



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Hiasmim Rohem Gualberto

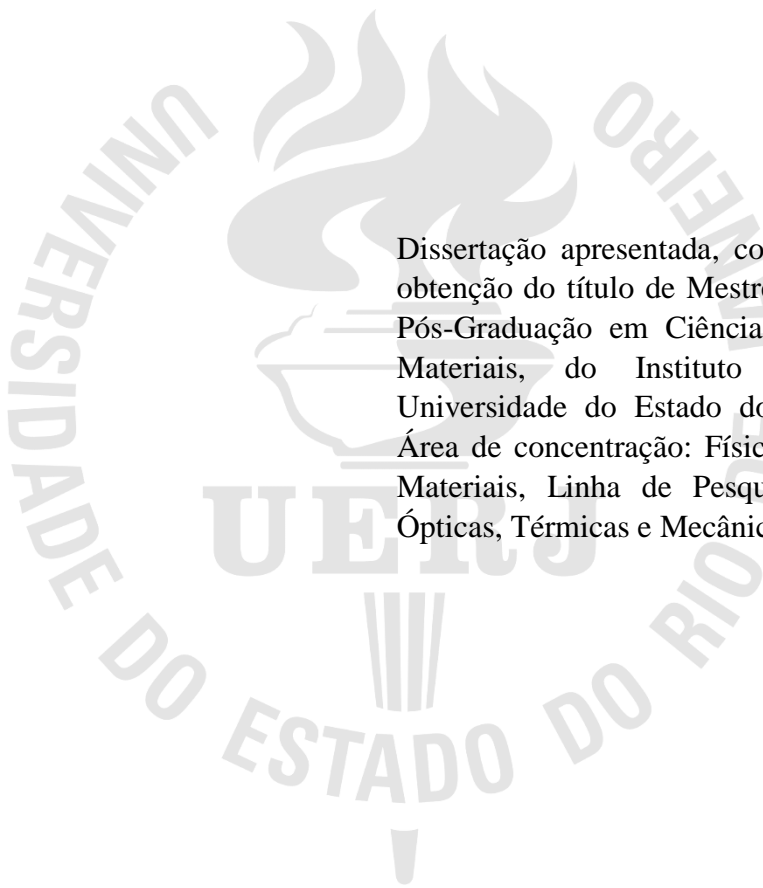
**Influência das variáveis de sinterização nas propriedades mecânicas e elétricas de vitrocerâmicas produzidas a partir de pó de vidro reciclado e adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$**

Nova Friburgo

2018

Hiasmim Rohem Gualberto

**Influência das variáveis de sinterização nas propriedades mecânicas e elétricas de vitrocerâmicas produzidas a partir de pó de vidro reciclado e adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$**



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais, Linha de Pesquisa: Propriedades Ópticas, Térmicas e Mecânicas.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mônica Calixto de Andrade

Nova Friburgo

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

G899 Gualberto, Hiasmim Rohem.  
Influência das variáveis de sinterização nas propriedades mecânicas e elétricas de vitrocerâmicas produzidas a partir de pó de vidro reciclado e adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Hiasmim Rohem Gualberto. - 2018.  
119 f. : il.

Orientador: Mônica Calixto de Andrade.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Cerâmica vitrificada - Teses. 2. Nióbio - Teses. 3. Refugo de vidro – Reaproveitamento - Teses. 4. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.) - Teses. 5. Resistência de materiais - Teses. 6. Materiais – Testes - Teses. I. Andrade, Mônica Calixto de. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 666.295

Bibliotecária: Sandra Mueller CRB7/3633

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

---

Assinatura

---

Data

Hiasmim Rohem Gualberto

**Influência das variáveis de sinterização nas propriedades mecânicas e elétricas de vitrocerâmicas produzidas a partir de pó de vidro reciclado e adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Propriedades Mecânicas, Linha de Pesquisa: Propriedades Ópticas, Térmicas e Mecânicas.

Aprovada em 21 de janeiro de 2019.

Banca examinadora:

---

Prof. Dr.<sup>a</sup> Mônica Calixto de Andrade (Orientadora)  
Instituto Politécnico – UERJ

---

Prof. Dr. Edgard Poiate Júnior  
Instituto Politécnico - UERJ

---

Prof. Dr. Marcos Vinicius Colaço Gonçalves  
Instituto de Física – UERJ

---

Prof. Dr.<sup>a</sup> Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Nova Friburgo

2018

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esse trabalho aos meus pais, pelo incentivo e confiança, às minhas irmãs, que sempre me motivaram e ao meu noivo pelo apoio e compreensão.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por permitir que os meus sonhos pudessem se realizar, pois entendo que tudo existe e acontece se faz pela sua permissão e graça nas nossas vidas.

Agradeço aos meus pais, Dalmo Martins Gualberto e Deize Rocha Rohem Gualberto pelo suporte em todos os momentos da minha vida e por serem agentes diretos para que se fosse possível minha trajetória na graduação.

Às minhas irmãs Jessica Rohem Gualberto Creton e Andreza Rohem Gualberto, além de toda a minha família que sempre me apoiaram e motivaram nos momentos mais difíceis.

Ao meu noivo, Domenio de Souza Faria, pelo carinho, ajuda, e principalmente pela compreensão e paciência.

Agradeço também a minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mônica Calixto de Andrade e ao Prof. Dr. Edgard Poiate Júnior, por todo suporte e direcionamento que foram de suma importância para o desenvolvimento desse projeto.

Agradecimento especial a Vidra Som Friburgo Equip Ltda ME que disponibilizou os para-brisas avariados usados nesse projeto. E Também ao CEPTEL e ao engenheiro Márcio Sens pelo suporte nos ensaios elétricos.

Dedico agradecimento também aos meus amigos que compartilharam momentos de sucesso e dificuldades durante a faculdade. E a todos os professores e funcionários do IPRJ pelo precioso conhecimento transmitido ao longo da minha formação.

Deus faz forte ao cansado e multiplica as  
forças daquele que já não tem nenhum vigor.

Os jovens se cansam e se fatigam,  
e os moços de exaustos caem,  
Mas os que confiam no Senhor renovam  
as suas forças, sobem com asas  
como águias; correm e não se cansam;  
caminham e não se fatigam.

*Isaías 40:29-31*

## RESUMO

GUALBERTO, Hiasmim Rohem. Influência das variáveis de sinterização nas propriedades mecânicas e elétricas de vitrocerâmicas produzidas a partir de pó de vidro reciclado e adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 2019. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.

A reutilização e a reciclagem de produtos em final de vida útil são cruciais quando se consideram os problemas ambientais causados pelos resíduos gerados. Vitrocerâmicas podem ser produzidas a partir da cristalização controlada do vidro. Nesta dissertação, vitrocerâmicas são obtidas a partir de pó de vidro oriundo de para-brisas descartados. Adicionalmente, junto a esse pó de vidro, foram utilizadas diferentes concentrações de pentóxido de nióbio para atuar como agente nucleante e facilitar a cristalização. Foram obtidas quatro composições: sem Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e com 5%, 10% e 15% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. No processo de produção foram adotadas duas temperaturas de sinterização, 700°C e 800°C, e dois tempos de sinterização, 1 h e 3 h. Foi realizado um estudo das propriedades microestruturais, mecânicas e elétricas, além das propriedades de densidade, porosidade e absorção de água do material produzido. Adicionalmente, foram avaliadas as características do pó de vidro utilizado para sua produção. Para caracterização do pó de vidro, foram feitas a Análise Granulométrica via úmido, a Fluorescência de Raios X e as análises térmicas TG e DTA. Já para as vitrocerâmicas foram realizadas: DRX, Método de Arquimedes, MEV, Retração Linear do diâmetro, Resistência à Flexão Biaxial e Tração Diametral. Também foram determinadas a Constante Dielétrica e a Condutividade Elétrica das vitrocerâmicas produzidas. Constatou-se que o uso de partículas menores que 1,2 µm, consideradas muito pequenas, prejudica a densificação do material, enquanto que a distribuição de tamanhos larga favoreceu o empacotamento das partículas. A utilização de maiores temperaturas de sinterização e de maior tempo de sinterização aumentam a porosidade e reduzem a densidade. Em contrapartida, a temperatura de 800°C permite a cristalização sem o uso de agente nucleante. A adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> promoveu a cristalização do material já em 700 °C, fato que não ocorre sem sua adição a esta temperatura. Ele também permitiu a formação da Isoleucita, estrutura perovskita que apresenta boas propriedades ferroelétricas. Assim, as vitrocerâmicas com as maiores concentrações desse pentóxido obtiveram as maiores constantes dielétricas e condutividades elétricas, sendo de 63,597 e 4,283 µS/m, respectivamente, ambas encontradas nas vitrocerâmicas produzidas com 15% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sinterizadas em 700°C por 1 h. Por outro lado, houve perda de resistência mecânica tanto na flexão biaxial quanto na tração diametral, sendo observada uma queda de 34,83 MPa para 14,34 MPa na resistência à Flexão biaxial. Apesar disso, as vitrocerâmicas produzidas ainda apresentam resistências superiores a de concretos estruturais. Em relação ao desvio padrão das propriedades mecânicas, houve redução de forma expressiva com a adição do agente nucleante. Os resultados obtidos permitiram concluir que é viável a produção de vitrocerâmicas a partir do vidro de para-brisas, tendo sido obtidas propriedades mecânicas e elétricas satisfatórias.

Palavras-chave: Vitrocerâmica. Pentóxido de nióbio. Reciclagem. Resistência à flexão biaxial.

Constante dielétrica. Condutividade elétrica.



## ABSTRACT

GUALBERTO, Hiasmim Rohem. Influence of the sintering variables on the mechanical and electrical properties of glass ceramics produced from recycled glass powder and addition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 2019. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.

The reuse and recycling of end-of-life products are crucial when considering the environmental problems caused by generated waste. Glass-ceramics can be produced from the controlled crystallization of the glass. In this dissertation, glass-ceramics are obtained from glass powder from discarded windshields. In addition to this glass powder, different concentrations of niobium pentoxide were used to act as a nucleating agent and to facilitate crystallization. Four compositions were obtained: without Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and with 5%, 10% and 15% of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. In the production process, two sintering temperatures, 700°C and 800°C, and two sintering times, 1 h and 3 h, were adopted. It was carried out a study of the microstructural properties, mechanical and electrical, besides the properties of density, porosity and water absorption of the material produced. In addition, the characteristics of the glass powder used for glass-ceramic production were evaluated. To characterize the glass powder, wet particle size analysis, X-ray fluorescence and TG and DTA thermal analyzes were performed. As for glass ceramics, the following were performed: XRD, Archimedes Method, SEM, Linear Retraction of the Diameter, Biaxial Flexural Strength and Diametral Traction. The Dielectric Constant and Electric Conductivity of the produced glass ceramics were also determined. It was found that the use of particles smaller than 1.2 µm, considered too small, would hinder the densification of the material, while the large size distribution favored the packaging of the particles. The use of higher sintering temperatures and longer sintering time increase porosity and reduce density. In contrast, the temperature of 800°C allows crystallization without the use of nucleante agent. The addition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> promoted the crystallization of the material already at 700°C, fact that does not occur without its addition at this temperature. It also allowed the formation of the Isoleucita, perosviskite structure that presents good ferroelectric properties. Thus, the glass ceramics with the highest concentrations of this pentoxide obtained the highest dielectric constants and electrical conductivities, being 63,597 and 4,283 µS / m, respectively, both found in glass-ceramics produced with 15% of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sintered at 700°C for 1 h. On the other hand, there was loss of mechanical resistance in both biaxial flexion and diametral traction, with a decrease of 34.83 MPa to 14.34 MPa in resistance to biaxial flexion. In spite of this, the glass-ceramics produced still present superior resistance to that of structural concretes. In relation to the standard deviation of the mechanical properties, there was an expressive reduction with the addition of the nucleating agent. The obtained results allowed to conclude that the production of glass-ceramics from the windscreen glass is viable, and satisfactory mechanical and electrical properties were obtained.

Keywords: Glass-ceramics. Niobium oxide. Recycling. Biaxial flexural strength. Dielectric constant. Electrical conductivity.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva de resfriamento (VxT) de um material amorfo e um cristalino. ....	26
Figura 2 - Esquema do tratamento térmico de ceramização do vidro para produção de vitrocerâmicas. ....	27
Figura 3 - Estrutura do cristal de perovskita.....	31
Figura 4 - Etapas do processo de produção das vitrocerâmicas. ....	34
Figura 5 - Transformação do pó de vidro em vitrocerâmica por metalurgia do pó.....	34
Figura 6 - Esquema da seção transversal do moinho de bolas. ....	36
Figura 7 - Prensagem uniaxial.....	37
Figura 8 - Esquema microscópio do fenômeno de sinterização nas partículas do pó. ....	38
Figura 9 - Diagrama de fases de uma mistura de pós (A e B) com a representação das temperaturas de cada tipo de sinterização. ....	39
Figura 10 - Diagrama de blocos das etapas de produção das vitrocerâmicas.....	47
Figura 11 - Para-brisa avariado e vidro cortado. ....	48
Figura 12 - Sistema de moagem .....	49
Figura 13 - Processo de peneiramento a seco em peneira de 210 $\mu\text{m}$ . ....	49
Figura 14 - Prensa e matriz usadas na conformação das vitrocerâmicas.....	51
Figura 15 - Peças conformadas e posição usada para sinterização no forno. ....	52
Figura 16 - Aparato para pesagem da massa imersa. ....	58
Figura 17 – Equipamento para realização do ensaio de flexão biaxial. ....	61
Figura 18 - Aparato do ensaio de tração diametral pós teste do CP.....	63
Figura 19 - Ponte RLC Wayner Kerr.....	64
Figura 20 - Eletrodos usados para os testes. ....	65
Figura 21 - Peças produzidas com pó da Moagem 5 e da Moagem 2. ....	69
Figura 22 - Análise térmica diferencial (DTA). ....	70
Figura 23 - Análise termogravimétrica (TG).....	71
Figura 24- Difratoograma das vitrocerâmicas sinterizadas em 700°C, (a) por 1 h e (b) por 3 h. .....	72
Figura 25- Difratoograma das vitrocerâmicas sinterizadas em 700°C com 15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nos dois tempos de sinterização.....	73
Figura 26 – Difratoograma das vitrocerâmicas sinterizadas na temperatura de 700 °C com 5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (a) por uma hora e (b) por três horas.....	74

Figura 27 – Difratoograma das vitrocerâmicas sinterizadas em 800 °C, (a) por 1h e (b) por 3h. .....	75
Figura 28 - Difratoograma do pentóxido de nióbio adicionado ao pó de vidro. ....	75
Figura 29 - Densidade, porosidade e absorção de água dos lotes sinterizados em 700 °C e 800°C por 1 h.....	76
Figura 30 - Densidade, porosidade e absorção de água dos lotes sinterizados em 700 e 800°C por 3 h. ....	80
Figura 31 - MEV da superfície de fratura das peças sinterizadas sem pentóxido de nióbio com aumento de 1000x.....	82
Figura 32 - MEV da superfície de fratura das peças sinterizadas com 5% de pentóxido de nióbio com aumento de 1000x.....	83
Figura 33 - MEV da superfície de fratura das peças sinterizadas com 10% de pentóxido de nióbio com aumento de 1000x.....	84
Figura 34 - MEV da superfície de fratura das peças sinterizadas com 15% de pentóxido de nióbio com aumento de 1000x.....	85
Figura 35 - MEV da superfície das peças sinterizadas sem pentóxido de nióbio com aumento de 1000x.....	86
Figura 36 - MEV da superfície das peças sinterizadas com 5% de pentóxido de nióbio com aumento de 1000x.....	87
Figura 37 - MEV da superfície das peças das peças sinterizadas com 10% de pentóxido de nióbio com aumento de 1000x.....	88
Figura 38 - MEV da superfície das peças das peças sinterizadas com 15% de pentóxido de nióbio com aumento de 1000x.....	89
Figura 39 - Vitrocerâmicas das diferentes composições produzidas nas duas temperaturas e sinterizadas por 1 h. ....	90
Figura 40 - Vitrocerâmicas das diferentes composições produzidas nas duas temperaturas e sinterizadas por 3 h. ....	90
Figura 41 - Comparativo das dimensões e retração linear das peças sinterizadas por 1 h e 3 h em 700 e 800°C. ....	91
Figura 42 - Comparativo da retração linear nos dois tempos de sinterização nas duas temperaturas.....	94
Figura 43 - Resistência à Flexão Biaxial de todos os lotes. ....	96
Figura 44 - Comparativo resistência à flexão biaxial e porosidade aparente. ....	97
Figura 45 – Resistência à tração indireta das vitrocerâmicas produzidas em 700°C. ....	99

Figura 46 - Constante dielétrica.....	101
Figura 47 - Condutividade elétrica.....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição e sigla de cada lote produzido. ....	53
Tabela 2 - Composição do pó de vidro.....	66
Tabela 3 - Tamanho de partícula das análises sem ultrassom. ....	67
Tabela 4 - Tamanho de partícula das análises após 6 min de ultrassom. ....	68
Tabela 5 - Propriedades do teste de densidade das peças sinterizadas por 1 h em 700°C e 800°C. ....	77
Tabela 6 - Propriedades do teste de densidade das peças sinterizadas por 3h em 700 e 800°C. ....	79
Tabela 7 - Média das dimensões e das retrações lineares das peças sinterizadas por 1 h em 700 e 800°C. ....	92
Tabela 8 - Média das dimensões e das retrações lineares das peças sinterizadas por 3 h em 700 e 800°C. ....	93
Tabela 9 - Resistência à flexão biaxial de todos os lotes de peças produzidas. ....	95
Tabela 10 - Resistência a tração indireta de todos os lotes válidos. ....	98
Tabela 11 - Propriedades elétricas.....	100

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
CEPEL	Centro de Pesquisas de Energia Elétrica
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CP	Corpo de Prova
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTA	Análise Térmica Diferencial
DRX	Difração de Raios X
ECTM	Encontro de Ciência e Tecnologia dos Materiais
ENMC	Encontro Nacional de Modelagem Computacional
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
IPRJ	Instituto Politécnico
LACCO	Laboratório de Catálise Combinatorial
LCD	Vidro de display de cristal líquido
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
PVB	Polivinil butiral
PZT	Titanato Zirconato de Chumbo
RJ	Rio de Janeiro
TG	Análise Termogravimétrica
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
VBA	Visual Basic for Applications
1L1	Lote 1 sinterizado em 700°C por 1 h (0% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
1L2	Lote 2 sinterizado em 700°C por 1 h (5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
1L3	Lote 3 sinterizado em 700°C por 1 h (10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
1L4	Lote 4 sinterizado em 700°C por 1 h (15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
1M1	Lote 1 sinterizado em 800°C por 1 h (0% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
1M2	Lote 2 sinterizado em 800°C por 1 h (5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
1M3	Lote 3 sinterizado em 800°C por 1 h (10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
1M4	Lote 4 sinterizado em 800°C por 1 h (15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
3L1	Lote 1 sinterizado em 700°C por 3 h (0% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )

3L2	Lote 2 sinterizado em 700°C por 3 h (5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
3L3	Lote 3 sinterizado em 700°C por 3 h (10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
3L4	Lote 4 sinterizado em 700°C por 3 h (15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
3M1	Lote 1 sinterizado em 800°C por 3 h (0% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
3M2	Lote 2 sinterizado em 800°C por 3 h (5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
3M3	Lote 3 sinterizado em 800°C por 3 h (10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
3M4	Lote 4 sinterizado em 800°C por 3 h (15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )

## LISTA DE SÍMBOLOS

$T_m$	Temperatura de fusão,
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_c$	Temperatura de cristalização
$V$	Tensão
$R$	Resistência
$I$	Corrente elétrica
$\rho$	Resistividade do material
$\sigma$	Condutância
$C$	Capacitância
$A$	Área da superfície paralela das placas
$L$	Distância entre as placas
$\varepsilon$	Permissividade do material entre as placas
$\varepsilon_0$	Permissividade do vácuo
$C_0$	Capacitância do vácuo
$\varepsilon_r$	Constante dielétrica do material
$F_d$	Fator de dissipação
$\omega$	Frequência da rede
$\lambda$	Comprimento de onda da radiação
$n$	Múltiplo inteiro da diferença de caminhos entres os feixes espalhados
$d$	Espaçamento entre os planos cristalinos adjacentes
$\theta$	Ângulo de espalhamento
$d_{ma}$	Densidade de massa aparente
$p_a$	Porosidade aparente
$a$	Absorção de água
$m_s$	Massa seca
$m_u$	Massa úmida
$m_i$	Massa imersa



$v_a$	Volume aparente
$m_{e\_liquido}$	Massa específica da água
$R$	Retração linear
$C_i$	Diâmetro inicial do corpo de prova (a verde)
$C_f$	Diâmetro do corpo de prova após a sinterização
$\sigma_f$	Tensão biaxial máxima suportada
$D_s$	Média entre os diâmetros interno e externo do maior anel, de apoio
$D_l$	Média entre os diâmetros interno e externo do anel de aplicação da carga
$D$	Média de três medidas do diâmetro
$h$	Média de quatro medidas da espessura do corpo de prova ensaiado.
$F$	Força máxima suportada na flexão biaxial
$\nu$	Coefficiente de Poisson
$\sigma_t$	Resistência à ruptura da tração diametral
$P$	Carga em que a ruptura ocorreu no teste de tração diametral
$L$	Espessura do CP

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	20
<b>1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	24
1.1 <b>Classificação dos materiais</b> .....	24
1.1.1 <u>Cerâmica</u> .....	24
1.1.2 <u>Vidro</u> .....	25
1.1.3 <u>Vitrocerâmica</u> .....	26
1.2 <b>Agente Nucleante</b> .....	28
1.3 <b>Óxido de Nióbio</b> .....	29
1.4 <b>Niobato de sódio</b> .....	29
1.5 <b>Estrutura perovskita</b> .....	30
1.6 <b>Propriedades elétricas</b> .....	31
1.7 <b>Processo de produção de vitrocerâmicas</b> .....	33
1.7.1 <u>Moagem</u> .....	35
1.7.2 <u>Conformação: Prensagem uniaxial</u> .....	36
1.7.3 <u>Sinterização</u> .....	38
1.8 <b>Técnicas de caracterização</b> .....	40
1.8.1 <u>Espectrometria de Fluorescência de Raios X</u> .....	40
1.8.2 <u>Difracção de Raios X</u> .....	41
1.8.3 <u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u> .....	41
1.8.4 <u>Análises térmicas</u> .....	42
1.8.5 <u>Difratometria Laser</u> .....	42
1.8.6 <u>Determinação da densidade pelo método de Arquimedes</u> .....	43
1.8.7 <u>Resistência à flexão biaxial</u> .....	43
1.8.8 <u>Tração Diametral (Tração Indireta)</u> .....	44
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	46
2.1 <b>Produção das vitrocerâmicas</b> .....	46
2.1.1 <u>Obtenção do Pó</u> .....	47
2.1.2 <u>Adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e preparo para a etapa de conformação</u> .....	50
2.1.3 <u>Conformação</u> .....	50
2.1.4 <u>Sinterização</u> .....	51
2.2 <b>Caracterização do pó de vidro</b> .....	53
2.2.1 <u>Fluorescência de Raios X</u> .....	54

2.2.2	<u>Distribuição Granulométrica</u> .....	54
2.2.3	<u>Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)</u> .....	55
2.3	<b>Caracterização das vitrocerâmicas</b> .....	56
2.3.1	<u>Difratometria de Raios X</u> .....	56
2.3.2	<u>Densidade de Arquimedes: Densidade de massa aparente, porosidade aparente e absorção de água</u> .....	57
2.3.3	<u>Retração Linear</u> .....	59
2.3.4	<u>Resistência à Flexão Biaxial</u> .....	60
2.3.5	<u>Tração diametral</u> .....	62
2.3.6	<u>Propriedades elétricas: constante dielétrica e condutividade elétrica das vitrocerâmicas</u> .....	63
2.3.7	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u> .....	65
3.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	66
3.1	<b>Espectrometria de Fluorescência de Raios X</b> .....	66
3.2	<b>Distribuição granulométrica</b> .....	67
3.3	<b>Análises térmicas</b> .....	70
3.4	<b>Difratometria de Raios X</b> .....	72
3.5	<b>Densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água</b> .....	76
3.6	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	80
3.6.1	<u>MEV da superfície de fratura das peças</u> .....	80
3.6.2	<u>MEV da superfície das peças</u> .....	85
3.7	<b>Retração linear</b> .....	89
3.8	<b>Resistência à Flexão Biaxial</b> .....	94
3.9	<b>Tração diametral</b> .....	98
3.10	<b>Propriedades elétricas: constante dielétrica e condutividade elétrica</b> .....	100
	<b>CONCLUSÃO</b> .....	105
	<b>TRABALHOS FUTUROS</b> .....	109
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	110
	<b>APÊNDICE - Distribuição granulométrica</b> .....	115

## INTRODUÇÃO

Com o aumento do consumo e com a obsolescência programada dos produtos, a quantidade de material descartada é grande. Junto a essa tendência, surgem os problemas ambientais, como o crescimento dos aterros sanitários e o esgotamento de recursos naturais (MARQUES & MEIRELLES, 2007; LU, et al 2016). Visando minimizar os efeitos dos resíduos, surgem medidas a fim de promover e incentivar o processo de reutilização e reciclagem (MAYYAS, et al., 2016).

No caso do Brasil, existe a Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei nº 12.305/10 (LEI Nº 12.305, 2010). Não apenas no Brasil, nos Estado Unidos (EUA) e na União Europeia também existe legislação prevendo uma logística reversa dos resíduos, pela qual a responsabilidade dos resíduos é compartilhada tanto pelos consumidores como seus produtores (MAYYAS, et al., 2016). Logo, o interesse pela reciclagem se tornou, além de uma necessidade, uma obrigação. A pesquisa científica, nesse contexto, vem sendo peça chave para ajudar a solucionar os problemas dos resíduos gerados (BARRACHINA, et al, 2018). Novas utilidades para os materiais descartados vêm sendo desenvolvidas, sempre associadas ao aumento do valor agregado e à diminuição de gastos energéticos (LU, et al, 2016, LU, J.; CONG, X.; LU, Z, 2016; MI, et al., 2017; AVANCINI et al., 2018)

No âmbito dos vidros, em Hong Kong são gerados aproximadamente 373 t de vidro por dia (LING, et al., 2013). Nos EUA o consumo de embalagens de vidro ultrapassa 30 kg per capitos por ano e na Malásia são produzidas diariamente cerca de 600 t de garrafas de vidro (KRISHNAMOORTHY, et al., 2013). Já no Brasil, o volume de vidro consumido por pessoa é estimado em 12,1 kg por ano (PRADO & BRESSIANI, 2013). Apesar do vidro ser um material reutilizável, como é o caso das garrafas, há um limite de reutilização, não sendo usado mais que uma ou duas vezes. Assim, o vidro, que é um material inerte, vem ocupando grandes volumes nos aterros (LING, et al., 2013).

Os para-brisas, componentes automotivos, são compostos por vidro. Sendo vidro do tipo soda-cal laminado, constituído de duas camadas de vidro e uma de polivinil butiral (PVB). Entre as camadas de vidros, existe a película polimérica aderida, cuja função é impedir que o vidro se estilhaçasse ao quebrar em um impacto, minimizando a possibilidade de causar ferimentos ao condutor (SAINT-GOBAIN, 2018; AHN, 2015). No entanto, a presença do PVB no vidro laminado dificulta o processo de reciclagem, o que desestimula o interesse pelo reaproveitamento desse material (LOPES, 2015).

Informações do Sindpeças revelam que, já em 2017, o tamanho da frota brasileira de veículos era de 43,3 milhões (O GLOBO, 2018). Cerca de 30 kg de vidro há em um veículo, considerando também os vidros laterais (janelas) e traseiros. Isso é equivalente a 3% do peso do carro, que em média é de 1000 kg (CASTRO, 2012). Mundialmente, os veículos em fim de vida, ELV (End-of-Life Vehicle), correspondem a aproximadamente 40 milhões de unidades por ano (MAYYAS, 2016). Sabendo que o tempo de vida de um veículo gira entorno de 8 a 15 anos e que os vidros podem ser trocados ao longo desse intervalo de tempo, a quantidade de vidro automotivo descartada é alta (MAYYAS, 2016).

Apesar da reciclagem do vidro ser uma alternativa, ela não é um processo amplamente utilizado. Isso se deve ao fato do vidro remanufaturado não ser reproduzível e que, durante a sua coleta, pode vir a ocorrer a contaminação, quebra ou, até mesmo, a mistura dos vidros em suas cores, dificultando ou impedindo a remanufatura desse material (LING, et al., 2013). No entanto, a reciclagem do vidro tem chamado atenção quando se trata de economia energética e de matéria prima. Estima-se que se reduz para 70% a energia consumida para se produzir vidro ao se utilizar vidro moído reciclado, ao invés da produção a partir de areia. Outras vantagens são a redução da emissão de gases poluentes, que é cerca de 20%, e a economia de água, que é de aproximadamente 50%. (ASSIS, 2006)

Há um grande interesse em desenvolver mercados alternativos para utilizar vidro reciclado. Os vidros comerciais são constituídos de mais de 70% de  $\text{SiO}_2$  (LING, et al., 2013). Segundo Bernardo et al. (2008), esse tipo de material já tem sido amplamente investigado na literatura para seu reaproveitamento na produção de cerâmica tradicional. Pesquisas vêm propondo a produção de vitrocerâmicas a partir de resíduos. Esse material, que pode ser obtido pela cristalização controlada de vidro (CHO, et al., 2016), possui excelentes propriedades mecânicas, durabilidade e estabilidade química, tendo uma grande variedade de aplicações (WANG, 2017; FAN, 2013).

Considerando a literatura especializada, pode-se destacar Cao et al. (2016), que produziram vitrocerâmicas porosas com escória metalúrgica de silício e resíduos de vidro. Tanto a escória metalúrgica quanto o vidro descartado foram transformados em pó e misturados em um moinho de bolas de alumina, com posterior separação das partículas com o auxílio de uma peneira de 125  $\mu\text{m}$ . As peças foram conformadas em moldes retangulares, mantidas em 200°C por 2 h para secagem, e, na sequência, foram sinterizadas em temperaturas entre 700°C e 900°C. As vitrocerâmicas obtidas foram caracterizadas em seu comportamento térmico por meio de Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TG), tendo sido avaliada a porosidade do material verificando a

densidade aparente e o tamanho dos poros e as propriedades mecânicas avaliadas por meio de ensaios de compressão. Destaca-se que as propriedades da vitrocerâmica, sobretudo a densidade do material e o tamanho dos poros, foram influenciadas significativamente variando parâmetros experimentais relacionados ao procedimento de sinterização: temperatura, tempo e taxa de aquecimento.

Pode-se citar, também, Kang et al. (2016), que usaram resíduo de granito como matéria prima para produção de suas vitrocerâmicas, com adição de  $\text{TiO}_2$  como agente nucleante para promover a cristalização. As matérias primas adotadas foram estudadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). As vitrocerâmicas obtidas foram analisadas por Difractometria de Raios X, para identificar as estruturas cristalinas formadas, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para análise de superfície da fratura, ensaio de flexão de três pontos, para estudo das propriedades mecânicas, e ensaio de dureza Vickers, para análise da dureza do material. Observou-se que maiores concentrações de granito elevaram a temperatura de cristalização, reduziram a dureza e a resistência à flexão, mas melhora a durabilidade química da vitrocerâmica em ácido.

Similarmente Lu et al. (2018), utilizaram o granito em seu estudo, porém o trabalho teve foco na avaliação da influência de aditivos de sinterização sobre a densificação, a cristalização e a resistência do material produzido. O material foi caracterizado por Fluorescência de Raios X, DTA, Difração de Raios X, MEV, Densidade de Arquimedes, e Resistência à Flexão três pontos. A resistência à flexão foi dependente da cristalização e da densificação da vitrocerâmica. Em um trabalho anterior, Lu et al. (2016), além de cinzas de usinas termoelétrica, também utilizaram vidro descartado como matéria prima para seu estudo. Verificou-se, com a adição de  $\text{MgO}$  em diferentes concentrações, que esse óxido aumenta a temperatura de cristalização e diminui a densidade. Ademais, ao se utilizar sinterização rápida, houve benefício à densificação da vitrocerâmica, em detrimento do grau de cristalinidade. Observou-se, além disso, que a otimização de propriedades mecânicas das vitrocerâmicas possui correlação com a utilização de altas taxas de aquecimento. Os autores associaram o resultado observado com a ocorrência de densificação por fluxo viscoso, anterior ao da precipitação por cristalização, quando adotadas altas taxas de aquecimento.

Zhang e Liu (2013) produziram vitrocerâmicas a partir de resíduos de vidro soda-cal. O vidro foi moído em moinho de bolas, separado o tamanho de partículas em peneira com malha menor que  $150 \mu\text{m}$ . As peças foram produzidas por prensagem uniaxial em matriz metálica com carga de 30 MPa. A resistência à flexão foi superior a 119 MPa e a compressão

em cerca de 247 MPa. Os resultados revelaram o potencial dessa vitrocerâmicas para utilização na construção civil.

Fan et al. 2013 obtiveram vitrocerâmica a partir de vidro de “display” de cristal líquido (LCD). O trabalho teve como foco explorar propriedades dielétricas de vitrocerâmicas, com a finalidade de analisar a viabilidade de aplicações como material isolante. Um tópico de destaque estudado foi analisar os efeitos do óxido de magnésio em termos das propriedades dielétricas e da resistência à flexão das vitrocerâmicas obtidas. Percebeu-se que a inicialização das cristalização atrapalha o processo de densificação, fato facilitado pelo óxido de magnésio, que diminuiu a temperatura de cristalização.

Um ponto importante de pesquisa, quando se trata de vitrocerâmica, é a influência de agentes nucleantes, para promover e facilitar a cristalização do material. Assim, como poder ser observado nos trabalhos de Kang et al. (2016) e Lu et al. (2016), por exemplo, que caracterizaram vitrocerâmicas produzidas com diferentes concentrações de agentes nucleantes. Outros estudos buscaram entender a atuação do pentóxido de nióbio como agente nucleante. Já em 1991, por HSU e SPEYER (1991), utilizou-se pentóxido de nióbio para promover a cristalização em vidro. Em 2004, DENRY et al. (2004) avaliaram o efeito do pentóxido nióbio nas propriedades de vitrocerâmicas de fluorapatita. Tal óxido, além de ser usado como agente nucleante, apresenta excelente biocompatibilidade e é bioativo, mostrando seu potencial para utilização em vitrocerâmicas adotadas em implantes (DENRY, et al., 2004).

Tais estudos mostram a possibilidade de obter vitrocerâmicas, a partir de materiais descartados diversos, especialmente vidro. Logo, essa é uma alternativa para o destino de materiais obsoletos. Adicionalmente, as vitrocerâmicas podem ser promissoras ao serem produzidas com foco em biocompatibilidade ou para serem empregadas com propriedades dielétricas específicas como material isolante elétrico. Todavia, as propriedades das vitrocerâmicas podem ser sensíveis significativamente ao agente nucleante adotado e de sua quantidade empregada na produção do material. Não obstante, essas propriedades também dependem dos parâmetros experimentais associados ao procedimento de sinterização. Este trabalho teve por objetivo investigar a produção de vitrocerâmica a partir de vidro de para-brisa automotivo, com a adoção de pentóxido de nióbio como agente nucleante. As propriedades das vitrocerâmicas obtidas foram avaliadas levando em conta a quantidade de agente nucleante e os parâmetros experimentais temperatura e tempo de sinterização. O trabalho pode ser visto como complementar à bibliografia especializada no atual estado da arte, onde o uso de pentóxido de nióbio ainda foi relativamente pouco abordado.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Classificação dos materiais

Os materiais possuem características e propriedades que os fazem diferentes entre si, sendo assim, é possível agrupá-los de acordo com suas características em comum. Segundo o tipo de ligação química, eles são divididos, basicamente, em metais, polímeros e cerâmicas. Ainda existem mais dois grupos, que são os semicondutores e os compósitos, esses levam em consideração sua condutividade elétrica e sua estrutura, respectivamente (CARTER & NORTON, 2013).

Os materiais cerâmicos, em sua maioria, são compostos formados por ligações químicas entre elementos metálicos e elementos não-metálicos. Esse material se divide em três subgrupos, de acordo com a sua organização molecular. Quando não são cristalinos são chamados de vidros, quando cristalinos são cerâmicas (CALLISTER, 2013). Já quando são formados por uma matriz vítrea com cristais dispersos são classificados como vitrocerâmicas (CARTER & NORTON, 2013). As cerâmicas, os vidros e as vitrocerâmicas serão discutidos em maiores detalhes nos tópicos a seguir.

#### 1.1.1 Cerâmica

Como dito anteriormente, as cerâmicas são formadas por ligações entre metais e não metais. Tais ligações podem ser uma combinação mista de ligações covalente, iônica ou até metálica (CARTER & NORTON, 2013), podendo ainda ser totalmente iônica, ou puramente covalente (CALLISTER, 2013).

Além dessas características elas não possuem moléculas discretas, isso quer dizer que formam uma matriz de átomos interconectados. Esse fato distingue uma cerâmica de um sólido molecular, como a cera de parafina e os cristais de iodo. Inclusive os diferencia do gelo, que apesar de se comportar como uma cerâmica, é um composto de moléculas discretas de H<sub>2</sub>O. Os óxidos, nitretos e carbonetos são os tipos de cerâmicas mais frequentes, mas o diamante e o grafite também são classificados como cerâmicas, apesar de serem formados



por carbono (não são considerados orgânicos). Assim, pode-se entender que cerâmica é um material sólido que não é metal, não é plástico e, também, não é derivado de planta. Uma definição amplamente aceita é aquela que define cerâmica como um sólido cristalino não metálico (CARTER & NORTON, 2013).

As cerâmicas cristalinas incluem os silicatos e os compostos óxidos e não óxidos, sendo divididas em cerâmicas tradicionais e de tecnologias avançadas (SHACKELFORD, 2008). As tradicionais são basicamente os silicatos tradicionais, louças brancas, as argilas, tijolos e telhas e estão relacionadas às baixas tecnologias. Já as cerâmicas avançadas englobam aplicações de engenharia e ou que requerem maior tecnologia, como aplicação aeroespacial e piezelétrica (CARTER & NORTON, 2013).

Suas aplicações são diversas devido às propriedades exibidas pelas cerâmicas. A elevada dureza permite serem usadas como material abrasivo. Além disso, de maneira geral, possuem alto ponto de fusão, módulo de Young e resistência a compressão. Possuindo ainda boa resistência química e térmica e baixa condutividade térmica e elétrica (CARTER & NORTON, 2013).

### 1.1.2 Vidro

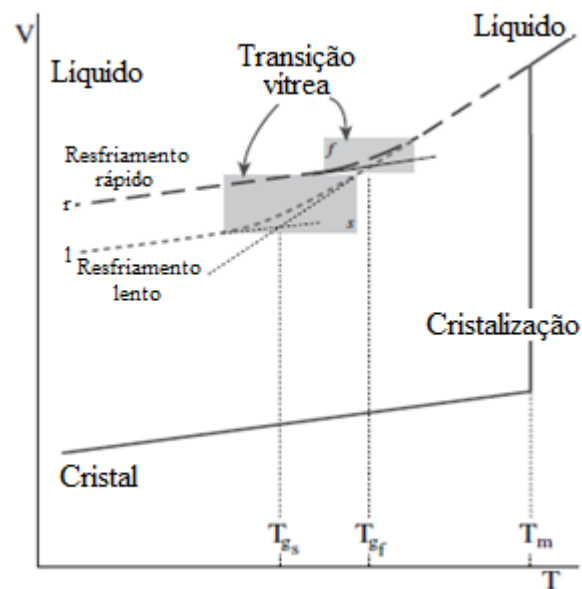
Os vidros são um caso especial de cerâmicas. Eles são sólidos de composição similar a das cerâmicas, porém não cristalinos. (SHACKELFORD, 2008). Tradicionalmente, em sua maioria, os vidros são compostos de silicatos não cristalinos.

Os vidros são produzidos pelo resfriamento de material inorgânico fundido, ocorrendo aumento da viscosidade até que se torne rígido, controlando o resfriamento de forma a evitar a cristalização. Assim, não há ordenação atômica de longo alcance, ou seja, não há arranjos repetitivos, o que é característico dos cristais. Desse modo, os vidros são amorfos e definidos, classicamente, como um líquido super-resfriado (CARTER & NORTON, 2013).

Outros óxidos, além dos silicatos não-cristalinos, estão presentes na composição do vidro, como CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A presença desses óxidos influencia as propriedades dos vidros (CALLISTER, 2013). Nos vidros comuns, aqueles utilizados em janelas, recipientes e veículos, por exemplo, cerca de 70% de sua composição é de SiO<sub>2</sub>, e o restante é composto principalmente por Na<sub>2</sub>O (soda) e CaO (cal). Essa combinação de silício, soda e cal é o chamado vidro soda-cal. (SHACKELFORD, 2008)

Como mencionado anteriormente, os vidros são obtidos através de um processo de resfriamento em que um material fundido se enrijece e é conhecido como um líquido super resfriado. Como pode ser observado na Figura 1, para os materiais cristalinos, há uma temperatura em que ocorre grande mudança de volume, onde o material se solidifica. No caso dos vidros, existe uma região em que ocorre uma mudança sutil na taxa de redução do volume, entre o líquido e o vidro. Porém, não existe uma temperatura específica onde essa mudança ocorre. Assim, a temperatura de passagem de sólido para líquido de um material cristalino é definida como temperatura de fusão,  $T_m$ , e a temperatura de solidificação do vidro, que é um material amorfo, é a temperatura de transição vítrea,  $T_g$  (CARTER & NORTON, 2013; KINGERY, et. al, 1976).

Figura 1 - Curva de resfriamento ( $V \times T$ ) de um material amorfo e um cristalino



Fonte: Adaptado de CARTER; NORTON, 2013. p. 380.

### 1.1.3 Vitrocerâmica

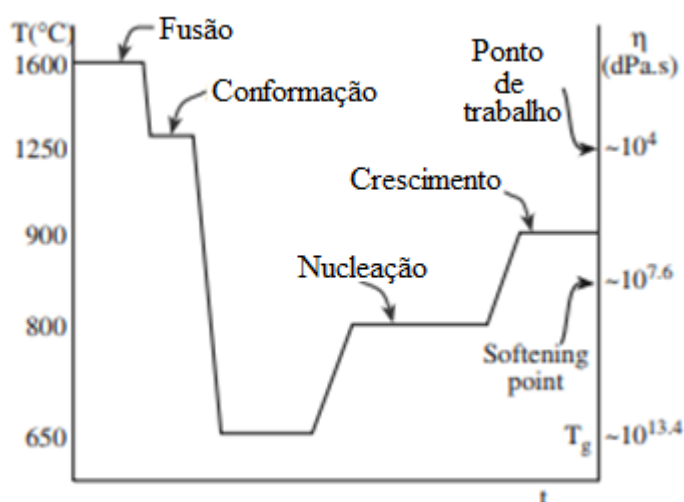
As vitrocerâmicas compreendem o grupo de materiais que possui características das cerâmicas cristalinas e, também, dos vidros (SHACKELFORD, 2008). São produzidas pela cristalização controlada de vidros, sendo constituídas de duas fases, uma amorfa e outra cristalina. São formadas por grãos muito pequenos que são dispersos em uma matriz vítrea.

Geralmente, são constituídas principalmente por cristais, mas também existem aquelas vitrocerâmicas com fase amorfa considerável (HOLAND & BEALL, 2012).

Esse processo que produz vitrocerâmica a partir do vidro é conhecido como ceramização (*ceramming*) do vidro. Por esse processo, é produzido um material de alta densidade. Essa propriedade ocorre devido ao preenchimento dos poros pela fase amorfa que não cristalizou, produzindo assim um material isento de poros (CARTER & NORTON, 2013; SHACKELFORD, 2008).

A cristalização possui dois estágios, o primeiro é a nucleação (*Nucleation*) e o segundo, o crescimento dos grãos (*Growth*), que são dependentes da taxa de aquecimento adotada no tratamento térmico. Além disso, para transformar o vidro em vitrocerâmica há mais dois passos, a fusão (*Melting*) e a conformação (*Shaping*). Esses estágios podem ser observados na Figura 2. Nela observa-se que, a princípio, o vidro é fundido e, depois, na viscosidade de trabalho, é conformado, para então dar início ao tratamento térmico de cristalização, a saber nucleação e o crescimento dos grãos.

Figura 2 - Esquema do tratamento térmico de ceramização do vidro para produção de vitrocerâmicas



Fonte: Adaptado de de CARTER; NORTON, 2013, f.475.

É possível haver várias fases cristalinas e, inclusive, mais de uma fase vítrea. A composição química do vidro, a presença de óxidos que atuam como agentes nucleantes e as taxas de aquecimento dos tratamentos térmicos influenciam as fases presentes nas vitrocerâmicas e as suas propriedades (HOLAND & BEALL, 2012).

As vitrocerâmicas possuem diversas vantagens, podem ser produzidas por qualquer técnica de produção de vidro, sua microestrutura pode ser projetada para uma dada aplicação, a porosidade pode ser tão baixa a ponto de chegar a zero, podem ser transparentes, além de terem baixo coeficiente de expansão térmica. Essas propriedades podem ser combinadas e, com isso, se alcançar diversas aplicações (ZANOTTO, 2010). Ainda possuem propriedades térmicas, químicas, biológicas e dielétricas, geralmente, superiores aos metais e polímeros orgânicos. Ademais, também possuem considerável vantagens em relação aos vidros e as cerâmicas, possuindo resistência à fratura superior a dos vidros (HOLAND e BEALL, 2012).

Tendo em vista essas diversas características, suas aplicações incluem desde a aplicação biomédica, como próteses dentárias, a espacial, como espelhos de satélites, e, também, a doméstica, com os cooktops. As vitrocerâmicas possuem ampla gama de aplicações devido à combinação de uma variedade de propriedades e composições, possibilitando desenvolver microestruturas especiais (ZANOTTO,2010).

## 1.2 Agente Nucleante

A nucleação é um processo essencial para o surgimento dos cristais. Tanto a taxa de nucleação quanto a de crescimento são dependentes da temperatura. Esse processo tem início na superfície ou nos limites das impurezas, o que é característico da nucleação heterogênea. Com o objetivo de facilitar e controlar a cristalização, óxidos são adicionados para atuar como agentes nucleantes. Na presença desses óxidos, a dispersão dos núcleos é alta, o que proporciona a distribuição uniforme dos cristais, caracterizando uma nucleação homogênea. Tal característica é muito importante nas vitrocerâmicas (HOLAND & BEALL, 2012; CARTER & NORTON, 2013; SHACKELFORD, 2008).

Exemplos de agentes nucleantes são os óxidos  $TiO_2$  e o  $ZrO_2$ , que são amplamente utilizados (CARTER & NORTON, 2013; HSU & SPEYER, 1991). Diversos outros óxidos também vêm sendo utilizados visando promover e facilitar a cristalização do vidro. Como exemplo, pode-se citar o pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ). Já em 1991, Hsu e Speyer usavam pentóxido de nióbio como agente nucleante para cristalizar vidro (HSU & SPEYER, 1991; DENRY, et al, 2005). Dado que este óxido é adotado neste trabalho como agente nucleante, o próximo subtópico se destina a destacar suas propriedades.

### 1.3 Óxido de Nióbio

O nióbio (Nb), elemento químico, é um metal de transição, sendo definido como um material inerte e pertencente ao grupo dos materiais refratários. No entanto, com o oxigênio, o nióbio interage formando óxidos (FALK, 2017). Esse elemento pode ser encontrado com carga 0, quando se trata de nióbio metal, ou com carga 2+, 4+ e 5+, sendo os óxidos NbO, NbO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivamente (NICO, et al., 2016). Os maiores produtores de nióbio são o Brasil, o Canadá e a Austrália. Sendo o Brasil o detentor da maior reserva desse minério, suprindo, aproximadamente, 98% da demanda mundial (FALK, 2017; AZEVEDO, 2010).

Dentre os óxidos de nióbio, destaca-se o pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Esse é o mais estável (FALK, 2017), podendo possuir fases tanto amorfas como cristalinas em diversos tipos polimorfos, o que proporciona diferentes propriedades físicas (NICO, et al., 2016). Além disso, é um óxido de aparência branca, encontrado no estado sólido. Destacando que, dentre as suas outras variações de óxidos, é insolúvel e estável em água. Quando em meio alcalino, tende a formar niobatos como o niobato de sódio (NaNbO<sub>3</sub>) (AZEVEDO, 2010).

O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta resistência ao desgaste, excelente biocompatibilidade e estabilidade térmica, além de relevantes propriedades fotoelétricas e fotocatalíticas. Essas características revelam o interesse pelo Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em aplicações eletrônicas e biomédicas (PILLIS, 2018). Assim, vêm sendo usado na produção de baterias, células solares, supercapacitores, próteses e ainda como material dentário (KONG, et al., 2018; NASCIMENTO, et al., 2011; KALISZ, et al., 2015).

Como mencionado no item anterior, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tem sido adotado como agente nucleante. A eficiência dele nessa função é devido à eletronegatividade e ao tamanho do raio atômico do cátion de nióbio, sendo próximo ao do Titânio e da Zirconia, que são elementos dos óxidos TiO<sub>2</sub> e o ZrO<sub>2</sub>, classicamente usados para nucleação e cristalização de material vítreo (DENRY, et al., 2005).

### 1.4 Niobato de sódio

O niobato de sódio (NaNbO<sub>3</sub>) é do grupo dos niobatos alcalinos, assim como o niobato de lítio (LiNbO<sub>3</sub>) e o niobato de potássio (KNbO<sub>3</sub>). Estruturalmente são classificados como

perovskitas (NICO, et al, 2016). Essa estrutura tem notória importância devido ao fato de muitas delas serem ferroelétricas, piezelétricas e terem alta constante dielétrica (CARTER & NORTON, 2013).

Quando o material tem polarização espontânea, ou seja, sem aplicação de um campo elétrico, trata-se de um material ferroelétrico. Já quando um material converte sinal elétrico em mecânico ou o contrário, tem-se a propriedade piezelétrica. (NICO, et al., 2016)

Geralmente, as cerâmicas piezelétricas usadas são os Titanatos Zirconatos de Chumbo (PZT's), porém tal material possui alto percentual de chumbo, 600 vezes maior que o limite máximo estabelecido pelos órgãos de saúde (NICO, et al., 2016). Em contrapartida, o niobato de sódio se apresenta como uma alternativa, uma vez que ele é capaz de atuar como material piezelétrico e é isento da toxicidade, já que não possui chumbo (CHAIYO, et al., 2011, KE; et al., 2008).

## 1.5 Estrutura perovskita

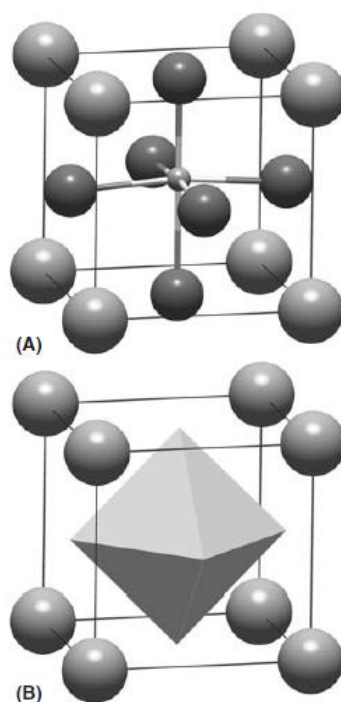
O nome da estrutura perovskita foi concebido em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Aleksevich Von Perovskite. A primeira identificação dessa estrutura foi observada no titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), dando a esse mineral o nome de perovskita. Com o tempo, notou-se a presença de estrutura semelhante em outros materiais como titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), tantalato de sódio ( $\text{NaTaO}_3$ ), o niobato de sódio ( $\text{NaNbO}_3$ ) e o niobato de potássio ( $\text{KNbO}_3$ ). Assim, a perovskita foi classificada como uma estrutura organizacional e não mais como o titanato de cálcio. No entanto o mineral com a composição  $\text{CaTiO}_3$  ainda costuma ser chamado de perovskita, causando confusão do termo (AZEVEDO, 2010; BHALLA, et al., 2000).

De maneira geral ela é descrita pela fórmula  $\text{ABX}_3$ , onde A e B são os cátions metálicos, geralmente metais alcalinos, e o X, o ânion. No caso quando se trata de oxigênio como ânion tem-se um óxido perovskita (AZEVEDO, 2010; CARTER & NORTON, 2013). O oxigênio e o cátion maior, dado por A, possuem raio atômico semelhante e formam uma estrutura cúbica, em que os átomos de cátion A se encontram nos vértices desse cubo, os ânions de oxigênio nas faces do cubo e, no centro dele, o menor cátion, representado por B na fórmula. A configuração dos íons da estrutura pode ser observada na Figura 3 (a), e, na Figura 3 (b), identifica-se o octaedro formado pelos ânions de oxigênio, que circuncidam o cátion

menor (B). No total, como pode ser observado, há 5 íons por célula unitária ( $1A^+$ ,  $1B^+$  e  $3O^{2-}$ ) (SHACKELFORD, 2008).

As cerâmicas perovskitas são usadas em dispositivos piezelétricos, células solares, capacitores de alta densidade, entre outros. Essas aplicações são devidas a suas propriedades únicas, como ferroeletricidade, piezeletricidade, altas constantes dielétricas e permissividade, e, ainda, supercondutividades (AZEVEDO, 2010, NIU, et al., 2015).

Figura 3 - Estrutura do cristal de perovskita



Legenda: (a) modelo atômico e (b) modelo octaédrico.

Fonte: de CARTER; NORTON, 2013, f.103.

## 1.6 Propriedades elétricas

Materiais cerâmicos, por vezes, são utilizados em aplicações que exploram suas propriedades elétricas. Uma propriedade de importância é a condutividade elétrica, que diz respeito à resistência oferecida por um material à condução de eletricidade. Um material bom condutor, portanto, é aquele que apresenta baixa resistência à passagem de uma corrente elétrica. Cerâmicas, geralmente, são materiais que apresentam baixa condutividade elétrica.

Essa característica dos materiais cerâmicos está associada às ligações iônicas, que são geralmente predominantes, e às ligações covalentes. Algumas cerâmicas, então, podem ser aplicadas como material isolante elétrico e em capacitores, como dielétricos (CALLISTER, 2013).

A relação entre a tensão  $V$  desenvolvida em um material resistor, a corrente elétrica  $I$  que atravessa o material e a resistência  $R$  é dada pela lei de Ohm, expressa na Equação (1) (HALLIDAY, 2003; SCHMIDT, 1979).

$$V = RI \quad (1)$$

A resistência é uma grandeza dependente da geometria do material e da resistividade  $\rho$  do material, sendo relacionadas pela Equação a seguir (HALLIDAY, 2003; SCHMIDT, 1979):

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (2)$$

onde  $L$  e  $A$  são o comprimento e área da seção transversal que caracteriza geometricamente o resistor.

A condutividade  $\sigma$  de um material pode ser definida como a grandeza inversa à sua resistividade, obtendo-se pela Equação 3 (HALLIDAY, 2003; SCHMIDT, 1979):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

Adicionalmente, em aplicações de isolamento elétrico ou em capacitores, consideram-se as propriedades dielétricas do material. A capacitância  $C$  de um capacitor é uma grandeza dependente das propriedades geométricas das placas do capacitor e da existência ou não de um material dielétrico entre elas (CALLISTER, 2013). Desse modo, considera-se a seguinte expressão:

$$C = \varepsilon \frac{A}{L_p} \quad (4)$$



onde  $A$  é a área da superfície paralela das placas,  $L_p$  é a distância entre as placas e  $\epsilon$  é a permissividade do vácuo ou do material entre as placas, o dielétrico. A permissividade no vácuo,  $\epsilon_0$ , possui a magnitude de  $8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$  (HALLIDAY, 2003; SCHMIDT, 1979).

A razão entre a capacitância de um dado capacitor utilizando um material dielétrico e aquela com vácuo entre as placas,  $C_0$ , define a permissividade relativa do material,  $\epsilon_r$ , também referenciada como a constante dielétrica do material (HALLIDAY, 2003; SCHMIDT, 1979). Logo, tem-se:

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (5)$$

A condutividade elétrica  $\sigma$  e a capacitância  $C$ , considerando a aplicação de uma corrente alternada, podem ser relacionadas ao fator de dissipação,  $F_d$ , em função da frequência da corrente,  $\omega$ , do comprimento,  $L$ , e da área da seção transversal,  $A$ , (SENS & UETI, 2009), conforme equação 6.

$$\sigma = F_d \omega C \frac{L}{A} \quad (6)$$

O fator de dissipação é a quantificação da propriedade apresentada por materiais isolantes de dissiparem energia elétrica quando sob a ação de um campo elétrico oscilatório (SENS & UETI, 2009).

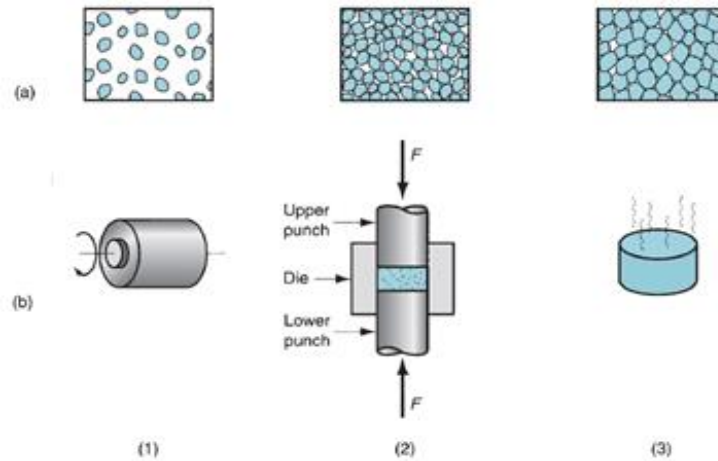
## 1.7 Processo de produção de vitrocerâmicas

O processo de sinterização e cristalização a partir do pó de vidro vem sendo usado nos últimos tempos para a produção de vitrocerâmicas. Esse procedimento já é tecnicamente comprovado e também viável, além de ser vantajoso em relação à cristalização de uma peça de vidro já formada. (HOLAND & BEALL, 2012)

Para se produzir vitrocerâmica por meio desse procedimento, são conduzidas três etapas. Tem-se a produção e a mistura dos pós, a compactação, em que os pós são conformados no formato da peça, e a sinterização, que é um tratamento térmico que promove

a ligação das partículas e o fortalecimento da peça (GROOVER, 2007). Essas etapas são identificadas na Figura 4, sendo apresentado o processo e a condição em que as partículas se encontram após o término de cada um.

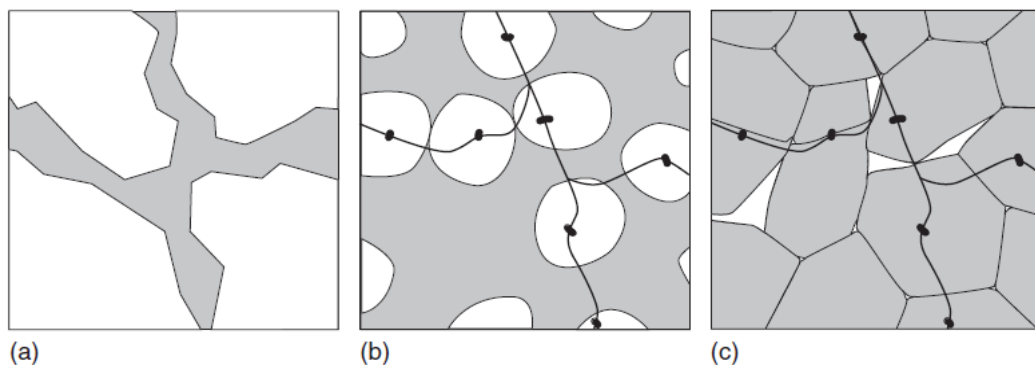
Figura 4 - Etapas do processo de produção das vitrocerâmicas



Fonte: Adaptado de GROOVER, 2007, f.153.

O pó de vidro é conformado e, durante a sinterização, o fluxo viscoso promove a densificação, imediatamente antes de o processo de cristalização estar completo. Pela Figura 5 evidencia-se as etapas da sinterização. Em (a) observa-se a presença de muitos vazios entre o pó de vidro compactado antes da sinterização (peça a verde), em (b), nota-se a densificação e a presença de núcleos de cristalização e, finalmente, em (c), a vitrocerâmica altamente cristalina, pós sinterização (HOLAND & BEALL, 2012).

Figura 5 - Transformação do pó de vidro em vitrocerâmica por metalurgia do pó



Legenda: (a) Peça a verde; (b) Sinterização: densificação e início da nucleação; (c) Peça sinterizada e cristalizada.

Fonte: HOLAND E BEALL, 2012, f.XIX.

Esses procedimentos são tradicionalmente usados para produção de vitrocerâmicas, mas é da área dos metais que esse processo é herdado. Assim, é conhecido como metalurgia do pó. Para os metais, o uso dessa técnica objetiva controlar o tamanho de grãos. O que também é fundamental para as vitrocerâmicas, uma vez que o tamanho dos grãos influencia nas suas propriedades físicas (CARTER & NORTON, 2013).

Nos próximos itens são descritos os procedimentos de produção do vidro em pó, a moagem, de conformação, a prensagem uniaxial, e, em sequência, é discutido o processo de sinterização.

### 1.7.1 Moagem

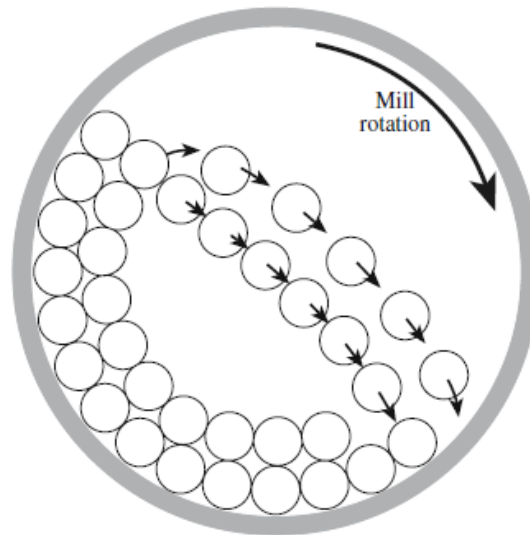
A moagem é um processo mecânico, também conhecido como cominuição, em que o tamanho das partículas é gradualmente reduzido. Ao final, o tamanho desejado da partícula é atingido. Esse processo de produção de pó é bastante usado na indústria de cerâmicas tradicionais, pois ele tem baixo custo e esse tipo de cerâmicas não necessita de um material de alta pureza (CARTER & NORTON, 2013).

Para a redução do tamanho de partículas, é amplamente usado o moinho de bolas. Esse moinho é um barril, geralmente de cerâmica, cheio de corpos moedores. Estes podem ser da forma de esfera, de cilindro ou, ainda, em formato de hastes. Durante a moagem o barril gira em torno de seu eixo promovendo a movimentação dos corpos moedores. Na Figura 6 tem-se uma representação da seção de um moinho de bolas girando. Assim, são criadas ações tanto de cisalhamento quanto esmagamento sobre o pó. As paredes do moinho ao girar transportam os corpos que sofrem queda sobre o material a ser reduzido, pela ação da gravidade (CARTER & NORTON, 2013).

Como os corpos moedores têm contato direto com o material a ser moído, eles precisam ser produzidos de material de alta densidade para gerar um esmagamento eficiente. Além disso, a determinação do material influencia no custo do equipamento. O tamanho dos corpos é um fator decisivo para a determinação do tamanho final obtido para as partículas. Podem ser usados corpos de 8 cm a 0,6 cm, sendo os menores usados para moagens mais finas. Por esse processo é possível obter partículas de até 1  $\mu\text{m}$ . O moinho de bolas é um equipamento simples e barato, porém não são capazes de produzir partículas muito finas e

podem contaminar com impurezas o material dentro do moinho (CARTER & NORTON, 2013).

Figura 6 - Esquema da seção transversal do moinho de bolas



Fonte: de CARTER; NORTON, 2013, f.360.

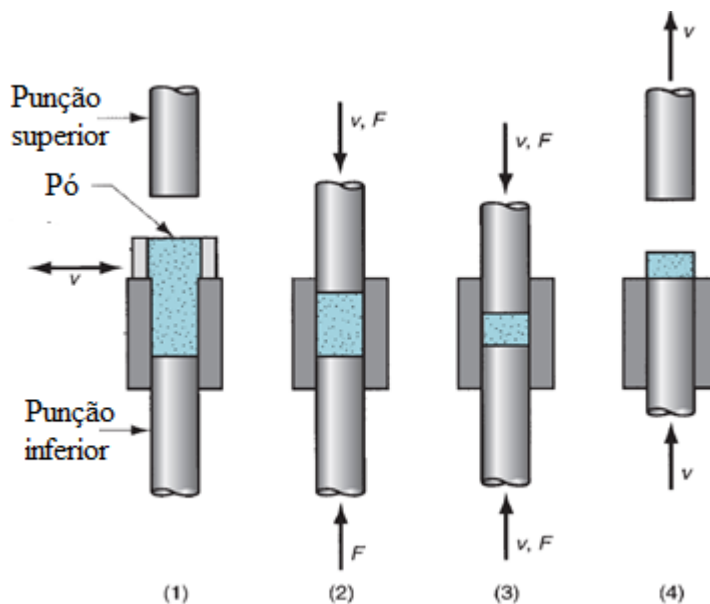
A moagem é um processo muito usado e necessário. Pois os minérios (óxidos e argilas, por exemplo), usados como matéria prima, precisam ter seus tamanhos reduzidos para a produção de cerâmicas. Além disso, na etapa seguinte, a de sinterização, ocorrem processos difusionais entre as partículas, promovendo a densificação do material. Uma vez que a difusão é proporcional ao quadrado do tamanho das partículas, o processo de moagem é fundamental para a eficiência do processo de sinterização e, conseqüente, de densificação do material produzido (CARTER & NORTON, 2013).

### 1.7.2 Conformação: Prensagem uniaxial

Para a conformação das cerâmicas, uma técnica bastante usada é a prensagem. Ela consiste em aplicar uma pressão e, assim, compactar o material particulado em uma matriz rígida. Quando a pressão é aplicada em uma única direção tem-se a prensagem uniaxial, já quando a pressão é distribuída uniformemente ao longo do corpo da peça tem-se a prensagem

isostática (BRISTOT, et al., 2014). Um exemplo de prensagem uniaxial é apresentado na Figura 7, em que se observa os principais elementos do molde.

Figura 7 - Prensagem uniaxial



Legenda: (1) Preenchimento do molde com o pó de vidro; (2) Início da aplicação da pressão; (3) Configuração final do molde e peça; (4) Ejeção da peça conformada.

Fonte: Adaptado de GROOVER, 2007, p.354.

Os punções são responsáveis por aplicar a carga e ou remover a peça do molde, e a matriz é a região com o formato da peça. Por essa figura também se evidenciam as etapas do processo. A prensagem ainda pode se diferenciar pela movimentação dos elementos do molde e também pelo número de elementos de aplicação da carga. Um caso é a prensagem uniaxial simples em que apenas um punção aplica a carga enquanto o outro é responsável apenas por auxiliar na remoção da peça compactada. A aplicação da pressão é realizada por prensas mecânica, hidráulica ou uma combinação de ambas (BRISTOT, et al., 2014; GROOVER, 2007).

Durante a aplicação da pressão, as partículas vão se aproximando e, à medida que a pressão aumenta, vão sendo deformadas plasticamente. Assim, a área de contato entre elas aumenta e os espaços vazios, ou seja, o volume dos poros, vai diminuindo. Logo, densidade do compactado aumenta com o aumento da pressão aplicada. Ao final desse processo tem-se a peça a verde, e a sua densidade, apesar de ter se tornado maior, ainda é muito menor que a alcançada após o processo de sinterização (GROOVER, 2007).

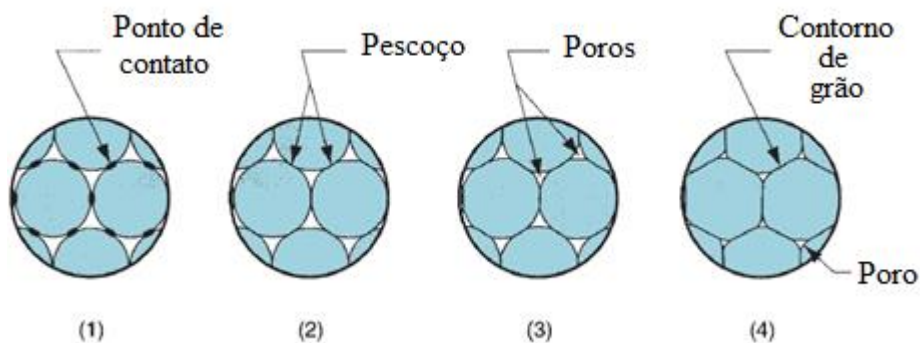
Outro fator importante da prensagem uniaxial é o gradiente de pressão durante a compressão, devido as fricções do material com a parede do molde. Com isso, a densidade não é constante ao longo da peça (BRISTOT, et al., 2014).

### 1.7.3 Sinterização

A sinterização é um processamento térmico utilizado para produzir um sólido com densidade controlada, usando energia térmica (CARTER & NORTON, 2013; KANG, 2004). É tradicionalmente o principal método de produção de cerâmicas, cujo o objetivo é unir as partículas do pó sem que elas fundam. Entre os pós ainda podem ser usados aditivos que derretam em temperaturas mais baixas (CARTER & NORTON, 2013).

Antes de ser queimada, o volume, entre 25% e 60%, é composto por poros, essa porosidade é dependente do material do pó e do processamento (KINGERY, 1976). Após a compactação dos pós, a peça conformada é submetida ao tratamento térmico, realizado em temperaturas entre 0,7 e 0,9 do ponto de fusão (GROOVER, 2007). Durante o processo de queima, tratamento térmico ou sinterização, as peças vão se tornando mais densas, ocorrendo a mudança de tamanho e de forma dos grãos e principalmente dos poros. Este último é responsável pelo encolhimento da peça. A magnitude do encolhimento depende das características da peça a verde, como a pressão de compactação. (CARTER & NORTON, 2013).

Figura 8 - Esquema microscópio do fenômeno de sinterização nas partículas do pó.

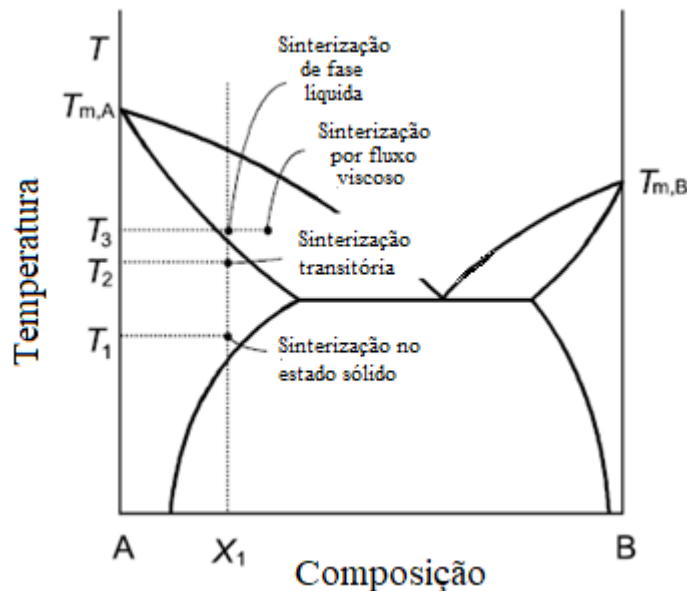


Fonte: Adaptado DE GROOVER, 2007, f.356.

Na Figura 8 é apresentado um esquema do que ocorre com os grãos do pó durante a sinterização. Em (1) observam-se os primeiros limites de contatos entre as partículas, já em (2), nesses contatos surgem os empescoamentos, que, por meio de transporte de massa (difusão), se desenvolvem, em (3) já se observa que os espaços vazios (poros) vão diminuindo e, em (4), ao final da sinterização, percebem-se os contornos de grão que surgiram a partir do ponto de contato dos pós e os poros remanescentes.

A sinterização é um processo de produção de cerâmicas que também possui variações de técnica, podendo-se obter, através dela, microestruturas e propriedades diferentes. O processo visa produzir peças com reprodutibilidade e com controle de tamanho de grão, incluindo o tamanho dos poros. No entanto, o objetivo da sinterização é obter uma peça praticamente isenta de poros e com grãos finos (KANG, 2004).

Figura 9 - Diagrama de fases de uma mistura de pós (A e B) com a representação das temperaturas de cada tipo de sinterização.



Fonte: Adaptado de KANG, 2004, f.5.

De maneira geral, o processo é classificado como sinterização de estado sólido e sinterização de fase líquida. A primeira é aquela em que a densificação ocorre na temperatura que o material continua sólido. Já a segunda é aquela em que a sinterização ocorre na presença de uma fase líquida do material conformado. Ainda existe uma subdivisão da sinterização de fase líquida, que ocorre quando o volume do líquido é suficientemente alto, a ponto de promover um fluxo viscoso capaz de densificar a peça sem alterar a forma do grão.

Assim, ela é conhecida como sinterização por fluxo viscoso. Uma combinação da sinterização em fase líquida e em estado sólido é conhecida como sinterização transitória, nesse fenômeno o líquido desaparece à medida que a sinterização prossegue e a densificação é completada no estado sólido (KANG, 2004). Um diagrama de fases é apresentado na Figura 9, em que é possível identificar as temperaturas que cada um dos tipos de sinterização pode ocorrer.

## 1.8 Técnicas de caracterização

Parte importante do estudo das vitrocerâmicas consiste em caracterizar suas propriedades. Considerando que as propriedades do material usado como precursor para produção das vitrocerâmicas, no caso o vidro, influenciam as características finais obtidas pelas vitrocerâmicas, essas também precisam ser avaliadas. Assim, nos tópicos a seguir são citadas técnicas de caracterização destinadas a estudar a matéria prima, o vidro, e o produto final, as vitrocerâmicas.

### 1.8.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X

A tecnologia de raios X permitiu o desenvolvimento de diversas pesquisas nas ciências naturais, médicas e dos materiais (BECKHOFF, 2007). No campo dos materiais, as Técnicas de espectrometria de raios x, desde o início da década de 1950, têm sido usadas para caracterização dos materiais (JENKINS, 1999).

A Espectrometria de Fluorescência de Raios X pertence a essa família de técnicas. Ela consiste em qualificar e quantificar a composição da amostra. Essa identificação ocorre quando os raios x (primário) incidentes na amostra são energéticos suficientes para criar uma vacância eletrônica. Ao criar essa vacância, radiação secundária é criada, que é a fluorescência. A energia dessa radiação é característica de cada elemento químico (JENKINS, 1999).

Assim, pela medição do comprimento de onda ou da energia do raio x característico é possível identificar a composição da amostra. Por outro lado, a intensidade medida permite quantificar o elemento na amostra (JENKINS, 1999). Além disso, a técnica é relativamente



fácil e simples, sendo difícil de ocorrer um erro grosseiro, tal como destacado por Jenkins (1999).

### 1.8.2 Difratometria de Raios X

A Difração de Raios x permite identificar as estruturas cristalinas dos materiais por meio da interação com os raios x (CALLISTER, 2013). Quando o raio x encontra um obstáculo da mesma ordem de grandeza do seu comprimento de onda, o feixe de raio x é desviado, ou seja, difratado (AZEVEDO, 2010). O comprimento de onda do raio x é da ordem do espaçamento atômico dos sólidos, assim, ele é capaz de identificar as estruturas cristalinas do material (SHACKELFORD, 2008; CALLISTER, 2013).

Na difração de raios x, tem-se uma interferência de ondas em um ponto em que ondas se cruzam. A interação dessas ondas pode ser construtiva, quando elas estão em fase, ou elas podem ser destrutivas ao ponto de se anularem (JENKINS, 1999). Então, é necessário que a interferência seja construtiva, isto é, os pontos de dispersão precisam estar em fase um com o outro. Trata-se de uma condição geométrica, conhecida como lei de Bragg, descrita pela equação 7 (JENKINS, 1999).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (7)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $n$  é um múltiplo inteiro da diferença de caminhos entre os feixes espalhados pelos planos cristalinos adjacentes,  $d$  é o espaçamento entre os planos cristalinos adjacentes e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento (SHACKELFORD, 2008).

### 1.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), feixes de elétrons, que são os elétrons primários, varrem a superfície da amostra, colidindo com ela para a produção da imagem. Da interação desse feixe de elétrons diversos sinais são produzidos, sendo os

elétrons secundários e os elétrons espalhados, os de interesse para se gerar as imagens (GOLDSTEIN, 2017; SHACKELFORD, 2008).

Os elétrons secundários são responsáveis pelas pequenas variações de topografia na superfície, produzindo imagens de alta resolução. Uma vez que agem no volume próximo a área de impacto do feixe de elétrons. Assim, suas imagens têm aparência tridimensional (GOLDSTEIN, 2017).

#### 1.8.4 Análises térmicas

A Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Análise Termogravimétrica (TG) são técnicas de caracterização muito usadas para o estudo dos materiais. Pois elas permitem, respectivamente, identificar transformações e fenômenos que ocorreram no processamento térmico da amostra, e as perdas de massa (SPEYER, 1993).

Assim, a DTA permite avaliar as temperaturas de cristalização, transição vítrea e fusão, por exemplo, inclusive aqueles fenômenos, como a cristalização, não relacionados com a perda de massa. Já a TG mensura as mudanças de massa ocorridas com a variação de temperatura, podendo identificar as temperaturas de desidratação e degradação do material, eventos relacionados com a perda de massa (SPEYER, 1993).

#### 1.8.5 Difratometria Laser

Como parte da aplicação de qualquer técnica ou processamento de pós, a caracterização do pó é um ponto importante para que sejam asseguradas as propriedades do produto final, uma vez que as propriedades físicas e químicas do pó são correlatas a estas (PAPINI, 2003). A difratometria a laser é uma técnica que pode ser adotada para a caracterização da distribuição do tamanho das partículas. O princípio base da técnica é o quanto varia a intensidade da luz visível difratada com o ângulo de espalhamento do feixe do laser incidido sobre a amostra dispersa (MALVERN PANALYTICAL, 2018; HRISTOFOLETTI & MORENO, 2017). A relação utilizada é que quanto menor o tamanho da partícula, maior o ângulo de difração e, quanto maior o tamanho da partícula, o contrário

(MALVERN PANALYTICAL, 2018). Com base nos diferentes ângulos e intensidades registradas, infere-se a distribuição do tamanho das partículas na amostra (MALVERN PANALYTICAL, 2018; HRISTOFOLETTI & MORENO, 2017).

#### 1.8.6 Determinação da densidade pelo método de Arquimedes

Quando considerada a definição teórica para a densidade, sendo a razão massa por volume, materiais porosos tendem à apresentação de um valor de sua densidade mássica menor do que o valor real para o material em si, visto que, desse modo, se consideram os volumes vazios do corpo avaliado (SILVA, 2015). O método de Arquimedes, por sua vez, se baseia na relação da força de empuxo com o volume deslocado causado por um corpo imerso em água devido a ação de seu peso, podendo obter dessa relação a densidade do material, a quantidade de poros abertos e a quantificar a absorção de água no corpo em análise (SILVA, 2015).

O método usado para materiais porosos é normatizado segundo a ABNT NBR 16667 (2017), Norma brasileira para materiais refratários densos conformados, que determina a densidade de massa aparente, o volume aparente, a porosidade aparente e a absorção. A densidade aparente é a razão entre a massa seca do corpo pelo seu volume aparente, aquele no qual não é descontado o volume dos poros abertos e fechados. A porosidade aparente é a razão entre o volume dos poros abertos pelo volume aparente da peça do material medido. Já a absorção de água mensura a capacidade do material absorver água, levando em conta a massa úmida e a massa seca. A massa úmida ocorre quando os poros abertos estão preenchidos por água. (ABNT NBR 16667, 2017).

Na subseção da metodologia 3.2.4 é tratada a forma como foi conduzida execução do método de Arquimedes neste trabalho, bem como as relações entre as grandezas aqui citadas.

#### 1.8.7 Resistência à flexão biaxial

Segundo Adams (2008), os testes de resistência à flexão uniaxial de três ou quatro pontos são sensíveis a defeitos de borda. Além disso, quando em aplicação, as cerâmicas são

submetidas a tensões multiaxiais. Sendo assim, é necessário a realização de outros testes a fim de estudar os efeitos das tensões multiaxiais na resistência das cerâmicas. Os testes biaxiais são uma alternativa (SHETTY, et al., 1980).

Esses testes permitem produzir carregamentos biaxiais utilizando diferentes formas de aplicação da carga, ou seja, os aparatos de aplicação da carga são variados, mas todos obtêm um carregamento biaxial. Exemplos de testes biaxiais são *ring-on-ring*, *ball-on-ring*, *piston-on-3-ball*. Sendo diferenciados pela forma como os corpos de prova (CP) são apoiados e como o carregamento é aplicado. Os próprios nomes dos ensaios remetem a como são os elementos de apoio e de carregamentos adotados, *ring* para anel, *ball* para bola e *piston* para pistão. Além disso, o primeiro nome está relacionado com a forma de aplicação da carga e o segundo com a forma de apoio do CP (SHETTY, et al., 1980).

No caso do teste *ring-on-ring* as vitrocerâmicas são apoiadas e carregadas por anéis, um maior e um menor, respectivamente. Diferentemente dos testes *ball-on-ring* e *piston-on-3-ball*, este possui a vantagem, para ensaio biaxial em vitrocerâmicas, de permitir uma distribuição de tensão ao longo do CP com maior área e volume em tensão máxima. Esta característica do teste é muito importante, visto que a resistência das cerâmicas é sensível a área e ao volume. Isso se deve ao fato de que a probabilidade de falha nas vitrocerâmicas é maior, quanto maiores as áreas e volumes sob tensão, fazendo com que a distribuição estatística das falhas venha a influenciar a resistência à flexão biaxial. Assim, o teste *ring-on-ring* é de interesse, pois nele uma ampla área e volume são sujeitos à máxima tensão (SHETTY, et al., 1980).

#### 1.8.8 Tração Diametral (Tração Indireta)

O ensaio de Tração Diametral é aquele que mensura a resistência à tração do material por meio da aplicação de uma carga de compressão. A carga é aplicada verticalmente sobre o corpo de prova cilíndrico, ocorrendo uma ruptura vertical, em que houve uma compressão vertical e uma tração diametral horizontal (LOPES, 2011).

Visto que a tensão de tração que provoca a ruptura é consequência da tensão de compressão, este ensaio é também conhecido como tração indireta. Além disso, diferentemente do ensaio de tração direta que é uniaxial, o ensaio de tração diametral é um ensaio biaxial, ou seja, no estado plano de tensões possui duas tensões distintas diferentes de

zero. Como materiais cerâmicos são materiais frágeis, as tensões de tração são mais críticas que as de compressão, no plano de tensões (LOPES, 2011).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

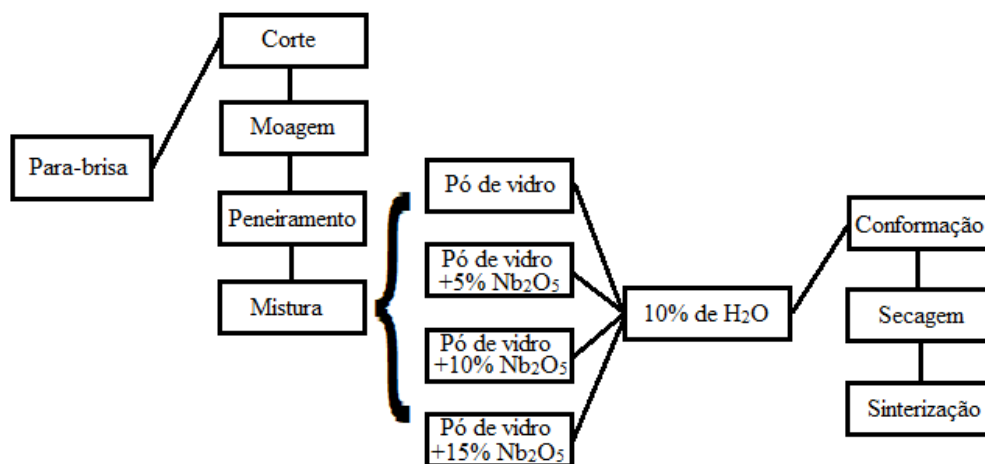
A produção de vitrocerâmica a partir de vidro de para-brisa requer que sejam executados os processos de produção do pó, conformação e sinterização. As propriedades finais das vitrocerâmicas dependem das características do pó de vidro e dos parâmetros do processo de sinterização: tempo, taxa de aquecimento e temperatura. Além disso, um ponto importante é a escolha e a quantidade de agente nucleante na mistura com o pó de vidro. Neste trabalho foi adotado o óxido de nióbio como agente nucleante em diferentes concentrações, diferenciando também a temperatura e o tempo de sinterização na produção das vitrocerâmicas. As atividades de caracterização objetivam, então, o levantamento das propriedades de interesse em vitrocerâmicas, podendo, por fim, correlacionar as variantes do processamento com as propriedades obtidas no produto final.

Este capítulo se destina a abordar a metodologia de produção e de caracterização das vitrocerâmicas, bem como da caracterização do pó de vidro. O item 2.1 trata do procedimento necessário para a transformação do vidro do para-brisa em vitrocerâmica, já o item 2.2, da caracterização da matéria prima utilizada, o pó de vidro, e o item 2.3, do material produzido, as vitrocerâmicas.

### 2.1 Produção das vitrocerâmicas

O processo de produção das vitrocerâmicas inicia-se com a transformação do vidro de para-brisas em pó para, na sequência, dar se início ao procedimento de produção das vitrocerâmicas. Primeiramente tem-se a obtenção do para-brisa descartado, passando pelo processo de corte, moagem e peneiramento, ou seja, o preparo do pó de vidro. Posteriormente seguem as misturas das composições adotadas e a mistura da água, seguida da conformação, da secagem e, por fim, a sinterização do pó de vidro, tendo, como produto, as vitrocerâmicas. A sequência das etapas realizadas pode ser observada também na Figura 10, em que é mostrado um diagrama de blocos de cada etapa realizada.

Figura 10 - Diagrama de blocos das etapas de produção das vitrocerâmicas



Fonte: A autora, 2019.

### 2.1.1 Obtenção do Pó

A produção das vitrocerâmicas foi realizada a partir do pó de vidro. Assim, transformou-se o vidro do para-brisa descartado em pó. Para isso, foram realizadas algumas etapas até possibilitar a moagem do vidro. Um para-brisa avariado, que foi utilizado nesse trabalho, foi conseguido em uma oficina mecânica na cidade de Nova Friburgo, RJ (Rio de Janeiro), que realiza a troca de para-brisas. Esse era do modelo de um Volkswagen Gol G5.

A primeira etapa consistiu em cortar o vidro em partes menores, de maneira que se possibilitasse colocá-las no jarro do moinho de bolas, sendo este o equipamento utilizado para o processo de moagem. Como os para-brisas são formados por duas camadas de vidro e possuem uma película de PVB entre essas camadas, foi preciso utilizar, além do cortador de vidro (TC-90, Japão), um estilete foi usado para cortar o polímero. Nesse processo, o vidro foi cortado em pedaços de aproximadamente 10 cm x 10 cm. É importante mencionar que as bordas do para-brisa, onde há a presença das borrachas de fixação do mesmo, não foram utilizadas, a fim de evitar contaminações com cola e sujeiras encontradas nessa região. Ao final do processo, os pedaços foram divididos em 6 grupos de aproximadamente 1,2 kg. O para-brisa utilizado como matéria prima para a produção das vitrocerâmicas e os pedaços desse vidro, depois de cortado, podem ser observados na Figura 11, onde em 11(a) tem-se o para-brisa, com uma pequena trinca, e, em 11(b), vários pedaços do vidro cortado.

O processo de moagem foi realizado em um moinho de bolas. O jarro do moinho de bolas e os corpos moedores eram ambos de alumina. Na Figura 12(a) tem-se o jarro utilizado nesse processo, juntamente com os pedaços de para-brisa e os corpos moedores usados na moagem. Já na Figura 12(b) é apresentado o moinho utilizado para a moagem do vidro.

Figura 11 - Para-brisa avariado e vidro cortado



Legenda: (a) Para-brisa avariado. (b) Pedacos do vidro do para-brisa cortados.  
Fonte: A autora, 2019.

O processo de moagem foi realizado a seco e durou 24 h para cada um dos grupos de pedaços de vidro. Foram colocados 1158,83 g na primeira moagem (Moagem 1 de pedaços de vidro), 1131,59 g para a Moagem 2, 1178,13 g para a Moagem 3, 1193,79 g para a Moagem 4, 1207,00 g para a Moagem 5 e 1182,82 g para a Moagem 6. Junto com os pedaços foram colocados os corpos moedores de três diferentes tamanhos e em quantidades diferentes, porém proporcionais. Dos corpos maiores foram colocados 15, dos corpos moedores intermediários o dobro, e dos menores o triplo dos maiores, totalizando 90 corpos moedores. Sendo as medidas aproximadas dos diâmetros dos corpos moedores de 40 mm, 35 mm e 25 mm. Em volume, eles representaram 1/3 do volume do jarro, sendo o outro 1/3 preenchido pelos pedaços de vidro. As dimensões do jarro eram de aproximadamente 17 cm de diâmetro e 23 de altura, totalizando um volume de cerca de 5,52 l.



Figura 12 - Sistema de moagem



(a)



(b)

Legenda: (a) Jarro com corpos moedores e pedaços de para-brisa. (b) Moinho  
Fonte: A autora, 2019.

Após a moagem, o vidro foi separado do PVB e os pedaços maiores do vidro foram removidos. Então, o pó foi separado em peneira granulométrica de 210  $\mu\text{m}$  (Bertel, Brasil) para selecionar o tamanho das partículas. O processo da separação dos tamanhos, realizado utilizando a peneira de 210  $\mu\text{m}$  é apresentado na Figura 13, em que se percebe que as moires partículas e os pedaços de PVB ficam retidos.

Figura 13 - Processo de peneiramento a seco em peneira de 210  $\mu\text{m}$ 

Fonte: A autora, 2019.

### 2.1.2 Adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e preparo para a etapa de conformação

Neste trabalho, como metodologia de estudo, adotou-se Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, como agente nucleante. Visando estudar suas influências nas propriedades das vitrocerâmicas, este é misturado ao pó de vidro em diferentes concentrações, tendo quatro composições para a produção das vitrocerâmicas. Uma das composições não possui agente nucleante adicionado, 0%, enquanto as outras três variam em 5%, 10% e 15% em peso na amostra. O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi usado a fim de se obter cristalização em temperaturas de sinterização menores que a necessária para cristalizar o pó de vidro sem o uso de agente nucleante. As diferentes concentrações foram utilizadas com o objetivo de avaliar as mudanças na formação de fases cristalinas e nas propriedades das vitrocerâmicas produzidas.

A mistura do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com o pó de vidro foi realizada adotando um mesmo procedimento para que a mistura ficasse homogênea. Foram misturados manualmente o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e o pó de vidro em um Becker, durante aproximadamente 1 minuto. Depois essa mistura foi passada em uma peneira de metal de cozinha por três vezes. No preparo das misturas para a conformação, tanto aquelas com pentóxido de nióbio adicionado, quanto as com pó de vidro apenas, foram adicionados 10% p/p de água para atuar como agente aglutinante, melhorando a compactação e facilitando a remoção do molde. O mesmo procedimento adotado para misturar o pó de vidro e o pentóxido de nióbio foi adotado para a adição da água, no entanto, para esse caso, foi passado na peneira apenas uma vez, ao invés de três.

### 2.1.3 Conformação

Para a produção das vitrocerâmicas foi adotado o processo de metalurgia do pó, onde o pó é conformado e depois passado por um tratamento térmico. A conformação foi realizada por prensagem uniaxial em matriz metálica circular de 24,03 mm de diâmetro, utilizando 3 g da mistura do pó de vidro com ou sem nióbio + 10% de água. Além disso, também foi usado desmoldante de silicone (Carbografite, Brasil) para ajudar na retirada dos CPs da matriz.

Para compressão e moldagem das peças, utilizou-se uma prensa hidráulica (P10 ST 10 t, Bovenau, Brazil) para a aplicação de uma carga de 25,77 MPa, o que corresponde a 4 t

nesse equipamento. O tempo de aplicação da pressão foi de um minuto. A prensa utilizada e o modelo da matriz adotada para conformação das vitrocerâmicas são apresentados na Figura 14(a) e 14(b), respectivamente. A pressão e o tempo de aplicação da carga foram baseados em outros estudos com vitrocerâmicas produzidas a partir do pó de vidro (LOPES, 2015; ZHANG & LIU, 2013).

Figura 14 - Prensa e matriz usadas na conformação das vitrocerâmicas



(a)



(b)

Legenda: (a) Prensa Hidráulica Bovenau. (b) Matriz metálica circular.  
Fonte: A autora, 2019.

#### 2.1.4 Sinterização

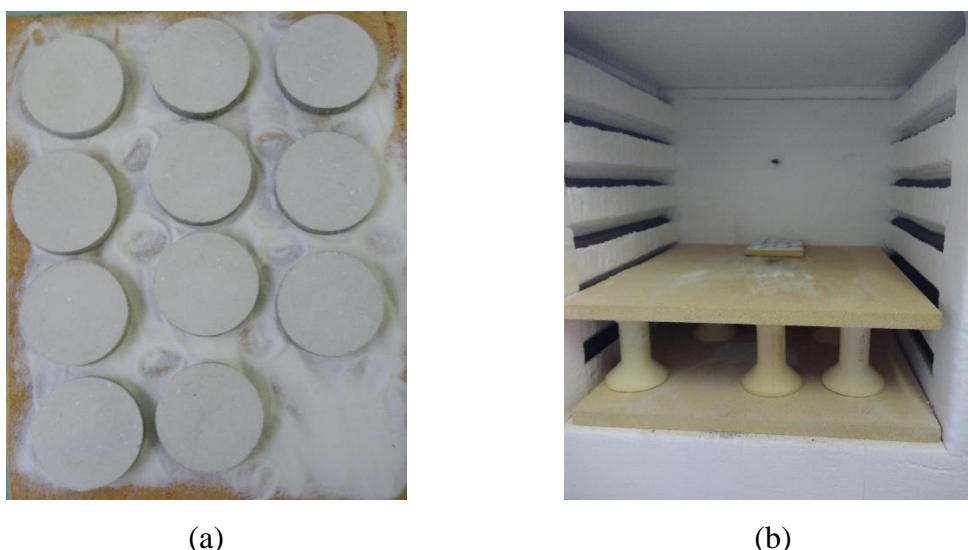
Depois da conformação, as peças, a verde, passam pelo processo de sinterização. Após o processo de conformação, elas são submetidas ao processo de secagem em estufa (400/3ND, Nova Ética, Brazil), na temperatura de 110°C, durante uma hora. Essa etapa é crucial para a qualidade das peças, pois promove a remoção da água. De outra maneira, se a remoção da água ocorresse durante o processo de sinterização, isso se daria de forma abrupta, ocasionando falhas, empenamentos e trincas na peça produzida.

Visto que os parâmetros de sinterização têm efeitos sobre o produto final, as vitrocerâmicas, objetiva-se conduzir o processo adotando temperaturas e intervalos de tempo de sinterização diferentes. Adotaram-se as temperaturas de sinterização de 700 e 800°C. As

peças foram sinterizadas em forno de mufla (N1100, Fornitec, Brasil) com taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , partindo-se da temperatura ambiente. Alcançada a temperatura de sinterização, esta foi mantida constante nos tempos de sinterização de 1 h e 3 h.

No forno, as peças foram colocadas sobre alumina pulverizada, para evitar que elas aderissem na base do forno, como pode ser observado na Figura 15(a). Na Figura 15(b), tem-se a posição dentro do forno adotada para todas as sinterizações realizadas. Esse procedimento é importante, pois a distribuição de temperatura no interior do forno não é homogênea.

Figura 15 - Peças conformadas e posição usada para sinterização no forno



Legenda: (a) Peças conformadas sobre base pulverizada com alumina. (b) Posição no interior do forno adotada para a sinterização de todos os lotes.

Fonte: A autora, 2019.

Considerando as quatro composições, os dois tempos e as duas temperaturas de sinterização, as diferentes vitrocerâmicas produzidas totalizam 16 grupos, sendo produzidos pelo menos 20 peças em cada grupo. Os lotes para cada temperatura são separados de acordo com a porcentagem de agente nucleante, sendo o Lote 1 (L1), o das peças sem pentóxido de nióbio (0%), o Lote 2 (L2), o das peças com 5%, o Lote 3 (L3), o das peças com 10% e o Lote 4 (L4), o das peças com 15% de pentóxido de nióbio. São chamados de L1, L2, L3 e L4, nesta ordem, os lotes sinterizados em  $700^{\circ}\text{C}$  em ordem crescente de adição agente nucleante. Já os lotes sinterizados em  $800^{\circ}\text{C}$  são identificados pela letra M, para haver distinção entre os lotes de temperaturas diferentes, ou seja, os lotes M1, M2, M3 e M4 são referentes às peças produzidas com 0, 5, 10 e 15% de pentóxido de nióbio, respectivamente, sinterizadas em

800°C. Como foram adotados dois tempos de sinterização, para fazer distinção entre os grupos de cada tempo, foram adicionados o número 1 e o número 3, correspondentes a 1 h e 3 h respectivamente, antes da letra que representa a temperatura. Por exemplo, 1M1 é o lote sinterizado por uma hora, em 800°C e com peças sem Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3L2 representa o lote sinterizado por 3 h, em 700°C e com peças com 5% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A descrição e a sigla de cada lote são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Descrição e sigla de cada lote produzido

<b>Lote</b>	<b>Descrição</b>
<b>1L1</b>	Pó de vidro + 0% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 1 h em 700°C
<b>1L2</b>	Pó de vidro + 5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 1 h em 700°C
<b>1L3</b>	Pó de vidro + 10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 1 h em 700°C
<b>1L4</b>	Pó de vidro + 15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 1 h em 700°C
<b>1M1</b>	Pó de vidro + 0% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 1 h em 800°C
<b>1M2</b>	Pó de vidro + 5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 1 h em 800°C
<b>1M3</b>	Pó de vidro + 10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 1 h em 800°C
<b>1M4</b>	Pó de vidro + 15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 1 h em 800°C

Fonte: A autora, 2019.

## 2.2 Caracterização do pó de vidro

Quando o objeto de estudo é o pó de vidro, tem-se que suas propriedades influenciam de maneira significativa nas características finais das vitrocerâmicas produzidas. As

propriedades do pó de vidro estudadas são a composição química, a distribuição granulométrica das partículas, a variação de massa com variação de temperatura e as temperaturas de transição vítrea e de cristalização. Respectivamente, as técnicas destinadas a caracterizar estas propriedades foram Espectrometria de Fluorescência de Raios X, Difratometria a Laser para a distribuição granulométrica, Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).

### 2.2.1 Fluorescência de Raios X

A Fluorescência de Raios X foi realizada no pó de vidro obtido do para-brisa moído e peneirado com o intuito de qualificar e quantificar a sua composição. Esta análise foi realizada utilizando o Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, S8 Tiger Spectrometer (Bruker X-ray, Alemanha), no laboratório de Catálise Combinatorial (LACCO) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

### 2.2.2 Distribuição Granulométrica

A Distribuição Granulométrica foi realizada no pó de vidro obtido de cada moagem. No total foram feitas seis moagens, o que gerou também seis análises de tamanho de partículas. Essa análise foi realizada por meio de laser e as partículas eram agitadas e dispersas em água deionizada (Mastersizer 2000 hydro 2000MU, Malvern, Reino Unido). Também, se usou ondas ultrassônicas para desaglomerar as partículas e se obter resultados mais precisos.

O processo de medida foi realizado buscando a reprodutibilidade dos resultados. Primeiramente foram executadas três medidas sem ultrassom utilizando apenas a agitação, depois o ultrassom foi ligado por 2 min e, ao final, a medida foi realizada por três vezes. O mesmo processo do ultrassom foi feito por três vezes, pois a partir da terceira vez os resultados não apresentavam grandes variações. Assim, foram feitas 12 análises para cada moagem. Os resultados finais de cada moagem sem e com o uso do ultrassom serão

apresentados e discutidos. Também foi realizada a análise granulométrica do pentóxido de nióbio, de modo semelhante ao realizado para o pó de vidro.

### 2.2.3 Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As análises térmicas, a TG e a DTA, foram realizadas no Laboratório de Biomateriais no IPRJ (Instituto Politécnico) utilizando o equipamento Simultaneous Thermal Analyser STA 6000 (PerkinElmer, Estados Unidos). Por questões dimensionais essas análises foram realizadas em apenas um pedaço das peças a verde, ou seja, após etapa de conformação mas antes do processo de sinterização. O dimensionamento da parte das amostras utilizada para as análises levou em conta o tamanho do cadinho do equipamento, de forma que não tocasse as paredes do mesmo. Foram realizadas quatro análises, uma para a composição sem pentóxido de nióbio, e as outras três para as composições com 5, 10 e 15% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Essa técnica permite identificar e compreender os fenômenos que ocorrem no pó de vidro com o aumento da temperatura e, considerando as quatro composições, a influência da adição de pentóxido de nióbio. Os pedaços utilizados na análise eram de aproximadamente 10mg. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5°C/min, a mesma usada no processo de sinterização, partindo de 30°C até 900°C, que é próximo ao limite do equipamento (1000°C). A atmosfera adotada foi atmosfera oxidativa, ou seja, foi usado ar. Essa configuração simula o processo de sinterização, permitindo entender os fenômenos ocorridos na peça durante o tratamento térmico.

É de suma importância mencionar que foi usada uma base de alumina em pó, pois, durante a análise, as temperaturas utilizadas faziam com que a amostra aderisse ao cadinho. Assim, na presença de alumina, que é inerte nas temperaturas usadas na análise, não ocorria a adesão da amostra e não havia a deterioração do cadinho. Para que esse material não interferisse na análise, ele foi previamente tratado termicamente até a temperatura máxima usada na análise, 900°C, e deixado por uma hora na mesma temperatura para a eliminação de água e qualquer impureza que pudesse reagir durante a análise e interferir nos resultados. Depois de tratada, a alumina foi guardada em um dessecador com sílica até ser utilizada no teste, para evitar o ganho de umidade. Como a base de alumina não fazia parte dos resultados do teste, a quantidade de aproximadamente 50 mg utilizada na base foi desconsiderada,

deixando que o equipamento apenas identificasse a massa do pedaço da peça. Assim, a linha de base utilizada foi realizada com o equipamento contendo a alumina tratada.

### 2.3 Caracterização das vitrocerâmicas

As peças produzidas foram caracterizadas química, física e mecanicamente, com o intuito de poder avaliar e comparar as suas propriedades, de acordo com o processamento adotado para a produção da vitrocerâmica. Para isso é feito o uso das técnicas de Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Densidade de Arquimedes, Retração Linear e os ensaios mecânicos de Flexão Biaxial e Tração Indireta. Além de medidas da constante dielétrica e da condutividade elétrica. Os subitens a seguir apresentam as metodologias adotadas na realização de cada uma dessas técnicas.

#### 2.3.1 Difratometria de Raios X

A Difração de Raios X foi realizada no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). O método utilizado para essa análise foi o método do pó, com isso, as vitrocerâmicas produzidas precisaram ser fragmentados e cominuidas. A difração foi, então, realizada no pó de uma vitrocerâmica de cada um dos grupos produzidos.

A Difração de Raios X foi realizada por meio do equipamento Bruker-D8 (Endeavor, Estados Unidos), com detector sensível à posição. Foi utilizada radiação Cu K $\alpha$  (40 kV/25 mA), velocidade do goniômetro de 0,02° 2 $\Theta$  por passo, com tempo de contagem de 1 segundos por passo, sendo coletados de 4 a 70° 2  $\Theta$ . As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF2 (ICDD, 2006).



### 2.3.2 Densidade de Arquimedes: Densidade de massa aparente, porosidade aparente e absorção de água

O método Arquimedes foi usado para determinar a densidade de massa aparente ( $d_{ma}$ ), a porosidade aparente ( $p_a$ ) e a absorção de água ( $a$ ). A metodologia adotada para esse processo seguiu a norma ABNT NBR 16661 (2017).

Para a determinação dessas três variáveis, foi preciso medir a massa da peça de três formas diferentes, a medição da massa seca ( $m_s$ ), da massa úmida ( $m_u$ ) e da massa imersa ( $m_i$ ). Todas as três precisaram de um tratamento prévio dos CPs (corpos de prova) para a aferição das massas.

A massa seca foi medida após a peça ser submetida a um processo de secagem em estufa por oito horas na temperatura de 150°C. Depois de resfriada, ela teve sua massa aferida em uma balança analítica com precisão de quatro casas decimais. Já para as massas úmida e imersa, os corpos de prova foram colocados em água destilada e aquecidos até alcançar fervura. Por duas horas os CPs foram mantidos sob fervura, em seguida a fonte de calor responsável pela fervura foi removida e os CPs se mantiveram mergulhados na água por mais 24 h. Esse procedimento durou 26 h no total, fora o tempo necessário até a água ferver.

Figura 16 - Aparato para pesagem da massa imersa



Fonte: A autora, 2019.

Assim, as massas úmida e imersa puderam se determinadas, sendo a primeira obtida quando a peça é removida da água e retirado o excesso de água da superfície com uma toalha de papel. Quanto a massa imersa, essa é aquela encontrada quando o CP se encontra dentro da água, ou seja, é a massa da peça descontada do seu empuxo. Para determinação de  $m_i$ , foi montado um aparato que permitisse que a balança aferisse essa massa. Tal aparato é mostrado na Figura 16. Na Figura 16, nota-se uma estrutura apoiada na balança, em que uma “cestinha” é pendurada e sua base é mergulhada em água, também destilada. O peso de todo esse sistema foi desconsiderado e, então, foi possível medir a massa imersa, quando a peça era colocada dentro da água, mas sobre a “cestinha”. É importante mencionar que os resultados desse teste são baseados nas medidas de 10 CPs de cada lote.

Uma vez conhecida essas massas, foi determinada a  $d_{ma}$ , conforme Equação 8. Em que  $v_a$  é o volume aparente e é encontrado segundo a Equação 9.

$$d_{ma} = \frac{m_s}{v_a} \quad (8)$$

$$v_a = \frac{m_u - m_i}{m_{e\_liquido}} \quad (9)$$

Na Equação 9,  $m_{e\_liquido}$  é a massa específica da água, cujo valor adotado foi de 1,00 g/cm<sup>3</sup>.

De forma semelhante também puderam ser determinadas a porosidade aparente,  $p_a$ , e a absorção de água,  $a$ , ambos dados em valores percentuais, conforme equações 10 e 11, respectivamente.

$$p_a = \left( \frac{m_u - m_s}{m_{e\_liquido} \cdot v_a} \right) 100\% \quad (10)$$

$$a = \left( \frac{m_u - m_s}{m_s} \right) 100\% \quad (11)$$

### 2.3.3 Retração Linear

A Retração Linear foi calculada para avaliar a variação das dimensões dos CPs após a sinterização, permitindo analisar a capacidade de reprodutibilidade das peças e a tolerância dimensional.

Como as peças antes da sinterização são extremamente frágeis, as suas dimensões iniciais não puderam ser medidas, no entanto seu diâmetro era de medida próxima a do diâmetro da matriz usada para a sua conformação. Com isso, a retração linear foi realizada apenas para o diâmetro, pois o diâmetro inicial era conhecido, não podendo ser realizada para a espessura. A Retração Linear ( $R$ ) é obtida segundo a equação a seguir.

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} 100\% \quad (12)$$

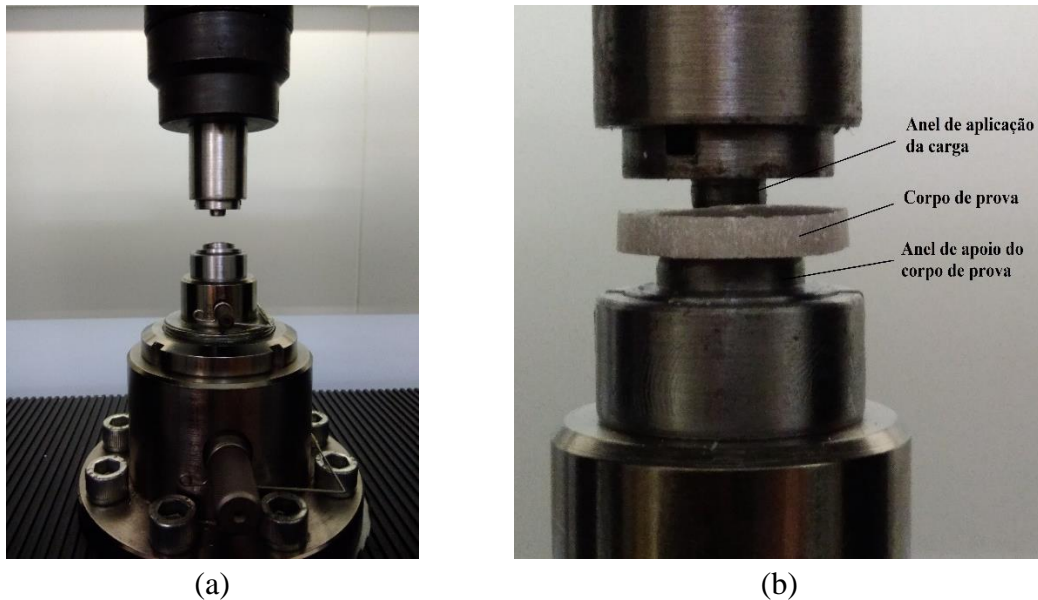
Onde  $C_i$  é o diâmetro inicial do corpo de prova, ou seja, o diâmetro da matriz e  $C_f$  é o seu diâmetro após a sinterização. Essa variação de diâmetro é dada em percentual.

Devido a variações de temperatura ao longo do forno durante o processo de sinterização, as peças se tornaram irregulares, sendo necessária a medição de seu diâmetro em três posições distintas. De forma semelhante foi feita com as medidas da espessura, necessárias para a determinação da resistência. Nesse caso, foram realizadas quatro medidas. Desses resultados, foi feita a média para cada CP, tanto da espessura quanto do diâmetro. Além disso, foi medido um grupo de 10 CPs para a avaliação tanto da retração linear quanto das variações de dimensões de cada lote.

#### 2.3.4 Resistência à Flexão Biaxial

A resistência à flexão biaxial foi realizada segundo a Norma 1499-05 da ASTM (2005) - *Standard Test Method for Monotonic Equibiaxial Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature*. Essa Norma é indicada para materiais cerâmicos avançados. O ensaio foi conduzido em uma máquina de ensaios mecânicos universal (AGX-Plus, Shimadzu, Japão). Nesse ensaio, que é o *ring-on-ring*, a carga é aplicada por um anel, no centro da peça. O dispositivo utilizado para o teste pode ser observado na Figura 17. Em 17(a) é apresentado o dispositivo conectado na máquina de ensaios e em 17(b) o dispositivo com o detalhamento dos seus componentes e o posicionamento do CP.

Figura 17 – Equipamento para realização do ensaio de flexão biaxial



Legenda: (a) Dispositivo para o ensaio de flexão biaxial *ring-on-ring*. (b) Detalhamento dos componentes do aparato do ensaio e o posicionamento do corpo de prova.

Fonte: A autora, 2019.

Para a realização dos ensaios, testes preliminares foram realizados a fim de determinar a taxa de deslocamento a ser utilizada. Segundo a Norma, as peças devem romper entre 10 e 15 s após o início da aplicação da força. Com isso, foi adotada a taxa de 0,5 mm/min. Ainda segundo a Norma, o número mínimo de corpos de prova que devem ser ensaiados para validação dos resultados é de dez. Sendo assim, foram ensaiados dez CPs de cada lote.

A tensão biaxial máxima suportada pelo material,  $\sigma_f$ , encontrada nesse ensaio, é obtida pela Equação 13:

$$\sigma_f = \frac{3F}{2\pi h^2} \left[ (1 - \nu) \cdot \frac{D_s^2 - D_l^2}{D^2} + (1 - \nu) \ln \left( \frac{D_s}{D_l} \right) \right] \quad (13)$$

onde  $D_s$  é a média entre os diâmetros interno e externo do maior anel, de apoio do corpo de prova,  $D_l$  é a média entre os diâmetros interno e externo do anel de aplicação da carga, o menor anel. Já  $D$  é a média de três medidas do diâmetro e  $h$  é a média de quatro medidas da espessura do corpo de prova ensaiado. Essas dimensões são usadas na Equação 6 em milímetros.  $F$  é a força máxima que o material suportou até a fratura, dada em Newtons e  $\nu$  é o coeficiente de Poisson de vitrocerâmica, de magnitude 0,2.

Os valores usados na Equação 6 para  $D_s$  e  $D_l$  foram de 12 mm e 5 mm, respectivamente. Essas dimensões do aparato de ensaio são compatíveis com o tamanho das

vitrocerâmicas produzidas. Também foi usada fita adesiva no ensaio, que foi colada em uma face do CP para manter unidos seus fragmentos após a fratura, conforme recomendação da norma.

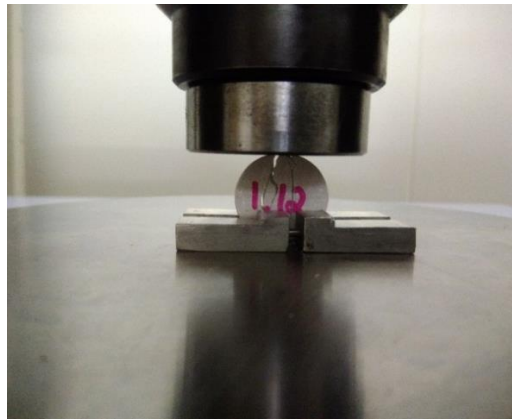
### 2.3.5 Tração diametral

O teste ASTM D 3967 – 05, *Standard Test Method for Splitting Tensile Strength of Intact Rock Core Specimens* (2005), foi utilizado para a obtenção da tensão de tração sob a compressão. Nessa norma é necessário testar previamente algumas amostras, pra assegurar que as peças iriam quebrar diametralmente, ou seja, que elas estavam submetidas à tensão de tração ao longo do diâmetro.

Na Figura 18 tem-se a configuração da máquina universal de ensaios mecânicos para esse ensaio (AGX-Plus, Shimadzu, Japão), conforme estabelecido pela norma adotada (ASTM, 2005). Além dos componentes planos de apoio e de aplicação da tensão, também foi usado um dispositivo para segurar o CP, que também pode ser visto na Figura 18, na parte inferior, entorno do CP. Esse dispositivo permite que a peça se mantenha na posição desejada durante a aproximação e contato com a base de aplicação da carga. Ele é móvel e pode ser removido após o início do ensaio, porém a sua permanência não influencia os resultados.

Ainda segundo a Norma, recomenda-se o uso de no mínimo 10 amostras para cada lote, mas havendo reprodutibilidade dos resultados, ou seja, quando o desvio é menor que 5%, permite-se usar menos de 10 amostras. No entanto, nesse caso, foi necessário o uso de 10 CPs. Para validação do ensaio, também é necessário que o material falhe diametralmente e que esta falha seja paralela a aplicação da carga.

Figura 18 - Aparato do ensaio de tração diametral pós teste do CP



Fonte: A autora, 2019.

Pela Equação 14, determina-se a resistência à ruptura da Tração Diametral,  $\sigma_t$ . Nessa Equação,  $P$  é a carga em que a ruptura ocorreu,  $L$  e  $D$  são a espessura e o diâmetro do CP, respectivamente.

$$\sigma_t = \frac{2P}{\pi LD} \quad (14)$$

De forma semelhante ao ensaio de Flexão Biaxial, também é necessário medir o diâmetro e a espessura em três posições distintas.

Para as vitrocerâmicas desse trabalho foi usada a taxa de deslocamento de 0,5 mm/min, a mesma adotada no ensaio de Flexão Biaxial. Uma vez que a fratura deve ocorrer entre um intervalo de tempo de 1 a 10 minutos.

### 2.3.6 Propriedades elétricas: constante dielétrica e condutividade elétrica das vitrocerâmicas

Tal como visto na Revisão Bibliográfica, quando foram abordadas propriedades de interesse em aplicações de materiais cerâmicos, na seção 1.6, podem ser determinadas a constante dielétrica e a condutividade elétrica de um material conhecendo, além das propriedades geométricas da peça, a capacitância e o fator dissipação, respectivamente, juntamente com a frequência da corrente alternada aplicada. Nesta seção é descrita a

experimentação para a medição da capacitância e do fator de dissipação, ambos em função da frequência da corrente alternada aplicada.

O procedimento experimental, para mensurar as propriedades elétricas das vitrocerâmicas produzidas, foi realizado no Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (CEPEL). Nesse procedimento, foi obtida a constante dielétrica em diferentes frequências em corrente alternada, além de avaliar a condutividade elétrica do material, medindo a capacitância das peças e o fator de dissipação.

Figura 19 - Ponte RLC Wayner Kerr



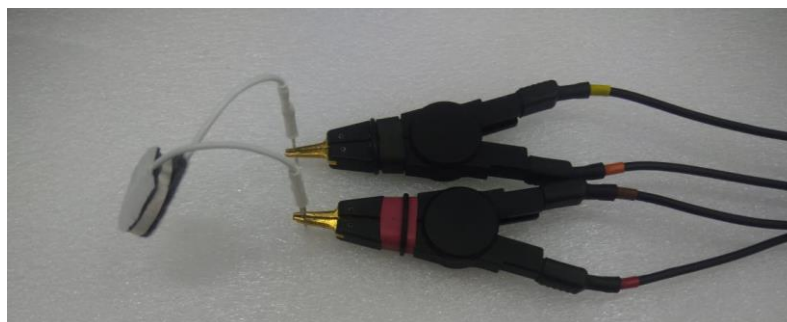
Fonte: A autora, 2019.

Foi utilizada uma ponte RLC Wayne Kerr 3245 (Wayner Kerr Eletronic, Reino Unido), apresentada na Figura 19, para a determinação da capacitância e do fator de dissipação. A tensão aplicada foi de 1 V variando a frequência de 20 a 100k Hz. A partir das capacitâncias registradas, considerando o material dielétrico e quando em vácuo, foram encontradas as constantes dielétricas das vitrocerâmicas pela Equação (5). Adicionalmente, o equipamento também mensura o fator de dissipação ( $F_d$ ), permitindo, assim, avaliar a condutividade elétrica do material, conforme a Equação (6). Os resultados foram obtidos para cada frequência, sendo os cálculos automatizados por uma planilha EXCEL<sup>®</sup> programada em VBA (*Visual Basic for Application*), com leitura direta das capacitâncias e dos fatores de dissipação respectivos. Na planilha eram inseridos, como dados de entrada, a espessura e a área da amostra, podendo organizar as medições pelo nome da amostra em cada planilha da pasta de trabalho do software.

Foram utilizados eletrodos adesivos para eletroestimulação (Carcitrode, Brasil), cortados no tamanho dos CPs. Um esquema tipo “sanduíche” foi feito entre o eletrodo e a vitrocerâmica analisada, conforme pode ser observado na Figura 20.



Figura 20 - Eletrodos usados para os testes



Fonte: A autora, 2019.

As análises foram realizadas em cinco CPs de cada lote de vitrocerâmica produzida. Apesar de o experimento contemplar a medição em diferentes frequências, os resultados apresentados do procedimento foram as médias e os desvios padrão dos resultados obtidos nos cinco CPs de cada lote, considerando somente a frequência de 1000 Hz.

Por fim, para que a umidade não influenciasse nas propriedades medidas, as vitrocerâmicas analisadas foram submetidas a um processo de secagem em estufa, na temperatura de 150°C, durante 8 h. As medições foram realizadas aproximadamente na temperatura de 25°C, não havendo nos resultados influência considerável por alterações na temperatura ambiente.

### 2.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada nos CPs após o ensaio de flexão. Assim, foi realizada a microscopia tanto na superfície quanto na região da fratura, podendo deste modo avaliar o interior da peça. Além disso, como os materiais vitrocerâmicos não são condutores, foi necessário recobrir as superfícies analisadas com ouro para poder gerar as imagens.

Esse ensaio foi realizado no Instituto de Química da UERJ (Campus Maracanã) com o equipamento Microscópio Eletrônico de Varredura JSM-6510LV (JEOL, Japão). As imagens geradas foram feitas com aumento de 1000x, a fim de conseguir observar a presença ou não de poros.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, são apresentados os resultados das caracterizações realizadas, bem como a discussão desses resultados. Além disso, é feito um comparativo entres esses resultados a fim de entendê-los e justificá-los.

#### 3.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X

Depois do pó de vidro produzido, este foi caracterizado com objetivo de serem obtidas as suas propriedades, que são fatores importantes nas caraterísticas finais das vitrocerâmicas produzidas.

Tabela 2 - Composição do pó de vidro

Composição	Concentração (%)
<b>Si<sub>2</sub>O</b>	80,10%
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	8,86%
<b>CaO</b>	7,97%
<b>MgO</b>	2,34%
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,75%

Fonte: A autora, 2019.

Da fluorescência de raios X, como era de se esperar de um vidro, a composição é, em suma, constituída por Si<sub>2</sub>O, cerca da 80%. Na Tabela 2, são apresentados os óxidos identificados pela Espectrometria de Fluorescência de Raios X. Percebeu-se que, além do óxido de silício (Si<sub>2</sub>O), também estão presentes os óxidos Na<sub>2</sub>O, CaO, MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sendo os dois primeiros os de maior concentração, 8,86 e 7,97%, respectivamente. Já os outros dois em menor concentração, MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quando comprados com Na<sub>2</sub>O e CaO, possuindo 2,34 e 0,75%, respectivamente.

A presença e a quantificação desses óxidos na composição do vidro são muito importantes, pois eles estão fortemente relacionados com o processo de sinterização. Por exemplo, o CaO e o MgO são modificadores de rede e fundentes, muito usados para produção

de vitrocerâmicas, pois podem precipitar fases cristalinas em vidro a temperaturas mais baixas (LU, et al, 2016; CAO, et al., 2016).

### 3.2 Distribuição granulométrica

Como dito na seção 2.1.1, o vidro foi moído, destacando-se que houve seis moagens realizadas, respectivas aos seis grupos de pedaços de vidro obtidos do para-brisa avariado. As amostras relativas à cada moagem foram avaliadas em termos da distribuição granulométrica, utilizando a técnica da Difratomia Laser e com auxílio de ultrassom para desaglomerar as partículas. Também, pelo mesmo procedimento, foi avaliada a distribuição granulométrica do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os resultados apresentados na Tabela 3, para o pó de cada moagem e para o pentóxido de nióbio, foram obtidos sem o uso de ultrassom. Já na Tabela 4, apresentam-se os resultados, depois de usar o ultrassom três vezes por 2 min, ou seja, após 6 min de ultrassom.

Tabela 3 - Tamanho de partícula das análises sem ultrassom

	d0,1 [µm]	d0,5 [µm]	d0,9 [µm]	d0,9/d0,1
Moagem 1	2,861	11,389	36,626	12,802
Moagem 2	2,364	9,360	30,051	12,712
Moagem 3	2,130	10,200	39,521	18,554
Moagem 4	2,638	10,042	40,927	15,514
Moagem 5	1,495	6,422	26,315	17,602
Moagem 6	2,046	8,812	27,348	13,366
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,392	11,758	104,419	75,014

Fonte: A autora, 2019.

Na notação utilizada nas Tabelas 3 e 4, d0,1, d0,5 e d0,9 representam o diâmetro equivalente máximo das partículas em 10, 50 e 90% da amostra, respectivamente. Por exemplo, o d0,1 da Moagem 1 é de 2,861 µm, isso quer dizer que 10% da amostra da Moagem 1 possui tamanhos de até 2,861 µm.

Percebe-se que as análises sem o uso de ultrassom, Tabela 3, possuem o d0,1 em média de 2,26 µm (0,48 µm), o d0,5 de 9,37 µm (1,69 µm) e o d0,9 de 33,46 µm (6,36 µm), para o pó de vidro. O maior distanciamento das médias correu na Moagem 5, apresentando

d0,1, d0,5 e d0,9 de 1,495  $\mu\text{m}$ , 6,422  $\mu\text{m}$  e 26,315  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Esses valores são bem menores que os das demais moagens. Já no caso do pentóxido de nióbio, a dispersão foi muito maior, possuindo uma faixa que vai desde 1,392  $\mu\text{m}$  a 104,419  $\mu\text{m}$ , quando observado o d0,1 e o d0,9.

Observando os resultados obtidos após o uso de ultrassom, Tabela 4, percebe-se que o tamanho das partículas foi reduzido. Pode-se concluir que ambos, o pó de vidro e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , são materiais que se aglomeram. Logo, as medidas após o ultrassom revelam o tamanho real das partículas e não o tamanho do aglomerado delas.

Tabela 4 - Tamanho de partícula das análises após 6 min de ultrassom

	d0,1 [ $\mu\text{m}$ ]	d0,5 [ $\mu\text{m}$ ]	d0,9 [ $\mu\text{m}$ ]	d0,9/d0,1
Moagem 1	1,383	6,642	26,921	19,466
Moagem 2	1,265	5,096	23,875	18,874
Moagem 3	1,483	7,690	32,326	21,798
Moagem 4	1,192	4,471	21,506	18,042
Moagem 5	0,964	4,140	20,932	21,714
Moagem 6	1,388	6,158	24,335	17,532
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0,910	10,029	40,846	44,886

Fonte: A autora, 2019.

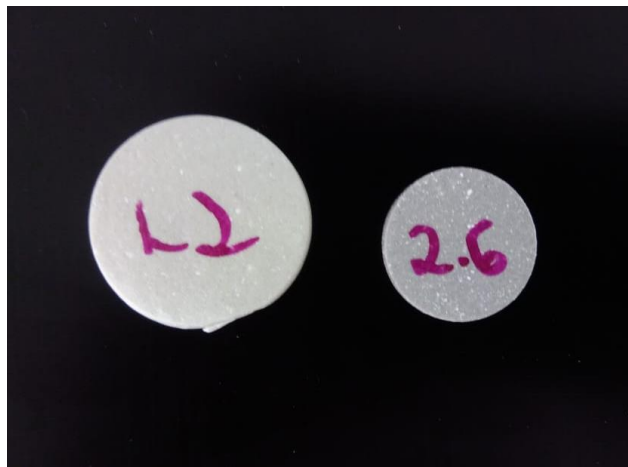
Em média, o d0,1 passou de 2,26  $\mu\text{m}$  para 1,28  $\mu\text{m}$  (0,19  $\mu\text{m}$ ), o d0,5 de 9,37  $\mu\text{m}$  para 5,70  $\mu\text{m}$  (1,37  $\mu\text{m}$ ), e, para o d0,9, a redução foi de 34,69  $\mu\text{m}$  para 24,98  $\mu\text{m}$  (4,19  $\mu\text{m}$ ), no caso das moagens de pó de vidro. Já no caso do nióbio, a redução do d0,1 mostrou que esse óxido apresenta partículas pequenas em relação as partículas do pó de vidro, os 10% possuem tamanho de até 0,910  $\mu\text{m}$ . O d0,5 foi reduzido de 11,758  $\mu\text{m}$  para 10,029  $\mu\text{m}$  e o d0,9 reduziu mais de 60  $\mu\text{m}$ , indo para 40,846  $\mu\text{m}$ .

Pelas duas Tabelas, quando observada a razão d0,9/d0,1, nota-se que a distribuição é bastante ampla em todas as análises, pois essa razão é superior a 10, conforme escala proposta por Merkus (2009). Todavia a obtenção de tamanhos variados é interessante para o processo de conformação das peças e o empacotamento das partículas. Uma vez que partículas do mesmo tamanho alcançam apenas 74% de empacotamento, usar partículas de tamanhos variados aumenta a capacidade de empacotamento, e conseqüentemente a densidade (CARTER & NORTON, 2013).

Os gráficos gerados pelo software do equipamento das análises podem ser consultados no Apêndice A, tanto para as medidas sem ultrassom, quanto para as com ultrassom. A partir desses gráficos notou-se que, de maneira geral, além da redução de tamanho de partículas, o uso do ultrassom transformou a distribuição que antes era monomodal em uma distribuição bimodal. Ou seja, a curva passou a ter duas modas, apresentando dois picos intensos.

Outro fato interessante observado foi que as Moagens 2, 4 e 5, que apresentaram os menores tamanhos de partículas, produziram peças de dimensões diferentes das obtidas pelos demais lotes. O tamanho de partícula influenciou no processo de sinterização, produzindo peças mais porosas que as peças produzidas com os demais lotes.

Figura 21 - Peças produzidas com pó da Moagem 5 e da Moagem 2



Legenda: L2 corresponde a uma peça produzida com o pó da Moagem 5 e 2.6 corresponde a uma peça produzida com pó da Moagem 1.

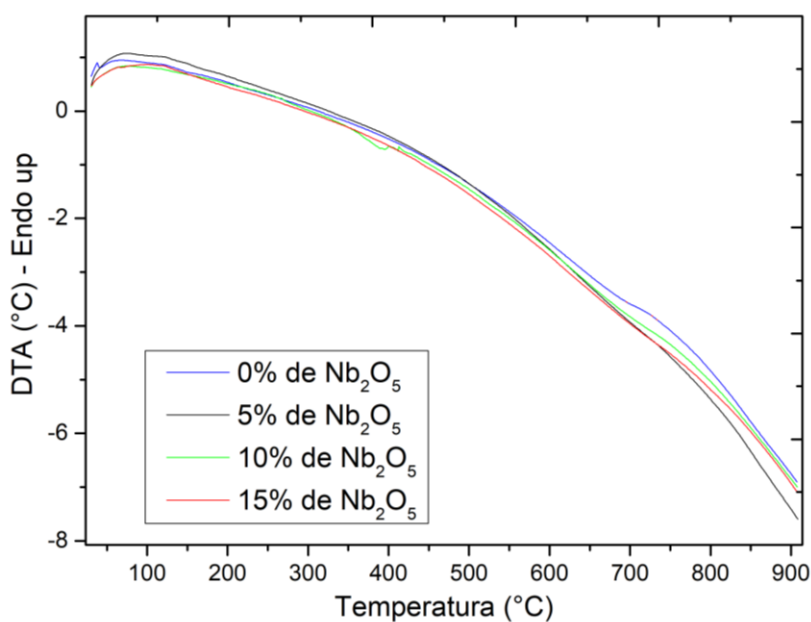
Fonte: A autora, 2019.

A Figura 21 mostra essa diferença de tamanhos entre duas peças produzidas em 700°C por 3 h, em que uma foi feita com o pó de vidro da Moagem 1 (a peça menor) e a outra com o da Moagem 5. Cho et al. (2016) percebeu que o tamanho das partículas influencia a taxa de encolhimento das amostras, ou seja, a densidade é dependente do tamanho de partícula. Além deles, Varela et al. (1990) já haviam apresentado um estudo sobre as variáveis que influenciam a porosidade de cerâmicas durante a sinterização, entre elas, é citada a distribuição do tamanho das partículas.

### 3.3 Análises térmicas

As análises térmicas TG e DTA são apresentadas na Figura 22 e 23, respectivamente. Em que são apresentadas as curvas das quatro composições: sem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , com 5%, com 10%, com 15%. Observando a Figura 22, percebe-se que as DTA apresentam pequena mudança na curva entre 600 e 700°C. Em uma primeira hipótese, esse evento pode estar associado à temperatura de transição vítrea,  $T_g$ .

Figura 22 - Análise térmica diferencial (DTA)



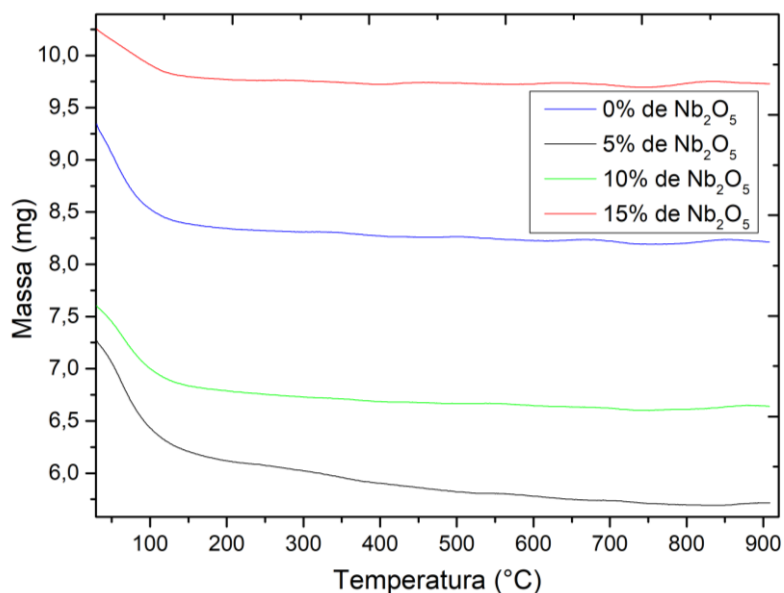
Fonte: A autora, 2019.

Na literatura, outros autores publicaram trabalhos que corroboram com a afirmativa. Lin et al. (2012), por exemplo, produziram vitrocerâmica a partir de vidro de painéis solares, material que apresentou composição semelhante à dos pós de vidro de para-brisas. A temperatura de transição vítrea foi avaliada em diferentes taxas de aquecimento. Valores entre 430°C a 630°C foram encontrados para a  $T_g$ , sendo as maiores obtidas quando usadas as menores taxas de aquecimento, como 5°C/min. Nessa taxa, o pico de cristalização ocorreu em temperatura superior a 900°C. Logo, como nesse trabalho foi adotada a mesma taxa de aquecimento e, como observado na Figura 22, a análise foi realizada até 900 °C, não sendo possível observar a temperatura de cristalização,  $T_c$ .

Na Figura 22, observa-se que a Tg tem um pequeno aumento de temperatura com a adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Esse agente nucleante também pode ser responsável por aumentar a temperatura de cristalização, como ocorrido no trabalho de Denry et al. (2005). Desse modo, dado que nesse trabalho não foram exploradas temperaturas maiores que  $900^\circ\text{C}$ , a adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pode não ter favorecido a observação do pico de cristalização. Assim, o evento evidenciado próximo a  $700^\circ\text{C}$  em todas as composições deve se tratar da temperatura de transição vítrea.

As análises termogravimétricas (TG) são apresentadas na Figura 23. Observa-se perda expressiva de massa nos primeiros  $100^\circ\text{C}$ , em todas as composições avaliadas. Essa perda está relacionada aos 10% de água que foram adicionados na mistura para a conformação dos pós em peças verdes. Outras perdas ainda podem ser notadas com o aumento da temperatura, estas podem estar relacionadas com a liberação de água intersticial ou estrutural, hipótese suscitada no trabalho de Lu et al. (2018).

Figura 23 - Análise termogravimétrica (TG)



Fonte: A autora, 2019.

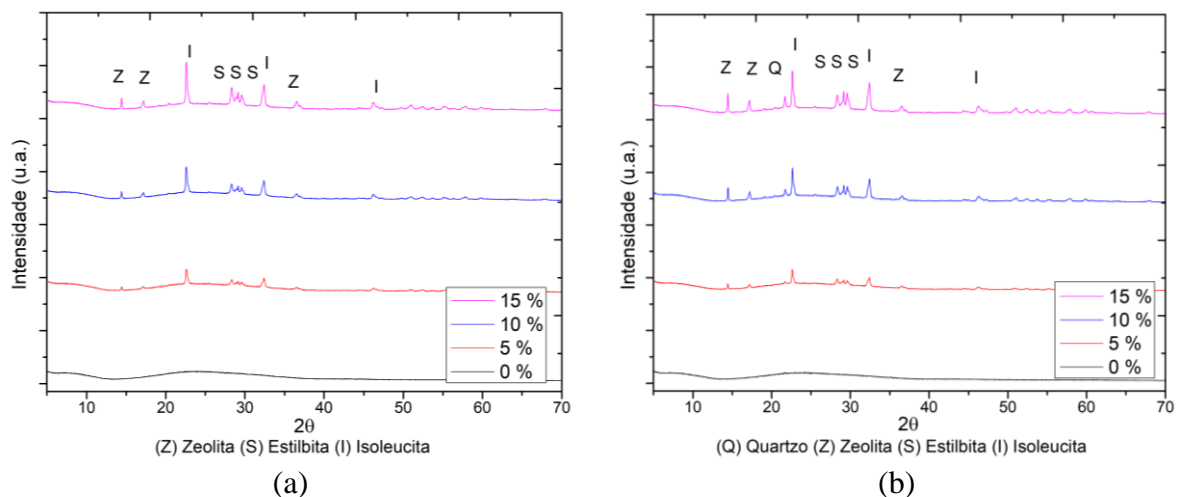
Já os pequenos ganhos de massa, observados na TG, podem estar relacionados às reações no estado sólido. A presença do pentóxido de nióbio favorece a cristalização e a síntese do niobato de sódio. Azevedo (2010) sintetizou niobato de sódio por reação no estado sólido em temperaturas entre  $400$  e  $500^\circ\text{C}$ . Sendo assim, um dos ganhos de massa presentes nas análises térmica está relacionado com a reação no estado sólido do niobato de sódio. Os

demais ganhos podem ser associados às reações de oxidação, visto que a atmosfera utilizada era oxidativa (atmosfera a ar) (CAO, et al., 2016).

### 3.4 Difratometria de Raios X

Os resultados da Difração de Raios X foram agrupados a fim de avaliar a influência do tempo de sinterização e da temperatura usados na produção das vitrocerâmicas. Assim, a Figura 24 apresenta os difratogramas das vitrocerâmicas produzidas em 700°C, sendo que na Figura 24(a) estão os dados daquelas sinterizadas por 1 h e na Figura 24(b) os dados daquelas sinterizadas por 3 h. Para facilitar a observação das mudanças ocorridas na maior concentração de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com o tempo, as difrações de 15% foram plotadas sobrepostas na Figura 25. Já visando a identificação de picos próximos, a Figura 26 apresenta uma faixa da difração, ou seja, um “zoom” dos resultados das vitrocerâmicas produzidas em 700°C, em (a) aquelas sinterizadas por 1 h e em (b) aquelas sinterizadas por 3 h com 5% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Figura 24 - Difratograma das vitrocerâmicas sinterizadas em 700°C, (a) por 1h e (b) por 3h



Fonte: A autora, 2019.

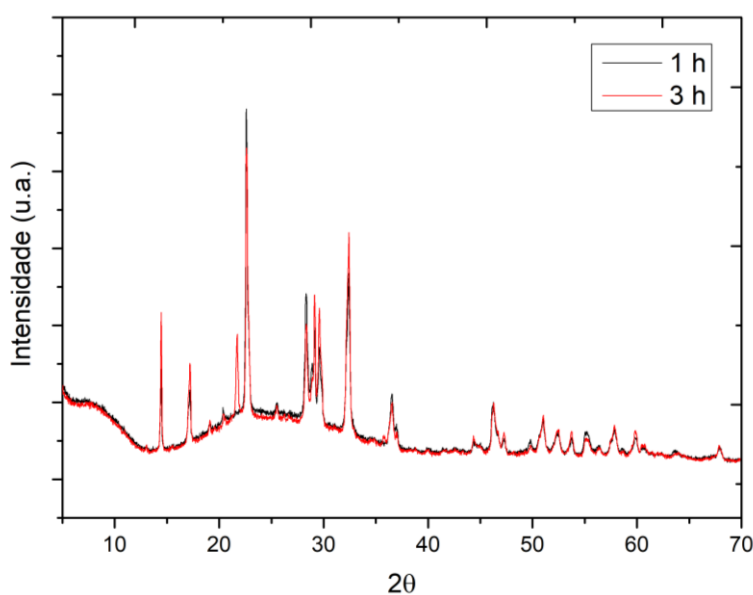
Já na Figura 27, estão os difratogramas das vitrocerâmicas produzidas em 800 °C. De semelhante modo ao da Figura 24, a Figura 27 também separa seus resultados quanto ao tempo de sinterização, sendo a Figura 27(a) e Figura 27(b) apresenta os dados das vitrocerâmicas sinterizadas em 1 h e 3 h, respectivamente. Adicionalmente, foi realizada a



difração de raios x do pentóxido de nióbio adicionado ao pó de vidro. Os dados da difração de raios x do pentóxido de nióbio são apresentados na Figura 28.

Quando observadas as Figuras 24(a) e 24(b), percebe-se que sem a adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , em  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , o vidro não cristaliza, em nenhum dos tempos de sinterização. A partir da adição desse óxido são observados picos de cristalização. Tem-se que os picos nas posições  $28,32^\circ$ ,  $29,13^\circ$  e  $29,57^\circ$  estão relacionados à estrutura cristalina da Estilbita (S), um aluminosilicato de sódio, cálcio e potássio. Os picos  $14,43^\circ$ ,  $17,17^\circ$  e  $36,55^\circ$  estão relacionados à Zeolita (Z). Os picos nas posições  $22,61^\circ$ ,  $32,31^\circ$  e  $46,11^\circ$  são relativos à estrutura cristalina Isoleucita (I), estrutura peroviskita do niobato de sódio ( $\text{NaNbO}_3$ ). Já o pico em  $21,74^\circ$ , que é o pico de maior intensidade da estrutura cristalina do Quartzo (Q). No entanto, ainda imperfeita, pois não é identificado seu segundo pico mais intenso em  $35,67^\circ$ . No trabalho apresentado no ENMC-ECTM 2018 (Encontro Nacional de Modelagem Computacional - Encontro de Ciência e Tecnologia dos Materiais) (GUALBERTO et al., 2018), em que são estudadas vitrocerâmicas produzidas com 15% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , nas temperaturas de  $800$ ,  $850$  e  $900^\circ\text{C}$ , nota-se, já em  $800^\circ\text{C}$ , a presença dos outros picos relacionados ao Quartzo.

Figura 25 - Difratoograma das vitrocerâmicas sinterizadas em  $700^\circ\text{C}$  com 15% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nos dois tempos de sinterização



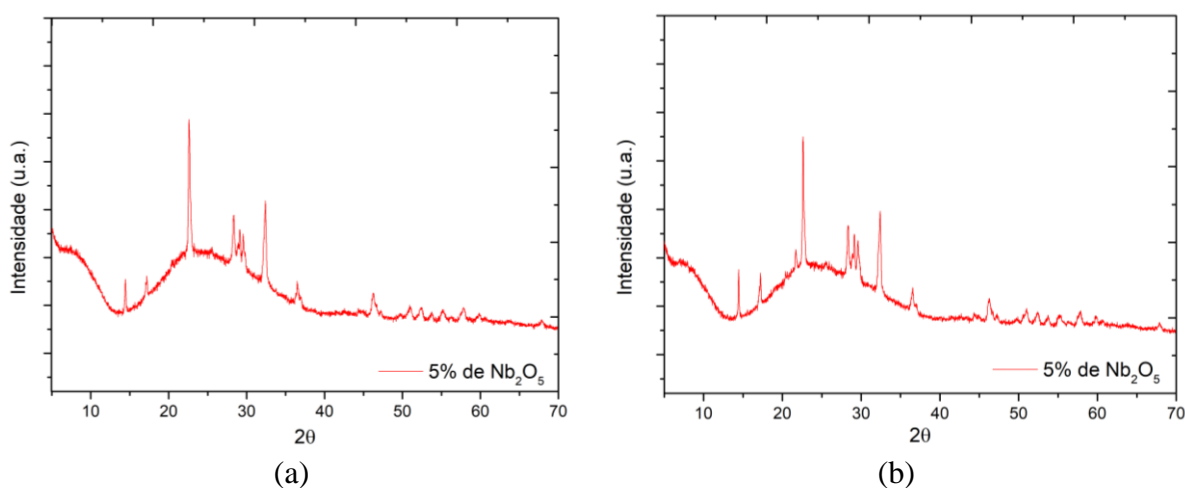
Fonte: A autora, 2019.

As diferentes adições de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  revelam que a cristalização é facilitada, visto que os picos dos minerais característicos foram se tornaram mais intensos. Além disso, os picos da

estrutura peroviskita, o niobato de sódio, apresentam elevada intensidade, o que revela um aumento da concentração dessa estrutura. Em relação aos diferentes tempos de sinterização, quando observada a Figura 25, percebe-se que há uma redução no pico em  $22,61^\circ$ , o de maior intensidade da estrutura cristalina Isoluecita, quando sinterizada em 3 h. Todavia, evidenciou-se um novo pico em  $21,74^\circ$ , não notado quando sinterizado por 1 h. Como mencionado anteriormente esse pico pode estar relacionado ao Quartzo.

Visando observar o surgimento do pico do quartzo em todas as vitrocerâmicas produzidas com pentóxido de nióbio com o aumento do tempo de sinterização, foi feita uma ampliação na região do espectro onde se observa tal pico, para as vitrocerâmicas produzidas com a menor adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Figura 26. Já nessa concentração é possível notar a presença do pico relacionado ao quartzo, embora sendo este relativamente pequeno. Assim, o surgimento do Quartzo está relacionado ao aumento do tempo de sinterização e não ao aumento da concentração de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

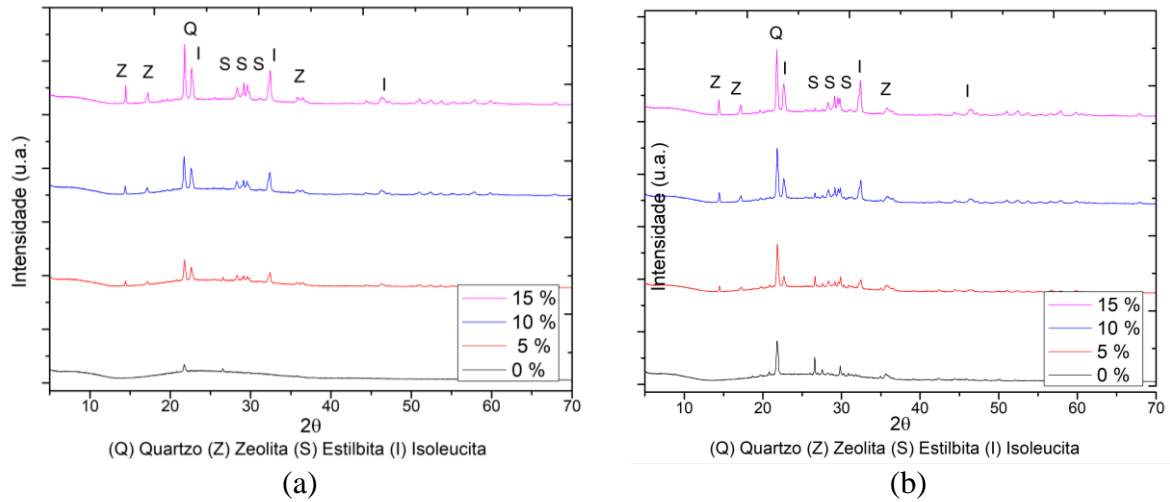
Figura 26 – Difratoograma das vitrocerâmicas sinterizadas na temperatura de  $700^\circ\text{C}$  com 5% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (a) por uma hora e (b) por três horas



Fonte: A autora, 2019.

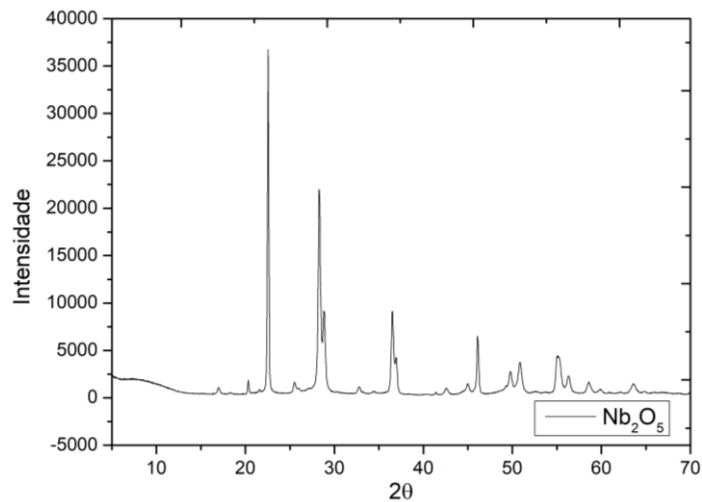
Segundo a Figura 27, já em  $800^\circ\text{C}$ , é observada a cristalização do material mesmo sem adição de agente nucleante. Nessa temperatura já é evidenciada a presença do quartzo, independentemente do tempo de sinterização. Fato observado, em relação a influência do tempo de sinterização, é o aumento do pico do quartzo em detrimento do pico da Isoleucita com o uso de 3h de sinterização. Assim, o aumento da temperatura de sinterização não favorece a estrutura do Niobato de Sódio.

Figura 27 – Difratoograma das vitrocerâmicas sinterizadas em 800 °C, (a) por 1h e (b) por 3h



Fonte: A autora, 2019.

Figura 28 - Difratoograma do pentóxido de nióbio adicionado ao pó de vidro



Fonte: A autora, 2019.

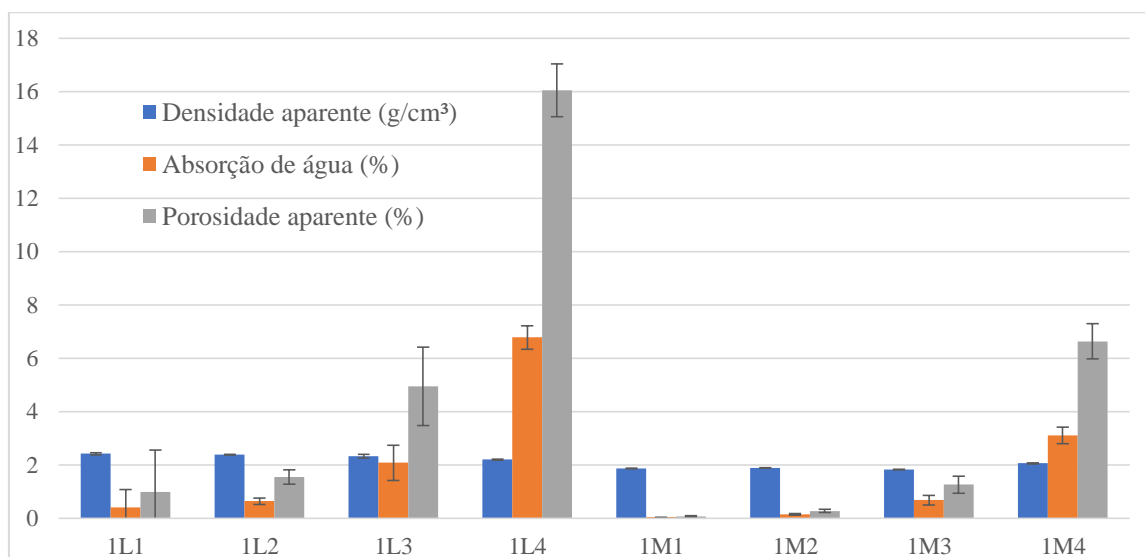
As vitrocerâmicas produzidas partiram de um material amorfo, o vidro, tendo adicionado o pentóxido de nióbio em algumas composições. Assim, foi feita a difração desse óxido, que é apresentada na Figura 28, buscando observar a sua estrutura cristalina. Observa-se que o pentóxido de nióbio adicionado ao vidro era cristalino, apresentando os seus picos característicos de maior intensidade nas posições 22,54; 28,22; 28,85; 36,52; 36,94; 46,1 50,89; 55,14. No entanto, esses picos não mascaram os resultados obtidos para as vitrocerâmicas, apresentado nas Figuras 24 e 27.

### 3.5 Densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água

Para melhor entendimento e comparação dos resultados da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água, esses dados foram agrupados em duas Tabelas. Em uma estão os resultados dos lotes sinterizados por uma hora, e na outra, os lotes sinterizados por três horas, Tabelas 5 e 6, respectivamente. Nessas Tabelas são apresentados a média desses resultados e o seu respectivo desvio padrão.

Na Figura 29, têm-se os dados dos lotes sinterizados por 1 h em 700 e 800°C. De maneira geral, os lotes de 700 °C possuem maior densidade que os lotes sinterizados em 800°C. Também, percebe-se que, no caso das vitrocerâmicas sinterizadas em 700°C, o aumento da adição de pentóxido de nióbio diminuiu a densidade das peças. Já em 800°C, a tendência foi aumentar a densidade, apesar de o lote 1M3 ter apresentado uma densidade menor que 1M2.

Figura 29 - Densidade, porosidade e absorção de água dos lotes sinterizados em 700 °C e 800°C por 1 h



Fonte: A autora, 2019.

Esses fatos estão relacionados com o processo de sinterização, que ocorre por meio de fluxo viscoso, devido à composição química das matérias primas utilizadas (LU, et al., 2016). Nesse caso, as alterações da viscosidade do fluxo interferem no processo de sinterização. Quando a cristalização ocorre antes da sinterização, a viscosidade do fluxo aumenta,

prejudicando a sinterização e produzindo um material poroso (FREDERICCI, et al., 2011; FAN et al., 2013).

Tabela 5 - Propriedades do teste de densidade das peças sinterizadas por 1 h em 700°C e 800°C

<b>Lote</b>	<b>Descrição</b>		<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>1L1</b>	Pó de vidro + 0% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 1 h em 700°C	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	2,4222	0,0450
		Absorção de água (%)	0,4168	0,6650
		Porosidade aparente (%)	0,9981	1,5621
<b>1L2</b>	Pó de vidro + 5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 1 h em 700°C	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	2,3933	0,0150
		Absorção de água (%)	0,6422	0,1133
		Porosidade aparente (%)	1,5471	0,2734
<b>1L3</b>	Pó de vidro + 10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 1 h em 700°C	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	2,3316	0,0757
		Absorção de água (%)	2,0854	0,6570
		Porosidade aparente (%)	4,9451	1,4669
<b>1L4</b>	Pó de vidro + 15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 1 h em 700°C	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	2,2047	0,0189
		Absorção de água (%)	6,7890	0,4428
		Porosidade aparente (%)	16,0548	0,9976
<b>1M1</b>	Pó de vidro + 0% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 1 h em 800°C	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1,8684	0,0061
		Absorção de água (%)	0,0423	0,0092
		Porosidade aparente (%)	0,0791	0,0173
<b>1M2</b>	Pó de vidro + 5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 1 h em 800°C	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1,9000	0,0091
		Absorção de água (%)	0,1461	0,0303
		Porosidade aparente (%)	0,2780	0,0577
<b>1M3</b>	Pó de vidro + 10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 1 h em 800°C	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1,8392	0,0125
		Absorção de água (%)	0,6843	0,1743
		Porosidade aparente (%)	1,2668	0,3218
<b>1M4</b>	Pó de vidro + 15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 1 h em 800°C	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	2,0623	0,0156
		Absorção de água (%)	3,1186	0,3088
		Porosidade aparente (%)	6,6390	0,6634

Fonte: A autora, 2019.

Como pôde ser evidenciado nas difrações de Raios X, sem a presença do pentóxido de nióbio a 700°C, não ocorre cristalização, mas em 800°C, esse processo é desencadeado. Assim, a diferença de densidade observada entre as duas temperaturas ocorre devido ao aumento da viscosidade causado pela cristalização. O mesmo também acontece com as peças sinterizadas em 700°C com diferentes teores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O aumento da sua concentração

reduziu a densidade, pois o agente nucleante proporcionou a cristalização, aumentando a viscosidade do fluxo. Diferentemente, em 800°C, o aumento do pentóxido de nióbio resultou em uma densidade maior da vitrocerâmica. Neste caso, na temperatura de 800°C, independente da adição de pentóxido de nióbio, há a ocorrência de cristalização. Assim, em 800°C foi evidenciado apenas um aumento de densidade devido à adição do agente nucleante, pois o pentóxido de nióbio possui maior valor de densidade, com 4,6 g/cm<sup>3</sup>, comparado ao vidro, com 2,5 g/cm<sup>3</sup>. No trabalho de Denry et al. (2005), o aumento de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> também elevou a densidade de suas vitrocerâmicas sinterizadas entre 950°C e 1100°C.

Tanto a porosidade aparente quanto a absorção de água aumentam com o acréscimo de pentóxido de nióbio, como pode ser observado também na Figura 29. Isso ocorre para as duas temperaturas. Esse aumento é coerente com a variação da densidade. O aumento da absorção de água e da porosidade mostra que a densificação foi se tornando menos eficiente, o que é compatível com a redução da densidade. Comparando as duas temperaturas de sinterização, nota-se que as peças de 800°C absorvem menos água e a porosidade aparente é menor. Apesar de serem menos densas, esse ocorrido é devido à maior temperatura ter vitrificado e densificado mais a superfície, fenômeno que não se manteve no interior da peça.

Zhang e Liu. (2013) perceberam em seu trabalho que o aumento de temperatura, que deveria diminuir a viscosidade do fluxo, na verdade, a eleva, pois favorece à cristalização, o que aumenta a viscosidade. Outro fato notado por eles foi que, em temperaturas mais elevadas, a densificação na superfície é mais eficiente que no interior, observando que em altas temperaturas, a resistência do fluxo viscoso do vidro é menor na superfície que no interior da peça. Assim, neste texto, as peças sinterizadas em 800°C densificaram melhor superficialmente, resultando em uma menor absorção de água e em uma menor porosidade aparente.

A Tabela 6 apresenta os dados dos lotes sinterizados por 3 h e a Figura 30 o gráfico comparativo de cada uma das propriedades da Tabela 6. Assim como observado na Tabela 5 e na Figura 26, também ocorre queda da densidade com a adição de pentóxido de nióbio em 700°C e aumento de densidade das vitrocerâmicas sinterizadas em 800°C. Do mesmo modo, as peças de 700°C são mais densas que as de 800°C. Além disso, a porosidade aparente e a absorção de água aumentam com a presença do agente nucleante, de modo semelhante ao observado nos lotes sinterizados em 1 h.

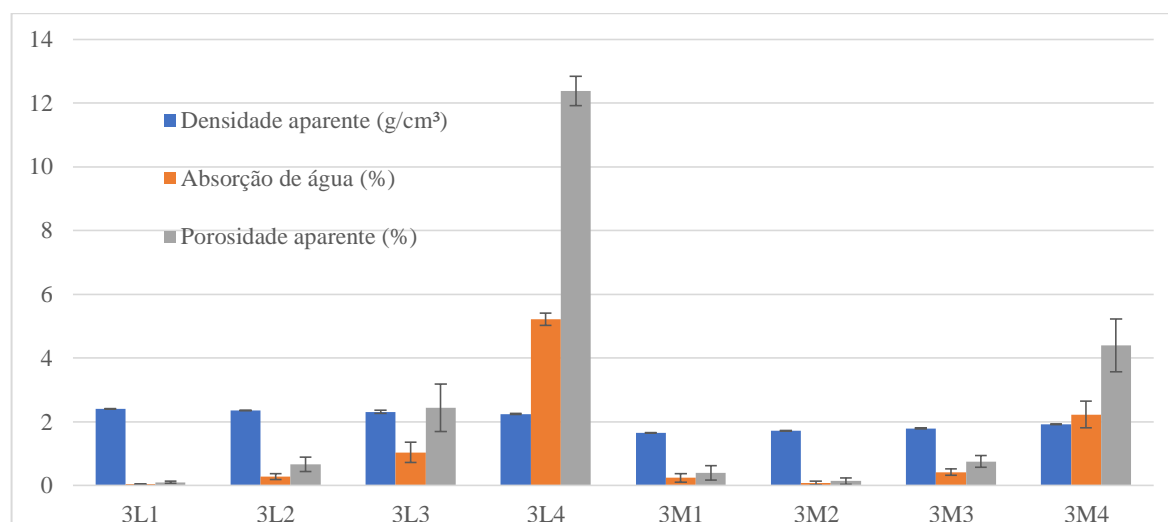
Tabela 6 - Propriedades do teste de densidade das peças sinterizadas por 3h em 700 e 800°C

<b>Lote</b>	<b>Descrição</b>		<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>3L1</b>	Pó de vidro + 0% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 3 h em 700°C	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	2,4018	0,0079
		Absorção de água (%)	0,0443	0,0120
		Porosidade aparente (%)	0,1065	0,0289
<b>3L2</b>	Pó de vidro + 5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 3 h em 700°C	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	2,3602	0,0060
		Absorção de água (%)	0,2826	0,0980
		Porosidade aparente (%)	0,6688	0,2316
<b>3L3</b>	Pó de vidro + 10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 3 h em 700°C	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	2,3164	0,0553
		Absorção de água (%)	1,0444	0,3215
		Porosidade aparente (%)	2,4420	0,7517
<b>3L4</b>	Pó de vidro + 15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 3 h em 700°C	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	2,2494	0,0160
		Absorção de água (%)	5,2170	0,1955
		Porosidade aparente (%)	12,3806	0,4576
<b>3M1</b>	Pó de vidro + 0% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 3 h em 800°C	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1,6491	0,0078
		Absorção de água (%)	0,2435	0,1379
		Porosidade aparente (%)	0,4019	0,2269
<b>3M2</b>	Pó de vidro + 5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 3 h em 800°C	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1,7215	0,0112
		Absorção de água (%)	0,0844	0,0589
		Porosidade aparente (%)	0,1453	0,1013
<b>3M3</b>	Pó de vidro + 10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 3 h em 800°C	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1,7982	0,0130
		Absorção de água (%)	0,4192	0,0998
		Porosidade aparente (%)	0,7577	0,1847
<b>3M4</b>	Pó de vidro + 15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizada por 3 h em 800°C	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1,9275	0,0103
		Absorção de água (%)	2,2335	0,4183
		Porosidade aparente (%)	4,4040	0,8269

Fonte: A autora, 2019.

Comparando as Tabelas 5 e 6 é possível avaliar a influência do tempo de sinterização nessas propriedades. As mudanças ocorridas podem justificar a variação de resistência mecânica encontrada quando alterado o tempo de sinterização. Nota-se que a porosidade aparente e a absorção de água são maiores em todos os lotes sinterizados por 1 h, quando comparado com os sinterizados por 3 h. Mas a densidade é maior em todos os lotes sinterizados por 1 h do que os de 3 h.

Figura 30 - Densidade, porosidade e absorção de água dos lotes sinterizados em 700 e 800°C por 3 h



Fonte: A autora, 2019.

### 3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microscopias eletrônicas de varreduras foram realizadas na superfície da fratura e na superfície externa das vitrocerâmicas produzidas. A imagem obtida, com aumento de 1000x, de cada lote é apresentada nos itens 3.6.1 e 3.6.2, correspondentes à fratura e à superfície, respectivamente.

#### 3.6.1 MEV da superfície de fratura das peças

As microscopias eletrônicas da fratura foram agrupadas de acordo com a concentração de pentóxido de nióbio. Sendo as Figuras 31, 32, 33 e 34 relativas às peças sem pentóxido de nióbio e àquelas com 5, 10 e 15% do agente nucleante, respectivamente. Além disso, cada figura apresenta a imagem das peças feitas em 700 e 800°C, nos dois tempos de sinterização. Essas figuras mostram a MEV da superfície da fratura de peças com ampliação de 1000x.

Percebe-se, em todas as Figuras, tanto no tempo de sinterização de 1h quanto no de 3 h, que o aumento de temperatura proporcionou a maior quantidade de poros. Fato compatível com os resultados da densidade, pois as peças que foram submetidas à maior temperatura



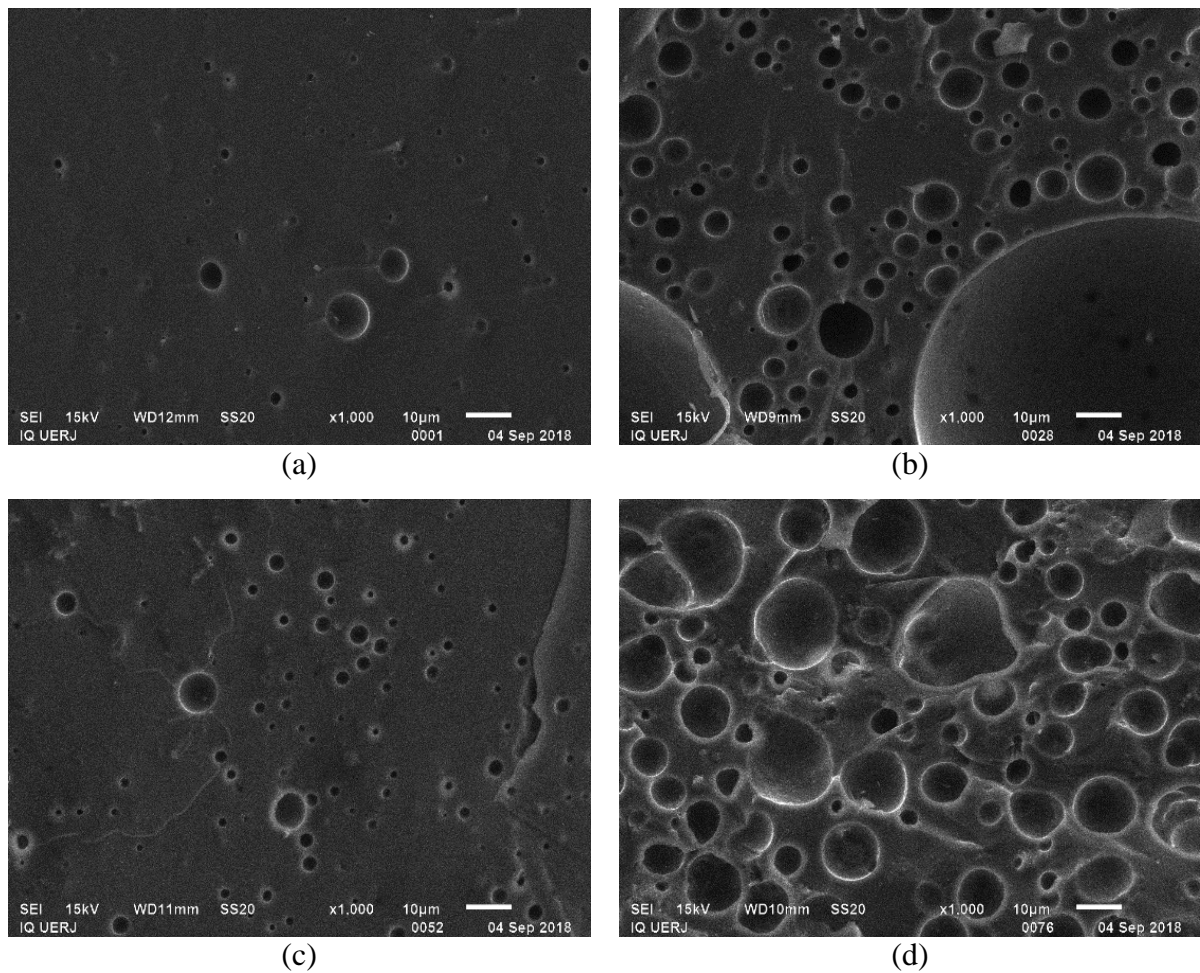
apresentaram menor densidade, causada pelo aumento da porosidade interna, constatado na MEV da superfície de fratura.

Quando observados as MEVs de tempos diferentes, notou-se que o maior tempo de sinterização contribuiu para aumentar a porosidade, mas mantendo a temperatura de 800°C mais porosa que a de 700°C. O resultado obtido condiz como aqueles observados para a densidade das peças nos dois tempos de sinterização, em que o maior tempo apresentou menor densidade, quando comparado com o menor tempo de sinterização. No caso da temperatura de 800°C, que possui as peças mais porosas, tem-se uma alteração no formato dos poros quando sinterizada por 3 h, o que deve estar relacionado ao aumento da cristalização do material.

A influência da concentração de pentóxido de nióbio na porosidade das peças e, conseqüente, na densidade não pôde ser concluída pela análise das micrografias da superfície. Ocorreu que a presença de pentóxido de nióbio possuiu pouca e/ou difícil correlação com as alterações perceptíveis na forma, no tamanho e na distribuição dos poros.

Considerando os resultados de densidade e de MEV da superfície de fratura, pode-se concluir que a temperatura, o tempo de sinterização e a quantidade de pentóxido de nióbio usados para a produção das vitrocerâmicas interferem no processo de sinterização. Esses três fatores afetam a densificação do material, uns contribuindo para favorecer e outros para dificultar o processo de densificação das peças. Uma vez que o processo de sinterização ocorre por fluxo viscoso, esses fatores alteram a viscosidade do fluxo e, conseqüentemente, a densidade final obtida após o processo.

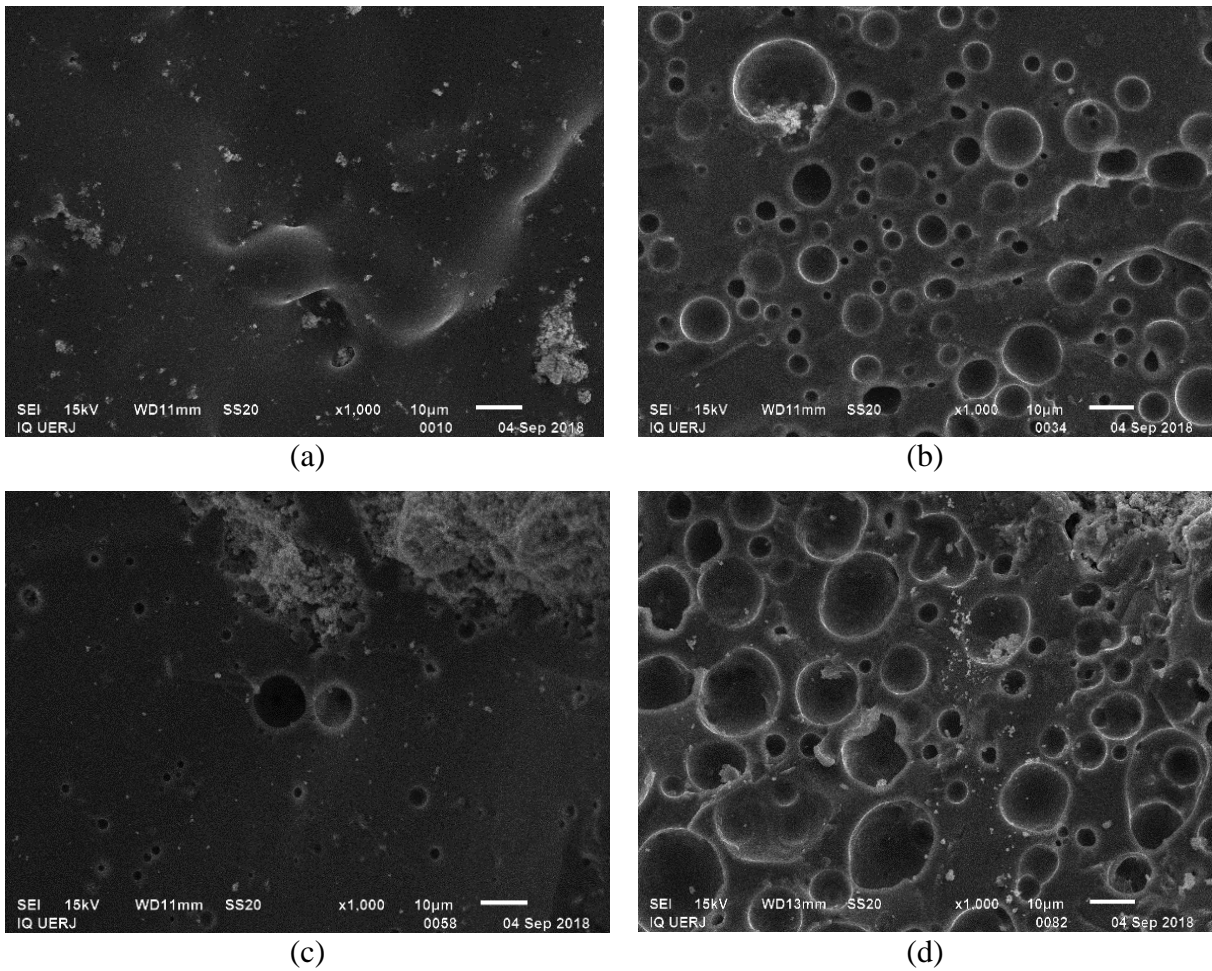
Figura 31 - MEV da superfície de fratura das peças sinterizadas sem pentóxido de nióbio com aumento de 1000x.



Legenda: (a) Peça sinterizada por 1 h em 700°C; (b) Peça sinterizada por 1 h em 800°C; (c) Peça sinterizada por 3 h em 700°C; (d) Peça sinterizada por 3 h em 800°C.

Fonte: A autora, 2019.

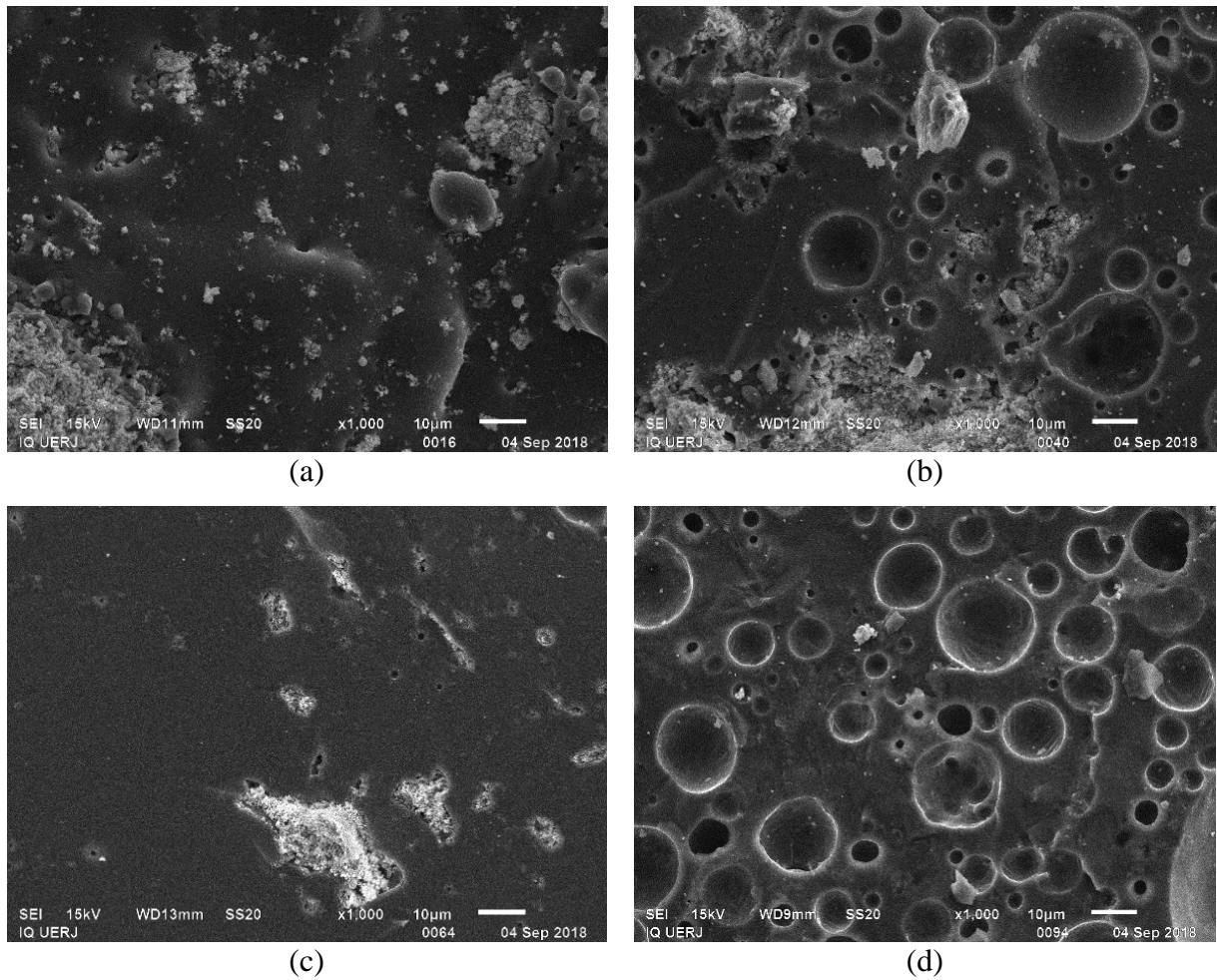
Figura 32 - MEV da superfície de fratura das peças sinterizadas com 5% de pentóxido de nióbio com aumento de 1000x.



Legenda: (a) Peça sinterizada por 1 h em 700°C; (b) Peça sinterizada por 1 h em 800°C; (c) Peça sinterizada por 3 h em 700°C; (d) Peça sinterizada por 3 h em 800°C.

Fonte: A autora, 2019.

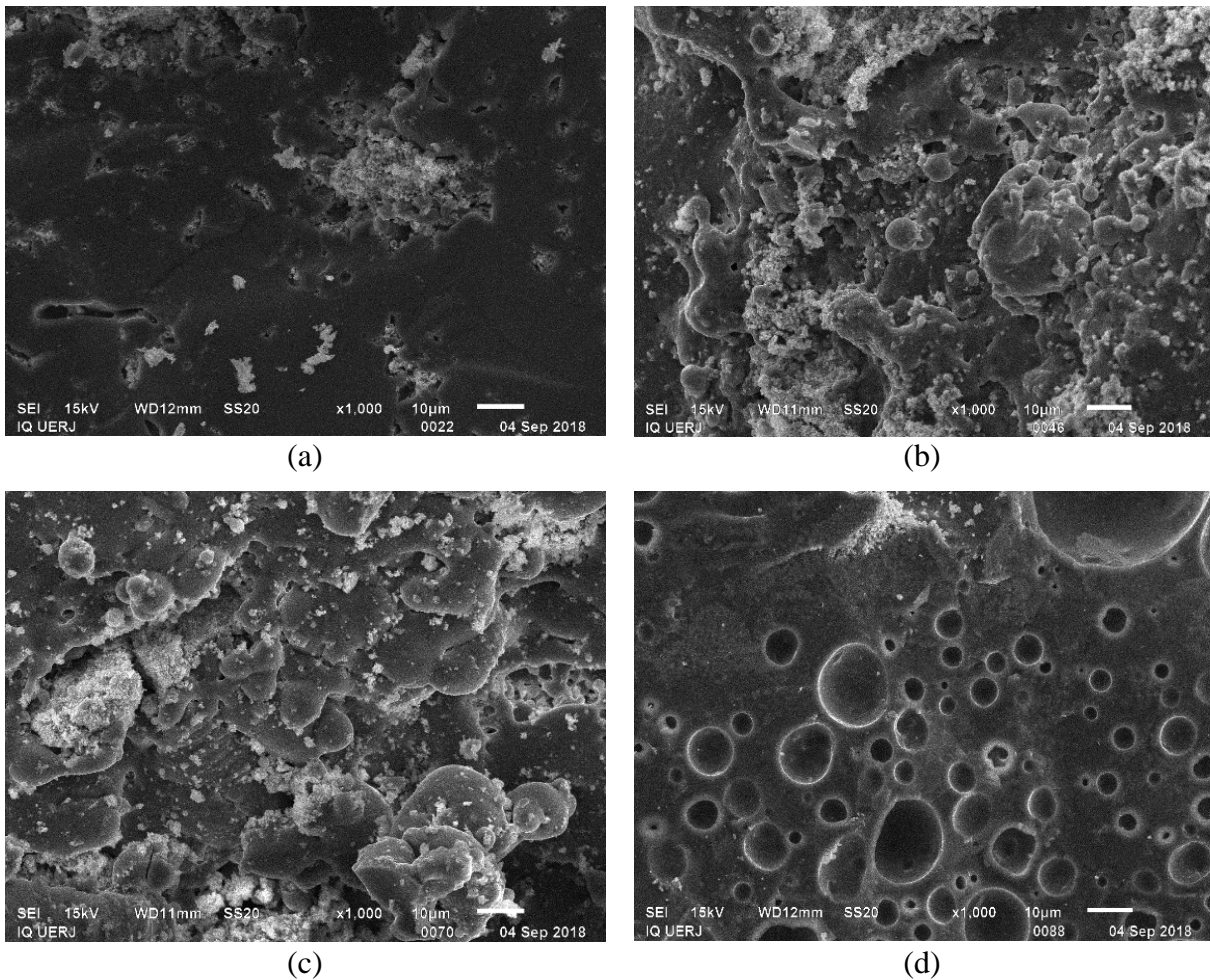
Figura 33 - MEV da superfície de fratura das peças sinterizadas com 10% de pentóxido de nióbio com aumento de 1000x.



Legenda: (a) Peça sinterizada por 1 h em 700°C; (b) Peça sinterizada por 1 h em 800°C; (c) Peça sinterizada por 3 h em 700°C; (d) Peça sinterizada por 3 h em 800°C.

Fonte: A autora, 2019.

Figura 34 - MEV da superfície de fratura das peças sinterizadas com 15% de pentóxido de nióbio com aumento de 1000x.



Legenda: (a) Peça sinterizada por 1 h em 700°C; (b) Peça sinterizada por 1 h em 800°C; (c) Peça sinterizada por 3 h em 700°C; (d) Peça sinterizada por 3 h em 800°C.

Fonte: A autora, 2019.

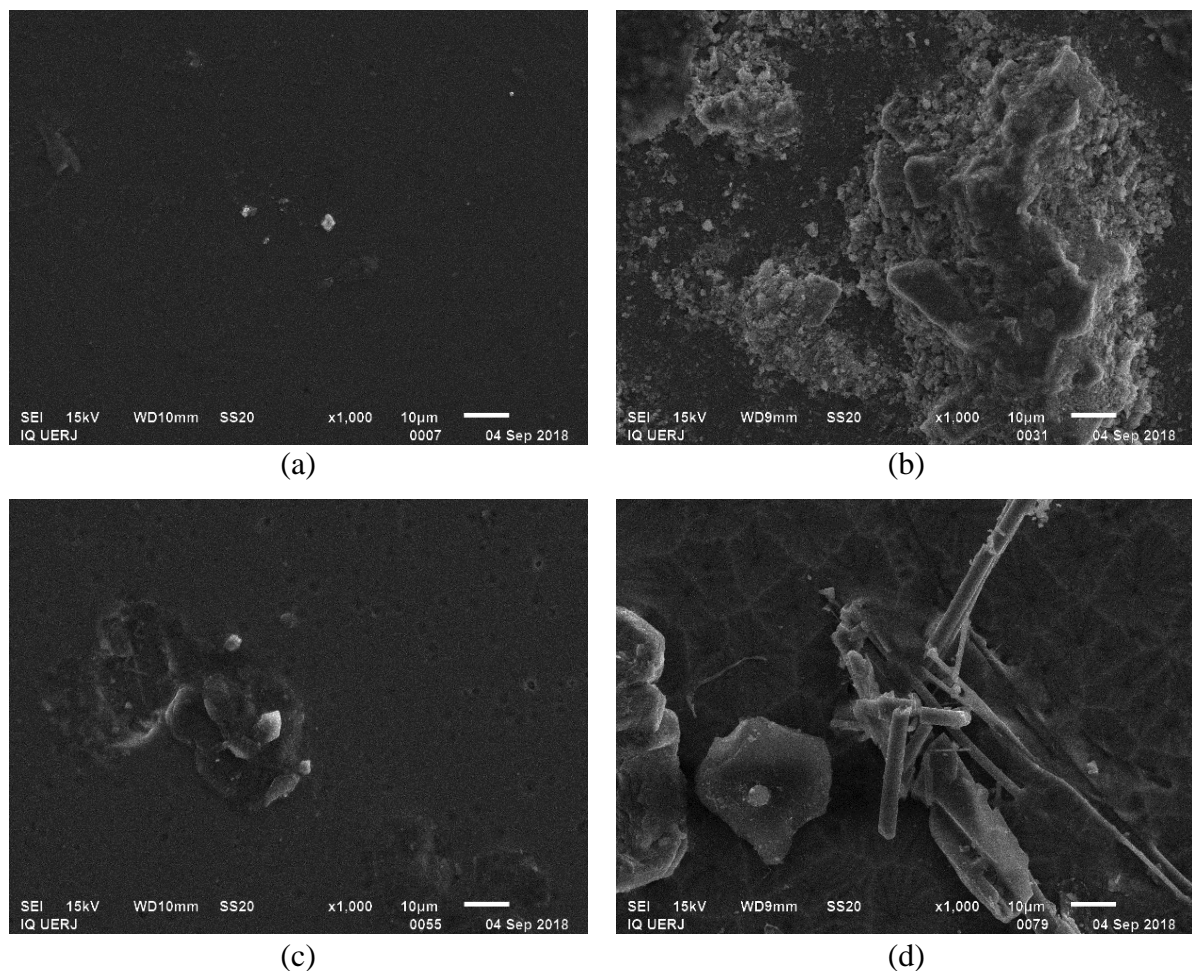
### 3.6.2 MEV da superfície das peças

As microscopias eletrônicas da superfície dos CPs são apresentadas de maneira semelhante ao que foi adotado na subseção anterior, para as figuras obtidas das microscopias da fratura. As Figuras 35, 36, 37 e 38 foram obtidas para as MEVs de superfície realizados nas peças sem o pentóxido de nióbio e com 5, 10 e 15% do agente nucleante, respectivamente, nas duas temperaturas e nos dois tempos de sinterização. Também foi adotado o aumento de 1000x.

Diferentemente das imagens geradas das fraturas, na superfície não é observada a presença de poros. Há a presença de uma superfície com maior irregularidade com o aumento da temperatura. O mesmo ocorre, mas de maneira mais discreta, como o acréscimo do tempo de sinterização.

Zhang et al. (2013) notaram em seu estudo que a densificação é mais eficaz na superfície que no interior da peça com o aumento da temperatura. Como visto nos resultados de densidade e absorção de água, o mesmo também ocorreu nas vitrocerâmicas desse trabalho, que com a elevação da temperatura de sinterização se tornaram menos densas e absorveram menos água. Assim, as micrografias da superfície devem apresentar menor porosidade quando comparadas com as micrografias da fratura, fato evidenciado quando comparado os MEVs da fratura e os da superfície.

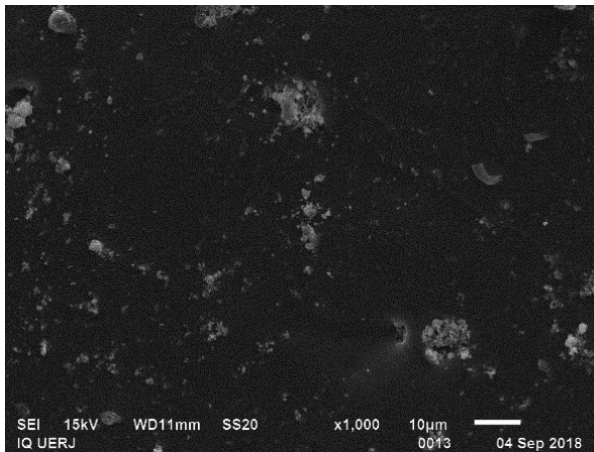
Figura 35 - MEV da superfície das peças sinterizadas sem pentóxido de nióbio com aumento de 1000x.



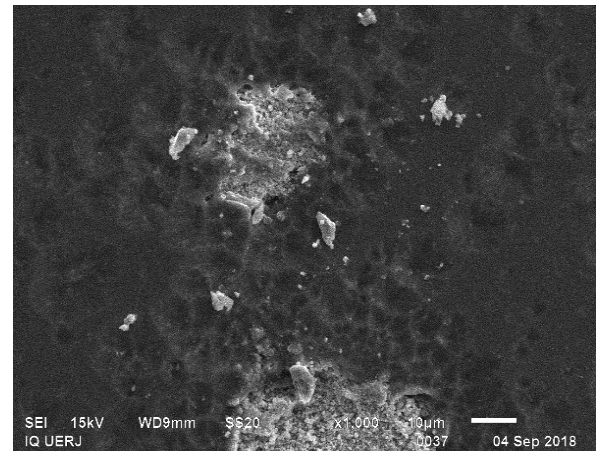
Legenda: (a) Peça sinterizada por 1 h em 700°C; (b) Peça sinterizada por 1 h em 800°C; (c) Peça sinterizada por 3 h em 700°C; (d) Peça sinterizada por 3 h em 800°C.

Fonte: A autora, 2019.

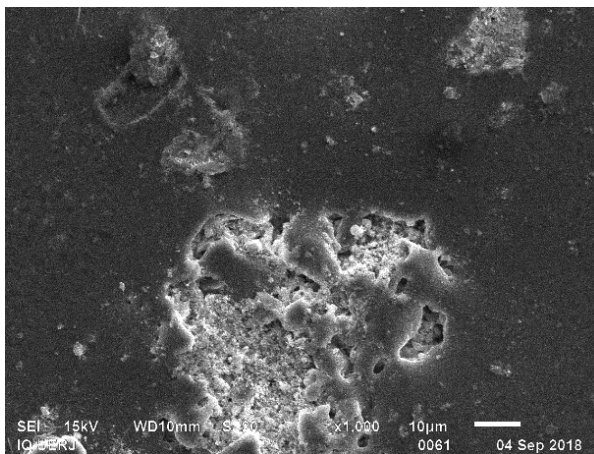
Figura 36 - MEV da superfície das peças sinterizadas com 5% de pentóxido de nióbio com aumento de 1000x.



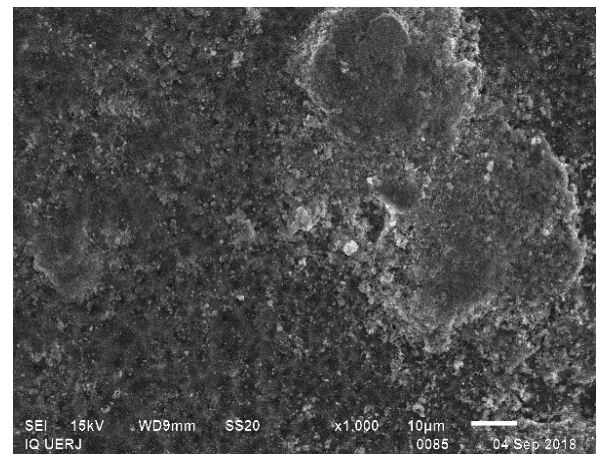
(a)



(b)



(c)

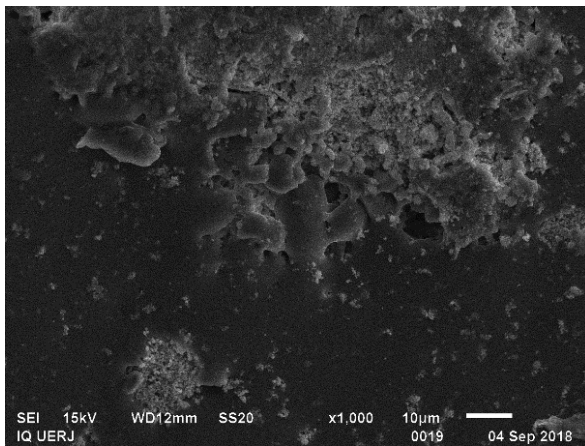


(d)

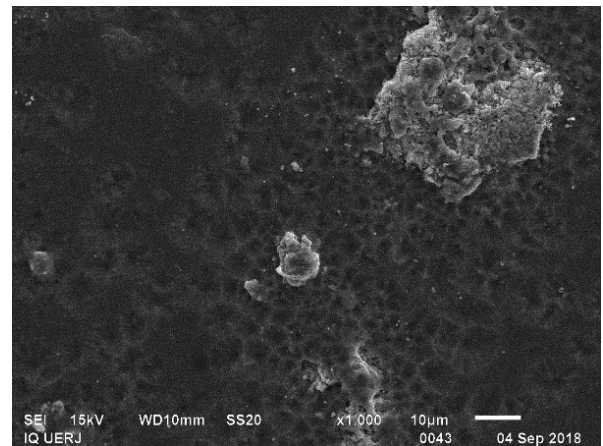
Legenda: (a) Peça sinterizada por 1 h em 700°C; (b) Peça sinterizada por 1 h em 800°C; (c) Peça sinterizada por 3 h em 700°C; (d) Peça sinterizada por 3 h em 800°C.

Fonte: A autora, 2019.

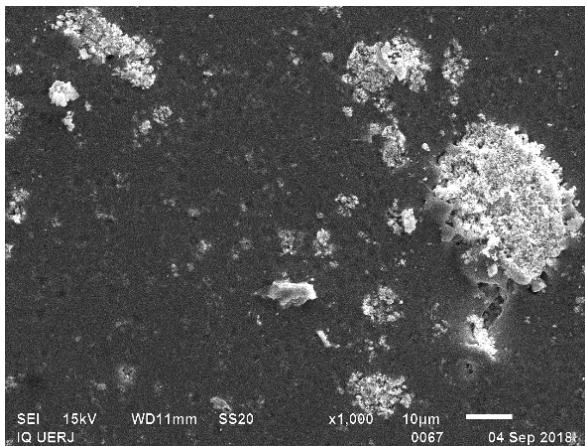
Figura 37 - MEV da superfície das peças das peças sinterizadas com 10% de pentóxido de nióbio com aumento de 1000x.



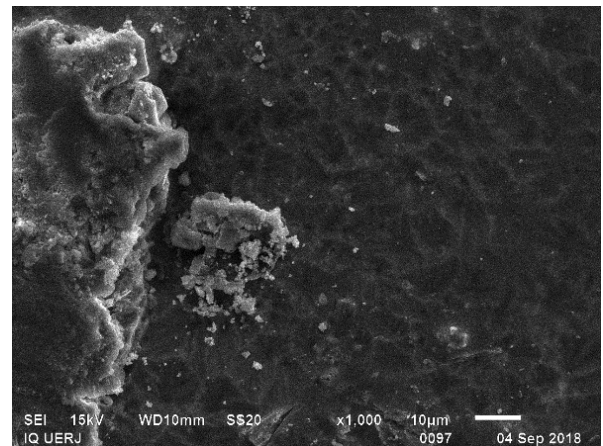
(a)



(b)



(c)



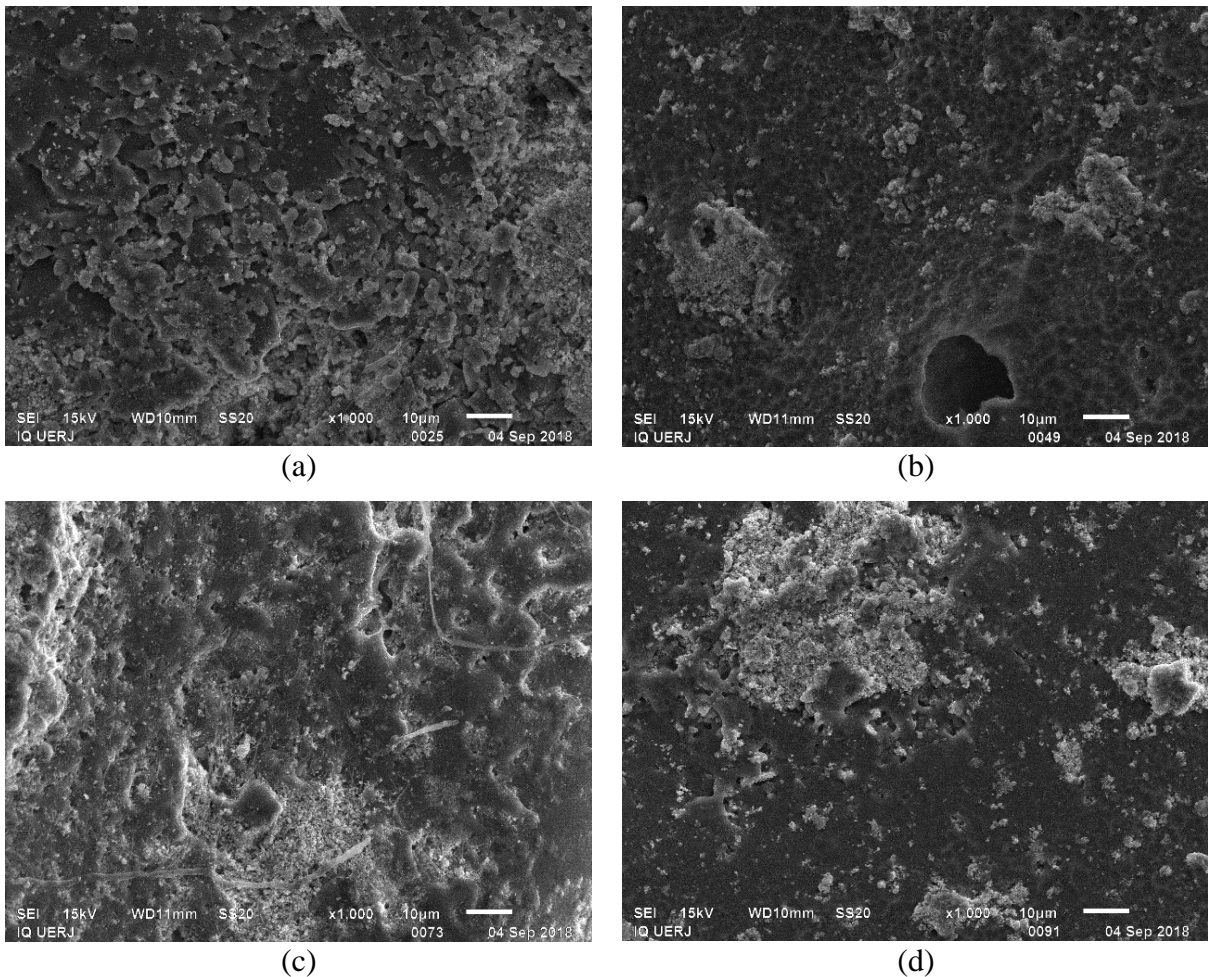
(d)

Legenda: (a) Peça sinterizada por 1 h em 700°C; (b) Peça sinterizada por 1 h em 800°C; (c) Peça sinterizada por 3 h em 700°C; (d) Peça sinterizada por 3 h em 800°C.

Fonte: A autora, 2019.



Figura 38 - MEV da superfície das peças das peças sinterizadas com 15% de pentóxido de nióbio com aumento de 1000x.



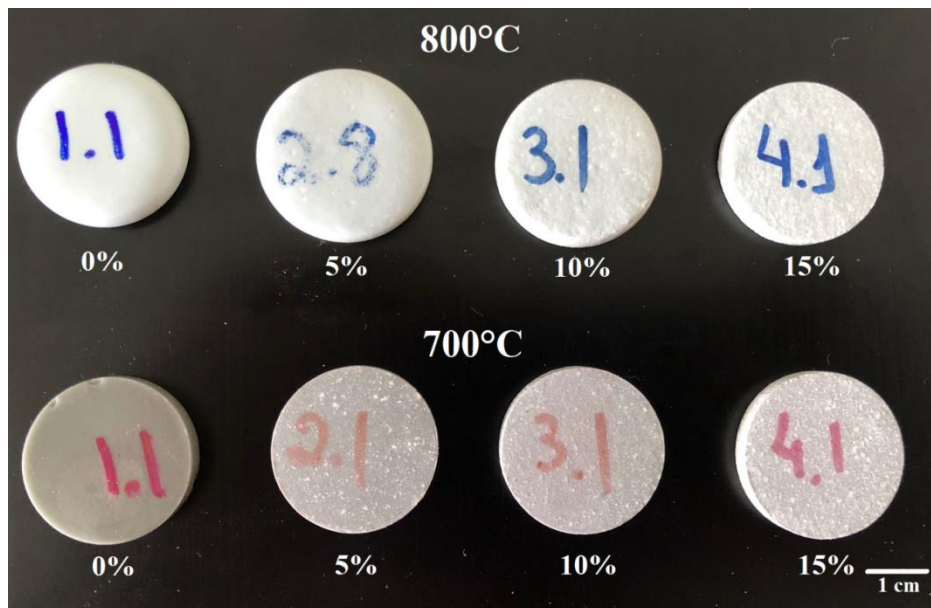
Legenda: (a) Peça sinterizada por 1 h em 700°C; (b) Peça sinterizada por 1 h em 800°C; (c) Peça sinterizada por 3 h em 700°C; (d) Peça sinterizada por 3 h em 800°C.

Fonte: A autora, 2019.

### 3.7 Retração linear

Devido ao processo de sinterização, as dimensões das peças verdes variam e, no final do processo, as dimensões das respectivas peças de vitrocerâmicas produzidas se diferem de forma significativa. Devido à fragilidade que dificulta a manipulação das peças verdes, o diâmetro do molde utilizado na conformação foi adotado como parâmetro e a retração linear foi calculada conforme foi abordado na seção de metodologia.

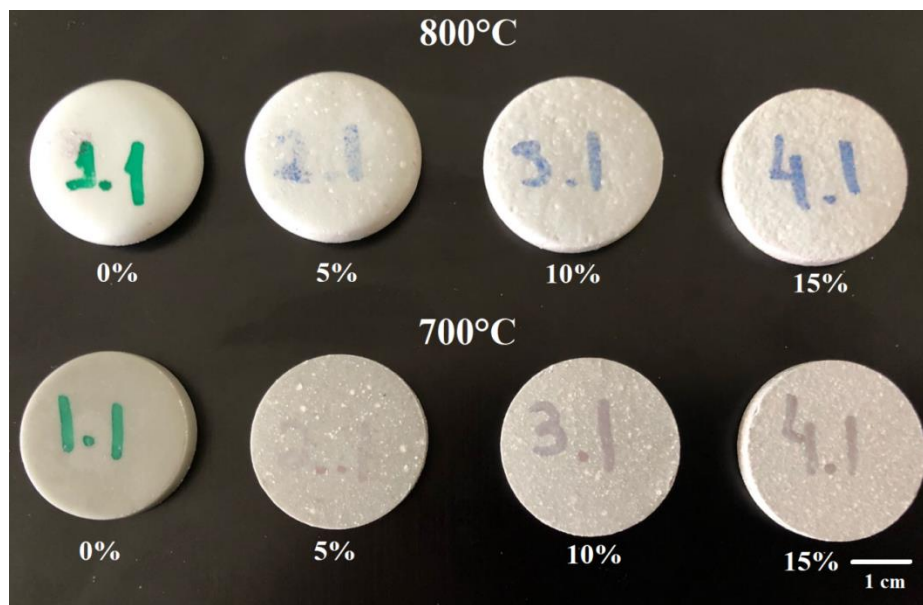
Figura 39 - Vitrocerâmicas das diferentes composições produzidas nas duas temperaturas e sinterizadas por 1 h



Legenda: Na primeira linha tem-se as vitrocerâmicas sinterizadas em 800°C e na segunda as sinterizadas em 700°C. As porcentagem de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  vão aumentando da esquerda para a direita, onde 1, 2, 3, 4 representam 0%, 5%, 10% e 15%, respectivamente.

Fonte: A autora, 2019.

Figura 40 - Vitrocerâmicas das diferentes composições produzidas nas duas temperaturas e sinterizadas por 3 h



Legenda: Na primeira linha tem-se as vitrocerâmicas sinterizadas em 800°C e na segunda as sinterizadas em 700°C. As porcentagem de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  vão aumentando da esquerda para a direita, onde 1, 2, 3, 4 representam 0%, 5%, 10% e 15%, respectivamente.

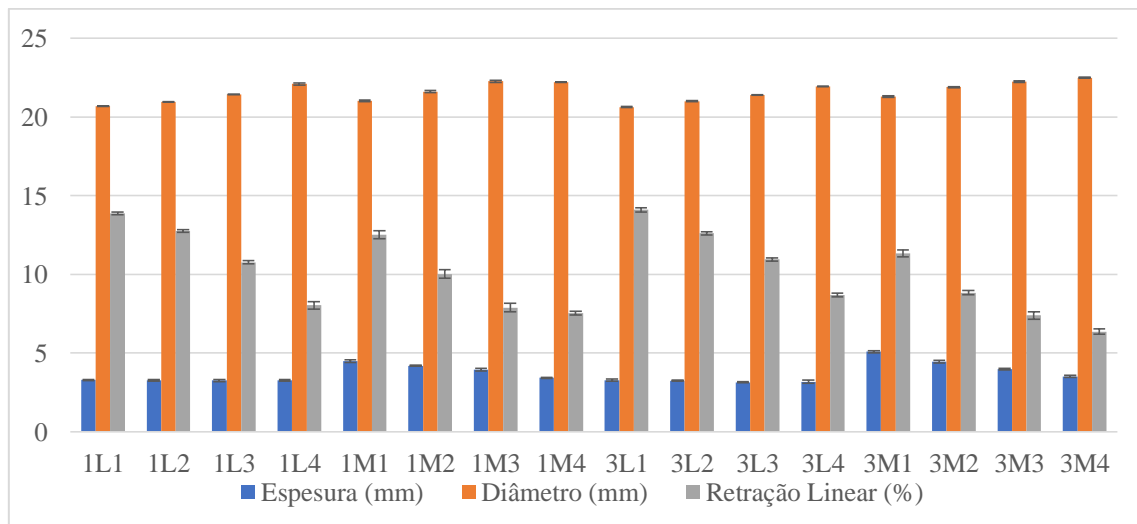
Fonte: A autora, 2019.

O comportamento de retração linear e a variação no diâmetro podem ser notados nas Figuras 39 e 40. Nessas são apresentados um CP de cada composição sem e com pentóxido de nióbio e nas duas temperaturas sinterização, sendo na Figura 39, os CPs sinterizados em 700 e 800°C por 1h e na Figura 40, os CPs sinterizados 700 e 800°C por 3 h.

Em termos de resultados numéricos das medições das dimensões dos CPs, nas Tabelas 7 e 8 são apresentados os resultados médios obtidos para a espessura, o diâmetro e a retração linear do diâmetro de cada lote, juntamente com o desvio padrão. Os dados dos lotes sinterizados por 1h estão na Tabela 7 e os dados dos sinterizados por 3 h, na Tabela 8. Visando facilitar a observação do comportamento desses resultados, eles foram plotados em gráficos, apresentados na Figura 41, com base nos dados das Tabelas 7 e 8.

A retração linear das peças sinterizadas por 1 h possui redução com a adição do agente nucleante, em ambas as temperaturas. No entanto, quando comparadas as temperaturas, percebe-se que a retração é menor na temperatura de 800°C. Fato compatível com as dimensões dos CPs, em que os diâmetros e as espessuras das peças de 800°C são maiores que os das de 700°C, bem como com os resultados da densidade observados na subseção 3.5.

Figura 41 - Comparativo das dimensões e retração linear das peças sinterizadas por 1 h e 3 h em 700 e 800°C



Fonte: A autora, 2019.

Semelhante aos resultados da Tabela 7, a Tabela 8 apresenta os dados dos lotes sinterizados por 3 h. Assim como nos CPs sinterizados por 1 h, nos de 3 h também ocorreu redução da retração e aumento das dimensões com a adição de pentóxido de nióbio nas duas temperaturas usadas. Além disso, nota-se que a retração é menor em 800°C e as dimensões são maiores, quando comparadas com os CPs de 700°C.

Tabela 7 - Média das dimensões e das retrações lineares das peças sinterizadas por 1 h em 700 e 800°C

<b>Lote</b>	<b>Descrição</b>		<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>1L1</b>	Pó de vidro + 0% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 1 h em 700°C	Espessura (mm)	3,29	0,03
		Diâmetro (mm)	20,69	0,02
		Retração linear (%)	13,88	0,08
<b>1L2</b>	Pó de vidro + 5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 1 h em 700°C	Espessura (mm)	3,26	0,05
		Diâmetro (mm)	20,97	0,02
		Retração linear (%)	12,75	0,08
<b>1L3</b>	Pó de vidro + 10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 1 h em 700°C	Espessura (mm)	3,26	0,06
		Diâmetro (mm)	21,44	0,02
		Retração linear (%)	10,77	0,11
<b>1L4</b>	Pó de vidro + 15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 1 h em 700°C	Espessura (mm)	3,27	0,06
		Diâmetro (mm)	22,10	0,06
		Retração linear (%)	8,03	0,25
<b>1M1</b>	Pó de vidro + 0% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 1 h em 800°C	Espessura (mm)	4,48	0,08
		Diâmetro (mm)	21,02	0,06
		Retração linear (%)	12,51	0,25
<b>1M2</b>	Pó de vidro + 5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 1 h em 800°C	Espessura (mm)	4,18	0,04
		Diâmetro (mm)	21,62	0,06
		Retração linear (%)	10,01	0,002
<b>1M3</b>	Pó de vidro + 10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 1 h em 800°C	Espessura (mm)	3,95	0,08
		Diâmetro (mm)	22,27	0,07
		Retração linear (%)	7,89	0,27
<b>1M4</b>	Pó de vidro + 15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 1 h em 800°C	Espessura (mm)	3,43	0,03
		Diâmetro (mm)	22,22	0,03
		Retração linear (%)	7,54	0,12

Fonte: A autora, 2019.

Tanto a retração, quanto às dimensões são coerentes com as densidades encontradas, uma vez que a temperatura de 800°C, que possui as menores densidades, deve possuir maior volume. Isso quer dizer que esses lotes são os que possuem menor retração, ou seja, maiores dimensões e conseqüente maior volume e menor densidade.

Tabela 8 - Média das dimensões e das retrações lineares das peças sinterizadas por 3 h em 700 e 800°C.

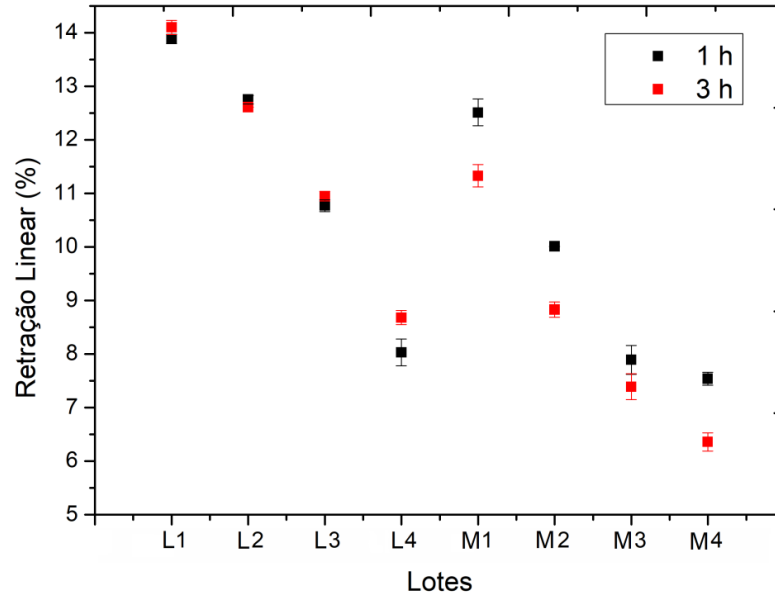
<b>Lote</b>	<b>Descrição</b>		<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>3L1</b>	Pó de vidro + 0% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 3 h em 700°C	Espessura (mm)	3,28	0,05
		Diâmetro (mm)	20,64	0,03
		Retração linear (%)	14,11	0,13
<b>3L2</b>	Pó de vidro + 5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 3 h em 700°C	Espessura (mm)	3,24	0,03
		Diâmetro (mm)	21,00	0,03
		Retração linear (%)	12,61	0,10
<b>3L3</b>	Pó de vidro + 10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 3 h em 700°C	Espessura (mm)	3,14	0,03
		Diâmetro (mm)	21,40	0,02
		Retração linear (%)	10,95	0,09
<b>3L4</b>	Pó de vidro + 15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 3 h em 700°C	Espessura (mm)	3,17	0,09
		Diâmetro (mm)	21,94	0,03
		Retração linear (%)	8,68	0,13
<b>3M1</b>	Pó de vidro + 0% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 3 h em 800°C	Espessura (mm)	5,08	0,06
		Diâmetro (mm)	21,31	0,05
		Retração linear (%)	11,33	0,21
<b>3M2</b>	Pó de vidro + 5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 3 h em 800°C	Espessura (mm)	4,45	0,08
		Diâmetro (mm)	21,91	0,03
		Retração linear (%)	8,83	0,14
<b>3M3</b>	Pó de vidro + 10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 3 h em 800°C	Espessura (mm)	3,97	0,06
		Diâmetro (mm)	22,25	0,06
		Retração linear (%)	7,39	0,24
<b>3M4</b>	Pó de vidro + 15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 3 h em 800°C	Espessura (mm)	3,51	0,06
		Diâmetro (mm)	22,50	0,04
		Retração linear (%)	6,36	0,17

Fonte: A autora, 2019.

Visando comparar a retração linear do diâmetro dos dois períodos de sinterização, os resultados dos lotes de 700 e 800°C são confrontados na Figura 42. Nela a curva na cor preta representa os lotes sinterizados por 1 h e a curva na cor vermelha os de 3 h. Nota-se uma variação muito pequena entre os CPs de 700°C, havendo apenas uma variação mais significativa no lote de 15% de pentóxido de nióbio (L4), em que o lote de 1 h retrai em média 0,65% a mais no seu diâmetro. Já nos lotes de 800°C, a variação da retração é mais expressiva. Nessa temperatura, observa-se que o maior tempo de sinterização contribuiu para

reduzir a retração linear em todas as composições, o que condiz com as diferenças de densidades.

Figura 42 - Comparativo da retração linear nos dois tempos de sinterização nas duas temperaturas



Fonte: A autora, 2019.

### 3.8 Resistência à Flexão Biaxial

A média das resistências à flexão biaxial de todos os lotes produzidos é apresentada na Tabela 9, juntamente com o desvio padrão, com cada lote possuindo 10 peças para a avaliação da resistência à flexão. Esses resultados foram gerados em um gráfico de barras, Figura 43.

Como pode ser observado na Tabela 9 e na Figura 43, há uma redução da resistência à flexão biaxial com o aumento do teor de pentóxido de nióbio. Fato ocorrido em todas as temperaturas e nos dois tempos de sinterização, exceto entre os lotes 1M3 e 1M4, em que 1M3 possui a média da resistência à flexão biaxial 0,02 MPa menor do que a média de 1M4. Por outro lado, existe uma redução no desvio padrão com o aumento do agente nucleante. No caso dos lotes sinterizados por 1 h, por exemplo, tem-se um desvio de 10,32 MPa para o lote L1 (sem Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), que reduz para 3,35 MPa no lote L4. Já para as peças sinterizadas em 800 °C, o desvio padrão reduz de 7,59 MPa para 1,82 MPa, o menor desvio padrão alcançado entre todos os lotes, considerando também os sinterizados por 3 h. A redução do desvio

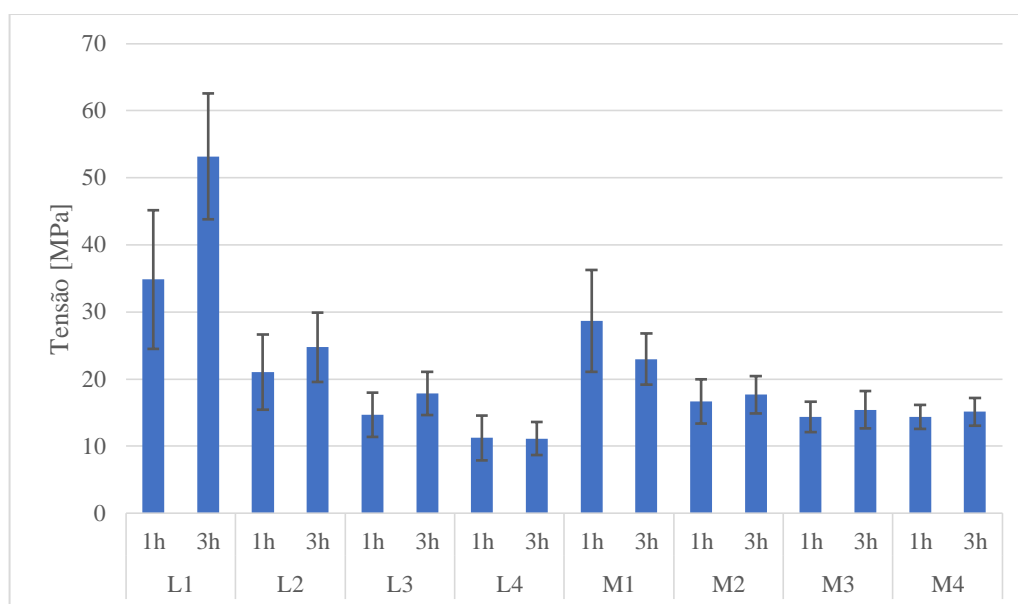
padrão está relacionada a maior homogeneização dos cristais no interior da vitrocerâmica proporcionada pelo agente nucleante.

Tabela 9 - Resistência à flexão biaxial de todos os lotes de peças produzidas

Lote	Descrição	Tensão	
		Máxima [MPa]	Desvio Padrão [MPa]
<b>1L1</b>	Pó de vidro + 0% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 1 h em 700°C	34,83	10,32
<b>1L2</b>	Pó de vidro + 5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 1 h em 700°C	21,04	5,63
<b>1L3</b>	Pó de vidro + 10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 1 h em 700°C	14,67	3,27
<b>1L4</b>	Pó de vidro + 15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 1 h em 700°C	11,22	3,35
<b>1M1</b>	Pó de vidro + 0% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 1 h em 700°C	28,66	7,59
<b>1M2</b>	Pó de vidro + 5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 1 h em 700°C	16,66	3,29
<b>1M3</b>	Pó de vidro + 10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 1 h em 700°C	14,34	2,27
<b>1M4</b>	Pó de vidro + 15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 1 h em 700°C	14,36	1,82
<b>3L1</b>	Pó de vidro + 0% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 3 h em 700°C	53,18	9,40
<b>3L2</b>	Pó de vidro + 5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 3 h em 700°C	24,74	5,17
<b>3L3</b>	Pó de vidro + 10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 3 h em 700°C	17,85	3,22
<b>3L4</b>	Pó de vidro + 15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 3 h em 700°C	11,13	2,48
<b>3M1</b>	Pó de vidro + 0% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 3 h em 700°C	22,97	3,82
<b>3M2</b>	Pó de vidro + 5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 3 h em 700°C	17,67	2,79
<b>3M3</b>	Pó de vidro + 10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 3 h em 700°C	15,42	2,78
<b>3M4</b>	Pó de vidro + 15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 3 h em 700°C	15,14	2,06

Quanto ao valor das resistências à flexão biaxial em termos do tempo de sinterização, foi obtida a melhor resistência à flexão biaxial média para o lote 3L1, com 3 h de sinterização em 700°C e sem pentóxido de nióbio, destacando que, de forma geral, os lotes das vitrocerâmicas sinterizados em 3h apresentaram maior resistência média à flexão biaxial. Logo, maiores resistências à flexão são obtidas com menor percentual de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e com maior tempo de sinterização. A exceção, que ocorre na comparação entre os lotes 1M1 e 3M1, pode estar relacionada ao elevado desvio padrão, principalmente no lote 1M1. Quando comparada à diferença entre as magnitudes das resistências à flexão desses dois lotes, percebe-se a sobreposição dos desvios.

Figura 43 - Resistência à Flexão Biaxial de todos os lotes



Fonte: A autora, 2019.

Ainda na Figura 43, é possível observar que na temperatura de 800°C, os lotes apresentaram menor redução na resistência à flexão biaxial com a adição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Em contrapartida, com maiores concentrações de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se apresentaram os menores aumentos no valor da resistência à flexão com o aumento do tempo de sinterização. Isso revela uma tendência a estabilizar a resistência a partir de uma determinada concentração de pentóxido de nióbio. Associado a esta última observação, ao serem adotadas maiores concentrações de pentóxido de nióbio e maiores temperaturas de sinterização, observando também a redução do desvio padrão com o aumento do agente nucleante, tem-se que a confiabilidade dos resultados de resistência à flexão tende a ser otimizada. Em outras palavras, reduzem-se os efeitos do tempo de sinterização, da concentração do pentóxido de nióbio e a dispersão dos resultados de

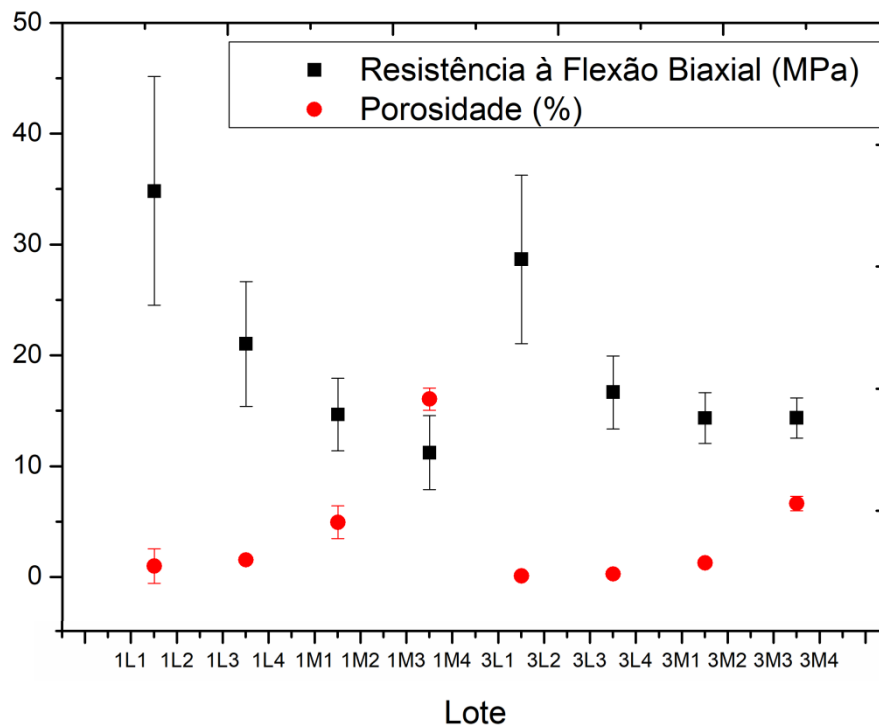


resistência à flexão biaxial. O maior tempo de sinterização, mesmo com menor efeito, tende a otimizar a resistência à flexão.

Os resultados encontrados para a resistência a flexão biaxial, apresentados na Tabela 8, são superiores aos encontrados por Kim et al. (2012). Onde foram realizados ensaios de flexão biaxiais do tipo *ring-on-ring* em concreto. Assim, as vitrocerâmicas apresentaram resistência à flexão biaxial superiores a materiais estruturais.

Visando avaliar a influência da porosidade na resistência à flexão biaxial, tais dados foram plotados em um mesmo gráfico, Figura 43. Nessa Figura, nota-se que o comportamento da porosidade é o inverso do comportamento da resistência à flexão biaxial em relação a concentração de pentóxido de nióbio. Ou seja, enquanto a resistência decresce com o aumento do agente nucleante, a porosidade aumenta. Esses fatos inversos justificam a perda de resistência com a adição de  $Nb_2O_5$ , pois os poros atuam como concentradores de tensão e reduzem a área efetiva sob tensão. Assim, as vitrocerâmicas que apresentam maior porosidade tendem a ser menos resistentes.

Figura 44 - Comparativo resistência à flexão biaxial e porosidade aparente



Fonte: A autora, 2019.

### 3.9 Tração diametral

Como mencionado na seção de metodologia, para a validação do ensaio tração diametral é preciso que a fratura, resultante da compressão do material, ocorra ao longo do diâmetro, paralela ao eixo de aplicação da carga. Sendo assim, alguns lotes não puderam ser considerados, pois houve deslocamento e em outros casos esmagamento, não ocorrendo falha por fratura diametral. A maior parte desses casos ocorreu nas vitrocerâmicas produzidas em 800°C.

Com isso, os resultados obtidos, que se encontram na Tabela 10, que também são plotados no gráfico da Figura 45, são aqueles relativos a temperatura de 700°C. Pode-se observar a influência da concentração de pentóxido de nióbio e do aumento do tempo de sinterização sobre as resistências encontradas neste ensaio. Além disso, todos esses ensaios foram feitos em 10 CPs para cada lote, visto que os desvios foram superiores a 5%.

Tabela 10 - Resistência a tração indireta de todos os lotes válidos

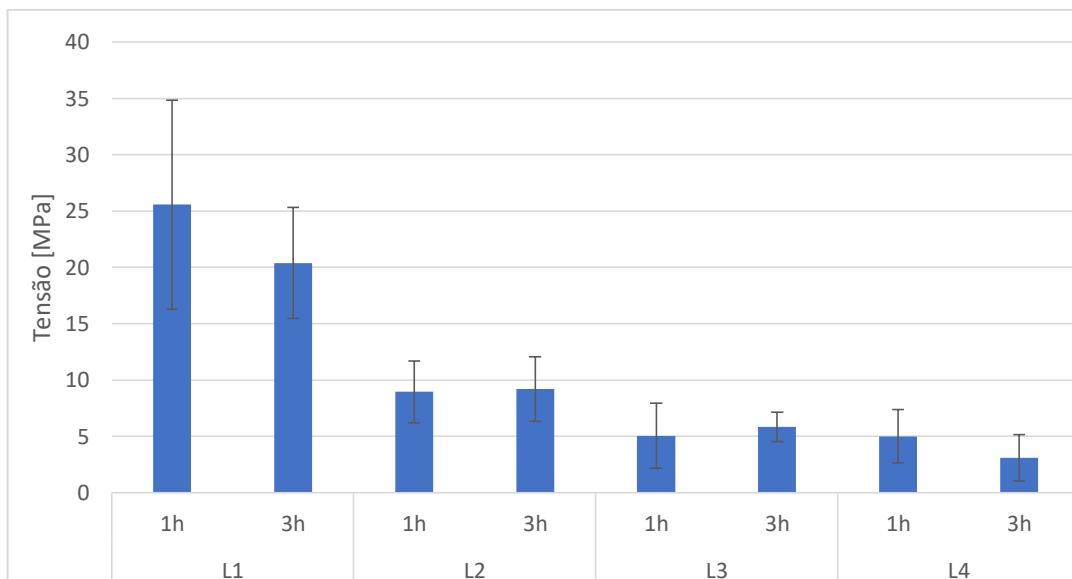
Lote	Descrição	Tensão	
		Máxima [MPa]	Desvio Padrão [MPa]
1L1	Pó de vidro + 0% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 1 h em 700°C	25,57	9,29
1L2	Pó de vidro + 5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 1 h em 700°C	9,22	2,86
1L3	Pó de vidro + 10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 1 h em 700°C	5,85	1,31
1L4	Pó de vidro + 15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 1 h em 700°C	5,02	2,39
3L1	Pó de vidro + 0% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 3 h em 700°C	20,39	4,96
3L2	Pó de vidro + 5% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 3 h em 700°C	8,95	2,73
3L3	Pó de vidro + 10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 3 h em 700°C	5,06	2,88
3L4	Pó de vidro + 15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Sinterizado por 3 h em 700°C	3,10	2,07

Fonte: A autora, 2019.

Pela Tabela 10, nota-se que com o aumento no percentual de pentóxido de nióbio foram obtidas médias na resistência à tração indireta menores. A resistência reduziu de 25,57 MPa para 5,02 MPa para as vitrocerâmicas produzidas em 700°C por 1h. Já nas sinterizadas por 3h, a resistência média variou de 20,39 MPa para 3,10 MPa. Quanto aos desvios padrões, estes também apresentaram redução com a adição do agente nucleante. Fato que é benéfico aos resultados, uma vez que menores desvios padrões estão relacionados a maior reprodutibilidade dos resultados. Ainda em relação aos desvios padrões, observou-se que o lote 1L1 apresentou o desvio de 9,29 MPa, o mais elevado.

O comparativo dos resultados das vitrocerâmicas produzidas em 700°C, apresentado na Figura 45, revela, além do comportamento de declínio da resistência à tração diametral com o aumento do pentóxido de nióbio, que as peças sinterizadas por 3 h, em alguns casos, apresentaram menor resistência que aquelas sinterizadas por 1 h, quando comparadas com as de mesma composição. Esse comportamento foi oposto ao ocorrido com a resistência à flexão biaxial, que se observou a melhoria dessa propriedade com o aumento do tempo de sinterização. Esse fato está relacionado ao campo de tensões diferente que é desenvolvido no CP durante cada um dos ensaios. Em adição, ainda há a influência das porosidades interna e externa, que podem atuar como concentradores de tensão. Assim, o tipo de tensão gerado pode ser intensificado ou não pelos poros presentes no material.

Figura 45 – Resistência à tração indireta das vitrocerâmicas produzidas em 700°C



Fonte: A autora, 2019.

### 3.10 Propriedades elétricas: constante dielétrica e condutividade elétrica

Os resultados obtidos da caracterização elétrica das vitrocerâmicas são apresentados na Tabela 11. Esses resultados incluem a constante dielétrica,  $\epsilon_r$ , e a condutividade elétrica,  $\sigma$ , além de seus respectivos desvios padrão. As médias das constantes dielétricas e das condutividades elétricas de todos os lotes produzidos foram plotadas em gráficos de barras, Figuras 46 e 47, respectivamente, a fim de facilitar a comparação dos resultados entre os lotes.

Tabela 11 - Propriedades elétricas

<b>Lote</b>	<b>Constante dielétrica (<math>\epsilon_r</math>)</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Condutividade elétrica [<math>\mu\text{S/m}</math>]</b>	<b>Desvio Padrão [<math>\mu\text{S/m}</math>]</b>
<b>1L1</b>	9,335	0,468	0,101	0,091
<b>1L2</b>	9,829	0,236	0,086	0,140
<b>1L3</b>	11,787	0,601	0,069	0,019
<b>1L4</b>	63,597	3,839	4,283	0,177
<b>1M1</b>	7,790	0,480	0,102	0,073
<b>1M2</b>	8,193	0,325	0,065	0,042
<b>1M3</b>	8,908	0,446	0,085	0,046
<b>1M4</b>	17,914	0,581	0,327	0,031
<b>3L1</b>	9,922	0,253	0,098	0,016
<b>3L2</b>	10,650	0,457	0,060	0,013
<b>3L3</b>	12,507	0,166	0,075	0,004
<b>3L4</b>	35,446	0,860	1,237	0,110
<b>3M1</b>	7,138	0,356	0,064	0,016
<b>3M2</b>	6,740	0,171	0,059	0,040
<b>3M3</b>	8,226	0,587	0,045	0,007
<b>3M4</b>	15,568	0,205	0,265	0,026

Fonte: A autora, 2019.

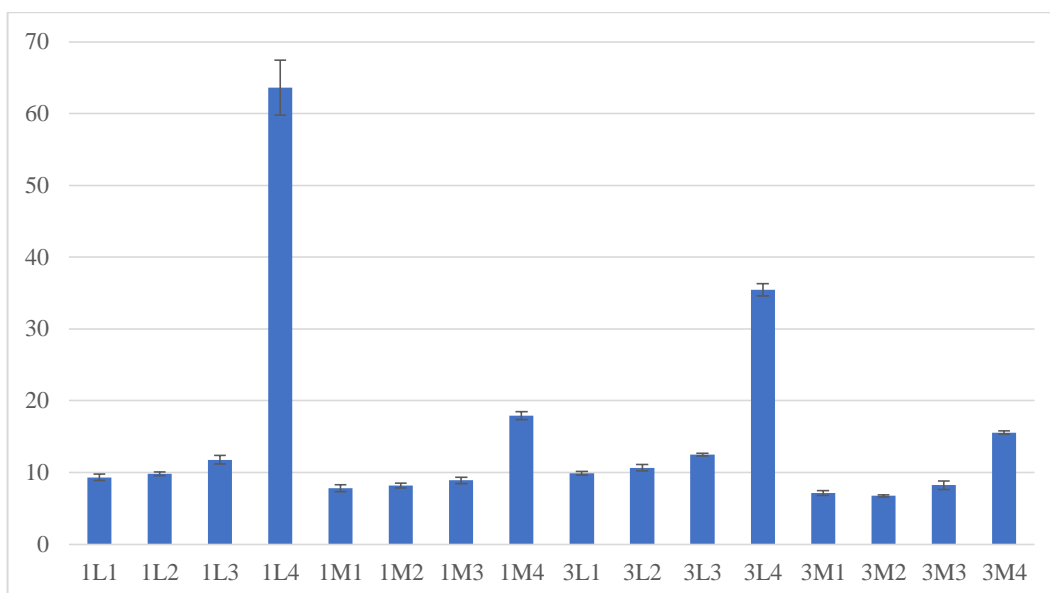
Como pode ser observado na Figura 46, as maiores constantes dielétricas ocorreram para as vitrocerâmicas do grupo 4, ou seja, aquelas que possuem 15% de pentóxido de nióbio adicionado em sua composição. O aumento da concentração  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , favorece o aumento da

constante dielétrica. O aumento da temperatura de sinterização, apesar de facilitar a cristalização, não corroborou para melhoria da constante dielétrica, sendo que as vitrocerâmicas produzidas em 800°C apresentam menor  $\epsilon_r$  que aquelas produzidas em 700°C.

Os valores médios da constante dielétrica, Tabela 11, são próximos ao de materiais isolantes, chegando a ser expressivamente superiores quando com altas concentrações de pentóxido de nióbio. Por exemplo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta  $\epsilon_r$  de cerca de 10,1 e  $\text{BeO}$ , 6,7; ambos referentes à frequência de 1000 Hz (SHACKELFORD, 2008). Quanto aos vidros, esses possuem constante dielétrica entre 4,5 e 10, dependendo da composição do vidro (Yongsiri, et al., 2018).

Conforme observado na Difração de Raios X, evidenciou-se a presença da estrutura cristalina do niobato de sódio nas vitrocerâmicas produzidas com adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Singh et al. (2001) obtiveram a constante dielétrica para o niobato de sódio, na mesma frequência da Tabela 10, igual a 20,7. Logo, o aumento de  $\epsilon_r$  está relacionado a maior possibilidade de formar niobato de sódio, estrutura cristalina que apresenta constante dielétrica mais elevada do que a dos vidros, quanto mais pentóxido de nióbio adicionado.

Figura 46 - Constante dielétrica



Fonte: A autora, 2019.

Zeng et al. (2007) perceberam em seu trabalho que a porosidade e a forma dos poros influenciam a constante dielétrica das cerâmicas. Foi constatado que o aumento da porosidade diminui a constante dielétrica. Nessa perspectiva, foram comparadas a constante dielétrica e a densidade aparente, a fim de analisar a influência da porosidade na constante dielétrica das

vitrocerâmicas produzidas a partir do vidro do para-brisa. Percebe-se que os Lotes M, ou seja, aqueles sinterizados em 800°C são os que apresentam menor densidade e menor  $\epsilon_r$  quando comparadas às vitrocerâmicas da mesma composição, sinterizadas em 700°C. Esse fato está relacionado com o aumento de porosidade das vitrocerâmicas produzidas em 800°C, o que foi observado nos MEVs da seção 3.6. Além disso, pela difração de raios X evidenciou-se a formação do Quartzo em detrimento da formação da estrutura Isoleucita (Niobato de Sódio).

Apesar de a densidade das vitrocerâmicas produzidas com maior tempo de sinterização ter sido menor, a variação da constante dielétrica não acompanhou diretamente a variação da densidade. Neste ponto, um fator deve ser considerado, a mudança de cristalização proporcionada pelo aumento do tempo de sinterização. Destacam-se, primeiramente, os resultados obtidos para a temperatura de 700°C nos diferentes tempos de sinterização, de 1 h e 3 h. Quando as vitrocerâmicas foram sinterizadas em 700°C, ocorreu o aumento da constante dielétrica com o aumento do tempo de sinterização. Nesse caso, a mudança de cristalização foi proporcionada pelo aumento do tempo de sinterização. As vitrocerâmicas produzidas em 700°C e sinterizadas por 3 h apresentaram maior  $\epsilon_r$  quando comparados os lotes de mesma composição que foram sinterizados por 1 h pois aumentou os picos de niobato de sódio. Exceto no caso daquelas produzidas com 15% de pentóxido de nióbio, em que a maior constante dielétrica ocorreu para a sinterização de 1 h. Com 3 h aumentaram significativamente os picos de outras estruturas, como quartzo e zeolitas em detrimento do niobato de sódio.

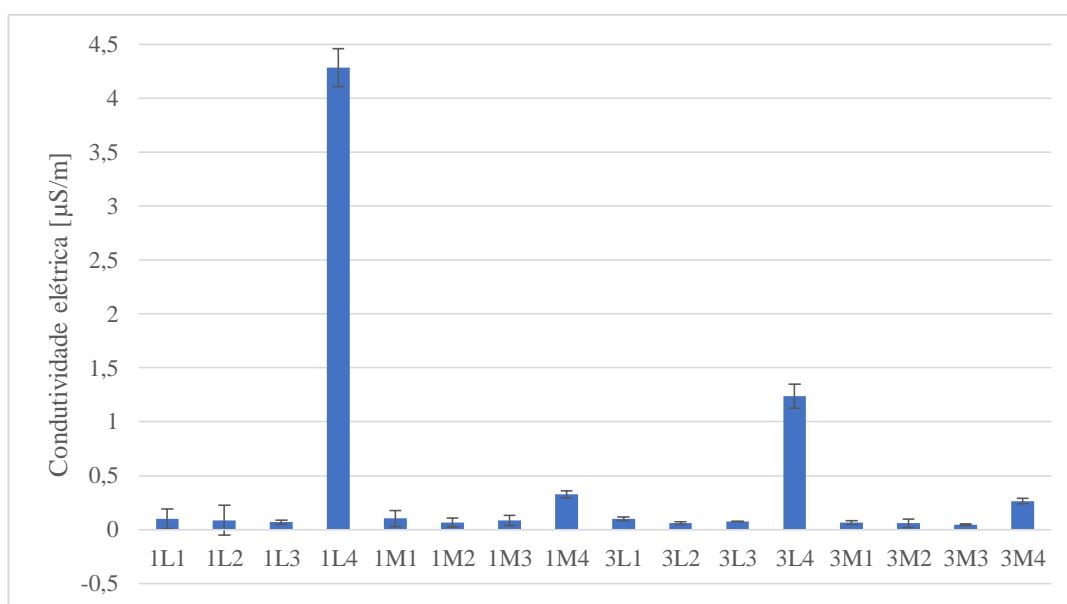
Pode-se considerar, diante dos resultados em 700°C e das observações quanto à constante dielétrica em relação à cristalização no processo de sinterização, o trabalho de Yongsiri et al. (2018). Eles observaram que o maior tempo de sinterização contribuiu para o crescimento dos cristais favorecendo a constante dielétrica. Fato que justifica o aumento da constante dielétrica com o maior tempo de sinterização das vitrocerâmicas produzidas em 700°C. Apesar de as vitrocerâmicas produzidas em 700°C terem apresentado, de maneira geral, maior constante dielétrica quando sinterizadas por 3 h, aquelas com 15% apresentaram maior constante dielétrica quando sinterizadas por 1 h. Como pôde ser observado na difração de raios X, o surgimento da estrutura do quartzo foi mais pronunciado na concentração de 15% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , quando o tempo de sinterização foi de 3 h, tendo ocorrido em detrimento da formação de niobato de sódio. Esta observação influencia, em algum nível, a constante dielétrica, visto que é o niobato de sódio que está relacionado à elevada constante dielétrica.

Já para aquelas sinterizadas em 800°C, não foi observado aumento da constante dielétrica com o aumento do tempo de sinterização. Nessa temperatura a cristalização já é

favorecida, não sendo, provavelmente, o tempo o fator mais influente sobre o grau de cristalização do material. Destaca-se, então, outros fatores além da cristalização, a porosidade, o formato dos poros e a formação de outras estruturas cristalinas, que não o niobato de sódio. Esses fatores podem estar relacionados à redução da constante dielétrica. Recorrendo-se ao trabalho de Zeng et al. (2007), as cerâmicas PZT com poros esféricos apresentaram melhores propriedades elétricas do que aquelas com poros irregulares. Desse modo, considerando que os poros, para as vitrocerâmicas sinterizadas em 800°C, foram mais irregulares, como observado nos MEVs na seção 3.6, a queda da constante dielétrica com o aumento do tempo de sinterização pode ser relacionada à porosidade e ao formato dos poros. Ademais, como evidenciado na Difração de Raios X, na seção 3.4 tem-se a redução do pico do niobato de sódio quando na sinterização em 800°C, com o aumento no seu tempo de sinterização.

Em relação à condutividade elétrica, de semelhante modo à constante dielétrica, as maiores condutividades médias estão relacionadas às vitrocerâmicas produzidas com maior percentual de pentóxido de nióbio. Como pode ser observado na Figura 47, as maiores condutividades médias também ocorreram na temperatura de 700°C, sendo a mais elevada a das vitrocerâmicas sinterizadas por 1 h, a saber o lote 1L4. Pela Tabela 10, este lote teve valor médio, de 4,283  $\mu\text{S/m}$ , enquanto a menor média para a condutividade elétrica foi encontrada para 3M3, sendo de 0,045  $\mu\text{S/m}$ .

Figura 47 - Condutividade elétrica



Fonte: A autora, 2019.

Ainda quanto à condutividade elétrica, percebe-se que, de maneira geral, as vitrocerâmicas produzidas possuem condutividade elétrica na ordem de grandeza de materiais semicondutores. Por exemplo, o silício de alta pureza apresenta condutividade elétrica de  $0,40 \cdot 10^{-3} \mu\text{S/m}$  e o germânio de alta pureza cerca de  $2 \mu\text{S/m}$ . Já o vidro de cal de soda, que é um material isolante, apresenta condutividade que varia entre  $10^{-10} \mu\text{S/m}$  e  $10^{-11} \mu\text{S/m}$  (CALLISTER, 2013; SHACKELFORD, 2008). Logo, este trabalho partiu de um material isolante e produziu um material semicondutor.

Em suma, as propriedades elétricas encontradas para as vitrocerâmicas estão relacionadas com a cristalização do material. Ou seja, elas são dependentes do tempo e da temperatura de sinterização adotadas. Além disso, a porosidade e o formato dos poros também são fatores influentes sobre essas propriedades. Para um melhor entendimento da influência deles sobre as propriedades elétricas é necessário quantificar a porosidade interna, sua morfologia e as fases cristalinas na matriz vítrea.



## CONCLUSÃO

A produção de vitrocerâmicas a partir de vidro de para-brisa descartado foi estudada nesta dissertação. Ao longo do texto, foram discutidas a metodologia adotada para a produção das vitrocerâmicas, a sinterização do pó de vidro, e as propriedades diversas foram avaliadas em relação ao produto final. O ponto central do trabalho foi avaliar as influências dos parâmetros do processo de sinterização sobre as características das vitrocerâmicas produzidas, considerando também diferentes concentrações de pentóxido de nióbio. O escopo da análise contemplou estudar os efeitos do tempo de sinterização, 1 h e 3 h, e da concentração de pentóxido de nióbio; com duas temperaturas de sinterização, 700 e 800 °C. As concentrações de pentóxido de nióbio foram 0, 5, 10 e 15%. A estes parâmetros foram correlacionadas às propriedades físicas de densidade, porosidade, absorção de água, microestruturais, propriedades mecânicas e elétricas apresentadas pelo produto final. Coube também, dentro desse escopo, avaliar o pó de vidro, com e sem agente nucleante, sua distribuição granulométrica, composição química e comportamento térmico.

Após o corte do vidro, a moagem e o peneiramento foram caracterizadas as propriedades do pó de vidro obtido do para-brisa. Constatou-se que a maior parte de sua composição é de  $\text{SiO}_2$ , havendo, em menor quantidade, outros óxidos como  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estes elementos químicos foram observados nos minerais caracterizados por difração de raios X. A distribuição granulométrica larga mostrou influência direta na qualidade da densificação de peças, considerando a escala proposta por Merkus (2008). Este fato, em relação às peças produzidas, favoreceu o empacotamento das partículas e, conseqüentemente, a densificação do material. Um ponto importante observado foi que, o uso de partículas menores que  $1,3 \mu\text{m}$ , não favoreceu a densificação das vitrocerâmicas, mesmo tendo distribuição larga. O material produzido com pó mais fino foi poroso e com baixa densidade.

Após o processo de compactação, as peças a verde, ou seja, antes de sinterizar, tiveram suas propriedades térmicas avaliadas pela DTA e pela TG. A partir dos resultados da análise térmica DTA, identificou-se a temperatura em que ocorre a transição vítrea,  $t_g$ , do material, não sendo possível identificar o pico da temperatura de cristalização,  $t_c$ , devido as limitações do equipamento usado. Já que após a temperatura de transição vítrea inicia-se a nucleação e a cristalização das fases cristalinas, definiu as temperaturas de 700 e 800°C para a sinterização das vitrocerâmicas.

Foi observado que a retração linear foi menor com a adição do pentóxido de nióbio e com o aumento de temperatura. Além disso, analisando as dimensões, infere-se que o volume aumenta com a temperatura e com a adição do agente nucleante.

Constatou-se, de maneira geral, que as vitrocerâmicas se tornam menos densas com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização. Apesar de a densidade ter diminuído, não se observou aumento da porosidade aparente e nem da absorção de água com o aumento da temperatura de sinterização. Tal fato está relacionado com a maior densificação superficial das peças sinterizadas em 800°C, do que aquelas sinterizadas em 700°C, o que dificulta a entrada de água na peça e a medição da capacidade de absorção de água e da porosidade aparente. Quanto ao tempo de sinterização, notou-se que a densidade é maior em todos os lotes sinterizados por 1 h do que os de 3 h. Já a porosidade aparente e a absorção de água são maiores em todos os lotes sinterizados por 1 h, quando comparado com os sinterizados por 3 h.

Em contrapartida, os efeitos que as diferentes concentrações de pentóxido de nióbio tiveram sobre a densidade foram contrários nas duas temperaturas de sinterização. Nas peças sinterizadas em 800°C, com as maiores concentrações do pentóxido de nióbio, foram obtidas as maiores densidades, ao passo que, em 700°C, o fenômeno observado foi a redução da densidade. Pode-se destacar que os resultados de densidade foram compatíveis com os observados para a retração linear, que foi menor com a adição do pentóxido de nióbio e com o aumento de temperatura. Ademais, as caracterizações de outras propriedades obtiveram resultados importantes para elucidação dos fenômenos que estão relacionados com a densidade.

Parte do que foi observado nos resultados de densidade possui correlação com os resultados observados na microscopia eletrônica de varredura, das superfícies externas e internas, das peças sinterizadas. O principal fator observado foi a porosidade, tanto a de superfície externa das peças, quanto a do interior das peças, a superfície de fratura. Ambas estão diretamente ligadas à densidade do material e aos resultados obtidos para absorção de água e porosidade aparente. Notou-se, pelos MEV da fratura que, com a temperatura de sinterização de 800°C, ocorreu maior porosidade interna, o que justifica a redução na magnitude da densidade das peças sinterizadas nessa temperatura, quando comparadas com aquelas sinterizadas em 700°C. Já quando observada a superfície externa pelo MEV, destacou-se uma maior irregularidade superficial com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização. O fato constatado é coerente com o aumento da absorção de água e da porosidade aparente.

As estruturas cristalinas obtidas para as vitrocerâmicas produzidas foram avaliadas por difração de raios X. Com a adição da menor concentração de pentóxido de nióbio, houve cristalização na temperatura de 700°C, fato que não aconteceu sem a adição do pentóxido de nióbio no pó de vidro. Em 800°C, observa-se cristalização mesmo sem a adição do pentóxido de nióbio ao pó de vidro. O uso de maior temperatura de sinterização e de agente nucleante favorecem a cristalização do material, no entanto prejudicam a densificação. Segundo Fredericci et al. (2011), quando a cristalização ocorre antes da sinterização se completar, há o aumento da viscosidade do fluxo dificultando a densificação. Neste ponto, o efeito diferenciado da adição de pentóxido de nióbio em 700 e 800°C pode ser justificado. Em 700°C, ela coopera para uma menor densidade da vitrocerâmica, ao passo que, em 800°C, dado que o pentóxido de nióbio possui densidade maior que a do vidro, ela coopera para uma maior densidade mássica.

Considerando ainda os resultados da Difração de Raios X, a utilização do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  favoreceu a formação da estrutura cristalina Isoleucita, que apresenta excelentes propriedades dielétricas. Maiores tempos de sinterização e o uso da temperatura de 800 °C não favoreceram a formação dessa estrutura com propriedades dielétricas, foi identificado o surgimento do pico do quartzo em detrimento da Isoleucita.

As observações feitas por meio da Difração de Raios X, sobre tudo quanto a formação da Isoleucita e do Quartzo, foram coerentes com os resultados das caracterizações das propriedades elétricas, sendo mensuradas a constante dielétrica e a condutividade elétrica das vitrocerâmicas. Observou-se que o aumento da concentração do pentóxido de nióbio ajudou a melhorar as propriedades dielétricas das vitrocerâmicas. O mesmo foi notado para o comportamento da condutividade elétrica. O uso desse agente nucleante proporcionou a formação de uma estrutura cristalina com propriedades dielétricas, a Isoleucita, que tem a estrutura do tipo perovskita. Já o aumento da temperatura não contribuiu para melhorar essas características. A sinterização em altas temperaturas aumenta a porosidade e favorece a formação de outra estrutura cristalina, o quartzo, em detrimento da Isoleucita, como constatado na Difração de Raios X. O maior tempo de sinterização, na temperatura de 700°C, de maneira geral, contribuiu para melhoria das propriedades elétricas, mas em 800°C isso não ocorreu. Na temperatura de 700°C tem-se melhoria na cristalização com 3 h de sinterização. Já em 800°C, a redução das propriedades elétricas com o aumento do tempo de sinterização está relacionada com a porosidade e com o formato dos poros, que se tornam mais irregulares. Assim, as melhores propriedades elétricas foram encontradas para as vitrocerâmicas

produzidas com maior concentração de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e na temperatura de  $700^\circ\text{C}$ , sendo a constante dielétrica de 63,597 e a condutividade elétrica de  $4,283 \mu\text{S/m}$ , para o lote 1L4.

Em relação às propriedades mecânicas, estas foram avaliadas por meio dos ensaios de resistência à flexão biaxial e de tração indireta. Observou-se que a adição do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  fragiliza as vitrocerâmicas, existe uma redução de resistência no ensaio de flexão biaxial de 53,18 MPa (só pó de vidro) para 11,13 MPa, quando adicionado 15 % de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ambos sinterizados por 3 h em  $700^\circ\text{C}$ . Essa redução está relacionada à dificuldade de densificação das vitrocerâmicas com maiores concentrações de pentóxido de nióbio e com o aumento de porosidade aparente. Ou seja, os poros, internos e externos, são responsáveis pela queda na resistência mecânica, uma vez que os poros atuam como concentradores de tensões. Também foi identificado que o uso de 3 h para a sinterização melhorou a resistência à flexão biaxial. Apesar da redução de resistência com a adição do pentóxido de nióbio, ainda sim, esses resultados foram melhores que os dos concretos ensaiados com o mesmo tipo de ensaio (KIM et al., 2012), mostrando sua possível aplicação como material estrutural. Quanto ao ensaio de tração indireta, também foi notada a queda da resistência com a adição do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O fato de o maior tempo de sinterização ter efeito negativo sobre a resistência a tração diametral e positivo quanto a resistência à flexão biaxial pode ser justificado tendo em vista que os campos de tensões desenvolvidos nas peças em ambos os ensaio são diferentes. Associado a isso, as porosidades internas e externas, que podem atuar como concentradoras de tensão, são elementos significativos na resposta do material a um dado tipo de solicitação mecânica.

Esse trabalho conseguiu observar as influências do tempo, da temperatura de sinterização e das diferentes concentrações de pentóxido de nióbio sobre as propriedades das vitrocerâmicas produzidas com o vidro de para-brisas. Notou-se que o aumento da temperatura de sinterização para  $800^\circ\text{C}$  e o uso de 3 h de sinterização não trouxeram melhorias tão significativas ao ponto de compensar os gastos de sinterização com maiores temperaturas e tempos. Visto que em  $700^\circ\text{C}$  foram encontradas as melhores propriedades mecânicas e elétricas, mesmo com o aumento do tempo de sinterização. O uso do agente nucleante promove a cristalização do material em  $700^\circ\text{C}$ , o que não ocorre sem sua adição. O acréscimo de pentóxido de nióbio trouxe redução significativa nas propriedades mecânicas, por outro lado permitiu a formação de estrutura perovskita, que proporcionou melhoria da constante dielétrica.

## TRABALHOS FUTUROS

Visando melhorar o entendimento das variáveis de sinterização sobre as propriedades finais obtidas pelas vitrocerâmicas é importante obter mais detalhes acerca de algumas questões pontuais nos resultados obtidos e considerando as limitações técnicas nas metodologias de caracterização utilizadas. Sugerem-se os tópicos a seguir para trabalhos futuros:

- Refazer análises térmicas com taxas de aquecimentos diferentes e atingindo temperaturas superiores 1000°C, para estudar a cinética de cristalização do pó de vidro de para-brisa (usar equipamento que abranja maiores temperaturas).
- Visto que a porosidade e a cristalização são fatores influentes sobre as propriedades mecânicas e elétricas das vitrocerâmicas, torna-se interessante a quantificação e a qualificação destes de forma aprimorada. Assim, mensurar a porosidade e o tamanho dos cristalitos pode vir a contribuir para justificar os resultados encontrados.
- Os ensaios mecânicos de flexão biaxial e de tração indireta foram influenciados distintamente em função do tempo de sinterização. Este, por sua vez, possui influência significativa com a existência de porosidades interna e externa nas peças de vitrocerâmicas produzidas. Um estudo por experimentação e por simulação computacional, utilizando o Método dos Elementos Finitos, por exemplo, pode elucidar as características das concentrações de tensão considerando os campos de tensão distintos que são desenvolvidos nas peças por esses ensaios.
- Quanto aos resultados dos ensaios mecânicos, estes podem ser avaliados pela estatística de Weibull, uma vez que vitrocerâmicas são materiais de natureza frágil. Para isto é necessário que o ensaio seja realizado em no mínimo 30 CPs, favorecendo a credibilidade e a confiabilidade aos resultados.

## REFERÊNCIAS

ADAMS, D. F. **Equibiaxial flexural strength testing of fiber-reinforced ceramics**. Disponível em: <<https://www.compositesworld.com/articles/equibiaxial-flexural-strength-testing-of-fiber-reinforced-ceramics>>. Acessado 21 de outubro de 2018.

AHN, K. C. The dynamic effect of PVB interlayer thickness on laminated glass window. **IJET: International Journal of Engineering and Technology**. v.15, n.5, p.33-40. 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C 1499. **Standard test method for monotonic equibiaxial flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature**. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials, 2005. 11 f.

\_\_\_\_\_. ASTM D. 2938-95. **Standard test method for unconfined compressive strength of intact rock core specimens**. West Conshohocken, USA, 2005. 4 f.

ASSIS, O. B. G. O uso de vidro reciclado na confecção de membranas para microfiltração (The use of recycle glass in microfiltration membrane processing). **Cerâmica**, v. 52, n. 321, p.105-113, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMA TÉCNICAS. **NBR16661-Materiais refratários densos conformados - Determinação do volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade de massa aparente, densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção**. ABNT, 2017.

AVANCINI, T. G. et al. Magnetic properties of magnetite-based nano-glass-ceramics obtained from a Fe-rich scale and borosilicate glass wastes. **Ceramics International**, 2018.

AZEVEDO, Luciana Maria dos Santos. **Síntese do niobato de sódio a partir do óxido de nióbio e do nióbio metálico**. 2010. 97f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.

BARRACHINA, E. et al. Development of a glass-ceramic glaze formulated from industrial residues to improve the mechanical properties of the porcelain stoneware tiles. **Materials Letters**, v. 220, p. 226-228, 2018.

BECKHOFF, B. et al. **Handbook of practical X-ray fluorescence analysis**. Springer Science & Business Media, 2007.

BERNARDO, E. et al. Recycle of waste glass into “glass–ceramic stoneware”. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 7, p. 2156-2162, 2008.

BHALLA, A. S.; GUO, Ruyan; ROY, Rustum. The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, v. 4, n. 1, p. 3-26, 2000.

BRISTOT, V. M. et al. Estudo para utilização de prensagem uniaxial de ação simples para compactação de corpos moedores utilizada na indústria de placas de revestimentos cerâmicos. **Revista Iberoamericana de Ingeniería Mecánica**, v. 18, n. 1, p. 47, 2014.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução**. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC. 2013.

CAO, J. et al. Sinterability, microstructure and compressive strength of porous glass-ceramics from metallurgical silicon slag and waste glass. **Ceramics International**, v. 42, n. 8, p. 10079-10084, 2016.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials science and engineering**. 2.ed. New York: Springer Science+Business Media. 2013.

CASTRO, D. E., DE SOUZA, V. L. M., GONÇALVES, A. **Reciclagem & sustentabilidade na indústria automobilística**. Belo Horizonte: Bovolenta, 2012.

CHAIYO, N. et al. Solution combustion synthesis and characterization of lead-free piezoelectric sodium niobate (NaNbO<sub>3</sub>) powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 2445-2449, 2011.

CHO, I. S.; KIM, D.W. Glass-frit size dependence of densification behavior and mechanical properties of zinc aluminum calcium borosilicate glass-ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 686, p. 95-100, 2016.

CHRISTOFOLETTI, S. R.; MORENO, M. M. T. Granulometria por difração a laser e sua relação com a faciologia das rochas argilosas da formação corumbataí-sp. **Cerâmica**, p. 303-310, 2017.

DENRY, I. L. et al. Effect of niobium content on the microstructure and thermal properties of fluorapatite glass-ceramics. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials**, v. 75, n. 1, p. 18-24, 2005.

FALK, Gilberto da silva. **Síntese e processamento de pentóxido de nióbio e óxidos mistos de nióbio e titânio nanoparticulados e estudo de suas propriedades fotocatalíticas**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

FAN, C.S.; LI, K.C. Production of insulating glass ceramics from thin film transistor-liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass and calcium fluoride sludge. **Journal of cleaner production**, v. 57, p. 335-341, 2013.

FREDERICCI, C. et al. Effect of temperature and heating rate on the sintering of leucite-based dental porcelains. **Ceramics International**, v. 37, n. 3, p. 1073-1078, 2011.

GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. Springer, 2017.

GROOVER, M. P. **Fundamentals of modern manufacturing: materials processes, and systems**. John Wiley & Sons, 2007.

GUALBERTO, H. R. et al. **Reciclagem de vidro de pára-brisas para produção de vitrocerâmica com 15% de óxido de nióbio**. In: Encontro Nacional de Modelagem computacional e Encontro de Ciência e Tecnologia, XXI e IX, 2018, Armações dos Búzios. Anais. Essential Editora, 2018.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física 3- Eletromagnetismo**, vol. 3. Rio de Janeiro: LTC, p. 80-81, 2003.

HOLAND, W.; BEALL, G. H. **Glass ceramic technology**. John Wiley & Sons, 2012.

HSU, J.Y.; SPEYER, R. F. Crystallization of  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  glasses containing niobium pentoxide as nucleating dopant. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 2, p. 395-399, 1991.

JENKINS, R. X-ray fluorescence spectrometry. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 1999.

KALISZ, M. et al. Comparison of mechanical and corrosion properties of graphene monolayer on Ti–Al–V and nanometric Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> layer on Ti–Al–V alloy for dental implants applications. **Thin Solid Films**, v. 589, p. 356-363, 2015.

KANG, S.J. L. **Sintering: densification, grain growth and microstructure**. Elsevier, 2004.

KE, T.Y. et al. Sodium niobate nanowire and its piezoelectricity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 24, p. 8827-8831, 2008.

KIM, J.; YI, C.; ZI, G.. Biaxial flexural strength of concrete by two different methods. **Magazine of concrete research**, v. 64, n. 12, p. 1057-1065, 2012.

KINGERY, W. David et al. **Introduction to ceramics**. New York: Wiley, 1976.

KONG, F. et al. Multiwalled carbon nanotube-modified Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries. **Ceramics International**, 2018.

KRISHNAMOORTHY, R. R.; ZUJIP, J. A.. Thermal conductivity and microstructure of concrete using recycle glass as a fine aggregate replacement. **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**, v. 3, n. 8, p. 463-471, 2013.

L. E. I. Nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato200](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato200), p. 7-2010.

LIN, K.L. et al. Recycling solar panel waste glass sintered as glass-ceramics. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 31, n. 4, p. 612-618, 2012.

LING, T.C.; POON, C.S.; WONG, H.W. Management and recycling of waste glass in concrete products: Current situations in Hong Kong. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 70, p. 25-31, 2013.



LOPES, R. S. **Comportamento mecânico de cerâmica produzida a partir de reciclagem de para-brisa de automóvel**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Instituto Politécnico/Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2015.

LU, J. et al. Effect of sintering additives on the densification, crystallization and flexural strength of sintered glass-ceramics from waste granite powder. **Materials Chemistry and Physics**, 2018.

LU, J.; CONG, X.; LU, Z.. Influence of magnesia on sinter-crystallization, phase composition and flexural strength of sintered glass-ceramics from waste materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 174, p. 143-149, 2016.

LU, X. et al. Effect of composition and sintering process on mechanical properties of glass ceramics from solid waste. **Advances in Applied Ceramics**, v. 115, n. 1, p. 13-20, 2016.

MALVERN PANALYTICAL. **Difração laser**. Disponível em: <<https://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/light-scattering/laser-diffraction>>. Acessado em: 20 de outubro de 2018.

MARQUES, F. O., MEIRELLES, L. A. **Tendências da reciclagem de materiais na indústria automobilística**. CETEM / MCT, Rio de Janeiro, 2007.

MAYYAS, M. et al. Preliminary investigation on the thermal conversion of automotive shredder residue into value-added products: graphitic carbon and nano-ceramics. **Waste management**, v. 50, p. 173-183, 2016.

MERKUS, H. G. **Particle size measurements: fundamentals, practice, quality**. Springer Science & Business Media, 2009.

MI, H. et al. Preparation of ultra-light ceramic foams from waste glass and fly ash. **Advances in Applied Ceramics**, v. 116, n. 7, p. 400-408, 2017.

NASCIMENTO, W. J. et al. Nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–natural hydroxyapatite formed by the mechanical alloying method: A bulk composite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 1-2, p. 84-89, 2011.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1-37, 2016.

NIU, G.; GUO, X.; WANG, L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 17, p. 8970-8980, 2015.

O GLOBO. **Frota brasileira de veículos cresce 1,2% em 2017, diz Sindipeças**. Disponível em: <<https://g1.globo.com/carros/noticia/frota-brasileira-de-veiculos-cresce-12-em-2017-diz-sindipeças.ghtml>>. Acessado em: 20 de setembro de 2018.

PAPINI, Claudemir José. **Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partícula**. 2003. 130 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto De Pesquisas Energéticas E Nucleares, São Paulo, 2003.

PILLIS, M. F.; DE OLIVEIRA, M. C. L.; ANTUNES, R. A. Surface chemistry and the corrosion behavior of magnetron sputtered niobium oxide films in sulfuric acid solution. **Applied Surface Science**, v. 462, p. 344-352, 2018.

PRADO, US; BRESIANNI, J. C. Panorama da indústria cerâmica brasileira na última década. **Cerâmica Industrial**, v. 18, n. 1, p. 7-11, 2013.

SAINT-GOBAIN. Lateral Laminado. Disponível <http://www.saint-gobain-autover.com.br/conforto-e-seguranca>. Acessado em: 12 de setembro de 2018.

SCHMIDT, Walfredo. **Materiais elétricos**. E. Blucher, 1979.

SENS, M. A.; UETI, E. **Verificação da exatidão e linearidade na medição de capacitância e fator de dissipação**. Cepal/Eletróbrás-UFF, RJ, VIIIsemetro, João Pessoa, PB Brasil, June, p. 17-19.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. Pearson Prentice Hall, 6 ed 2008.

SHETTY, D. K. et al. Biaxial flexure tests for ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 59, n. 12, p. 1193-1197, 1980.

SILVA, V. C. da. **Medida de porosidade em SiC através de processamento digital de imagens**. 2015. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

SINGH, K. et al. Dielectric properties of potassium sodium niobate mixed system. **Materials research bulletin**, v. 36, n. 13-14, p. 2365-2374, 2001.

SPEYER, R. **Thermal analysis of materials**. CRC press, 1993.

VARELA, J. A.; WHITTEMORE, O. J.; LONGO, E. Pore size evolution during sintering of ceramic oxides. **Ceramics International**, v. 16, n. 3, p. 177-189, 1990.

WANG, X. et al. Preparation and characterization of SO<sub>3</sub>-doped barium borosilicate glass-ceramics containing zirconolite and barite phases. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 534-539, 2017.

YONGSIRI, P. et al. Dielectric Properties and Microstructural Studies of Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doped Potassium Sodium Niobate Silicate Glass-Ceramics. **In: Key Engineering Materials**. Trans Tech Publications, 2018. p. 258-263.

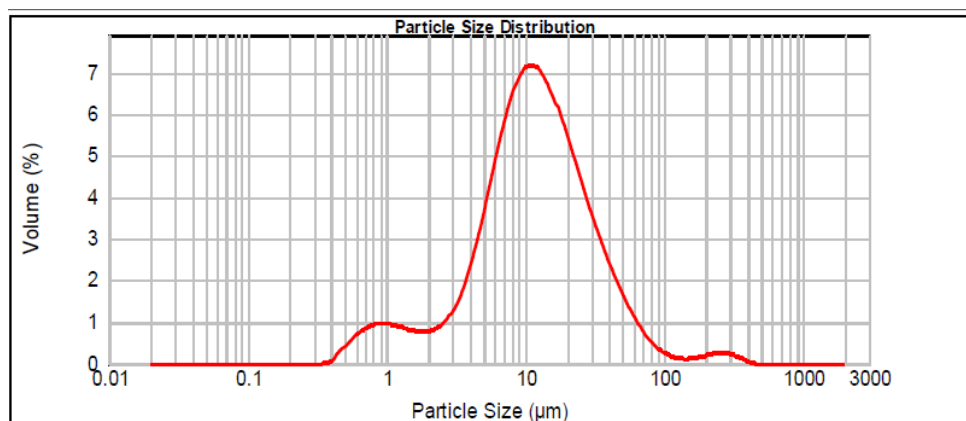
ZANOTTO, E. D. Bright future for glass-ceramics. **American Ceramics Society Bulletin**, v. 89, n. 8, p. 19-27, 2010.

ZENG, T. et al. Effects of pore shape and porosity on the properties of porous PZT 95/5 ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 4, p. 2025-2029, 2007.

ZHANG, W.; LIU, H. A low cost route for fabrication of wollastonite glass-ceramics directly using soda-lime waste glass by reactive crystallization-sintering. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 1943-1949, 2013.

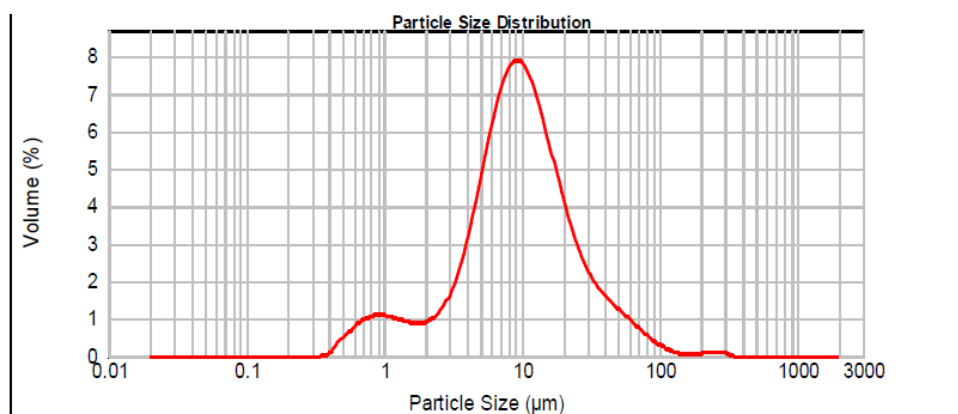
**APÊNDICE - Distribuição granulométrica**

Figura 1 - Distribuição granulométrica da moagem 1 de pó de vidro sem ultrassom.



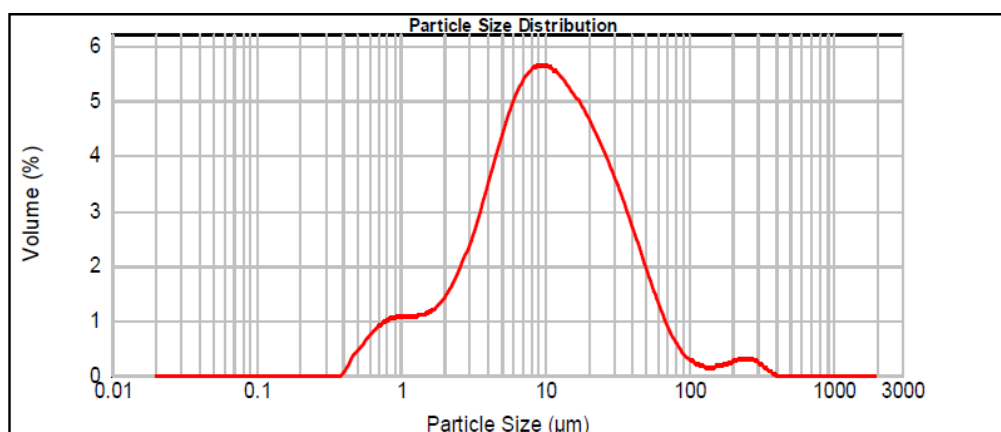
Fonte: A autora, 2019.

Figura 2 - Distribuição granulométrica da moagem 2 de pó de vidro sem ultrassom.



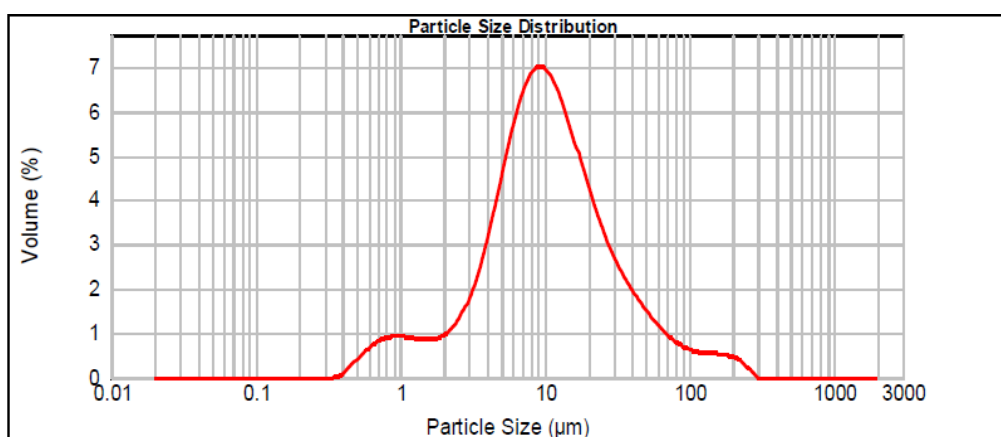
Fonte: A autora, 2019.

Figura 3 - Distribuição granulométrica da moagem 3 de pó de vidro sem ultrassom.



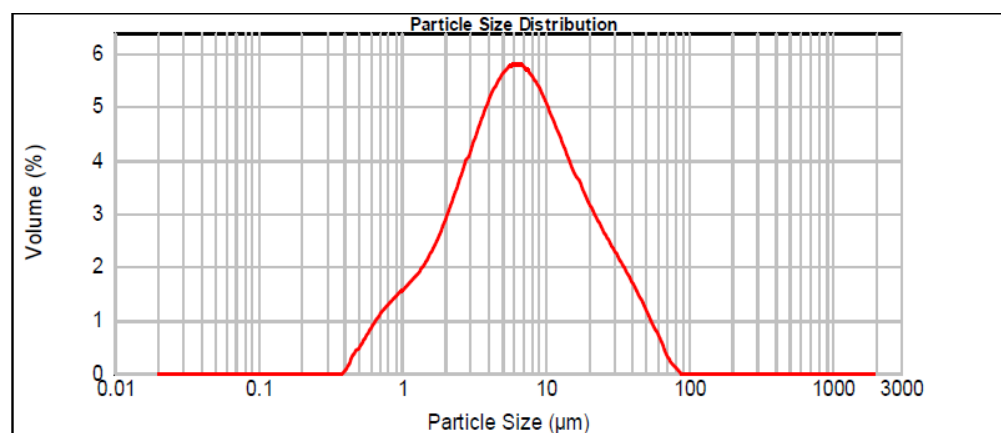
Fonte: A autora, 2019.

Figura 4 - Distribuição granulométrica da moagem 4 de pó de vidro sem ultrassom.



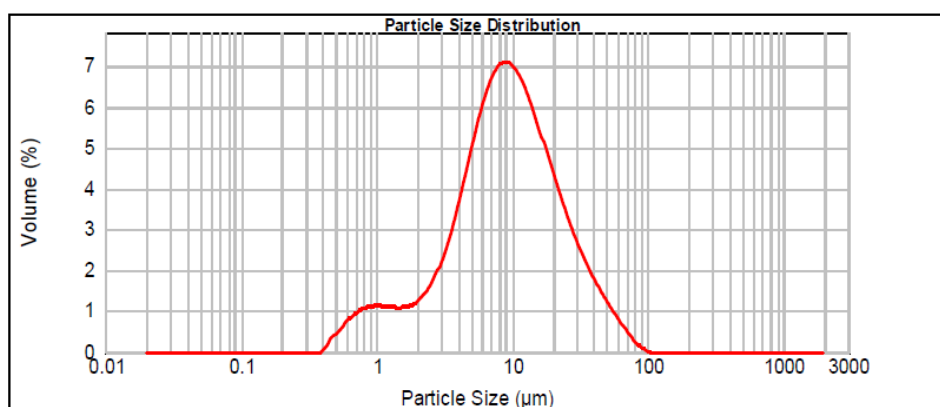
Fonte: A autora, 2019.

Figura 5 - Distribuição granulométrica da moagem 5 de pó de vidro sem ultrassom.



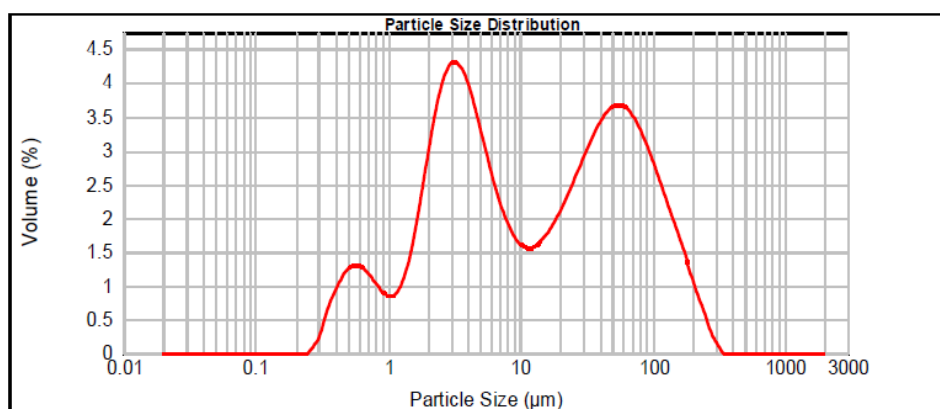
Fonte: A autora, 2019.

Figura 6 - Distribuição granulométrica da moagem 6 de pó de vidro sem ultrassom.



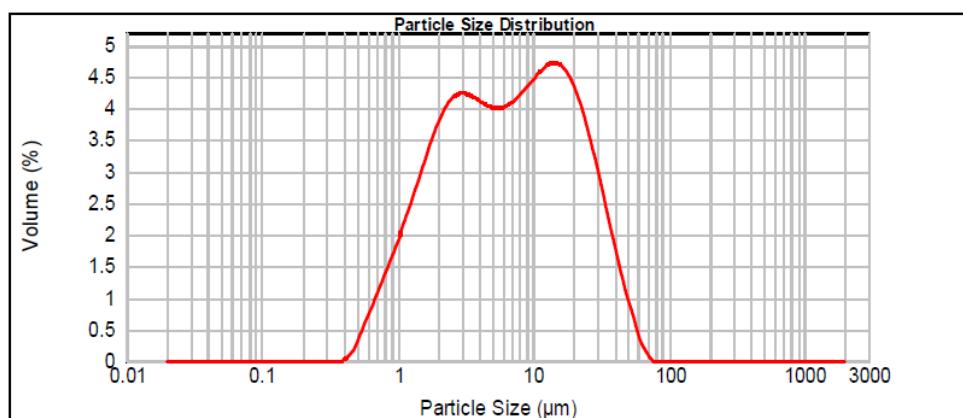
Fonte: A autora, 2019.

Figura 7 - Distribuição granulométrica do pentóxido de nióbio sem ultrassom.



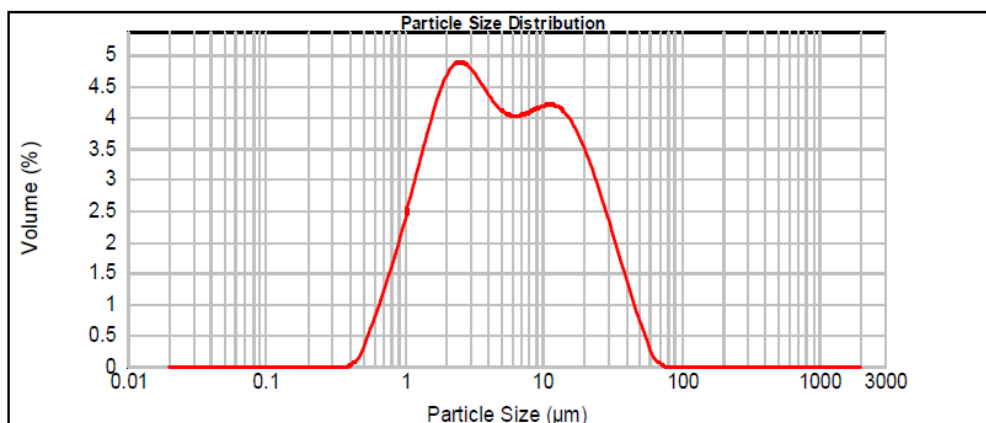
Fonte: A autora, 2019.

Figura 8 - Distribuição granulométrica da moagem 1 de pó de vidro após 6 minutos de ultrassom.



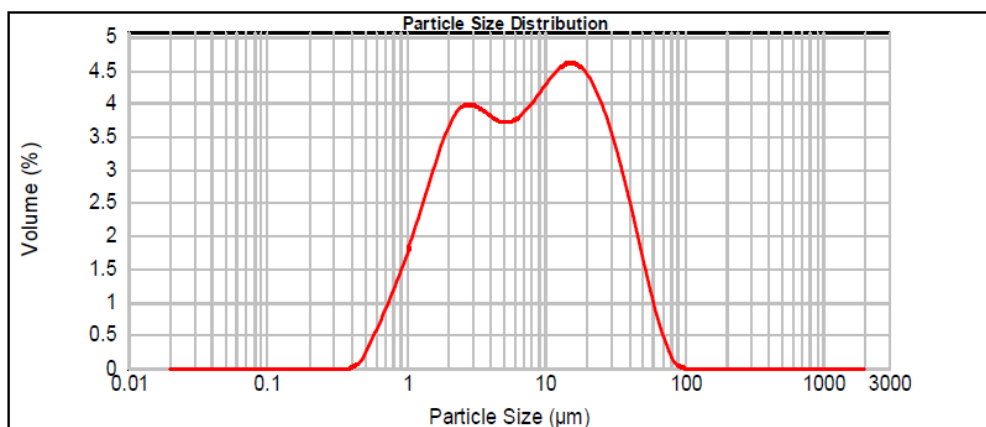
Fonte: A autora, 2019.

Figura 9 - Distribuição granulométrica da moagem 2 de pó de vidro com 6 minutos de ultrassom.



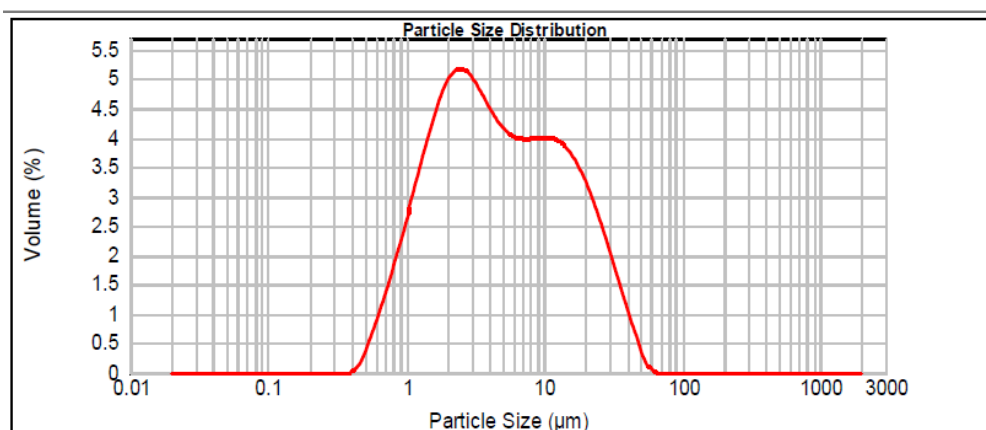
Fonte: A autora, 2019.

Figura 10 - Distribuição granulométrica da moagem 3 de pó de vidro após 6 minutos de ultrassom.



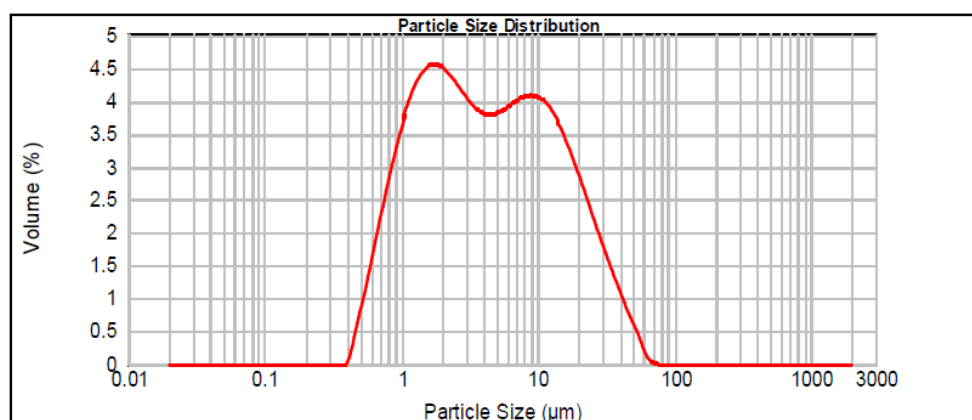
Fonte: A autora, 2019.

Figura 11 - Distribuição granulométrica da moagem 4 de pó de vidro com 6 minutos de ultrassom.



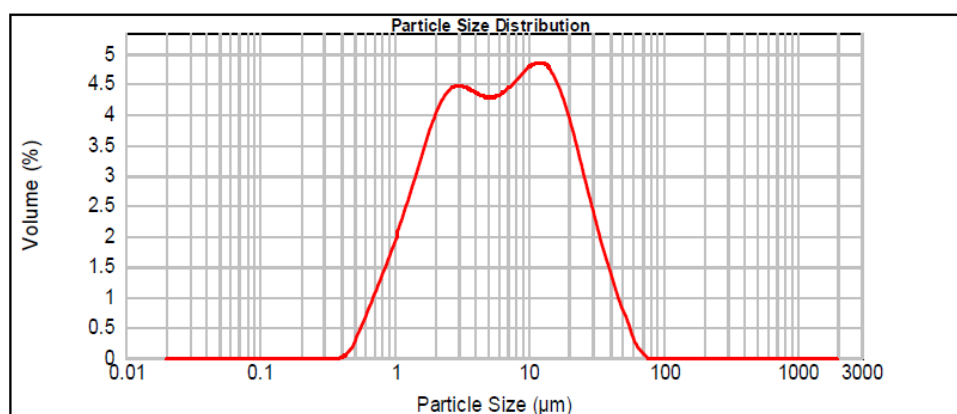
Fonte: A autora, 2019.

Figura 12 - Distribuição granulométrica da moagem 5 de pó de vidro com 6 minutos de ultrassom.



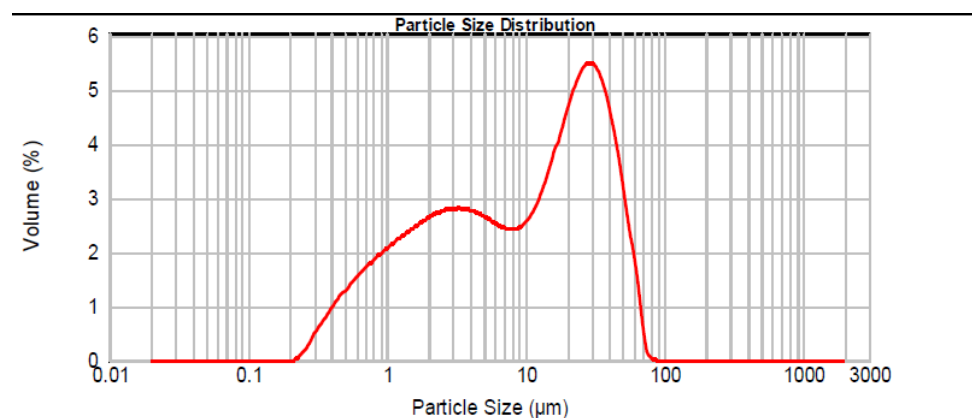
Fonte: A autora, 2019.

Figura 13 - Distribuição granulométrica da moagem 6 de pó de vidro com 6 minutos de ultrassom.



Fonte: A autora, 2019.

Figura 14 - Distribuição granulométrica do pentóxido de nióbio 6 minutos de ultrassom.



Fonte: A autora, 2019.