e de queima (tempo e temperatura) são os dois factores mais críticos no desenvolvimento de cristais. Geralmente, vidrados cristalinos são aplicados no lado espesso. Se o ponto de aplicação for grosso pode tornar os cristais muito largos.

## 2.5. Classificação dos Vidrados Cristalinos

Em condições especiais de queima, vidrados cristalinos formam numerosos cristais com diferentes tamanhos e cores. De acordo com o tamanho de cristais, os vidrados

podem ser divididos em macrocristalinos e microcristalinos. Os vidrados macrocristalinos contêm cristais cujo tamanho pode chegar a vários centímetros, com diferentes tamanhos e podem ser vistos a olho nu. Os vidrados microcristalinos não são transparentes, opacos (as massas de cristais refractam a luz de tal forma a criar uma superfície brilhante), e contêm numerosos cristais finos demasiadamente pequenos para serem vistos a olho nu, necessitando de microscópio para serem vistos (Dakhai *et al.*, 1999; Rudkovskaya e Mikhailenk, 2001).

Segundo Dakhai *et al.* (1999) pode-se ainda classificar de acordo com o tipo de cristal formado.

## 2.6. Agentes cristalizantes e ou nucleantes e seu efeito

Os agentes nucleantes e/ou cristalizantes mais comuns encontrados na literatura são o ZnO, ZrO<sub>2</sub> e o TiO<sub>2</sub> (Covert, 1981; Booth, 1983; Schmitz, 1984; Dann, 1991; Vomacka e Wilkinson, 1996; Ferrari *et al.*, 1997; Karasu *et al.*, 2000 e 2001). Shyu e Hwang (1996) e Uo. *et al.* (1998), descrevem ainda o uso do Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como agentes nucleantes. Os trabalhos recentes de Pecurariu *et al.* (2007), Wang *et al.* (2009), Khater e Idris (2009), Padmanabham *et al.* (2009), Khater (2011), Abdel-Hameed e Elwan (2012), Liu *et al.* (2013), Pekkan (2015) e Pércio *et al.* (2015) investigam e descrevem o uso e influência de MnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> e CoO como agentes nucleantes na cristalização de diferentes vidros.

Nestas obras a cristalização nos vidrados cristalinos é frequentemente atribuída a presença de agentes nucleantes na matriz. O seu efeito parece depender, de entre outros, da composição da matriz vítrea e de outros factores, por isso não existe na literatura uma descrição uniforme do efeito dos agentes nucleantes na cristalização de sistemas vítreos, como se pode ver nos exemplos seguintes:

- Alguns componentes básicos da matriz vítrea mostram, sob determinadas condições, uma certa tendência de cristalizar, especialmente na presença de

determinados componentes, que não são necessariamente agentes nucleantes (Booth, 1983). Este facto encontra suporte nos resultados apresentados em (Chang e Jean, 1999; Douy e Gervais, 2000; Pernicke *et al.*, 1990), que reportam a cristalização de silicatos, boratos e aluminatos a partir das respectivas matrizes e na ausência de agentes nucleantes.

- No caso de algumas composições, as fases que cristalizam são as mesmas tanto na presença quer na ausência de agentes nucleantes (Jordery *et al.*, 1998).
- Os estudos de Abdel-Hameed e Elwan (2012) mostram que  $\text{MoO}_3$  e  $\text{CoO}$  aumentam a cristalização de magnetite e  $\text{La}_2\text{O}_3$ , formando uma estrutura microcristalina uniforme.
- Segundo Rezvani *et al.* (2005) a grande maioria dos investigadores reconhecem que para tornar o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  um agente nucleante mais eficaz e eficiente para a cristalização de vidrados é necessária a presença de óxidos de metais de transição, como o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , etc.
- Os estudos de Karamanov (1999) revelaram que o efeito de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como agente nucleante é mais pronunciado em vidros com alto teor de ferro. Mais tarde Mirhadi e Mehdikhani (2011) mostraram que uma pequena percentagem de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  afecta fortemente a formação de cristais reduzindo assim o tempo e temperatura do tratamento térmico, aumentando assim o grau de cristalização dos vidrados.
- Segundo Dvornichenko e Matsenko (2000) a cristalização de vidrados contendo ferro só se manifesta quando o conteúdo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  está acima de 15%.
- Nos estudos feitos por De Vekey e Majumdar (1970), estes notaram que os óxidos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ThO}_2$  podem ser usados como agentes nucleantes mas somente  $\text{TiO}_2$  e mistura de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  são eficazes na formação de núcleos. Concluíram também que a eficácia pode ser melhorada

pela adição de 1 – 2% em peso de aceleradores de difusão tais como  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{Li}_2\text{O}$ .

- Pernicke *et al.* (1990) e Shyu e Hwang (1996) descrevem os agentes nucleantes como responsáveis pela supressão da cristalização na superfície da matriz, promovendo em seu lugar a cristalização no interior da matriz. Sabe-se contudo que a cristalização interna é, em alguns sistemas, a forma mais relevante de cristalização mesmo sem a adição de agentes nucleantes.
- Vomacka e Wilkinson (1996) tratam os agentes nucleantes como componentes que reduzem a viscosidade do fundido e melhoram conseqüentemente a cristalização, enquanto que Ferrari *et al.* (1997) apontam para o abaixamento da energia de activação, causada pela adição do agente nucleante, que é responsável pelo aumento da cristalização. Ainda de acordo com estes autores, a adição do agente nucleante pode levar a cristalização de fases adicionais.
- Para Guignard *et al.* (2010), o agente nucleante promove a nucleação pois acelera a separação das fases por abaixamento da barreira energética da nucleação.
- O  $\text{TiO}_2$  tem sido frequentemente utilizado como um agente nucleante, uma vez que pode ter duplo efeito sobre a cristalização. Em primeiro lugar, o  $\text{TiO}_2$  pode promover uma separação de fases líquido-líquido meta-estáveis que deveria ser o ponto de partida para a cristalização do volume interno de vidro. Segundo, o  $\text{TiO}_2$  pode formar pequenos precipitados cristalinos primários, tais cristais podem realmente actuar como locais de nucleação para a cristalização heterogénea da matriz vítrea. Eles concluíram que o uso combinado dos óxidos de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e zircónio ( $\text{ZrO}_2$ ) aumenta a eficiência da nucleação no controlo da cristalização nos vidros (Baldi *et al.*, 1995; De Vekey e Majumdar, 1970; Carl e Hoche, 2002).

- Para Salama *et al.*, (2002) o  $\text{TiO}_2$  reduz a viscosidade do vidro durante a cristalização e conseqüentemente aumenta a taxa de difusão iônica e de complexos iônicos na formação de cristais na matriz vítrea.
- Segundo Williamson (1970), o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  reduz a taxa de crescimento de cristais pois ele é conhecido por aumentar a viscosidade enquanto que a adição de pequenas quantidades de óxidos de metais de transição (ferro, vanádio, zinco) aumentam a velocidade do crescimento de cristais na fase vítrea. Esta evidência sugere que a estabilidade dos vidrados a base de silicatos à desvitrificação é condicionada em grande parte, pelo tamanho e carga do íon metálico adicionado. O efeito da viscosidade na cristalização, descrito por Williamson (1970) e Vomacka e Wilkinson (1996) é consentâneo com os ensinamentos sobre a redução da mobilidade nos sistemas com maior viscosidade e maior dificuldade de alcançar posições correctas na estrutura do cristal, dificultando assim a cristalização.
- Quintas *et al.* (2008), no seu estudo do efeito dos cátions do grupo das terras raras na estrutura e cristalização de vidrados mostrou que a cristalização dependia do tipo do cátion introduzido na composição do vidro.

Os aspectos descritos pelos diferentes autores nos parágrafos anteriores tentam contribuir para a elucidação do mecanismo de formação de cristais, mas mostram ainda um conhecimento fragmentado derivado provavelmente dos parâmetros que cada um considerou na sua pesquisa.

## 2.7. Métodos de Caracterização dos Vidrados Cristalinos

A matriz dos vidrados cristalinos tem alguns aspectos comuns e similares com os vidros e os materiais vitro-cerâmicos. Por esta razão, acreditamos que o uso das técnicas usadas no estudo de vidros e de materiais vitro-cerâmicos pode trazer

resultados promissores no estudo de vidrados cristalinos, que contribuam para a compreensão do processo de formação de cristais nos vidrados cristalinos.

No estudo dos vidros e de materiais vitro-cerâmicos têm sido frequentemente usadas (Marotta *et al.*, 1981; Branda *et al.*, 1987; Branda, 1992; Ray e Day, 1993; Karamanov *et al.*, 1999; Koga, 2000; Riello *et al.*, 2001; Salama *et al.*, 2002; Da Silveira *et al.*, 2002; Hernández-Crespo *et al.*, 2006; Fokin *et al.*, 2006; Pecurariu *et al.*, 2007; Hoche, 2010; ; Rezvani, 2011; Ghasemzadeh *et al.*, 2011; Abo-Mosallam *et al.*, 2013; Pekkan, 2015):

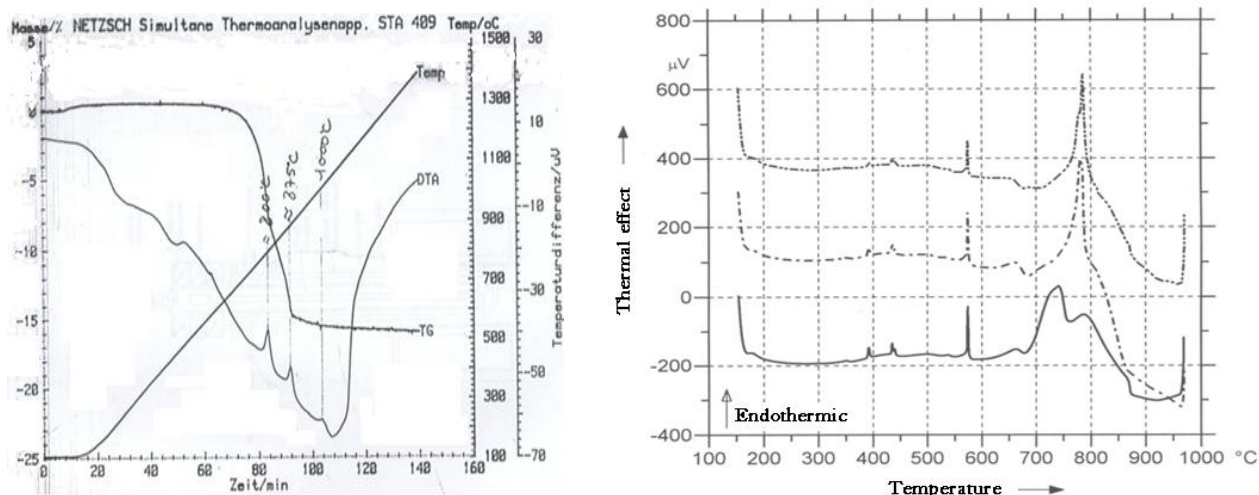
- a análise térmica e/ou os métodos calorimétricos para a identificação das regiões de temperatura onde ocorrem as transformações; e
- a Difracção de Raios X e a Microscopia Electrónica para o estudo das fases que tomam parte nas transformações e das fases presentes no vidro obtido.

O uso da Análise Térmica para a identificação das regiões onde ocorrem transformações tem algumas vantagens, em comparação com os métodos calorimétricos: é uma técnica mais rápida e requer quantidades menores de amostras (Ray e Day, 1993).

Por outro lado, os equipamentos usados na calorimetria para este fim são mais sensíveis. Eles mostram uma linha de base estável que permite a identificação mesmo de efeitos térmicos muito pequenos, que se poderiam confundir com uma flutuação da linha de base no diagrama registado no equipamento usado na análise térmica, normalmente menos sensível, como se pode ver na Figura 7, onde se apresentam os resultados do estudo das transformações que têm lugar em amostras básicas de vidros a base de  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-SiO}_2$ , com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como aditivos, usando a) a Análise Termo Diferencial (Figura 7 a esquerda) e b) um protótipo dos calorímetros de Tyan-Calvet (Figura 7 a direita).

A maior sensibilidade dos métodos calorimétricos reside no facto de o sistema de medição se basear numa série de termopares ligados em série e na maior massa de

amostra ( $\approx 15\text{-}20$  gramas) que os porta-amostra podem suportar, em comparação com os equipamentos usuais de análise térmica.



**Figura 7:** Diagrama comparativo das transformações que se operam numa amostra de um vidro, obtido com um equipamento de análise térmica (esquerda) e com um calorímetro (direita)<sup>4</sup>

Nos métodos usuais de análise térmica a temperatura é medida apenas num ponto determinado, localizado por debaixo do porta-amostras, e estes cadinhos têm uma capacidade menor (10-20 mg) quando comparados com os cadinhos usados em alguns métodos calorimétricos.

Os equipamentos usados na calorimetria para este fim são contudo mais caros, razão porque não estão disponíveis em muitos laboratórios e são conseqüentemente menos usados para este fim. Têm também temperaturas máximas de trabalho inferiores as temperaturas máximas de trabalho dos aparelhos usuais de Análise Térmica (Madvate e Manhique, 2013).

O uso das técnicas dinâmicas (como a análise térmica ou a calorimetria) no estudo de vidrados oferece vantagens comparativamente aos métodos usados no passado, que se baseavam na realização de uma série de experiências isotérmicas, à

<sup>4</sup> Cortesia do Doutor Wolfgang Wilsmann do Instituto de Cerâmica e Vidro da Universidade Técnica de Aachen – República Federal da Alemanha



temperaturas variadas, escolhidas de forma aleatória. É interessante comparar os resultados que são obtidos com as temperaturas em que assentam os ensaios isotérmicos, para determinar quão boa é a correlação entre os dois grupos de valores.

Para a caracterização das fases presentes a) durante as transformações que se operam ou b) no vidro arrefecido e solidificado têm sido usadas técnicas como a Difracção de Raios X e a Microscopia Electrónica (Karasu *et al.*, 2000; Karasu *et al.*, 2001). Em adição as técnicas mencionadas pode-se considerar a possibilidade de utilização da Microscopia de Luz Polarizada, técnica que, diferentemente da Microscopia Electrónica, que trabalha mais com o contraste de imagem, associa a cor e forma do cristal na identificação das fases presentes. Esta técnica foi usada com sucesso na determinação de restos de material cristalino não dissolvido durante a produção de vidros técnicos (Madivate *et al.*, 1996), amostras cuja matriz é semelhante a dos vidrados cristalinos, razão porque seria de esperar bons resultados na sua aplicação, especialmente se a composição e o processo de tratamento da amostra forem suficientemente conhecidos.

### 2.7.1. Difracção dos Raios X (DRX ou XRD<sup>5</sup>)

A difracção de raios X (DRX) representa o fenómeno de interacção entre o feixe de raios X incidente e os electrões dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente (Figura 8). A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fotões difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estejam arrançados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenómeno da difracção de raios X ocorre nas direcções de espalhamento que satisfazem à condição de Bragg.

---

<sup>5</sup> Do ingles X-Ray Diffraction

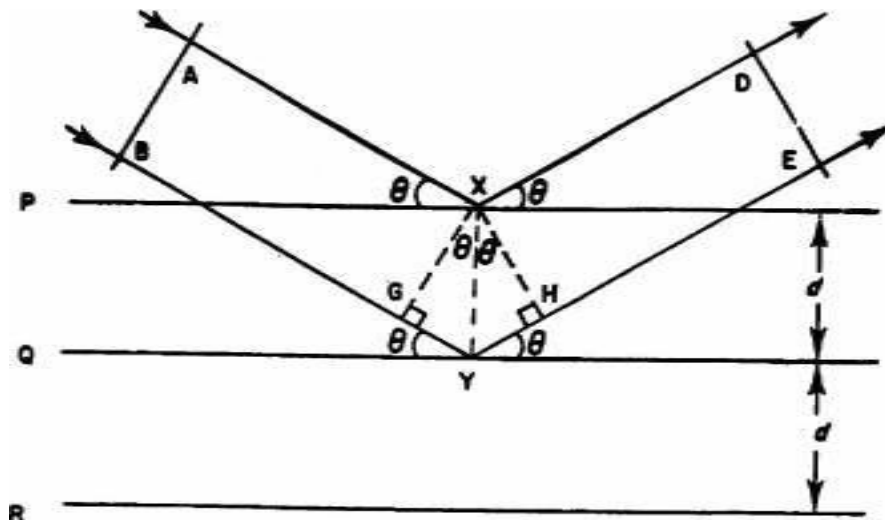


Figura 8: Espalhamento de raios X por uma família de planos de um cristal

$$BYE = AXD + (GY + YH)$$

$$\Delta GXY, \text{sen}\theta = GY/d \therefore GY = d\text{sen}\theta$$

$$\Delta YXH, \text{sen}\theta = YH/d \therefore YH = d\text{sen}\theta$$

$$\therefore (GY + YH = 2d\text{sen}\theta$$

Logo,

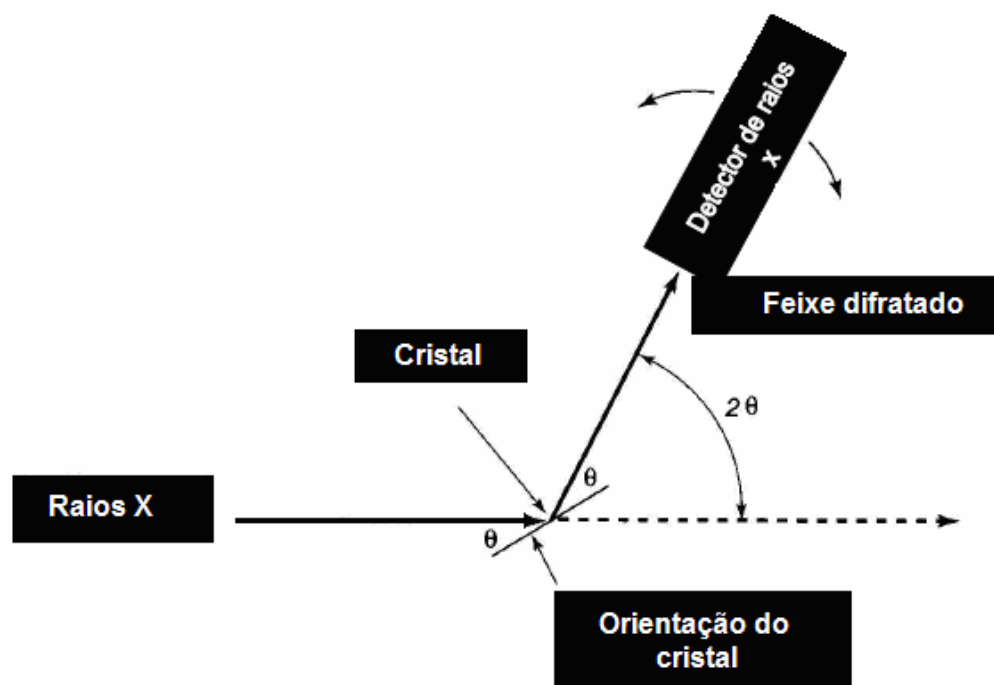
$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \therefore \text{Lei de Bragg}$$

O feixe difratado é normalmente expresso através de picos que se destacam do background (ou linha de base), registrados num espectro de intensidade versus o ângulo  $2d$  (ou  $d$ ), constituindo o padrão difractométrico ou difractograma.

As intensidades obtidas em ângulos  $2d$ , representadas através dos picos nos difractogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado

conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller  $hkl$  (reflexões  $hkl$ ). O padrão difratométrico representa uma coleção de perfis de reflexões (difrações) individuais (ou picos difratados), cada qual com sua altura, área integrada, posição angular, largura e caudas que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico. A intensidade integrada é proporcional à intensidade de Bragg,  $I_{hkl}$ .

As informações obtidas de cada pico são: intensidade, posição angular ( $2\theta$ ) ou distância interplanar ( $d$ ) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados. A Figura 9 representa um esquema de um difratômetro de raios-x.



**Figura 9:** Esquema do princípio de funcionamento de um difratômetro de raios

### 2.7.1.1. Método de “Rietveld”

Entre 1961 e 1964, Hugo M. Rietveld trabalhava com difração de raios X e de neutrões por monocristais, para a determinação de suas estruturas cristalinas, pois naquela época a difração de pó era considerada de qualidade inferior. Com experiência na utilização de computadores para o refinamento de estruturas de monocristais, e tendo notado a facilidade destes em lidar com grande quantidade de dados numéricos, Rietveld desenvolveu um método de refinamento de estruturas cristalinas através de dados de difração de pó que se tornou um dos mais importantes métodos de refinamento de estrutura utilizados ultimamente (Mazzoni *et al.*, 2001; Zabala *et al.*, 2007; Rietveld, 2014).

Esse refinamento é feito através do método de mínimos quadrados, de tal maneira que um difractograma teórico, calculado pelo programa, se aproxime o máximo possível do difractograma experimental (Mazzoni *et al.*, 2001; Oliveira *et al.*, 2006; De Araújo *et al.*, 2006; Brinatti *et al.*, 2010)

A análise quantitativa, através do refinamento de Rietveld, é um método ideal para a caracterização de todas as fases existentes, simultaneamente, sem grande consumo de tempo, de pessoal e de equipamento. Esse método é baseado na comparação do padrão de difração de raios x observado, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes (Konig *et al.*, 2002; Bonetto, *et al.*, 2003; De Araújo *et al.*, 2006).

### 3. Material e Métodos

Para a preparação das amostras usadas neste ensaio utilizou-se basicamente reagentes sintéticos de grau AR (Analytical Reagent), e no lugar de Flint utilizou-se sílica amorfa para facilitar a dissolução e a formação da fase amorfa. Na preparação das amostras utilizou-se ainda o caulino de Muiane e a bentonite de Boane. A composição química do caulino de Muiane e da bentonite de Boane pode ser vista na tabela 1.

**Tabela 1:** Composição química do caulino de Muiane (Madivate *et al.*, 2004) e bentonite de Boane (Muchangos, 2006)

Componente	Caulino de Muiane	Bentonite de Boane
SiO <sub>2</sub>	44.32	73.49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.64	12.51
TiO <sub>2</sub>	< 0.01	0.77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.02	5.36
MnO	< 0.01	0.01
MgO	< 0.08	0.47
CaO	< 0.01	0.15
Na <sub>2</sub> O	< 0.02	0.17
K <sub>2</sub> O	0.62	2.04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0.02	0.01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.02	----
NiO	< 0.02	----
H <sub>2</sub> O	6.46	----

#### 3.1. Preparação da Amostras e tratamento térmico

A composição das amostras foi seleccionada a partir de referências consultadas (Booth, 1983; Covert, 1981; Dann, 1991; Creber, 1997), e baseou-se em composições

que foram usadas por artistas cerâmicos para produzir vidrados cristalinos. Os Anexos 1 e 2 mostram a composição química das amostras preparadas, com alguns ajustes para incluir outros agentes nucleantes que não são considerados nas fontes consultadas.

Para a cristalização nos vidrados foram usados individualmente os óxidos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Figura 10) e combinações dois a dois destes óxidos ( $\text{ZnO} - \text{TiO}_2$ ;  $\text{ZnO} - \text{ZrO}_2$ ;  $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ ;  $\text{MoO}_3 - \text{TiO}_2$ ;  $\text{MoO}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{MoO}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ ;  $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ ;  $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ ), onde um dos óxidos aparece como maioritário e o outro como minoritário. O óxido maioritário tem uma percentagem aproximadamente igual a 25 - 30% e o minoritário aparece em pequenas quantidades ( $\approx 2 - 6\%$ ). Em algumas composições as quantidades dos óxidos maioritário e minoritário foram invertidas para ver o efeito da inversão das quantidades do componente maioritário e minoritário no tipo e quantidade das fases cristalizadas.

As amostras de vidrados foram preparadas seguindo um método semelhante ao utilizado por Baldi *et al.* (1995) e Uo *et al.* (1998): as composições das amostras seleccionadas foram moídas e homogeneizadas. Após a homogeneização as amostras foram submetidas a um tratamento térmico seguindo um procedimento em 2 (duas) etapas:

Fusão da amostra à cerca de 1400 °C numa mufla durante cerca de 2 horas, processo que teve lugar em cápsulas de platina, seguida de arrefecimento rápido em água com gelo para evitar a sua cristalização. Para alcançar uma boa homogeneidade as amostras arrefecidas foram moídas e fundidas novamente durante cerca de 30 minutos e arrefecidas novamente. Este ciclo foi repetido duas vezes.

Depois as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a uma temperatura onde se esperava que a cristalização ocorresse, de acordo com os dados obtidos a partir das referências onde as composições foram seleccionadas (Covert, 1981; Booth, 1983; Dann, 1991; Creber, 1997). Nos casos de agentes nucleantes e cristalizantes não descritos nas fontes consultadas, trabalhou-se com temperaturas praticadas com agentes de cristalização similares. Neste procedimento colocou-se a amostra por cerca de 3 horas na temperatura de cristalização (1200 °C) para permitir que os cristais crescessem o suficiente para facilitar a sua caracterização por XRD.

Figura 10: Tabela periódica dos elementos com demarcação dos elementos de transição usados

Dada a impossibilidade de recurso ao equipamento de Análise Térmica para a determinação da temperatura a qual ocorre a cristalização, foi usado o método das

isotermas, a partir dos dados descritos na literatura para as composições estudadas ou similares.

Para uma melhor análise das fases formadas e compreensão de algumas transformações que os óxidos podem sofrer, os óxidos usados foram submetidos aos ensaios de XRD. Este ensaio visava identificar a forma em que determinados óxidos apareciam no vidro após a cristalização comparando-se com a fase correspondente ao óxido introduzido na preparação do vidro.

### **3.2. Análise por Difração de Raios X (XRD)**

Para se identificar as fases que se formaram durante a cristalização foi usada a técnica de Difração de Raios X. Após arrefecimento, as amostras foram, então, moídas, o material foi preparado para análise por XRD. As amostras foram analisadas com um Difratômetro “PANalytical Empyrean” com um detector PIXcel com radiação Co-K $\alpha$ . As fases foram identificadas utilizando o software “X'PertHighscore plus”. Os teores das fases relativas (%w/w) foram estimados utilizando o método de Rietveld.



## 4. Resultados

Apresenta-se nos Anexos 3 e 4 as principais fases identificadas em cada amostra. Uma vez que o limite de detecção da técnica de XRD não é tão bom, particularmente na presença de fases amorfas, os componentes secundários podem estar presentes, mas a sua identificação e quantificação pode ser negativamente afectada pelo baixo limite de detecção e pela presença das fases vítreas.

### 4.1. Óxidos adicionados individualmente

- Nas amostras onde foram adicionados o  $\text{MnO}_2$  e o  $\text{V}_2\text{O}_5$  a fase cristalina identificada aparece somente na forma do óxido introduzido na preparação das amostras, assumindo-se assim que não houve mudança de fase (amostras AS01 – AS03, AS24 e AS25 no anexo 3).
- Onde o óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) foi adicionado, foram identificadas três fases cristalinas: rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), resultante de mudança de fase; hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) identificada nas amostras onde foi adicionado a bentonite de Boane pois possui teores consideráveis de óxido de ferro (III); e titanite ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) aparentemente formada por reacção do óxido com CaO presente no Ferro Frit 3110 e o  $\text{SiO}_4^{2-}$  (amostras AS04 – AS06 no anexo 3).
- O óxido de molibdénio ( $\text{MoO}_3$ ) cristaliza maioritariamente em duas formas: na forma de  $\text{CaMoO}_4$  (em maior percentagem) e  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  aparentemente formado por reacção do óxido com CaO e  $\text{Na}_2\text{O}$  presentes no Ferro Frit 3110 respectivamente. Em pequenas percentagens aparecem o quartzo, cristobalite e o óxido introduzido na preparação das amostras ( $\text{MoO}_3$ ). Para este óxido, a adição de caulino assim como da bentonite causa a diminuição da fase amorfa (amostras AS07 – AS09 e A02 – A04 no anexo 3).

- Nas amostras onde foi adicionado o óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) a fase cristalina identificada aparece somente na forma de óxido introduzido na preparação da amostra. E quando adicionamos o caulino notou-se uma diminuição da fase cristalina e com adição da bentonite nota-se um aumento da fase cristalina na forma do óxido adicionado e o surgimento de apatite (amostras AS10 – AS12 no anexo 3).
- O ZnO cristaliza na forma de willemite ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ). Ocorre uma variação do grau da cristalização da willemite quando adiciona-se o caulino ou a bentonite (amostras AS13 – AS15 no anexo 3).
- Nas amostras onde foi adicionado o óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a fase cristalina identificada aparece somente na forma de óxido introduzido na preparação das amostras. E quando adicionamos a bentonite nota-se um aumento da fase cristalina na forma deste óxido adicionado (amostras AS16 – AS18 no anexo 3).
- Quando adiciona-se o óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) foram identificadas 4 (quatro) fases cristalinas: hematite (na forma do óxido adicionado), magnetite, cristobalite e quartzo. A quantidade de magnetite formada, 30 – 50% do teor de material que cristaliza mostra claramente que está a ocorrer alguma transformação que leva a sua formação. Quando adiciona-se a bentonite ocorre a diminuição da fase cristalina mas existe um aumento da cristalização da magnetite na fase cristalina (amostras AS19 – AS21 no anexo 3).
- Quando adiciona-se o  $\text{Y}_2\text{O}_3$  foram identificadas 3 (três) fases cristalinas: óxido de ítrio (na forma do óxido adicionado), cristobalite e majoritariamente  $\text{CaY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ , provavelmente formada por reação do óxido de ítrio com CaO presentes no Ferro Frit 3110 e o  $\text{SiO}_4^{2-}$ . Quando diminui-se a quantidade de óxido adicionado ocorre a diminuição da fase cristalina com o desaparecimento da cristobalite na fase cristalina (amostras AS22 e AS23 no anexo 3).

- Quando o  $ZrO_2$  está presente como único agente cristalizante o vidro cristaliza majoritariamente na forma de zircão ( $ZrSiO_4$ ) (amostras A05 e A06 no anexo 3).

#### 4.2. Óxidos adicionados combinados dois a dois

- a) Quando usado na forma individual o  $ZnO$  cristaliza normalmente na forma de willemite ( $Zn_2SiO_4$ ). Quando o  $ZnO$  (componente maioritário) é combinado com  $TiO_2$  (componente minoritário) o vidro cristaliza somente na forma de  $Zn_2SiO_4$ , (mesma fase) enquanto que quando  $ZnO$  (componente maioritário) é combinado com  $ZrO_2$ , a fase  $Zn_2SiO_4$  cristaliza juntamente com o zircão ( $ZrSiO_4$ ). Quando o zinco aparece como componente minoritário não se registra a cristalização do zinco. (amostras A07 – A10 no anexo 4).
- b) Quando o  $ZrO_2$  está presente como componente maioritário combinado com  $ZnO$  ou  $TiO_2$ , o vidro cristaliza somente na forma de  $ZrSiO_4$ . Em amostras onde está presente como componente minoritário combinado **i)** com  $ZnO$ , cristaliza na forma de willemite e zircão; **ii)** com  $TiO_2$ , ocorre a formação de um silicato duplo ( $CaTiSiO_5$ ), zircão ( $ZrSiO_4$ ); cristobalite e ocorre uma mudança de fase cristalina no vidro, de anatase para rutilo. (amostras A09 – A12 no anexo 4).
- c) Quando o  $TiO_2$  está presente como componente maioritário combinado **i)** com  $ZnO$ , ocorre uma mudança de fase cristalina no vidro, de anatase para rutilo e forma-se um silicato duplo ( $CaTiSiO_5$ ); **ii)** com  $ZrO_2$ , o vidro cristaliza na forma titanite ( $CaTiSiO_5$ ), zircão ( $ZrSiO_4$ ), cristobalite e ocorre uma mudança de fase cristalina no vidro, de anatase para rutilo; **iii)** com  $V_2O_5$ , ocorre uma mudança de fase cristalina no vidro, de anatase para rutilo; **iv)** com  $MoO_3$ ,

ocorre uma mudança de fase cristalina no vidro, de anatase para rutilo e forma-se de um silicato duplo ( $\text{CaMoO}_4$ ).

Quando o  $\text{TiO}_2$  está presente como componente minoritário combinado **i)** com  $\text{ZnO}$  e  $\text{ZrO}_2$ , o titânio não cristaliza, mas age como agente cristalizante; **ii)** com  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ocorre uma mudança de fase cristalina no vidro, de anatase para rutilo. (amostras AS30 – AS31, A07 – A08, A11 – A12 e AS26 no anexo 4).

- d)** Quando o  $\text{MoO}_3$  está presente como componente maioritário combinado **i)** com  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , o vidro cristaliza na forma de powellite ( $\text{CaMoO}_4$ ); **ii)** com  $\text{TiO}_2$ , ocorre uma mudança de fase cristalina no vidro, de anatase para rutilo e forma-se também o silicato duplo  $\text{CaMoO}_4$ . (amostras AS26 – AS29 no anexo 4)
- e)** Quando o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  está presente como componente maioritário combinado **i)** com  $\text{V}_2\text{O}_5$ , a forma de óxido de cromo adicionada foi identificada; **ii)** com  $\text{TiO}_2$ , a forma de óxido de cromo adicionada foi identificada e ocorre uma mudança de fase cristalina no vidro, de anatase para rutilo. (amostras AS27, AS30 e AS32 no anexo 4)
- f)** Quando o  $\text{Y}_2\text{O}_3$  está presente como componente maioritário combinado com  $\text{V}_2\text{O}_5$ , o vidro cristaliza na forma de óxido de ítrio adicionado nas amostras, Cristobalite e  $\text{CaY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ . Quando o  $\text{Y}_2\text{O}_3$  está presente como componente minoritário combinado **i)** com  $\text{MoO}_3$ , o vidro cristaliza somente na forma de powellite; **ii)** com  $\text{V}_2\text{O}_5$ , o vidro cristaliza somente na forma de wakefieldite ( $\text{YVO}_4$ ). (amostras AS28, AS33 e AS34 no anexo 4)

Quando as quantidades dos óxidos, maioritário e minoritário foram invertidas não houve qualquer inversão nas fases formadas:

- ZnO (maioritário) é combinado com ZrO<sub>2</sub> (minoritário) cristaliza na forma de Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> e ZrSiO<sub>4</sub>. Quando ZrO<sub>2</sub> (maioritário) é combinado com ZnO (minoritário) somente de ZrSiO<sub>4</sub> cristaliza.
- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maioritário) é combinado com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (minoritário) cristaliza na forma de cristobalite e CaY<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O. Quando V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (maioritário) é combinado com Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (minoritário) somente Wakefieldite (YVO<sub>4</sub>) cristaliza;
- TiO<sub>2</sub> (maioritário) é combinado com ZrO<sub>2</sub> (minoritário) cristaliza na forma de rutilo, titanite, zircão e cristobalite. Quando ZrO<sub>2</sub> (maioritário) é combinado com TiO<sub>2</sub> (minoritário) somente de ZrSiO<sub>4</sub> cristaliza.

## 5. Discussão

A análise do comportamento da cristalização dos óxidos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  e  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) mostra uma grande diferença no comportamento tanto adicionados individualmente como combinados.

Nas amostras onde foram adicionados o  $\text{MnO}_2$  e o  $\text{V}_2\text{O}_5$  a fase cristalina identificada aparece somente na forma de óxido introduzido na preparação das amostras. Nestas amostras não ocorreu a cristalização de uma nova fase cristalina e nem mudança de fase. Devido a incapacidade de realizar os ensaios dinâmicos de análise térmica para detecção das temperaturas de cristalização ou XRD dinâmico, pode-se assumir que a temperatura seleccionada para a cristalização isotérmica destes vidrados não representa provavelmente a temperatura de cristalização real destes vidrados.

O titânio age como nucleante quando combinado minoritariamente com o zinco e zircónio promovendo a cristalização de willemite e zircão respectivamente, agindo como agente nucleante. Mas quando presente como componente maioritário ou adicionado individualmente o vidro cristaliza na forma titanite ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) e ocorre uma mudança de fase cristalina no vidro, de anatase para rutilo, neste caso age como agente cristalizante. Estes resultados obtidos para o titânio estão de acordo com os resultados obtidos por Baldi *et al.* (1995), De Vekey e Majumdar (1970) e Carl e Hoche, (2002) que observaram o efeito duplo do óxido de titânio ao estudarem a influência do óxido de titânio na cristalização dos vidrados. O sal duplo  $\text{CaTiSiO}_5$  é aparentemente formado por reacção do óxido com  $\text{CaO}$  presentes no Ferro Frit 3110 e o  $\text{SiO}_4^{2-}$ . A conclusão da mudança de fase do óxido de titânio é suportada pelos resultados da análise por XRD dos óxidos usados (Anexo 5) pois usou-se o óxido na forma de anatase mas após o tratamento térmico ocorre uma mudança de fase para rutilo.

O óxido de ferro cristaliza na forma de magnetite, resultados concordantes com os obtidos por Dvornichenko e Matsenko (2000) que observaram que a cristalização de

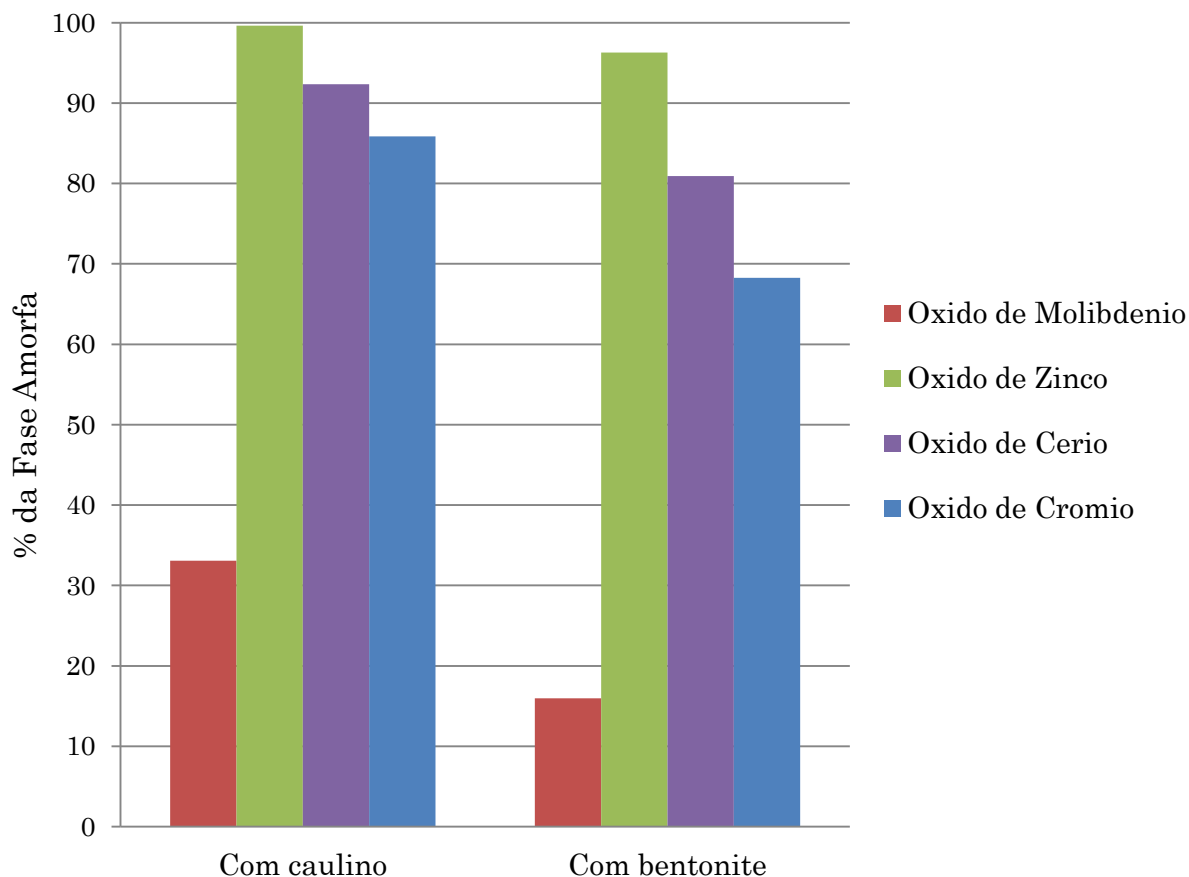
vidrados contendo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  leva a formação de magnetite mas só se manifesta quando o conteúdo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  está acima de 15%.

Para as amostras contendo óxido de crómio, quando adiciona-se a bentonite aumentando o teor de ferro na amostra, ocorre um aumento da fase cristalina deste óxido, o que está de acordo com os estudos do efeito do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  usando o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como agente nucleante em vidrados realizados por Karamanov (1999) e Rezvani *et al.* (2005). Assim podemos concluir que o óxido recristalizou pois quando se adiciona a bentonite (contém 5.36 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) aumenta a percentagem da fase cristalina (de 25.13 % para 31.74%). Embora para Williamson (1970) o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  reduza o crescimento de cristais por aumentar a viscosidade, a adição de pequenas quantidades de óxido de ferro provenientes da bentonite aumentam a velocidade do crescimento de cristais na fase vítrea. Talvez seja por essa razão que Rezvani e seus colaboradores (2005) afirmam que apesar do extenso trabalho de pesquisa realizado para esclarecer e explicar o papel do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como agente nucleante nos vidrados, ainda existe uma grande controvérsia sobre o papel exacto de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como agente nucleante.

Os resultados obtidos para o zinco estão de acordo com os resultados obtidos por El-Shennawi e Omar (1982), que estudaram a cristalização dos vidrados contendo zinco com adição dos óxidos de titânio e zircónio. El-Shennawi e Omar (1982) observaram a formação de titanato de zinco mas não foi observado a formação de um silicato duplo de zinco com titânio e zircónio.

A alteração da composição da matriz base foi feita com adição do caulino e da bentonite. Uma análise comparativa da adição do caulino e bentonite (Figura 11) nas amostras dos óxidos de molibdénio, crómio, cério e zinco mostra um aumento da cristalização na fase vítrea nas amostras onde se adicionou bentonite. Para as amostras do óxido de ferro nota-se um aumento da cristalização da magnetite (de 35.62 % para 62.06 %). Estes resultados concordam com Williamson (1970), que

concluiu que pequenas quantidades de óxido de ferro aumentam a velocidade do crescimento de cristais na fase vítrea.



**Figura 11:** Variação da % da fase amorfa com a adição do caulino e bentonite

O comportamento dos óxidos minoritários apresenta algumas disparidades. Por exemplo, o  $\text{MoO}_3$  cristaliza em algumas amostras mesmo quando aparece como componente minoritário. Comportamento idêntico pode ser visto também com o  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e o  $\text{ZrO}_2$ . O  $\text{ZnO}$  mostra um comportamento diferente nos casos onde aparece como componente minoritário, a fase cristalina identificada é a associada ao componente maioritário.

O  $\text{Y}_2\text{O}_3$  forma silicato nas composições onde aparece como maioritário. Onde aparece como minoritário forma outras fases.



## 6. Conclusões e recomendações

- De um modo geral a cristalização dos óxidos de crômio, cério, manganês, zinco, vanádio, ítrio, ferro, zircônio, titânio, molibdênio em vidrados estudados não mostram comportamento regular, mesmo para crômio e molibdênio; titânio e zircônio localizados no mesmo grupo da tabela periódica.
- Nas amostras onde se introduziram dois agentes cristalizantes, não teve lugar necessariamente a esperada formação do silicato duplo, embora se tenha registado, em alguns casos a formação de silicatos duplos com cálcio ( $\text{CaTiSiO}_5$  e  $\text{CaY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ ).
- A inversão das quantidades dos componentes maioritário e minoritário não leva necessariamente a uma inversão das fases cristalinas formados e nem da quantidade das mesmas.
- A alteração da composição da matriz base foi feita com adição do caulino e da bentonite. Alteração produziu resultados que seguem um padrão regular caracterizada por um aumento da cristalização para as composições onde foram adicionados os óxidos de molibdênio, crômio, cério e zinco.
- São ainda necessários mais estudos usando os outros elementos de transição para uma melhor compreensão do comportamento do efeito dos metais de transição na cristalização de vidrados.

## 7. Referências bibliográficas

Abdel-Hameed, S. A. M., e Elwan, R. L. (2012). Effect of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{MoO}_3$  nucleating agents on crystallization behavior and magnetic properties of ferromagnetic glass–ceramic in the system  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ . *Materials Research Bulletin*, **47**: 1233-1238.

Abo-Mosallam, H. A., Mahdy, E. A. e Park, H. C. (2013). Crystallisation characteristics and properties of glasses based on fluorapatite – anorthite eutectic system. *Material Research Innovations*, **17(3)**: 167-171.

Ahmad, Z. A., Jamaludin, A. R. e Kasim, S. R. (2010). The effect of  $\text{CaCO}_3$  addition on the crystallization behavior of  $\text{ZnO}$  crystal glaze fired at different gloss firing and crystallization temperatures. *Science of Sintering*, **42**: 345-355.

Alves, O. L., Gimenez, I. F. e Mazali, I. O. (2001). Vidros. Cadernos Temáticos – Química Nova na Escola. **Edição especial**: 9-20.

Amorós, J. L. (2001). Vidrados para pavimentos e revestimentos cerâmicos: evolução e perspectivas (Parte II). *Cerâmica Industrial*, **6(6)**: 18-27.

Baldi, G., Generali, E., Leonelli, C., Manfredini, T., Pellacani, G.C. e Siligardi, C. (1995). Effects of nucleating agents on diopside crystallization in new glass–ceramics for tile-glaze application. *Journal of Materials Science*, **30**: 3251-3255.

Benlloch, A. E. (2001). Vidrados cerâmicos de natureza vitrocristalina: Parte I. *Cerâmica Industrial*, **6(2)**: 17-27.

Berthier, T., Fokin, V. M. e Zanotto E. D. (2008). New large grain, highly crystalline, transparent glass–ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**: 1721 – 1730.

Bonetto, R. D., Zalba, P. E., Conconi, M. S., Manassero, M. (2003). The Rietveld method applied to quantitative phase analysis of minerals containing disordered structures. *Revista geológica de Chile*, **30(1)**: 103-115.

Booth, S. (1983). Crystal forming glazes by Steven Booth. *Ceramic Review*, **80**: 30-31.

Branda, F., Buri, A. e Marotta, A. (1987). Nucleation and crystal growth in a  $0.9\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.1\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  glass: a DTA study. *Thermochimica Acta*, **120**: 271-223.

Branda, F. (1992). Nucleation and crystal growth in inorganic glass-fomin systems: A DTA study. *Thermochimica Acta*, **203**: 373-378.

Brinatti, A. M., Mascarenhas, Y. P., Pereira, V. P., Partiti, C. S. de M., Macedo, A. (2010). Mineralogical characterization of a highly-weathered soil by the Rietveld Method. *Scientia Agricola*, **67(4)**: 454-464.

Callister Jr., W. D. e Rethwisch, D. G. (2008). *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated approach*. 3ª edição, John Wiley and Sons. Nova Iorque.

Callister Jr., W. D. e Rethwisch, D. G. (2010). *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 8ª edição, John Wiley and Sons. Nova Iorque.

Carl, G., Hoche, T., Voigt, B. (2002). Crystallisation behaviour of a  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$  glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, **43C**: 256-258.

Carter, C. B. e Norton, M. G. (2007). *Ceramic Materials: Science and Engineering*, 1ª edição, Springer. Nova Iorque.

Casasola, R., Ma Rincón, J. e Romero, M. (2012). Glass – ceramic glazes for ceramic tiles: a review. *Journal of Materials Science*, **47**: 553-582.

Chang, C. R. e Jean, J. H. (1999). Crystallization kinetics and mechanism of low-dielectric, low-temperature, cofirable  $\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  glass-ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **82(7)**: 1725-1732.

Cooper, E. (1980). *The Potter's Book of Glaze Recipes*. BT Batsford Limited. Londres.

- Cooper, E. (1987). *Cooper's Book of Glaze Recipes*. BT Batsford Limited. Londres.
- Cormier, L. (2014). Nucleation in glasses – new experimental findings and recent theories. *Procedia Materials Science*, **(7)**:60-71.
- Covert, C. (1981). Crystalline glazes by Cameron Covert. *Ceramic Review*, **71**: 26-28.
- Creber, D. (1997). *Crystalline glazes*. A&C Black • London, University of Pennsylvania Press.
- Da Silveira, C. B., De Campos, S. D., De Campos, E. A. e De Oliveira, A. P. N. (2002). Crystallization Mechanism and Kinetics of BaO-Li<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Glasses. *Materials Research*, **5(1)**: 21-26.
- Dakhai, S., Orlova, L. A., e Mikhailenko, N. Yu. (1999). Types and compositions of crystalline glazes. *Glass and Ceramics*, **56(5-6)**: 177-180.
- Dann, M. (1991). Crystalline glazes. *Ceramic Review*, **128**: 36-40.
- De Araújo, J. C., De Assis, J. T., Monine, V. I., Bertolino, L. C. (2006). Caracterização da Microestrutura de Caulinitas pela Difração de Raios X. *Revista Matéria*, **11(3)**: 361 – 371.
- De Vekey, R. C. e Majumdar, A. J. (1970). Nucleation and crystallization studies of some glasses im the CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> system. *Mineralogical Magazine*, **37(291)**: 771-779.
- Douy, A. e Gervais, M. (2000). Crystallization of amorphous precursors in the Calcia-Alumina system: A Differential Scanning Calorimetry study. *Journal of the American Ceramic Society*, **83(1)**: 70-76.
- Dvornichenko, I. N. e Matsenko, S. V. (2000). Production of iron-containing crystalline glazes. *Glass and Ceramics* **57(1 -2)**: 67 – 68.

El-Shennawi, A.W.A., Omar, A.A. (1982). The role of titania mixtures in the nucleation and crystallization of spodumene-willemite-diopside glasses. *Thermochimica Acta*, **58**: 125-153.

Ferrari, A. M., Barbieri, L., Leonelli, C., Manfredini, T. Siligardi, C. e Corradi, A.B. (1997). Feasibility of using cordierite glass-ceramic as tile glazes. *Journal of the American Ceramic Society*, **80(7)**: 1757-1766.

Fokin, V. M., Zannotto, E. D., Yuritsyn, N. S. e Schmelzer, J. W. P. (2006). Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**: 2681-2714.

Fokin, V. M., Cabral, A. A., Reis, R. M.C.V., Nascimento, M. L.F. e Zanotto, E. D. (2010). Critical assessment of DTA-DSC methods for the study of nucleation kinetics in glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **(356)**:358-367.

Ghasemzadeh, M., Nemati, A., Nozad, A. Hamnabard, Z. e Baghshahi, S. (2011). Crystallization kinetics of glass-ceramics by differential thermal analysis. *Ceramics – Silikáty*, **55(2)**: 188-194.

Gómez-Tena, M.P., Bou, E., Moreno, A., Cook, S., e Galindo, M. (2009). Fritless glaze compositions for single fast fired tiles. *Interceram: International Ceramic Review*, **58(2-3)**: 78-84.

Gonçalves, M.C. (2004). O vidro. *Arquitetura e Vida*, **47**: 70-74.

Guignard, M., Cormier, L., Montouillout, V., Menguy, N. e Massiot, D. (2010). Structural fluctuations and role of Ti as nucleating agent in an aluminosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **356**: 1368-1373.

Hernández-Crespo, M. S., Romero, M. e Rincón J. Ma. (2006). Nucleation and crystal growth of glasses produced by a generic plasma arc – process. *Journal of the European Ceramic Society*, **26**: 1679-1685.

- Hoche, T. (2010). Crystallization in glass: elucidating a realm of diversity by transmission electron microscopy. *Journal of material science*, **45**: 3683 – 3696.
- Jordery, S., Lee, W.E. e James, P.F. (1998). Crystallization hierarchy of CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> glass-ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **81(9)**: 2237-2244.
- Karamanov, A., Pisciella, P. e Pelino, M. (1999). The effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a nucleating agente in iron-rich glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **19**: 2641-2645.
- Karasu, B., Caki M. e Turan S. (2000). The development and characterization of zinc crystal glazes used for Amakusa-like soft porcelains. *Journal of the European Ceramic Society*, **20**: 2225-2231.
- Karasu, B., Caki M. e Yesilbas, Y.G. (2001). The effect of albite wastes on glaze properties and mocostructure of soft poecelain of zinc crystal glazes. *Journal of the European Ceramic Society*, **21**: 1131-1138.
- Kashchiev, D. (2000). *Nucleation: basic theory with applications*. 1<sup>a</sup> edição, Butterworth Heinemann. Grã-Britânia.
- Khater, G. A. e Idris, M. H. (2009). Effect of some nucleating agents on crystallizing phases and microstructure in Li<sub>2</sub>O–BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system. *Ceramics International*, **35**: 69-75.
- Khater, G. A. (2011). Influence of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiF, CaF<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nucleants on the crystallization behavior and microstructure of glass-ceramics based on blast-furnace slag. *Ceramics International*, **37**: 2193-2199.
- Kingery, W. D., Bowen, H. K. e Uhlman, D. R. (1976). *Introduction to Ceramics*. 2<sup>a</sup> edição. John Wiley and Sons. Nova York.
- Knowles, K. M. e Freeman, F. S. H. B. (2004). Microscopy and microanalysis of crystalline glazes. *Journal of Microscopy*, **2015**: 257-270.

Koga, N. (2000). Crystal nucleation and growth in lithium diborate glass by Thermal Analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, **83(7)**:1753-1760.

König, U., Pöllmann, H., Angélica, R. S. (2002). O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. *Revista Escola de Minas*, **55(2)**, 111-114.

Liu, H.; Wang, Y., Wang, T. ; Yang, R. e Liu, S. (2013). Enhanced surface crystallization of glass by adding traditional oxide nucleating agents. *Ceramics International*, **40**: 453-457.

Madivate, C., Müller, F. e Wilsmann, W. (1996). Thermochemistry of the glass melting process - Energy requirement in melting soda-lime-silica glasses from cullet containing batches. *Glastechnische Berichte - Glas Science and Technology*, **69(6)**:167-178.

Madivate, C., Filimone, H., Rocha, G. (2004). Mozambican raw materials for the production of whiteware bodies. *Interceram*, **53(1)**: 4 – 6.

Madivate, C. e Manhique, A. (2013). Uso de protótipos dos calorímetros de Tian e Calvet no modus de varredura (scanning). Notas não publicadas.

Marotta, A., Saiello, S., Branda, F. e Buri A. (1981). Nucleation and crystal growth in  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  glass: a DTA study. *Thermochimica Acta*, **46**: 123-129.

Mazzoni, A.D., Conconi, M.S., Aglietti, E.F. (2001). Synthesis of Zr-Si-O-N phases by carbonitriding reaction. Characterization of crystalline phases using the Rietveld Method. *Materials Research*, **4(2)**: 107-111.

Mirhadi, B. e Mehdikhani, B. (2011). Crystallization behavior and microstructure of  $(\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2) - \text{Cr}_2\text{O}_3$  based glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **357**: 3711 – 3716.

Mitchel, Brian S. (2004). *An introduction to materials engineering and science: for chemical and materials engineers*. John Wiley and Sons. New Jersey.

Muchangos, A. C. D. (2006). The mobility of rare earth and other elements in the process of alteration of rhyolitic rocks to bentonite (Lebombo Volcanic Mountainous Chain, Mozambique). *J. Geochem. Explor.*, **88**: 300 – 303.

Nordyke, J. S. (1984). *Lead in the World of Ceramics*. The American Ceramic Society, Inc. EUA.

Norton, F. H. (1937). The control of crystalline glazes. *American Ceramic Society*, **20(1-12)**: 217-224.

Oliveira, T. F. de, Avillez, R. R. de, Epprecht, E. K., e Queiroz, J. C. B. (2006). Evaluation via multivariate techniques of scale factor variability in the rietveld method applied to quantitative phase analysis with X ray powder diffraction. *Materials Research*, **9(4)**: 369-374.

Pacurariu, C., Lazau, R. I., Lazau, I. e Stoleriu S. (2007). Kinetic study of the crystallization processes of some decorative ceramic glazes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **88(3)**: 641-645.

Padmanabham, A., Kumar, V. R., Satyanarayana, T. e Veeraiah, N. (2009): Induced crystallization and the physical properties of PbO–Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: MoO<sub>3</sub> glass system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **70**: 669-679.

Partyka, J., Sitarz, M., Lesniak, M., Gasek, K., e Jelen, P. (2015). The effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio on the structure and microstructure of the glazes from SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–MgO–Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O system. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **134**: 621–630.

Pei-de, L., Ping-li, Y., e Ji-huai, W. (2004). A study of Ca-Mg silicate crystalline glazes: An analysis on forms of crystals. *Chemical Research in Chinese Universities*, **20(2)**: 200-204.



- Pekkan, K. (2015). The thermal and microstructural behavior of a  $R_2O-RO-(ZnO)-Al_2O_3-(TiO_2)-SiO_2$  based macro-crystalline raw glaze system. *Ceramics International*, **(41)**: 7881-7889.
- Pércio, M. F., De Campos, S. D., Schneider, R. e De Campos, E. A. (2015). Effect of the addition of  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $V_2O_5$  and  $Nb_2O_5$  on the stability parameters of the  $Li_2O-BaO-SiO_2$  glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **411**: 125-131.
- Pernicke, P., Aronne, A., Costantini, A. e Marotta, A. (1990). Crystal nucleation and growth in an  $LiNaSiO_3$  glass. *Thermochimica Acta*, **159**: 299-304.
- Petrovskii, G. T., Golubkov, V. V., Dymshits, O. S., Zhilin, A. A. e Shepilov, M. P. (2003). Phase separation and crystallization in glasses of the  $Na_2O-K_2O-Nb_2O_5-SiO_2$  system. *Glass Physics and Chemistry*, **29(3)**: 243-253.
- Quintas, A., Caurant, D., Majérus, O., Dussossoy, J-L. e Charpentier, T. (2008). Effect of changing the rare earth cation type on the structure and crystallisation behaviour of an aluminoborosilicate glass. *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass and Technology Part B*, **49(4)**: 192-197.
- Quinteiro, E., Boschi, A. O., Arantes, F. J. S., Manfredini, T., Leonelli, C., e Siligardi, C. (2002). *Cerâmica Industrial*, **7(1)**: 41-43.
- Rado, P. (1988). *An Introduction to the Technology of Pottery*. 2ª edição. Pergamon Press. Grã-Bretanha.
- Ray, C.S. e Day, D.E. (1993). Nucleation and crystallization in glasses as determined by DTA, in "Nucleation and crystallization in liquids and glasses". *Ceramic Transactions*, **30**: 207-224.
- Rezvani, M., Eftekhari-Yekta, B., Solati-Hashjin, M. e Marghussian, V.K. (2005). Effect of  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  and  $TiO_2$  nucleants on the crystallization behaviour of  $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO(R_2O)$  glass-ceramics. *Ceramics International*, **31**: 75-80.

- Rezvani, M. (2011). Effects of various nucleation agents on crystallization kinetic of LAS glass ceramic. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, **8(4)**: 41-49.
- Riello, P., Canton, P., Comelato, N., Polizzi, S., Verità, M., Fagherazzi, G., Hofmeister, H. e Hopfe, S. (2001). Nucleation and crystallization behaviour of glass-ceramic materials in the  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  - system of interest for their transparency properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **288**: 127-139.
- Rietveld, H. M. (2014). The Rietveld method. *Physica Scripta*, **89**: 1 - 6.
- Rudkovskaya, N. V. e Mikhailenk, N. Yu. (2001). Decorative zinc-containing crystalline glazes for ornamental ceramics (a review). *Glass and Ceramics*, **58(11-12)**: 387-390.
- Salama, S. N., Salman, S. M. e Darwish, H. (2002). The effect of nucleation catalysts on crystallization characteristics of aluminosilicate glasses. *Ceramics – Silikáty*, **46(1)**: 15-23.
- Schmitz, R. (1984). Crystalline glazes by Robert Schmitz. *Ceramic Review*, **88**: 10-11.
- Shelby, J. E. (1997). *Introduction to Glass Science and Technology*. The Royal Society of Chemistry. Reino Unido.
- Shyu, J. J. e Hwang, C. S. (1996). Effects of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  addition on the crystallization of  $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$  glass-ceramics. *Journal of Materials Science*, **31**: 2631-2639.
- Silakate, S., Prasanphan, S., Wannagon, A. e Nuntiya, A. (2012). Effect of concentration of iron oxide on crystallization behavior in leadless iron oxide crystalline glaze. *Advanced Materials Research*, **554-556**: 18-22.
- Singer, F. e Singer, S. S. (1963). *Industrial Ceramics*. Chapman and Hall LTD. Londres.

- Sorlí, S., Tena, M. A., Mestre, A., Llusar, M. e Monrós, G. (2005). Efeito da fase principal devitrificada sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas de vidrados cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, **10(1)**: 7-13.
- Sorrell, C. C. e Bem-Nissan, B. (1988). Modification and characterization of crystalline glazes. *Materials Science Forum*, **34-36**: 1129-1133.
- Stewart, D.E. (1971) Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses. American Ceramic Society, 237 – 269.
- Strnad, Z. (1986). *Glass-Ceramic Materials*. Elsevier Science Publishers. Nova York.
- Taylor, J. R. e Bull, A. C. (1986). *Ceramics Glaze Technology*. Pergamon Press. Grã-Bretanha.
- Uo, M., Seto, H., Morita K. e Makishima, H.A. (1998). The effect of rare-earth oxides on the crystallisation of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses. *Journal of Materials Science*, **33**: 749-754.
- Vomacka, P. e Wilkinson, D.S. (1996). Influence of ZrO<sub>2</sub> addition on melting kinetics of a YSiAlO glass-ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*, **16**: 1245-1251.
- Wang, P., Yu, L., Xiao, H., Cheng, Y. e Lian, S. (2009). Influence of nucleation agents on crystallization and machinability of mica glass-ceramics. *Ceramics International*, **35**: 2633-2638.
- Williamson, J. (1970). The kinetics of crystal growth in an aluminosilicate glass containing small amounts of transition-metal ions. *Mineralogical Magazine*, **37(291)**: 759-770.
- Wilson, P. G. e Whitfield, D. G. (2002). Factors affecting crystal growth in high temperature ceramic glazes. *Journal of the Australasian Ceramic Society*, **38(1)**: 53-55.

Zabala, S. M., Conconi, M. S., Alconada, M., Sánchez, M. R. M. T. (2007). The rietveld method applied to the quantitative mineralogical analysis of some soil samples from argentina. *Cienc. Suelo*, **25(1)**: 65-73.

## **ANEXOS**

**Anexo 1:** Composição selecionada dos vidrados com os óxidos adicionados individualmente (em %w/w)

#	Ferro Frit 3110	Flint	Caulino	Bentonite	Óxido adicionado (%)
AS01	57.00	18.00	----	----	<b>MnO<sub>2</sub></b> (25.00)
AS02	59.00	15.90	0.50	----	<b>MnO<sub>2</sub></b> (24.60)
AS03	49.00	24.50	----	2.00	<b>MnO<sub>2</sub></b> (24.50)
AS04	57.00	18.00	----	----	<b>TiO<sub>2</sub></b> (25.00)
AS05	59.00	15.90	0.50	----	<b>TiO<sub>2</sub></b> (24.60)
AS06	49.00	24.50	----	2.00	<b>TiO<sub>2</sub></b> (24.50)
A1	46.69	13.54	----	1.40	<b>TiO<sub>2</sub></b> (32.68) <sup>6</sup>
AS07	57.00	18.00	----	----	<b>MoO<sub>3</sub></b> (25.00)
AS08	59.00	15.90	0.50	----	<b>MoO<sub>3</sub></b> (24.60)
AS09	49.00	24.50	----	2.00	<b>MoO<sub>3</sub></b> (24.50)
A2	57.00	18.00	----	----	<b>MoO<sub>3</sub></b> (25.00) <sup>7</sup>
A3	59.00	15.90	0.50	----	<b>MoO<sub>3</sub></b> (24.60) <sup>8</sup>
A4	49.00	24.50	----	2.00	<b>MoO<sub>3</sub></b> (24.50) <sup>9</sup>
AS10	57.00	18.00	----	----	<b>CeO<sub>2</sub></b> (25.00)
AS11	59.00	15.90	0.50	----	<b>CeO<sub>2</sub></b> (24.60)
AS12	49.00	24.50	----	2.00	<b>CeO<sub>2</sub></b> (24.50)
AS13	57.00	18.00	----	----	<b>ZnO</b> (25.00)
AS14	59.00	15.90	0.50	----	<b>ZnO</b> (24.60)
AS15	49.00	24.50	----	2.00	<b>ZnO</b> (24.50)
AS16	57.00	18.00	----	----	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (25.00)
AS17	59.00	15.90	0.50	----	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (24.60)
AS18	49.00	24.50	----	2.00	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (24.50)

<sup>6</sup> 2.80% de NiO, 2.80% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0.09% de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

<sup>7</sup> Temperatura de fusão diferente (1280 – 1305 °C)

<sup>8</sup> Temperatura de fusão diferente (1280 – 1305 °C)

<sup>9</sup> Temperatura de fusão diferente (1280 – 1305 °C)

<b>AS19</b>	57.00	18.00	----	----	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25.00)</b>
<b>AS20</b>	59.00	15.90	0.50	----	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (24.60)</b>
<b>AS21</b>	49.00	24.50	----	2.00	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (24.50)</b>
<b>AS22</b>	47.14	18.02	0.60	----	<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30.15)</b>
<b>AS23</b>	47.14	18.02	0.60	----	<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8.18)</b>
<b>AS24</b>	47.14	18.02	0.60	----	<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (8.18)</b>
<b>AS25</b>	47.14	18.02	0.60	----	<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (30.15)</b>
<b>A5</b>	49.00	24.50	----	2.00	<b>ZrO<sub>2</sub> (24.50)</b>
<b>A6</b>	46.69	13.54	----	1.40	<b>ZrO<sub>2</sub> (32.68)<sup>10</sup></b>

<sup>10</sup> 2.80% de NiO, 2.80% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0.09% de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

**Anexo 2:** Composição selecionada dos vidrados com os óxidos adicionados combinados a dois (em %w/w)

#	Ferro Frit 3110	Flint	Caulino	MoO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	ZrO <sub>2</sub>
AS26	47.14	18.02	0.60	5.86	28.38	----	----	----	----	----
AS27	47.14	18.02	0.60	28.38	----	5.86	----	----	----	----
AS28	47.14	18.02	0.60	28.38	----	----	5.86	----	----	----
AS29	47.14	18.02	0.60	5.86	----	----	----	28.38	----	----
AS30	47.14	18.02	0.60	----	5.86	28.38	----	----	----	----
AS31	47.14	18.02	0.60	----	28.38	----	----	5.86	----	----
AS32	47.14	18.02	0.60	----	----	28.38	----	5.86	----	----
AS33	47.14	18.02	0.60	----	----	----	28.38	5.86	----	----
AS34	47.14	18.02	0.60	----	----	----	5.86	28.38	----	----
A7	47.14	18.02	0.60	----	5.86	----	----	----	28.38	----
A8	47.14	18.02	0.60	----	28.38	----	----	----	5.86	----
A9	47.14	18.02	0.60	----	----	----	----	----	5.86	28.38
A10	47.14	18.02	0.60	----	----	----	----	----	28.38	5.86
A11	47.14	18.02	0.60	----	25.66	----	----	----	----	2.94
A12	47.14	18.02	0.60	----	2.94	----	----	----	----	25.66



**Anexo 3:** Quantidades relativas das fases cristalinas estimadas usando o método de Rietveld para amostras onde os óxidos foram adicionados individualmente

#	Fases Cristalina (quantidades aproximadas em %)	Fase Amorfa	Ferro Frit 3110	Flint	Caulino	Bentonite	Óxido adicionado (%)
AS01	Quartzo (4.66), Muscovite ( <b>85.12</b> ) e Ramsdellite (10.22)	94.42	57.00	18.00	----	----	<b>MnO<sub>2</sub></b> (25.00)
AS02	Quartzo (1.52), Muscovite ( <b>77.74</b> ) e Ramsdellite (20.73)	96.72	59.00	15.90	0.50	----	<b>MnO<sub>2</sub></b> (24.60)
AS03	Quartzo (4.50), Muscovite ( <b>84.80</b> ) e Ramsdellite (10.70)	99.28	49.00	24.50	----	2.00	<b>MnO<sub>2</sub></b> (24.50)
AS04	Rutilo (100)	83.49	57.00	18.00	----	----	<b>TiO<sub>2</sub></b> (25.00)
AS05	Rutilo (100)	84.34	59.00	15.90	0.50	----	<b>TiO<sub>2</sub></b> (24.60)
AS06	Rutilo ( <b>95.25</b> ) e Hematite (4.75)	82.53	49.00	24.50	----	2.00	<b>TiO<sub>2</sub></b> (24.50)
A1	Rutilo (45.33) e Titanite (54.67)	----	46.69	13.54	----	1.40	<b>TiO<sub>2</sub></b> (32.68)
AS07	Molybdite (1.43), Quartzo ( <b>53.25</b> ), Powellite (32.03) e Cristobalite (13.29)	89.54	57.00	18.00	----	----	<b>MoO<sub>3</sub></b> (25.00)
AS08	Molybdite (1.92), Quartzo ( <b>62.28</b> ), Powellite (23.76) e Cristobalite (12.03)	90.1	59.00	15.90	0.50	----	<b>MoO<sub>3</sub></b> (24.60)
AS09	Molybdite (3.80), Quartzo (14.93), Powellite ( <b>75.35</b> ) e Cristobalite (5.92)	92.9	49.00	24.50	----	2.00	<b>MoO<sub>3</sub></b> (24.50)
A2	Molybdite (0.94), Powellite (57.74) e <b>Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (41.32)	35.52	57.00	18.00	----	----	<b>MoO<sub>3</sub></b> (25.00)
A3	Molybdite (1.36), Powellite (60.86) e <b>Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (37.78)	33.08	59.00	15.90	0.50	----	<b>MoO<sub>3</sub></b> (24.60)
A4	Molybdite (0.60), Powellite (49.91) e <b>Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b> (49.49)	15.96	49.00	24.50	----	2.00	<b>MoO<sub>3</sub></b> (24.50)
AS10	Cerianite (100)	75.43	57.00	18.00	----	----	<b>CeO<sub>2</sub></b> (25.00)
AS11	Cerianite (100)	92.36	59.00	15.90	0.50	----	<b>CeO<sub>2</sub></b> (24.60)
AS12	Cerianite ( <b>65.59</b> ) e Apatite [Sr-bearing] (36.41)	80.94	49.00	24.50	----	2.00	<b>CeO<sub>2</sub></b> (24.50)

AS13	Willemite (100)	91.88	57.00	18.00	----	----	<b>ZnO</b> (25.00)
AS14	Willemite (100)	99.62	59.00	15.90	0.50	----	<b>ZnO</b> (24.60)
AS15	Willemite (100)	96.28	49.00	24.50	----	2.00	<b>ZnO</b> (24.50)
AS16	Eskolaite (100)	74.87	57.00	18.00	----	----	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (25.00)
AS17	Eskolaite (100)	85.86	59.00	15.90	0.50	----	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (24.60)
AS18	Eskolaite (100)	68.26	49.00	24.50	----	2.00	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (24.50)
AS19	Hematite ( <b>59.08</b> ), Magnetite (35.62), Cristobalite (2.79) e Quartzo (2.50)	82.83	57.00	18.00	----	----	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (25.00)
AS20	Hematite ( <b>56.69</b> ), Magnetite (35.06), Cristobalite (4.44) e Quartzo (3.81)	82.43	59.00	15.90	0.50	----	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (24.60)
AS21	Hematite (36.60), Magnetite ( <b>62.06</b> ), Cristobalite (0.70) e Quartzo (0.64)	84.3	49.00	24.50	----	2.00	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (24.50)
AS22	Yttrium Oxide (2.39), Cristobalite (6.58) e CaY <sub>4</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> O ( <b>91.03</b> )	84.3	47.14	18.02	0.60	----	<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (30.15)
AS23	Yttrium Oxide (5.22) e CaY <sub>4</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> O ( <b>94.78</b> )	87.85	47.14	18.02	0.60	----	<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (8.18)
AS24	Shcherbinaite (100)	97.21	47.14	18.02	0.60	----	<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (8.18)
AS25	Shcherbinaite (100)	97.86	47.14	18.02	0.60	----	<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (30.15)
A5	Willemite (78.24) e Zircão (21.76)	----	49.00	24.50	----	2.00	<b>ZrO<sub>2</sub></b> (24.50)
A6	Baddeleyite (36.54) e Zircão (63.46)	----	46.69	13.54	----	1.40	<b>ZrO<sub>2</sub></b> (32.68)

**Anexo 4:** Quantidades relativas das fases cristalinas estimadas usando o método de Rietveld para amostras onde os óxidos foram adicionados dois a dois

#	Fases Cristalina	MoO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	ZrO <sub>2</sub>
AS26	TiO <sub>2</sub> (83.79) e CaMoO <sub>4</sub> (16.21)	5.86	28.38	----	----	----	----	----
AS27	CaMoO <sub>4</sub> (65.37) e Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (34.63)	28.38	----	5.86	----	----	----	----
AS28	CaMoO <sub>4</sub> (100)	28.38	----	----	5.86	----	----	----
AS29	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (100)	5.86	----	----	----	28.38	----	----
AS30	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (96.47) e TiO <sub>2</sub> (3.53)	----	5.86	28.38	----	----	----	----
AS31	TiO <sub>2</sub> (100)	----	28.38	----	----	5.86	----	----
AS32	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	----	----	28.38	----	5.86	----	----
AS33	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.69), SiO <sub>2</sub> (11.92) e CaY <sub>4</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> O (85.39)	----	----	----	28.38	5.86	----	----
AS34	YVO <sub>4</sub> (100)	----	----	----	5.86	28.38	----	----
A7	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (100)	----	5.86	----	----	----	28.38	----
A8	TiO <sub>2</sub> (58.66) e CaTiSiO <sub>5</sub> (41.34)	----	28.38	----	----	----	5.86	----
A9	ZrO <sub>2</sub> (8.42) e ZrSiO <sub>4</sub> (91.58)	----	----	----	----	----	5.86	28.38
A10	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (76.58) e ZrSiO <sub>4</sub> (23.42)	----	----	----	----	----	28.38	5.86
A11	TiO <sub>2</sub> (59.44), CaTiSiO <sub>5</sub> (33.95), ZrSiO <sub>4</sub> (5.70) e SiO <sub>2</sub> (0.90)	----	25.66	----	----	----	----	2.94
A12	ZrO <sub>2</sub> (12.23) e ZrSiO <sub>4</sub> (87.77)	----	2.94	----	----	----	----	25.66

**Anexo 5:** Quantidades relativas das fases cristalinas estimadas usando o método de Rietveld dos óxidos usados

<b>Óxido</b>	<b>Fase cristalina</b>	<b>Fase Amorfa</b>
<b>MnO<sub>2</sub></b>	Quartzo, Muscovite e Ramsdellite	79.43
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Anatase	
<b>MoO<sub>3</sub></b>	Molybdite	
<b>CeO<sub>2</sub></b>	Cerianite	
<b>ZnO</b>	Zincite, Zn <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> e Aurichalcite	
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Eskolaite	
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Hematite	
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Yttrium Oxide	
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Shcherbinaite	

**Anexo 6:** Fórmulas químicas das fases cristalinas

<b>Fase cristalina</b>	<b>Formula Química</b>
Quartzo	SiO <sub>2</sub>
Cristobalite	SiO <sub>2</sub>
Muscovite	KAl <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
Ramsdellite	MnO <sub>2</sub>
Rutilo	TiO <sub>2</sub>
Anatase	TiO <sub>2</sub>
Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Magnetite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Molybdite	MoO <sub>3</sub>
Powellite	CaMoO <sub>4</sub>
Cerianite	CeO <sub>2</sub>
Willemite	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
Eskolaite	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Apatite (Sr-bearing)	(Sr <sub>5</sub> Ca <sub>5</sub> )(PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub>
Shcherbinaite	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Wakefieldite-(Y)	YVO <sub>4</sub>
Aurichalcite	Zn <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Zircão	ZrSiO <sub>4</sub>
Titanite	CaTiSiO <sub>5</sub>
Baddeleyite	ZrO <sub>2</sub>