Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto Politécnico

Ronie Stutz Lopes

Comportamento mecânico de cerâmica produzida a partir de reciclagem de para-brisa de automóvel

Nova Friburgo
2015

Ronie Stutz Lopes

Comportamento mecânico de cerâmica produzida a partir de reciclagem de para-brisa de automóvel

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.

Orientador : Profa.Dra.Mônica Calixto de Andrade

Nova Friburgo

2015

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

L864 Lopes, Ronie Stutz.
Comportamento mecânico de cerâmica produzida a partir de reciclagem de para-brisa de automóvel / Ronie Stutz Lopes.- 2015.
77 f. : il.

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

1. Resistencia de materiais - Teses. 2. Deformações (Mecanica) - Teses. 3. Distribuição de Weibull - Teses. 4. Automoveis - Janelas e para-brisas – Reaproveitamento- Teses. 5. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.) - Teses. 6. Resíduos de vidro – Reaproveitamento - Teses. 7. Niobio - Teses. 8. Sinterização - Teses. I. Andrade, Mônica Calixto de. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 666.1:620.174

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

_____ _____
Assinatura Data

Ronie Stutz Lopes

Comportamento mecânico de cerâmica produzida a partir de reciclagem de para-brisa de automóvel

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.

Aprovada em 21 de janeiro de 2015.

Banca examinadora:

_____
Prof[a]. Dr[a]. Mônica Calixto de Andrade (Orientadora)
Instituto Politécnico - UERJ

_____
Prof. Dr. Helson Moreira da Costa
Instituto Politécnico - UERJ

_____
Prof[a]. Dr[a] Marize Varella de Oliveira
Instituto Nacional de Tecnologia - INT

_____
Prof[a]. Dr[a]. Solange Francisco do Nascimento
Instituto Politécnico - UERJ

Nova Friburgo

2015

AGRADECIMENTOS

A Deus. Pois sem sua ajuda nada teria feito.

A minha família com sua constante paciência e amor. Em especial a minha mãe Norma Nely Stutz.

A minha orientadora Prof[a] Mônica Calixto de Andrade que soube me corrigir e incentivar nos diversos momentos. E cujo apoio incondicional impulsionaram este trabalho.

Ao técnico Antônio Nunes de Oliveira pelas indicações, diálogos e apoio em vários momentos.

A UERJ-IPRJ e a FAPERJ pelo apoio financeiro que possibilitou este trabalho.

A oficina mecânica do IPRJ-UERJ em especial ao técnico Umberto Alan Franco, devido à sua adaptação do molde e do dispositivo para realizar o ensaio de resistência à flexão.

Ao laboratório de Tecnologia de Polímeros (TECPOL) e seus colaboradores Jorge de Mattos Futigami, Ana Cristina Nunes, Nancy Isabel Alvarez Acevedo e ao Prof. Carlos Ivan Ribeiro de Oliveira pelas análise preliminares na microscopia eletrônica de varredura e tantas outras pequenas grandes coisas.

Ao técnico da UERJ Ricardo Hudson pela realização dos ensaios de flexão. Com a sua competência e paciência colaborou de forma decisiva para a realização deste projeto.

Ao Laboratório de Corrosão (LABCOR) e seus colaboradores.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT) e as técnicas Olívia Cypreste Pereira e Fernanda Cristina de Souza Coelho dos Santos pela microscopia eletrônica de varredura.

Aos professores e colegas do IPRJ-UERJ. Em especial Danillo Pedro Silva, Francis Borges, Geysa Negreiros Carneiro, Marcenilda Amorim Lima, Prof. Norberto Cella, Prof. Iuri Bezerra de Barros, Prof. Ivan Napoleão Bastos e a Prof. José Humberto Zani pelo apoio, confiança e sugestões em diversos momentos.

A todos os membros do Instituto Politécnico da UERJ por construírem um ambiente produtivo e agradável para aprender e compartilhar.

O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria, se aprende é com a vida e com os humildes.

Cora Coralina

RESUMO

LOPES, Ronie Stutz. *Comportamento mecânico de cerâmica produzida a partir de reciclagem de para-brisa de automóvel*. 2015. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2015.

É crescente o interesse nos materiais cerâmicos, devido as suas características como baixa massa específica e maior resistência a ambientes agressivos do que a maioria das ligas metálicas. Este trabalho tem o objetivo de produzir a partir de material descartado, cerâmicas em diferentes temperaturas de sinterização e avaliar a sua tensão de ruptura em ensaio de flexão de três pontos e a confiança desta medida. Devido ao custo de produzir pó de vidro, tanto pelo alto gasto de energia para fundir a matéria-prima como pelo consumo de minerais industriais, foi proposto utilizar vidro de para-brisa obsoleto reduzindo despesas operacionais e definindo um destino econômico e ambiental viável para estes rejeitos. A metodologia consistiu-se na obtenção do pó de vidro com características adequadas para ser conformado e sinterizado. Foram usadas duas composições e quatro tratamentos térmicos para obter oito materiais. Uma composição com apenas o pó oriundo da moagem de para-brisa e outra com este pó mais 4% de óxido de nióbio. A resistência à flexão dos produtos obtidos foi avaliada. Utilizou-se a estatística de Weibull para caracterizar estes resultados. Os resultados obtidos indicam que o material de composição pó de vidro e temperatura final de sinterização de 650°C obteve a maior resistência mecânica entre os materiais sintetizados. A adição do óxido de nióbio provoca um decréscimo na resistência mecânica se comparada com o material sem a adição deste óxido. Entretanto, comparando as duas composições na mesma temperatura final de sinterização, a adição de óxido de nióbio provocou um aumento no módulo de Weibull, excetuando-se dois de oito materiais obtidos. As diferentes composições e temperaturas de sinterização afetaram as propriedades mecânicas dos materiais obtidos.

Palavras-chave: Tensão de ruptura. Cerâmica. Reciclagem. Óxido de nióbio. Módulo de Weibull.

ABSTRACT

LOPES, Ronie Stutz. *Mechanical behavior of ceramic produced from recycling of car windshield*. 2015. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2015.

The growing interest in the materials in ceramics, is due to its characteristics such as low density and greater resistance to aggressive environments more than most metal alloys. This work aims to produce from discarded material, ceramics at different sintering temperatures and evaluate its resistance of three points bending and a confidence measure of this. Due to the cost of producing powdered glass, both on the high expenditure of energy to melt the raw material as the consumption of industrial minerals, it was proposed to use windshield obsolete for reducing operating costs and defining a viable economic and environmental fate for these tailings. The methodology consisted on getting the glass powder with adequate characteristics to be shaped and sintered. Two compositions and four thermal treatments were used to obtain eight materials. One with just the milling powdered of the windshield and another with this powder and 4 wt% niobium oxide powder. The flexural strength of the obtained products were evaluated. It was used the statistic of Weibull to characterize these results. The results indicate that the powder material glass composition and final sintering temperature of 650°C got greater strength among the materials synthesized. The addition of niobium oxide causes a decrease in the mechanical strength compared with the material without addition of the oxide. However, comparing the two compositions in the same final sintering temperature, the addition of niobium oxide caused an increase in Weibull modulus, except for two of the eight materials obtained. The different compositions and the sintering temperatures modified the mechanical properties of the obtained materials.

Keywords: Tensile strength. Ceramic. Recycling. Niobium oxide. Weibull modulus.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Moinho de bolas 20
Figura 2 - Prensagem uniaxial 22
Figura 3 - Ensaio de flexão com três pontos 25
Figura 4 - Representação das etapas para a obtenção dos parâmetros de Weibull 27
Figura 5 - Para-brisa de automóvel 30
Figura 6 - Rota de fabricação da composição C1 31
Figura 7 - Preparo do material da composição C1 32
Figura 8 - Rota de fabricação da composição C2 33
Figura 9 - Equipamentos para a prensagem 35
Figura 10 - Forno 36
Figura 11 - Tratamento térmico 37
Figura 12 - Máquina de ensaio de resistência à flexão 40
Figura 13 - Microscópico eletrônico de varredura (MEV) 41
Figura 14 - Distribuição granulométrica 44
Figura 15 - Retração linear 46
Figura 16 - Densidade aparente 48
Figura 17 - Tensão média de fratura 52
Figura 18 - Micrografias dos materiais de composição C1 54
Figura 19 - Micrografias dos materiais de composição C2 56
Figura 20 - EDXRF da composição C2 59
Figura 21 - Dados associados aos parâmetros de Weibull do material M2 61
Figura 22 - Probabilidades de fratura do material M2 62
Figura 23 - Dados associados aos parâmetros de Weibull do material M5 64
Figura 24 - Probabilidades de fratura do material M5 65

Figura 25 - Tensão média de fratura e módulo de Weibull 67

Figura 26 - Módulo de Weibull e a tensão média de fratura 69

Figura 27 - Tensão e temperatura 70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação entre composição e temperatura de sinterização 38

Tabela 2 - Tamanho de partícula 43

Tabela 3 - Retração linear 45

Tabela 4 – Densidade aparente 47

Tabela 5 - Tensão média de fratura da composição C1 49

Tabela 6 - Tensão média de fratura da composição C2 50

Tabela 7 - Tensões médias de fratura 51

Tabela 8 - Composição química de C1 e C2 em porcentagem de massa 58

Tabela 9 - Parâmetros para análise matemática dos materiais oriundos da composição C1 60

Tabela 10 - Parâmetros para análise matemática dos materiais oriundos da composição C2 .. 63

Tabela 11 - Parâmetros matemáticos 65

Tabela 12 - Materiais escolhidos como padrão de comparação 69

LISTA DE SÍMBOLOS

F	Força no momento da fratura
L	Distância entre os apoios
b	Largura
h	Espessura
σ_f	Tensão de ruptura
T	Temperatura
U	Umidade
σ_m	Tensão média
n	Número de amostras
d	Densidade aparente
v	Volume
M	Massa
m	Módulo de Weibull
p	Probabilidade de fratura
C1	Composição 1
C2	Composição 2
%	Porcentagem
ϵ	Elemento de um conjunto

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 13
1 **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** 15
1.1 **Cerâmicas** 15
1.2 **Vidros** 16
1.3 **Vitrocerâmicas** 17
1.4 **Óxido de nióbio** 18
1.5 **Reciclagem de vidros** 18
1.6 **Indústria de cerâmicas tradicionais** 19
1.7 **Métodos** 20
1.7.1 Moagem 20
1.7.2 Compactação dos pós 21
1.7.3 Secagem das peças 22
1.7.4 Sinterização 22
1.7.5 Distribuição granulométrica 23
1.7.6 Retração linear 23
1.7.7 Densidade aparente 24
1.7.8 Ensaio de resistência à flexão 24
1.7.9 Análise da microestrutura 25
1.7.10 Tratamento matemático 26
2 **MATERIAIS E MÉTODOS** 30
2.1 **Materiais** 30
2.2 **Rota de fabricação dos materiais** 31
2.2.1 Obtenção da composição C1 31
2.2.2 Obtenção da composição C2 33
2.2.3 Pesagem, peneiramento e adição de água 34
2.2.4 Compactação dos pós 34
2.2.5 Secagem das peças 35
2.2.6 Sinterização 36
2.3 **Distribuição granulométrica** 38

2.4 **Retração linear** 38
2.5 **Densidade aparente** 39
2.6 **Ensaio de resistência à flexão** 39
2.7 **Microscopia eletrônica de varredura** 41
2.8 **Análise química** 42
2.9 **Tratamento matemático** 42
3 **RESULTADOS E DISCUSSÃO** 43
3.1 **Tamanho de partícula** 43
3.2 **Retração linear** 44
3.3 **Densidade aparente** 46
3.4 **Ensaio de resistência à flexão** 48
3.4.1 Composição C1 49
3.4.2 Composição C2 50
3.4.3 Comparações entre as duas composições 50
3.5 **Microscopia eletrônica de varredura** 53
3.5.1 Composição C1 54
3.5.2 Composição C2 56
3.5.3 Comparações entre as duas composições 57
3.6 **Análise química** 58
3.7 **Tratamento matemático** 60
3.7.1 Composição C1 60
3.7.2 Composição C2 63
3.7.3 Comparações entre as duas composições 65
3.8 **Estudo de caso** 68
3.8.1 Piso 68
CONCLUSÕES 72
PERSPECTIVAS FUTURAS 73
REFERÊNCIAS 74

INTRODUÇÃO

Sabe-se que os materiais cerâmicos têm uma vasta aplicação na engenharia como materiais isolantes térmicos e elétricos, em ambientes agressivos onde a inércia química é importante para a integridade do equipamento (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976) e mais recentemente como material estrutural (COLLINI; CARFAGNI, 2014).

Seja por imposições econômicas ou ambientais, a engenharia contemporânea é exigida a utilizar de maneira mais qualificada os recursos disponíveis para a construção de máquinas e equipamentos.

No fim da primeira década deste século no Brasil foram descartados por mês em aterros sanitários cerca de 120 mil para-brisas. Como cada um pesa aproximadamente 15 kg sendo 14 kg de vidro e 1,0 kg de polivinil butiral (PVB), tem-se um descarte de 1680 toneladas de vidro por mês (VARGAS; WIEBECK, 2007).

O Brasil tem uma das maiores reservas de nióbio do mundo (PEREIRA, 2013). Alguns exemplos de aplicações do óxido de nióbio em materiais cerâmicos são: em componentes eletrônicos, atuadores e lentes ópticas, e em ferramentas, peças de motor e estruturas resistentes à fricção e ao calor (AZEVEDO, 2010).

Neste trabalho a adição de óxido de nióbio ao pó de vidro objetiva diminuir a temperatura de processamento das peças em comparação com àquelas produzidas somente com o vidro de para-brisa e também ser um agente nucleante. Consequentemente, obter material cerâmico a partir destes recursos abundantes irá contribuir com as demandas econômicas e ambientais impostas pela sociedade.

Devido ao fato dos materiais cerâmicos serem frágeis em temperatura ambiente (quase ausência de deformação plástica) e a falta de homogeneidade em sua estrutura (a distribuição de seus defeitos é aleatória) (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976), para qualquer aplicação estrutural destes materiais é necessário conhecer a tensão de ruptura em condições quase-estáticas e qual confiança está associada a esta propriedade.

OBJETIVOS

Este trabalho busca produzir produtos cerâmicos a partir de rejeitos de materiais e a custo baixo. Determinar a sua tensão de ruptura em ensaio de flexão de três pontos e qual confiança é possível atribuir a esta propriedade.

1 **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Será descrito a seguir alguns pontos pertinentes ao trabalho. O objetivo é exemplificar e justificar algumas escolhas e direções tomadas no decorrer da dissertação. Alguns outros pontos serão descritos na parte de materiais e métodos.

1.1 **Cerâmicas**

Classificam-se alguns materiais inorgânicos e não metálicos como cerâmicos. A maior parte destes é formada por metais e não metais, cuja ligação interatômica varia entre iônica e covalente; usando em sua produção algum tratamento térmico (CALLISTER, 1999). Geralmente, a temperatura de sinterização varia entre 1000 e 2000°C dependendo da matéria-prima e da rota de fabricação (ZANOTTO, 1986). São caracterizados em sua maioria, por terem alta dureza e são frágeis em temperatura ambiente (ZANOTTO, MIGLIORE, 1991)

Dentro desta família de materiais tem-se os materiais cristalinos e os não-cristalinos. Subconjuntos destes são os vidros e as vitrocerâmicas (CALLISTER, 1999).

Podem-se dividir os materiais cerâmicos em duas classe: as tradicionais e as avançadas. As cerâmicas tradicionais são obtidas de transformações que se caracterizam por um reduzido controle das variáveis operacionais. Os materiais precursores são basicamente três: argila, sílica e feldspato. As avançadas são geradas de processos altamente controlados e utilizam matérias-primas sintéticas e ou naturais. Como exemplo destas duas classes tem-se o piso comum de casa e as cerâmicas supercondutoras, respectivamente (NASCIMENTO, 2011).

Nas cerâmicas tradicionais os três componentes básicos têm as seguintes características. A argila é uma mistura de compostos químicos orgânicos e inorgânicos que apresentam uma distribuição granulométrica com diâmetro inferior a 2 μm. Também, quando adiciona-se água na argila a mistura adquire certa moldabilidade (ROCHA, SUAREZ, GUIMARÃES, 2014). O dióxido de silício dá a mistura à resistência mecânica e refratariedade. Porém, ausência de plasticidade (CALLISTER, 1999). E o feldspato é um

mineral com a função de diminuir a temperatura de formação da fase líquida na etapa da sinterização. Funciona como um ligante das duas fases anteriores (NASCIMENTO, 2011).

1.2 **Vidros**

Os vidros são sólidos não cristalinos que exibem transição vítrea. Podem ser obtidos de diversos materiais inorgânico, orgânico ou metálico, sendo formado via variadas técnicas de fabricação (ALVES, GIMENEZ, MAZALI, 2001).

De maneira geral pode-se classificar os vidros pelos óxidos que estes contêm (MAIA, 2003).

Zachariasen pesquisando as configurações atômicas concluiu que em certo número de elementos, os átomos possuem determinado tamanho para serem envoltos por quatro átomos de oxigênio cada um, geram um arranjo tetraédrico, viabilizando cadeias que podem ser dispersas de forma aleatória e produzir vidros (MAIA, 2003).

Óxidos que viabilizam a formação de cadeias citadas anteriormente são denotados como formadores de rede. Um expressivo número de elementos, que possuem átomos de tamanho maior do que os formadores de rede e têm número de coordenação mais alto, podem ser envoltos por mais de quatro átomos de oxigênio, gerando óxidos conhecidos por modificadores. De maneira isolada estes óxidos formam estruturas regularmente dispostas, não formando vidros.(MAIA, 2003).

De forma simplificada os formadores de rede são óxidos ácidos e os modificadores de rede são os básicos (MAIA, 2003).

Os vidros comuns são obtidos usualmente através da fusão e resfriamento. Este procedimento envolve a fusão de uma mistura de componentes a altas temperaturas. Depois, este fundido é resfriado rapidamente, para manter a estrutura amorfa. Por outro lado, dependendo da taxa de resfriamento, a estrutura desta mistura pode seguir distintos caminhos e proporcionar nucleação e crescimento de cristais na matriz vítrea (ALVES, GIMENEZ, MAZALI, 2001).

Este subconjunto dos cerâmicos tem diversas aplicações: lentes, janelas, recipientes comuns e de laboratórios, etc. ALVES, GIMENEZ, MAZALI, 2001).

A maior parte dos vidros comerciais são de silicatos (NASCIMENTO, 2012). Estes são constituídos por silicatos não-cristalinos (SiO_2) e diversos outros óxidos. Entre eles: CaO

(cal), Na_2O (soda), etc. As composições e os diferentes processos de obtenção dos materiais determinam suas propriedades físicas e mecânicas.

O vidro alcalino também denotado por vidro cal é muito utilizado na indústria. Com ele são feitos recipientes, vidro plano da construção civil e da indústria automobilística, etc Este possui cerca de 72% SiO_2, 16% Na_2O, 6% CaO, 2% Al_2O_3 e 4% MgO (MAIA, 2003).

Trabalhos da literatura afirmam que o vidro de para-brisa é um soda-cal laminado e não temperado (VARGAS; WIEBECK, 2007) e (CONSELHO NACIONAL DE TRÂNSITO, 2007).

1.3 **Vitrocerâmicas**

Grande parte dos vidros inorgânicos pode alterar seu estado de não-cristalino para cristalino através de tratamento térmico apropriado. Esta transformação é denominada devitrificação. O produto é um material com cristais dispersos em uma matriz vítrea. Este é chamado de vitrocerâmica. Na maioria dos casos para a ocorrência desta fase cristalina na matriz vítrea é necessário um agente nucleante (ZANOTTO, 1986). As propriedades comuns destes materiais são baixo coeficiente de expansão térmica, possibilidade de conformação de peças com geometria complexa e possibilidade de resistência mecânica superior ao vidro de origem (CALLISTER, 1999).

Existem algumas diferenças entre as cerâmicas (material cerâmico e cristalino que não é vitrocerâmico) e as vitrocerâmicas. Geralmente a temperatura de sinterização nos materiais cerâmicos varia entre 1000 e 2000°C. Partindo do vidro é possível ocorrer à cristalização em temperaturas próximas do intervalo de 500 a 800°C (ZANOTTO, 1986). Outro ponto de destaque é em relação à quantidade de porosidade. As cerâmicas têm porosidade independente do material e rota de fabricação (CALLISTER, 1999). Os vitrocerâmicos tendem a ser menos porosos. Para justificar este fato basta pensar que os cristais nascem a partir de uma matriz vítrea (ZANOTTO, 1986).

1.4 **Óxido de nióbio**

O Brasil tem a maior reserva mundial dos minerais que contém o elemento nióbio e mais de 90% da produção mundial é brasileira. (PERREIRA, 2013).

O óxido de nióbio é um sólido branco e insolúvel em água (BOLZON, 2007). O uso deste material é variado. Na indústria aeroespacial ele é utilizado na obtenção de superligas que resistem a elevadas temperaturas. Na indústria de cerâmicas avançadas seus usos são: cerâmicas eletrônicas, lentes ópticas, dispositivos para aparelhos de televisão, etc. (SOUZA, FERNANDES, GUERRA, 2013). Alguns vidros têm este material em sua composição para aumentar a estabilidade frente a altas temperaturas. Também, há aplicações em implantes ósseos (BOLZON, 2007).

O objetivo de utilizar óxido de nióbio na composição das peças deste trabalho é reduzir a temperatura de sinterização, já que pode atuar como agente nucleante; diminuindo o tempo e a energia necessária para o processamento (SAKAI et al 2014).

1.5 **Reciclagem de vidros**

Contemporaneamente, é indispensável pensar nas condições ambientais do planeta. A cada dia vê-se demonstrações de que a Terra não fica calada perante as constantes agressões que sofre. Nesta linha de raciocínio se insere a reciclagem de vidros.

Podem-se encontrar alguns fatores ambientais e econômicos que justificam a reutilização e reciclagem de vidros. Recipientes deste material são limpos e esterilizados com facilidade. Logo, podem ser reutilizados.

Os vidros são transformados em pedaços diminutos e colocados em fornos para a fabricação de novas embalagens. Este método, em alguns casos, aumenta a vida útil dos equipamentos e diminui os custos de produção. Como já visto, a matéria-prima dos vidros são elementos extraídos da natureza. Esta retirada não só irá diminuir as reservas como pode contaminar o meio ambiente. A reciclagem de vidro irá colaborar com a economia de energia no país. Pois, para produzir 1,0 kg de vidro novo é necessário 4500 kJ. Entretanto, gasta-se

500 kJ para produzir a mesma quantidade de vidro reciclado (ALVES, GIMENEZ, MAZALI, 2001)

O vidro de para-brisa automotivo é de difícil reciclagem. Principalmente, o resíduo deste em diminutas partículas. Este pó fino normalmente não é recuperado adicionando-o aos fornos das indústrias vidreiras, pois este pó poderá ser arrastado pela chaminé e se acumular nas paredes internas do forno (VARGAS, WIEBECK, 2007).

Como citado anteriormente os para-brisas são produtos abundantes nos aterros sanitários (VARGAS; WIEBECK, 2007). Considerando suas características de difícil reciclagem para as indústrias de vidro convencionais é necessário e lucrativo buscar soluções para este problema.

Existem vários estudos que visam reciclar vidros de maneira econômica e ecológica. Estudos como os de GODINHO, HOLANDA e SILVA (2005), VARGAS e WIEBECK (2007) e GALVÃO, FARIAS e SOUZA (2013) apontam para esta direção. No primeiro trabalho a adição do pó de vidro aumentou a resistência à abrasão do verniz, que pode ser colocado sobre o piso de madeira. No segundo estudo, a adição do vidro na massa cerâmica usada na fabricação de telhas aumentou a resistência mecânica das mesmas. No terceiro, a adição de pó de vidro aos materiais comumente utilizados na fabricação de tijolos (areia, cimento e cal) promoveu uma economia de matéria-prima e um tijolo com maior resistência à compressão.

1.6 **Indústria de cerâmicas tradicionais**

A indústria ceramista pode ser dividida em doze ramos: abrasivos, biocerâmica, cerâmica de uso doméstico e afins, cerâmica técnica, cerâmica vermelha, refratários, revestimentos, isolantes térmicos, louça sanitária, vidro, cal e cimento (TEIXEIRA, 2010).

Em 2010 o setor produtivo de cerâmicas de uso doméstico e afins (louças, objetos decorativos, etc.) obteve um faturamento aproximado de R$ 246,7 milhões de reais (TEIXEIRA, 2010).

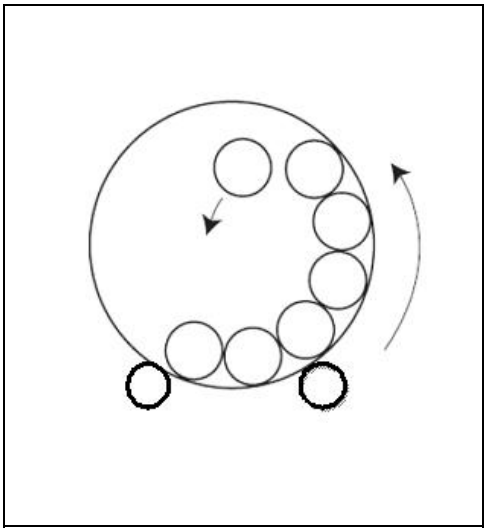
Como a indústria cerâmica é diversa, localizada em várias partes do país ela responde por muitos postos de trabalhos. Logo há necessidade do constante aprimoramento e inovação para manter e ampliar os postos de trabalho (TEIXEIRA, 2010).

1.7 **Métodos**

1.7.1 Moagem

O moinho representado na Figura 1 é chamado de moinho de bolas ou de jarro. O objetivo nesta etapa é quebrar os pedaços de vidro, até dimensões adequadas, além de homogeneizar a mistura para o próximo passo na rota de fabricação. Quanto menores são as partículas de vidro maior é a área de contato superficial entre estas. Daí, aumenta-se a reatividade química da mistura oriunda deste pó (CASTAGNET, 2008). O método empregado para a moagem é por rotação. Neste moinho colocam-se recipientes cilíndricos na posição horizontal onde é introduzido o material a ser cominuído e os corpos moedores (esferas de alumina).

Figura 1 - Moinho de bolas



Fonte: Adaptado de CASTAGNET, 2008.

Tanto a velocidade de rotação, a quantidade de material, a quantidade e o tipo de corpos moedores, o material da parede interna do cilindro e a forma desta são parâmetros relevantes na moagem. Se a velocidade de rotação for muito alta algumas esferas ficarão

presas na parede do cilindro. Consequentemente, ocorrerá uma diminuição no trabalho de moagem (CASTAGNET, 2008).

Sabe-se que a alumina tem maior dureza do que o vidro. E sendo o material dos corpos moedores e da superfície interna do cilindro de alumina o problema de contaminação na moagem do vidro é atenuado (CALLISTER, 1999) e (CASTAGNET, 2008)

Quando há necessidade de misturar uma pequena quantidade de um material com outra substância em quantidade maior, pode ser necessário para ocorrer à homogeneização da mistura uma moagem a úmido (ALVES, ZAUBERAS, BOSCHI, 2010).

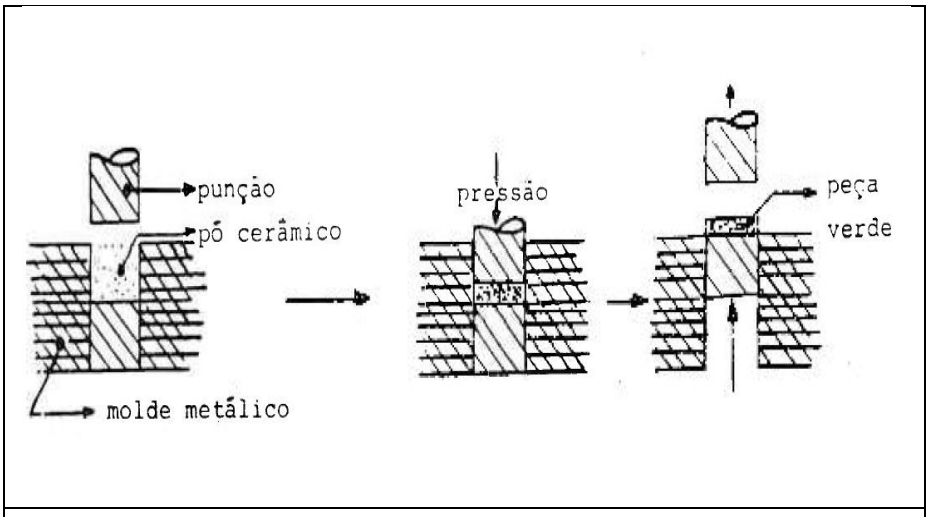
1.7.2 Compactação dos pós

Uma técnica de conformação comumente usada na fabricação de peças cerâmicas é a compactação dos pós. O tipo de conformação representada na Figura 2 é a prensagem uniaxial. O processo constitui-se em colocar o pó cerâmico com um líquido lubrificante no interior do molde metálico. Depois aplicar uma pressão através do fuso de aproximação para conformar a peça a verde (antes de ser sinterizada).

Esta é uma das técnicas de prensagem mais simples e de baixo custo (CALLISTER, 1999).

Um dos motivos para a aplicação desta técnica está no fato de conformar em tempo curto e com adequada tolerância dimensional, utilizando dispositivos que podem ser automatizados (CAMARGO, 1993).

Figura 2 - Prensagem uniaxial



Fonte: Adaptado de Camargo, 1993.

1.7.3 Secagem das peças

Quando é adicionado algum líquido lubrificante para auxiliar no processo de conformação a peça cerâmica permanece com certa quantidade deste após a conformação (CALLISTER, 1999). O objetivo deste tratamento é promover a difusão do líquido contido na massa cerâmica até a superfície da peça de maneira lenta. Com efeito, evitar a secagem rápida da superfície. Fato que contribui para o aumento das tensões internas que podem iniciar o surgimento de trincas (SENISE et al.,1990)

1.7.4 Sinterização

A sinterização pode ser definida como um fenômeno físico, ativado pela entrada de calor no sistema. A temperatura máxima que o sistema alcança tem que ser menor do que sua temperatura de fusão. Daí, um conjunto de partículas que estavam inicialmente em contato mútuo adquire uma maior resistência mecânica (CALLISTER, 1999) e (BRITO, MEDEIROS,

LOURENÇO, 2007). Este aumento na resistência é alcançado pela coalescência entre as partículas de pó e pela difusão de matéria dentro da peça (CALLISTER, 1999).

A aplicação deste método é comum na produção de peças cerâmicas (BRITO, MEDEIROS, LOURENÇO, 2007)

Geralmente o processo de sinterização envolve três etapas: aquecimento da temperatura ambiente até uma temperatura pretendida; permanência nesta temperatura por certo tempo e resfriamento até a temperatura ambiente (CALLISTER, 1999). Onde é comum que a temperatura máxima alcançada no aquecimento varie entre 700 e 1800°C; temperatura que depende do material e das condições de queima (KINGERY, BOWEN, UHLMANN, 1976).

1.7.5 Distribuição granulométrica

O tamanho de partícula e a distribuição granulométrica influenciam nas etapas de conformação e sinterização (CALLISTER, 1999). Na conformação é importante não ter aglomerados de partículas de pó. Caso contrário, devido a difícil fluidez e ao baixo empacotamento provoca-se peças com gradientes de densidade. Daí haverá na peça sinterizada diferenças consideráveis de microestruturas (CAMARGO, 1993). Na sinterização é relevante utilizar pós cerâmicos com partículas pequenas, devido a sua alta área superficial. Logo, uma maior reatividade química (CAMARGO, 1993).

1.7.6 Retração linear

Uma propriedade importante em um produto cerâmico é o controle dimensional. No caso dos revestimentos cerâmicos existem normas como a NBR13818 para adequar o produto ao mercado nacional. As dimensões finais das peças cerâmicas são funções de todo um processo, do beneficiamento da matéria prima até a queima. Parâmetros importantes para a retração linear são o tipo e o tempo de queima (CARGNIN et al., 2011).

1.7.7 Densidade aparente

É fato de que quanto mais denso é um material cerâmico menos poros ele tem. Na seção 1.7.9 será feito comentário de como é danosa para a resistência mecânica de material cerâmico a presença de poros.

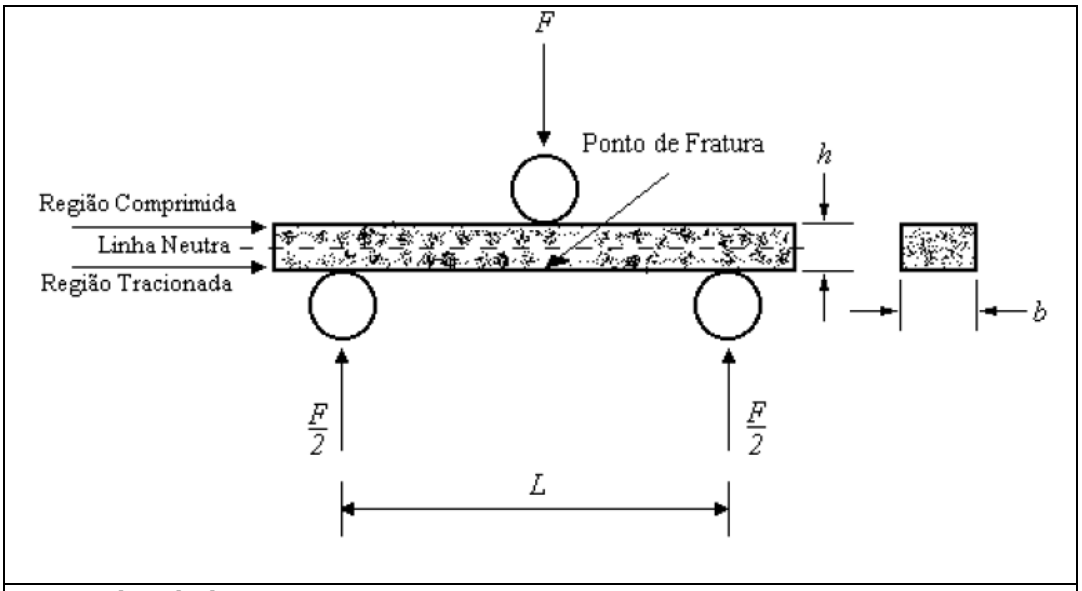
A densidade de um sólido é função da temperatura e da sua estrutura interna. Pois, existem compostos polimorfos que possuem diferentes massas específicas (CALLISTER, 1999).

1.7.8 Ensaio de resistência à flexão

A maioria das cerâmicas são frágeis à temperatura ambiente (ZANOTTO, MIGLIORE, 1991). Logo, para avaliar o quanto de energia uma peça deste material suporta até fraturar é deverás complicado realizar um ensaio de tração; pois o simples ato de prender as agarras da máquina de ensaio à peça já poderia comprometer a integridade mecânica da peça (CALLISTER, 1999).

Outro ponto interessante é que os materiais frágeis são mais resistentes a tensões compressivas do que trativas. Simplificadamente, isto ocorre porque as tensões de compressão tendem a fechar os defeitos (trincas, falhas superficiais, etc.) e as trativas tendem a abrir estas trincas (CALLISTER, 1999) e (NASCIMENTO, 2011). Um ensaio possível para este propósito é a resistência à flexão com três pontos (Figura 3). Onde F é a força aplicada ao corpo no momento da fratura, h é sua espessura, b sua largura e L é a distância entre os apoios. A amostra é comprimida na sua face em contato com o travessão e tracionada na face posterior (CALLISTER, 1999).

Figura 3 - Ensaio de flexão com três pontos



Fonte: Adaptado de NEVES, 2002.

Após o rompimento do corpo de prova, a tensão de fratura (σ_f) pode ser calculada como especificado por DEFEZ et al.(2013) na Equação (1) :

$$\sigma_f = 3FL/2bh^2 \quad (1)$$

Onde, F, L, b e h têm o mesmo significado definido para a Figura 3.

1.7.9 <u>Análise da microestrutura</u>

As propriedades dos materiais são funções não apenas da composição química e estrutura de suas fases, mas também do arranjo interno das mesmas. Esta organização interna é vinculada ao processamento, material utilizado, termodinâmica, etc. A microestrutura pode ser caracterizada por: quantidade e forma das fases, porosidade e distribuição e tamanho de grãos (ZANOTTO, MIGLIORE, 1991).

Supondo constantes as condições ambientais, quando ocorre um carregamento de flexão pura, num material cerâmico, tem-se em relação à tensão de ruptura (resistência mecânica) pelo menos dois fatores importantes: a porosidade no material e os defeitos que se concentram na superfície da amostra (ZANOTTO, MIGLIORE, 1991).

Os poros reduzem a área do material que irá suportar o carregamento (CALLISTER, 1999), e tanto os poros como os defeitos superficiais podem amplificar as tensões localmente (ZANOTTO, MIGLIORE, 1991). O estado da superfície tem mais um agravante. Porque, devido à natureza do carregamento os valores mais altos de tensão trativa são alcançados na superfície do material (ZANOTTO, MIGLIORE, 1991).

Teorias como a de Griffith e Irwin relacionam carregamentos externos, formas dos poros e características do material para explicar a diferença entre a resistência teórica e a resistência obtida através de ensaios mecânicos (ZANOTTO, MIGLIORE, 1991).

Quando uma superfície de fratura é analisada pode ser útil encontrar o local onde se iniciou a propagação da trinca, e a partir disto inferir a causa da falha. Geralmente, este ponto é associado a um poro ou outro defeito (CARTER, NORTON, 2007).

1.7.10 Tratamento matemático

Os materiais cerâmicos têm pouca ou nenhuma deformação plástica sob temperatura ambiente e amostras de um mesmo lote podem ter elevadas variações de resistência à ruptura (CARTER, NORTON, 2007). Logo, pode-se dizer que o fenômeno de fratura nestes materiais não é determinístico. Daí, para utilizar estes materiais em aplicações estruturais os profissionais responsáveis pelo projeto têm que assegurar que a probabilidade de falha seja baixa e aceitável. Assim, é imprescindível para a engenharia de estruturas com materiais cerâmicos algum tratamento estatístico.

Para análise dos resultados foi utilizado à estatística de Weibull; devido à sua grande utilização em trabalhos da literatura na correlação entre tensão de ruptura e probabilidade de falha (ASSIS, 2007) e (DEFEZ et al., 2013).

Em tese, a estastística de fratura deve ser fundamentada em três elementos: valores extremos, mecânica de fratura e microestrutura. Weibull utiliza apenas o primeiro elemento como hipótese (ZANOTTO, MIGLIORE, 1991).

A distribuição de Weibull foi estabelecida em 1939 (DEFEZ et al., 2013). Desde então vem sendo utilizada como uma importante ferramenta na engenharia com materiais frágeis. Considerando algumas revisões e simplificações (DEFEZ et al., 2013) e (ASSIS, 2007) a probabilidade de fratura acumulada (P) decorrente de uma tensão de tração pode ser calculada através da Equação (2):

$$P = 1 - (\exp(-\sigma_f/\sigma_0)^m) \tag{2}$$

Onde σ_f é a tensão de fratura, σ_0 é um fator de escala e m é o módulo de Weibull. As constantes m e σ_0 são os parâmetros de Weibull (ASSIS, 2007).

O procedimento para se encontrar m e σ_0 com o auxílio da Equação (2) foi baseado em MIGLIORE e ZANOTTO (1992), ASSIS (2007) e DEFEZ et al. (2013).

A seguir há uma representação esquemática do processo para a obtenção dos parâmetros de Weibull (Figura 4) e em seguida o método é descrito.

Figura 4 - Representação das etapas para a obtenção dos parâmetros de Weibull

1ª) Coleta e ordenação das tensões de ruptura dos ensaios de flexão. →	2ª) Cálculo das probabilidades relacionadas com as tensões de ruptura. →	3ª) Aplicação da Equação 4. →	4ª) Construção da reta através da Equação 4 e obtenção dos parâmetros de Weibull.
Fonte: O autor, 2014.			

Primeiro, realiza-se um ensaio de resistência à flexão num lote com n peças. Posteriormente, ordenam-se as tensões de fratura da menor para a maior. Associando i = 1 para a menor tensão, i = 2 para a segunda menor e assim sucessivamente até associar i = n para a peça que obteve a maior tensão de ruptura. Neste ponto será necessário o uso de uma estimativa para P. Pois, a Equação (2) será transformada numa relação possível de ser representada geometricamente. E tal modo de ver o problema irá facilitar a obtenção dos

parâmetros de Weibull. Considera-se como estimador para a probabilidade de fratura a Equação (3).

$$P = i/(1 + n) \tag{3}$$

Onde i é a posição na fila das tensões de fratura e n é a quantidade total de amostras ensaiadas por lote.

Retornando para a Equação (2) lineariza-se a mesma. Rearrumando seus termos e tomando o logaritmo natural duas vezes se obtêm a Equação (4).

$$\ln\left[\ln(1/(1 - P))\right] = m \ln \sigma_f - m \ln \sigma_0 \tag{4}$$

Como m é um número real diferente de zero (ZANOTTO, MIGLIORE, 1991) tem-se que $1^m = 1$. Daí, substituindo σ_0 no lugar de σ_f na Equação (2) obtém-se $P \approx 0{,}632$. A tensão σ_0 é conhecida como tensão característica. O valor de m varia entre 1 e 20 para cerâmicas tradicionais (DEFEZ et al., 2013). O valor de m depende do processamento, grau de acabamento superficial e inclusões. Entretanto, ele é um único valor para um determinado lote ensaiado. Quanto maior é o valor de m menor é o espalhamento de valores de tensões de rupturas, ou seja, esta propriedade se torna mais uniforme (ZANOTTO, MIGLIORE, 1991). O parâmetro σ_0 também é responsável pelo espalhamento de valores da resistência. Tanto m e σ_0 são parâmetros característicos do material (MIGLIORE, ZANOTTO, 1992).

Como m e σ_0 são constantes para cada lote ensaiado pode-se plotar um gráfico no plano cartesiano onde a ordenada é o primeiro membro da Equação. (4) e a abscissa é $\ln \sigma_f$. Daí através de uma regressão linear obtém-se m como a inclinação da reta e $-m \ln \sigma_0$ como a interseção da mesma com o eixo das ordenadas. Consequentemente, encontra-se m e σ_0.

Será mostrado junto com m o R^2. Devido a este ser um parâmetro que indica se há ou não uma relação linear entre as duas variáveis que se correspondem no plano cartesiano. Logo, se uma regressão linear representa adequadamente a Equação (4). Também, um alto

valor de R^2 denota que o material é homogêneo, ou seja, os defeitos internos do mesmo estão distribuídos igualmente (DEFEZ et al., 2013).

Utilizando a Equação (2) encontra-se a Equação (5).

$$\sigma_{50} = \sigma_0[\sqrt[m]{\ln(2)}] \tag{5}$$

Onde σ_{50} representa a tensão onde a chance de ocorrer fratura é de 50%. Em alguns casos este valor é tomado como referência para materiais cerâmicos (SANTOS et al., 2003).

Os parâmetros tensão média e desvio padrão serão utilizados para a análise dos dados obtidos do ensaio de resistência à flexão. A tensão média de fratura (σ_m) será calculada pela Equação (6) e o desvio padrão (s) pela Equação (7):

$$\sigma_m = \sum_1^n (\sigma_i/n) \tag{6}$$

$$s = \left[\frac{\sum_1^n(\sigma_i-\sigma_m)^2}{n-1}\right]^{1/2} \tag{7}$$

Onde σ_i e n são a tensão de fratura e o número de amostras utilizadas em cada teste, respectivamente.

2 **MATERIAIS E MÉTODOS**

2.1 **Materiais**

Para a produção dos oito materiais obtidos no presente estudo, foram utilizados o para-brisa obsoleto de automóvel e o óxido de nióbio. O para-brisa é composto por duas lâminas de vidro soda-cal e uma película de polivinil butiral (PVB) (VARGAS, WIEBECK, 2007). O vidro foi obtido em um ferro-velho da cidade de Nova Friburgo-RJ. Enquanto que o óxido de nióbio foi produzido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) em Araxá-MG. A Figura 5 mostra o para-brisa.

Figura 5 - Para-brisa de automóvel

Fonte: O autor, 2014.

2.2 **Rota de fabricação dos materiais**

2.2.1 Obtenção da composição C1

A seguir será mostrada uma representação esquemática da obtenção dos pós da composição C1 (Figura 6) para auxiliar no entendimento do que será descrito nesta seção.

Figura 6 - Rota de fabricação da composição C1

1)Para-brisa →	2) Moagem →	3) Composição C1
Fonte: O autor, 2014.		

Em decorrência de testes preliminares o para-brisa (Figura 5) foi quebrado com auxílio de papelão e martelo. O papelão foi usado sobre o vidro para receber golpes do martelo, não permitindo que pedaços do para-brisa se desprendam do mesmo e atinjam o experimentado, adequar o tamanho do vidro ao recipiente do moinho e reter a amostra.

As partes do para-brisa quebrado foram cortadas com estilete e colocadas em moinho de bolas (Figura 7.a) através de um cilindro (Figura 7.b) onde colocou-se os pedaços de vidro e PVB e os corpos moedores de alumina (Figura 7.c) de dimensões variadas. Foi posto dentro do cilindro 2,0 kg do para-brisa com 6,0 kg de esferas de alumina.

As pesagens foram realizadas na balança eletrônica BG2000. Ao todo foram realizadas três moagens a seco com duração de 24 h cada. Em cada uma foi obtido uma quantidade de pó que no término do procedimento totalizou 1,3 kg. Depois deste processo devido à natureza do para-brisa as folhas de polímero pouco desgastadas com alguns pedaços de vidro foram retiradas (Figura 7.d). Posteriormente, estes pós formam colocados no mesmo recipiente (Figura 7.e). Este pó será denominado composição C1.

Figura 7 - Preparo do material da composição C1

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Legenda: (a) - moinho de bolas; (b) - cilindro; (c) - cilindro aberto com corpos moedores e um pedaço de para- brisa; (d) - folhas de polímero e vidro; (e) - pó da composição C1.

Fonte: O Autor, 2014.

2.2.2 Obtenção da composição C2

A seguir será apresentado um esquema gráfico da obtenção dos pós da composição C2 (Figura 8) para colaborar no entendimento do que será descrito em seguida.

Figura 8 - Rota de fabricação da composição C2

1) Composição C1 e óxido de nióbio →	2) Moagem →	3) Estufa →	4) Composição C2
Fonte: O Autor, 2015.			

Segundo testes preliminares foram pesados 200,00 g de pó da composição C1 e 10,22 g de óxido de nióbio. Em seguida, estes pós foram colocados separadamente em dois béqueres e postos na estufa (Brasdonto, mod.2) por 1,0 h. A elevação da temperatura foi de 25ºC até 115ºC. O propósito foi o de possibilitar a retirada de umidade para realizar em seguida cálculos estequiométricos envolvendo os dois pós. Posteriormente, as duas massas foram pesadas onde foram obtidos 199,29 g e 10,20 g para a composição C1 e para o óxido de nióbio, respectivamente. Após isto foi retirado do béquer com óxido de nióbio 8,00 g o que corresponde à aproximadamente 4 % em massa de 199,29 g.

No cilindro (Figura 7.b) foi adicionado 1,0 L de água filtrada, 4,5 kg de corpos moedores, 199,29 g de pó da composição C1 e 8,00 g de óxido de nióbio. Este foi fechado e posto no moinho de bolas (Figura 7.a). O tempo de moagem foi de 24 h. Em seguida o cilindro foi aberto e todo material de seu interior foi posto em dois recipientes. Estes recipientes foram postos na estufa (Marconi MA 035/1080/E) por 48 h. A mesma permaneceu a T = 60ºC. Após isto, o material contido nos dois recipientes foi colocado numa caixa com o auxílio de pincel, bastão e gral de porcelana.

A massa obtida neste procedimento totalizou 223,64 g. Esta composição será denominada C2.

2.2.3 Pesagem, peneiramento e adição de água

A partir deste ponto todos os procedimentos foram iguais para as duas composições, C1 e C2.

Os procedimentos de pesagem visando obter o material a ser conformado foram realizados em uma balança digital (Gehaka AG 200). Fixado a composição C1 ou C2 era retirado desta uma quantidade de pó. O objetivo foi obter no término do procedimento 20 corpos de prova sendo cada um de 1,00 g. Este pó foi peneirado (Tyler/mesh65) com abertura livre de 208 μm (CARRISSO, CORREIA, 2004).

Em seguida foi realizada uma segunda pesagem. Depois se adicionou o equivalente em água comum filtrada a 9% da massa obtida na segunda pesagem. Posteriormente, a mistura pó e água foi homogeneizada e colocada em um pote fechado. A partir deste ponto dois lotes de dez amostras cada e com a amostra pesando 1,00 g foram conformados. Nos procedimentos iniciais para a obtenção de corpos de prova geralmente ocorriam quebras de corpos no momento do desmolde ou no transporte das peças para a mufla. No início adicionava-se o equivalente em água a 5% da massa do pó. Entretanto, através de experimentos preliminares, conclui-se que a condição de 9% é adequada para diminuir as quebras de peça antes da queima.

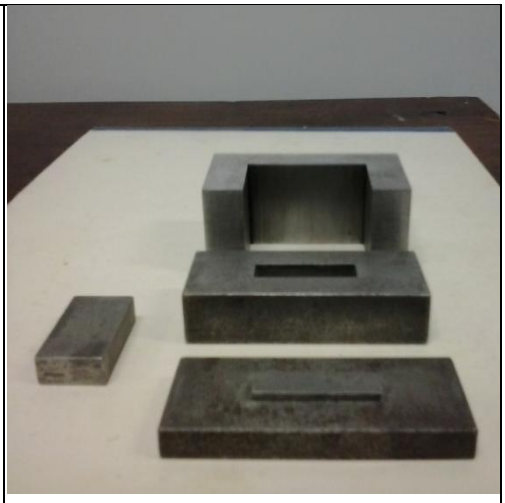
2.2.4 Compactação dos pós

A conformação dos corpos de prova foram obtidas através da prensa uniaxial (Bovenau P10ST) (Figura 9.a) e de um molde de aço (2,831 cm x 0,730 cm x 1,364 cm) (Figura 9.b). Este procedimento visou obter dois lotes de dez peças cada. A tensão utilizada foi de 94,9 MPa onde cada peça ficava submetida a esta por 60,0 s.

Utilizou-se água para que este líquido lubrifique as partículas. Reduzindo o atrito entre elas e o molde quando as mesmas se movem. Consequentemente, melhora-se o preenchimento uniforme do molde, que é uma etapa crítica da prensagem (CAMARGO, 1993).

Nos estudos preliminares o tempo de permanência foi nulo. Porém, ocorriam várias quebras de corpos na retirada do molde. Daí, o procedimento foi alterado ocasionando uma redução significativa de rupturas no desmolde. Dois pontos a serem destacados são: o preenchimento uniforme no molde e a necessidade de após cada prensagem realizar a limpeza do molde. Isto evita variação significativa na massa específica dentro da peça produzida, como também a ocorrência de danos ao molde metálico.

Figura 9 - Equipamentos para a prensagem



(a)	(b)

Legenda: - (a) prensa Bovenau; (b) molde.
Fonte : O autor, 2014.

A escolha da pressão de trabalho e o tempo de permanência foram balizados pelo método empreendido por CAMARGO (1993).

2.2.5 Secagem das peças

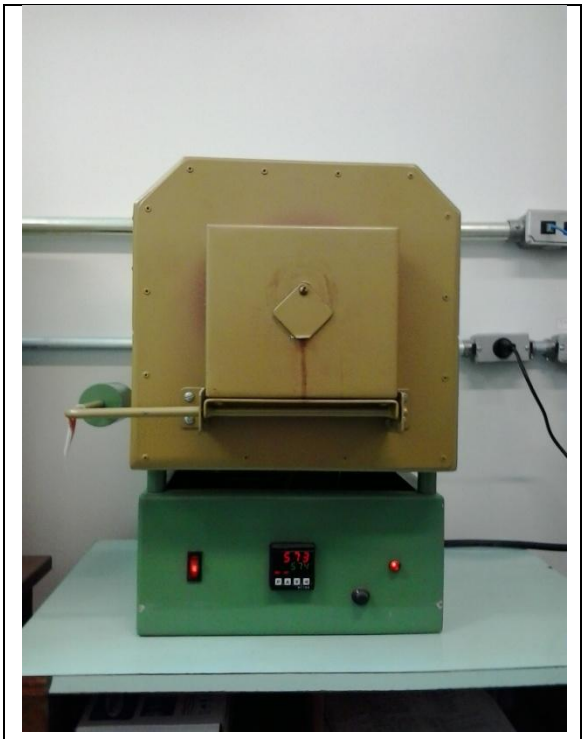
Após a prensagem, as peças foram colocadas na estufa (Brasdonto, mod.2) por 30 min, onde T_i = 25ºC e T_f = 125ºC, em lotes de dez peças. Após este aquecimento a estufa era aberta

e os corpos permanenciam lá dentro por um período de aproximadamente três horas. Posteriormente, os lotes eram postos na mufla.

2.2.6 Sinterização

Na sinterização foi utilizado a mufla (Fornitec N1100) (Figura 10) em duas etapas.

Figura 10 - Forno

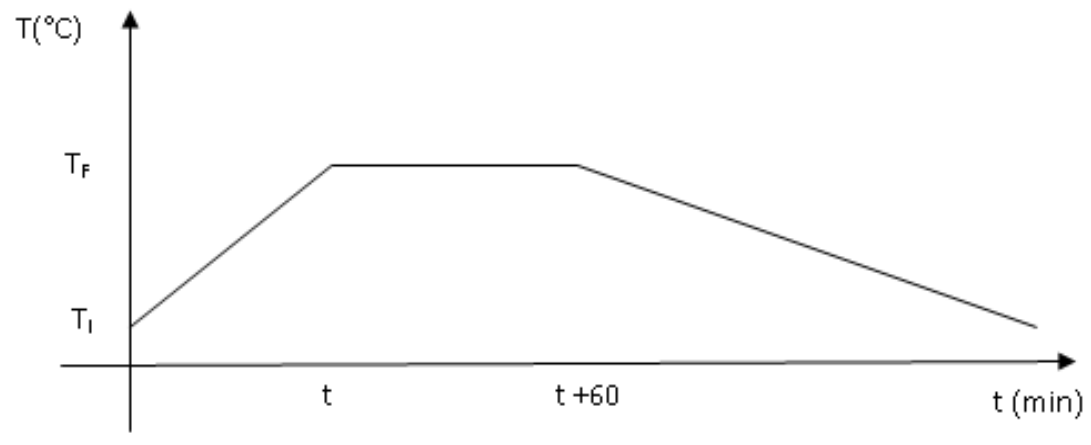


Fonte: O autor, 2014.

Em cada fornada haviam 10 corpos de prova. Os corpos não foram postos em contato direto com o forno. Colocou-se os mesmos sobre um pedaço de material cerâmico onde havia um camada de alumina entre este pedaço e as peças. Segundo estudos preliminares e observando o trabalho de TRINDADE (2013) este processo constitui-se de aquecimento dos corpos de prova de T_i = 25ºC até T_f = 600ºC, 650ºC, 700ºC e 750ºC, com mesma taxa de aquecimento 5ºC/min, onde T_i é a temperatura inicial do aquecimento e T_f é a temperatura

máxima atingida no aquecimento. Ao atingir a temperatura T_f as mesmas foram mantidas por uma hora. A Figura 11 representa esquematicamente o processo.

Figura 11 - Tratamento térmico



Fonte : O autor, 2014.

Após 1,0 h na temperatura de sinterização o forno era desligado e permanecia fechado. As peças foram resfriadas no forno até a temperatura ambiente.

Através destes procedimentos foram obtidos oito lotes cada um com 20 peças. O material com composição C1 e T_f = 600ºC será denotado por M1 e os outros três produzidos a partir da mesma composição com T_f = 650ºC, 700ºC e 750ºC serão chamados de M2, M3 e M4, respectivamente. Realizando procedimento análogo com a composição C2 será denotado por M5, M6, M7 e M8 os materiais obtidos a partir desta composição. Na Tabela 1 é mostrado à relação entre composição e temperatura de sinterização que caracterizam os oito materiais descritos anteriormente.

Tabela 1 - Relação entre composição e temperatura de sinterização

	Temperatura de sinterização (ºC)			
Composição	600	650	700	750
C1	M1	M2	M3	M4
C2	M5	M6	M7	M8

Fonte: O autor, 2014.

Um fato que chamou a atenção na pesquisa foi à mudança de resultados ocorrida pela alteração da quantidade de corpos de prova em cada sinterização. Em estudos preliminares foi feito um lote com trinta peças. Feito em dois tratamentos com quinze corpos cada. A tensão média de ruptura deste lote foi consideravelmente menor do que quando se passou a produzir lotes com vinte peças em dois tratamentos com dez peças cada.

2.3 **Distribuição granulométrica**

Os experimentos para obter o tamanho médio de partículas e a distribuição granulométrica foram realizados no Laboratório de Mecânica dos fluidos do IPRJ/UERJ, utilizando o equipamento MASTERSIZER HYDRO2000SM com método a laser.

2.4 **Retração linear**

A retração linear foi obtida através da Equação (8):

$$R = \left(\frac{L_i - L_f}{L_i}\right) \times 100 \quad (8)$$

Onde L_i e L_f representam a medida do comprimento (cm) do corpo de prova antes e depois da sinterização, respectivamente (ASSIS, 2007). Cada comprimento de uma peça é resultado de uma média aritmética de três valores da mesma grandeza.

2.5 **Densidade aparente**

O cálculo da densidade aparente das amostras foi realizado pela medição das massas em balança digital e cálculo de volume baseando-se nas medidas de suas dimensões com paquímetro (BERUTTI ,2004) e utilizando a Equação (9):

$$d = \frac{M}{V} \quad (9)$$

Onde M representa a massa (g) e v o volume (cm^3) da amostra.

2.6 **Ensaio de resistência à flexão**

O ensaio de resistência à flexão de três pontos foi realizado na máquina universal de ensaios Shimadzu AGX-Plus (Figura 12). Este teste foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (TECPOL) do IPRJ/UERJ.

Figura 12 - Máquina de ensaio de resistência à flexão

Fonte: O autor, 2014.

Os experimentos seguiram parâmetros de quantidades de amostras e especificação dos roletes segundo a norma ASTM C1161-13.

Os ensaios de flexão foram realizados em 15 corpos para cada material, com um total de 120 amostras. As mesmas não receberam tratamento superficial. A velocidade do travessão foi de 0,2 mm/min. Como os experimentos foram realizados com lotes e em dias diferentes ocorreram variações no comprimento (L), na temperatura (T) e na umidade (U). Onde $L \in [16{,}38; 18{,}25]$ mm, $T \approx 21$ºC e $U \approx 54\%$.

A quantidade mínima de amostras para um teste de flexão é dez espécies (ASTM C1161-13, 2013); quando for necessário realizar um tratamento estatístico com estes dados, a norma citada diz que o mínimo é de trinta amostras. Entretanto, MIGLIORE e ZANOTTO (1992) afirmam que com relação ao módulo de Weibull lotes acima de dez peças têm pouca influência sobre a tensão de fratura (parâmetro usado no cálculo deste módulo) e que apenas em lotes acima de quarenta corpos o valor do módulo é fortemente afetado se tornando assintótico. DEFEZ et al. (2013) realiza estudo mecânico de resistência à flexão com tratamento estatístico utilizando dez amostras.

2.7 **Microscopia eletrônica de varredura**

A microestrutura dos corpos cerâmicos foi estudada quanto à morfologia, distribuição de poros e defeitos na superfície de fratura. O equipamento empregado foi o microscópico eletrônico de varredura (MEV) Inspect s (Figura 13). Estas análises foram realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia.

Figura 13 - Microscópico eletrônico de varredura (MEV)

Fonte: O autor, 2014.

Para as análises as amostras receberam tratamento superficial com ouro. Os aumentos utilizados foram de 600, 1000, 6000 e 10000X. A voltagem aplicada foi de 20 kV.

2.8 **Análise química**

A composição qualitativa dos elementos químicos das composições C1 e C2 foram obtidas através de energia dispersiva de raios X (EDXRF) realizada na fotomicrografia com um aumento de 6000 X no microscópico eletrônico de varredura Inspect s. As amostras foram metalizadas com liga de ouro, em vácuo, com tempo de cobertura 2 min e corrente de cobertura 18 mA.

2.9 **Tratamento matemático**

A estimativa dos parâmetros de Weibull foi realizada da seguinte forma. Os dados iniciais do procedimento são as tensões de fratura oriundas do ensaio de resistência à flexão. Este conjunto é ordenado de forma crescente. Onde o menor valor de tensão é associado ao número 1 e assim sucessivamente até ocorrer a relação entre a maior tensão de fratura com o número 15. A seguir utiliza-se o estimador (Equação 3) para obter as probabilidades de fratura acumuladas associadas à cada tensão. Posteriormente, com o auxílio de uma regressão linear aplicada na Equação (4) obtêm-se os parâmetros pertinentes a esta distribuição.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Tamanho de partícula

Na Tabela 2 são mostrados dados relativos ao tamanho de partículas das duas composições.

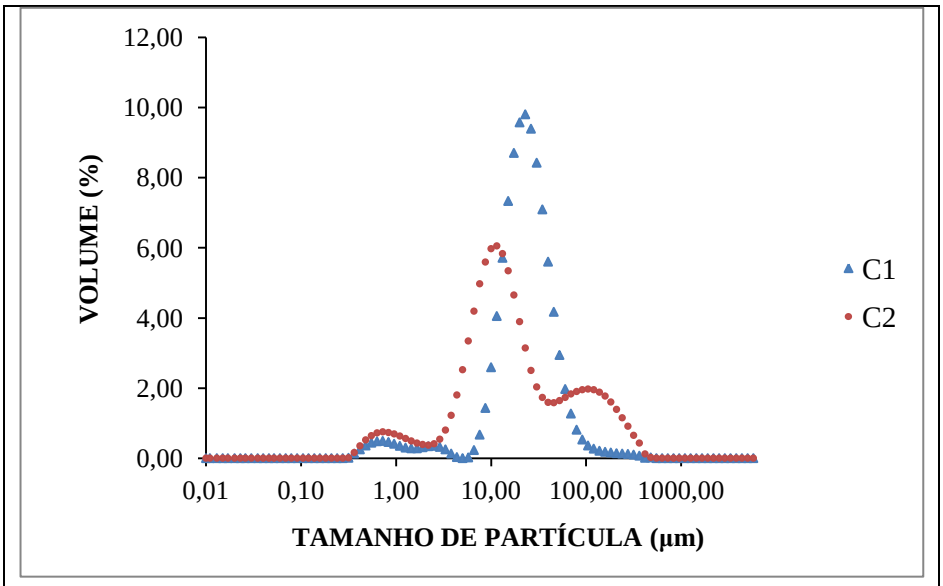
Tabela 2 - Tamanho de partícula

Composição	Tamanho de partícula d(0,5))	Tamanho de partícula d(0,9)
C1	24,1 µm	51,0 µm
C2	14,9 µm	137 µm
Fonte: O autor, 2014.		

Na parte dos métodos descritos na seção 2.2.3 a obtenção de quantidade de material para conformar os corpos de prova com a composição C1 foi mais simples do que com a composição C2. Geralmente, o pó oriundo da composição C2 não passava diretamente pela peneira ou passava uma quantidade diminuta. Daí, foi necessário colocar este pó no grau de porcelana e triturá-lo para depois passar pela peneira e continuar o procedimento. Este fato não ocorreu com o pó advindo de C1.

A seguir vê-se o comportamento entre o tamanho de partícula (µm) e o volume (%) nas duas composições (Figura 14).

Figura 14 - Distribuição granulométrica



Fonte: O autor, 2014.

Na Figura 14 vê-se dois e três picos nas composições C1 e C2, respectivamente. Daí, infere-se que a composição C2 pode apresentar um maior gradiente de densidade do que a composição C1.

No estudo de LU et al. (2014) foi utilizado vidro soda-cal na produção de vitrocerâmica, com adição de vários outros materiais, tais como resíduos de vidro, cinzas de processos de combustão, etc. A pressão de conformação dos corpos foi 100 MPa, e a rota térmica foi diferente da empreendida nesta dissertação. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min. Foi visto que numa mesma temperatura final de sinterização, as peças obtidas com tamanhos médios de partícula menores obtiveram maiores resistências à flexão do que as com tamanho de partículas maiores. Fato similar ocorreu com as composições C1 e C2. Isto será visto na seção 3.4.3.

3.2 **Retração linear**

Na Tabela 3 são mostrados dados relativos à retração linear dos materiais produzidos através das duas composições.

Tabela 3 - Retração linear

Temperatura de sinterização	600ºC	650ºC	700ºC	750ºC
Composição C1	$13{,}85 \pm 0{,}63$ %	$15{,}23 \pm 0{,}18$ %	$14{,}38 \pm 0{,}69$ %	$16{,}18 \pm 0{,}61$ %
Composição C2	$15{,}56 \pm 1{,}19$ %	$14{,}16 \pm 0{,}74$ %	$4{,}96 \pm 2{,}00$ %	$9{,}41 \pm 0{,}99$ %

Fonte: O autor,2014.

Considerando a composição C1 a retração manteve-se em torno de 15 %. Alcançando um mínimo de 13,22 % no material M1 e um máximo de 16,79 % no material M4.

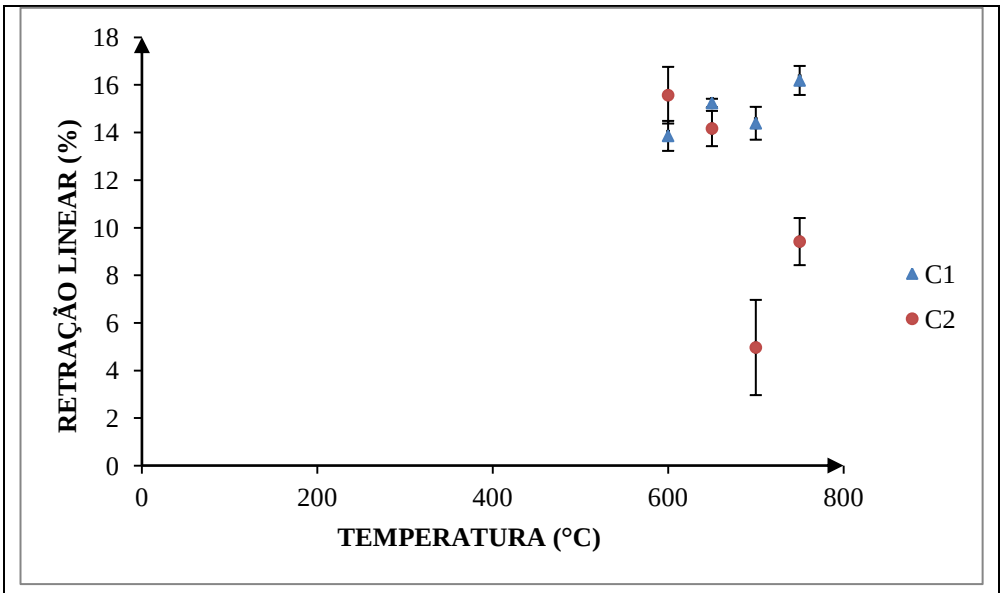
Observando a composição C2 a retração obteve um valor mínimo de 2,96 % no material M7 e um máximo de 16,75 % em M5.

Comparando as duas composições vê-se que a temperatura influenciou na retração linear em ambas e que esta dependência foi mais forte na composição C2.

Relacionando os materiais das duas composições nas mesmas temperaturas a retração é mais acentuada na composição C1 do que em C2. Uma possível exceção poderia ser M1 e M5. Porém, considerando os desvios padrões das medidas elas podem ser coincidentes.

A seguir vê-se o comportamento citado anteriormente entre a retração linear e a temperatura de sinterização para as duas composições (Figura 15). E que com composição C2 ocorreu uma diminuição acentuada na retração nas duas maiores temperaturas de sinterização.

Figura 15 - Retração linear



Fonte: O autor, 2014.

No trabalho empreendido por GODINHO, HOLANDA e SILVA (2005) foi adicionado vidros reciclados a massas de argilas usadas na fabricação de telhas. A maior parte da composição foi argila. Os vidros adicionados são de embalagens, tubos de televisores a cores etc. A pressão de conformação das peças foi de 25 MPa. Esta pressão é inferior a utilizada nesta dissertação, que foi 95 MPa aproximadamente, e a rota térmica também foi distinta. Neste estudo a retração linear dos corpos aumentou no intervalo estudado. Que apesar de ser diferente do desta dissertação contém a região entre 600 e 750°C. Daí é possível observar a diferença que existe entre os compostos produzidos nos dois trabalhos.

3.3 **Densidade aparente**

São apresentados na Tabela 4 dados concernentes à densidade aparente dos materiais produzidos através das duas composições.

Tabela 4 – Densidade aparente

Temperatura de sinterização	600ºC	650ºC	700ºC	750ºC
Composição C1	$2{,}34 \pm 0{,}07 \frac{g}{cm^3}$	$2{,}27 \pm 0{,}22 \frac{g}{cm^3}$	$1{,}88 \pm 0{,}13 \frac{g}{cm^3}$	$1{,}50 \pm 0{,}05 \frac{g}{cm^3}$
Composição C2	$2{,}28 \pm 0{,}10 \frac{g}{cm^3}$	$2{,}03 \pm 0{,}08 \frac{g}{cm^3}$	$1{,}34 \pm 0{,}11 \frac{g}{cm^3}$	$1{,}25 \pm 0{,}08 \frac{g}{cm^3}$

Fonte: O autor, 2014.

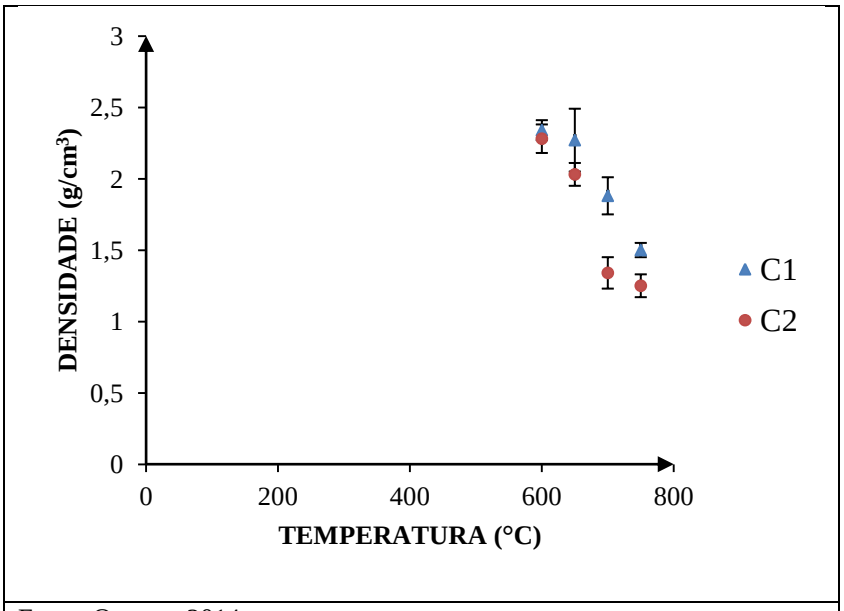
Observando a composição C1 a densidade teve um valor mínimo de 1,45 g/cm^3 no material M4 e um máximo de 2,49 g/cm^3 em M2.

Considerando a composição C2 a densidade obteve um mínimo de 1,17 g/cm^3 no material M8 e um máximo de 2,38 g/cm^3 em M5.

Comparando as duas composições vê-se que a temperatura influenciou na densidade das peças formadas pelas duas composições. Aumentando-se a temperatura há um decréscimo na densidade.

Relacionando os materiais das duas composições nas mesmas temperaturas a densidade da composição C1 é maior do que ou igual à densidade em C2. Um exemplo de igualdade pode ser encontrado em M1 e M5. Pois, observando os desvios padrões as medidas podem ser coincidentes. Esta característica pode ser vista através da Figura 16.

Figura 16 - Densidade aparente



Fonte: O autor, 2014.

ZHANG e LIU (2013) utilizou caulin e vidro soda-cal para sintetizar material vitrocerâmico. A pressão de conformação foi de 30 MPa. A rota de fabricação foi distinta da empreendida nestas notas. A taxa de aquecimento foi de 4°C/min. Fato similar encontrado na presente dissertação e no trabalho citado é que a densidade decresce numa determinada faixa de temperatura. No trabalho de ZHANG e LIU isto ocorreu entre 850 e 950°C.

3.4 **Ensaio de resistência à flexão**

Foi relato anteriormente que as folhas de PVB foram pouco desgastadas na obtenção da composição C1 (seção 2.2.1). Logo, a quantidade deste material na composição C1 é uma parte minoritária. De fato, a composição C1 (apenas pó de vidro) é parte majoritária dos oito materiais obtidos neste trabalho. Outro fato é que o PVB perde cerca de 90 % de sua massa quando aquecido em atmosfera ambiente na faixa de temperatura de 200 à 500ºC (DHALIWAL, HAY, 2002) e (MORAIS, 2008), e a menor temperatura de sinterização foi de 600ºC. Logo, a quantidade de PVB nas duas composições é pequena. E nas peças sinterizadas

é ainda menor; daí, as propriedades mecânicas dos materiais obtidos são fortemente dependentes do vidro e fracamente do PVB.

3.4.1 Composição C1

A seguir são apresentados na Tabela 5 dados relativos à resistência mecânica dos materiais produzidos a partir da composição C1.

Tabela 5 - Tensão média de fratura da composição C1

Material	M1	M2	M3	M4
Temperatura de sinterização(ºC)	600	650	700	750
Tensão média de fratura (MPa)	$61{,}9 \pm 13{,}4$	$108 \pm 14{,}4$	$50{,}8 \pm 8{,}8$	$37{,}7 \pm 3{,}9$

Fonte: O autor, 2014.

Entre os quatro materiais de composição C1 o M2 e M4 foram os que atingiram a maior e a menor tensão média de fratura sendo 108 $\pm$ 14,4 e 37,7 $\pm$ 3,9 MPa, respectivamente.

A resistência à flexão foi bastante influenciada pela temperatura de sinterização. Observa-se nas duas menores temperaturas de sinterização que um aumento na temperatura provoca um aumento na resistência. Entretanto, a partir de 650ºC um aumento na temperatura promove uma diminuição na tensão média de fratura. Neste intervalo de temperatura um aumento de 100ºC ocasionou uma diminuição de 65 % na tensão de fratura chegando a 37,7 MPa.

3.4.2 Composição C2

A seguir estão colocados na Tabela 6 dados concernentes à resistência mecânica dos materiais produzidos a partir da composição C2.

Tabela 6 - Tensão média de fratura da composição C2

Material	M5	M6	M7	M8
Temperatura de sinterização(ºC)	600	650	700	750
Tensão média de fratura (MPa)	$56{,}5 \pm 6{,}4$	$41{,}6 \pm 11{,}3$	$29{,}6 \pm 4{,}9$	$22{,}8 \pm 1{,}6$

Fonte: O autor, 2014.

Dentre os quatros materiais de composição C2 o M5 e M8 foram os que atingiram a maior e a menor tensão média de fratura sendo 56,5 $\pm$ 6,4 e 22,8 $\pm$ 1,6 MPa, respectivamente.

A temperatura de sinterização influenciou significativamente a resistência à flexão. Observa-se que à medida que a temperatura aumenta a tensão diminui. No intervalo estudado (ΔT= 150ºC), ocorreu uma diminuição aproximada de 60 % na tensão de fratura.

A menor temperatura de sinterização proporcionou a melhor propriedade mecânica para a composição C2.

3.4.3 Comparações entre as duas composições

Na Tabela 7 são apresentados dados relativos à resistência mecânica dos materiais produzidos com as duas composições.

Tabela 7 - Tensões médias de fratura

Temperatura de sinterização (ºC)	600	650	700	750
Composição C1 (MPa)	$61{,}9 \pm 13{,}4$	$108 \pm 14{,}4$	$50{,}8 \pm 8{,}8$	$37{,}7 \pm 3{,}9$
Composição C2 (MPa)	$56{,}5 \pm 6{,}4$	$41{,}6 \pm 11{,}3$	$29{,}6 \pm 4{,}9$	$22{,}8 \pm 1{,}6$

Fonte: O autor, 2014.

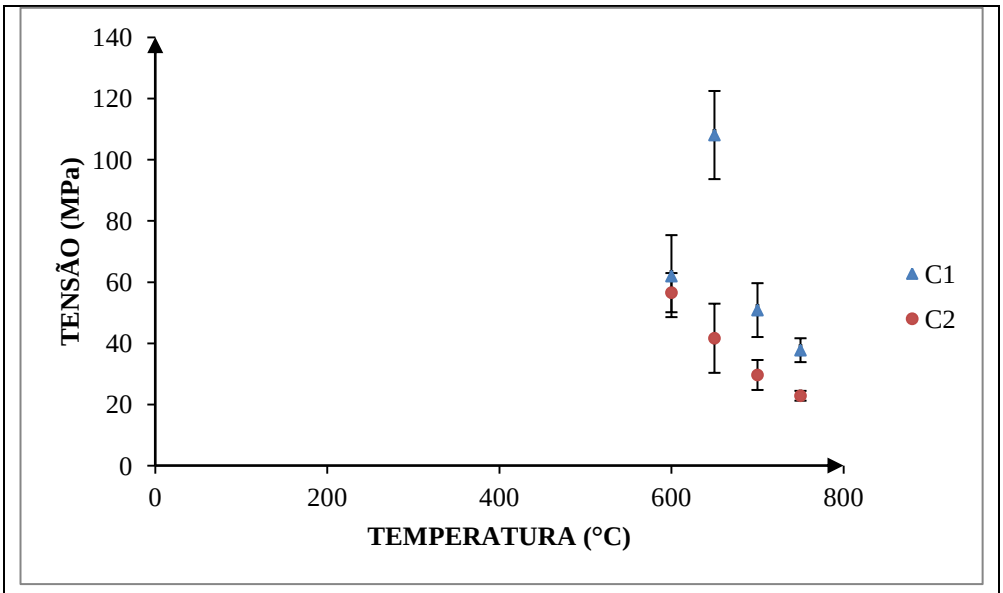
Observando as composições C1 e C2 vê-se que numa mesma temperatura os materiais com somente o pó de vidro, composição C1, são mais resistentes do que os materiais compostos de pó de vidro e óxido de nióbio, composição C2.

É interessante observar que na temperatura de sinterização de 600ºC, as duas composições, considerando o desvio padrão podem apresentar a mesma resistência à flexão (M1 e M5).

Comparando os materiais mais resistentes das duas composições M2 e M5 vê-se que M2 é aproximadamente 91 % mais resistente do que M5.

A seguir vê-se o comportamento citado anteriormente entre a tensão média de fratura e a temperatura de sinterização para as duas composições (Figura 17).

Figura 17 - Tensão média de fratura



Fonte: O autor, 2014.

Uma outra situação em relação a resistência mecânica poderia ocorrer se a temperatura final de sinterização fosse menor do que 600ºC. A resistência mecânica das peças com composição C2 poderia ser maior do que as da composição C1, ou seja, a ação do óxido de nióbio como agente nucleante poderia ser mais evidenciada.

No trabalho de ZHANG e LIU (2013) foi realizado ensaio de resistência à flexão de três pontos com velocidade de travessão de 0,02 mm/s. Neste observou-se um decréscimo na resistência à flexão com o aumento da temperatura de sinterização, de 850 a 1000°C, na composição com maior teor de agente nucleante. Os valores das resistências a flexão variaram de 75 a 23 MPa. Resultado similar também ocorreu na composição com adição de agente nucleante desta dissertação, composição C2, com 4% de óxido de nióbio, onde os valores das resistências a flexão variaram de 57 a 23 MPa, na faixa de temperatura de sinterização entre 600 a 750°C, indicando a importância da adição do agente nucleante, óxido de nióbio, para a produção de um material com baixa temperatura de sinterização e propriedades mecânicas similares aquelas obtidas em maiores temperaturas de sinterização. Outro ponto a ser observado é a obtenção de peças com resistência a flexão comparável aos melhores resultados de ZHANG e LIU (2013) sem adição de agente nucleante, a composição C1, mostrado na Tabela 5.

É relevante ressaltar que as temperaturas de sinterização empreendidas nesta dissertação foram menores e os melhores resultados de resistência à flexão foram obtidos nas

temperaturas de 650 e 600ºC, sem e com agente nucleante, respectivamente. ZHANG e LIU (2013) relataram que resíduo de vidro de soda cal não deve ser usado sem agente nucleante devido à composição instável e a tendência à baixa cristalização. Isto pode indicar que a composição do para-brisa utilizado nesta dissertação não é de soda-cal, já que a resistência à flexão foi elevada em baixa temperatura, o que pode sinalizar cristalização sem agente nucleante. Isto poderá ser melhor avaliado com a discussão dos resultados da energia dispersiva de raios X (EDXRF).

No trabalho de ESTEBAN et al. (2014) foi utilizado vidro soda-cal para produzir materiais biocompatíveis. A rota de fabricação foi distinta do presente trabalho. Entretanto, a temperatura final de sinterização foi de 750°C. A resistência mecânica foi avaliada por ensaio de flexão de três pontos, com velocidade de travessão 1 mm/min e distância entre os roletes de 12,5 mm. Neste trabalho foram produzidos dois materiais que tiveram como resistência mecânica 49 ± 7 MPa e 119 ± 7 MPa. Estes dois valores são próximos das resistências mecânicas que alcançaram M5 e M2, respectivamente. Este último valor encontrado por ESTEBAN et al (2014) é próximo da resistência mecânica do osso humano cortical que é 120 MPa. Daí, talvez seja possível encontrar um material obtido a partir da composição C1 que tenha tensão de ruptura próxima de um osso humano.

É importante enfatizar que a faixa de temperatura utilizada nesta dissertação (600 à 750°C) é baixa comparada com a utilizada em trabalhos correlatos da literatura (LU et al, 2014) e (ZHANG, LIU, 2013). Entretanto, as resistências mecânicas são próximas das obtidas nestes mesmos estudos.

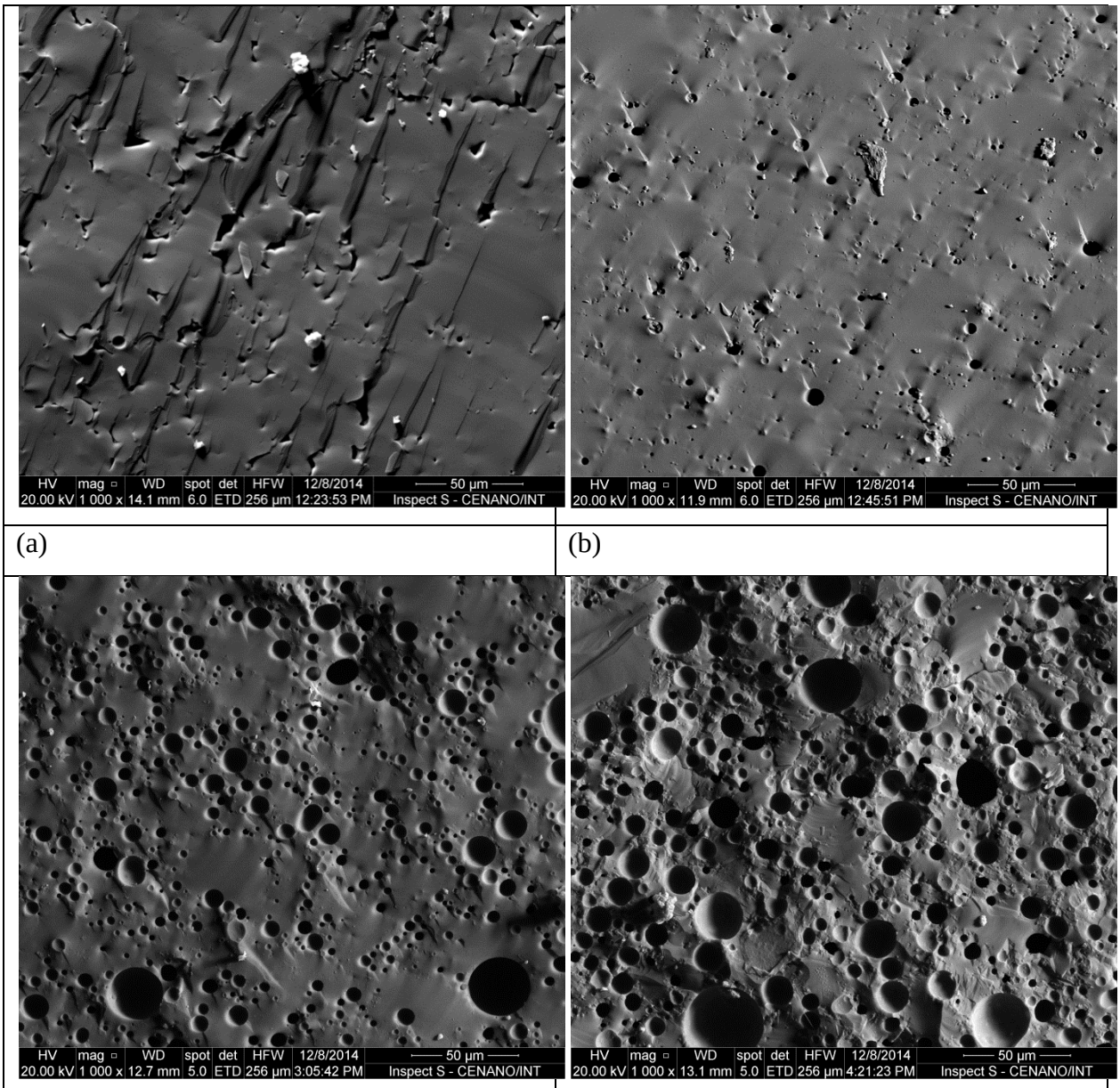
3.5 **Microscopia eletrônica de varredura**

As micrografias a seguir são das superfícies de fratura.

3.5.1 Composição C1

Na Figura 18 estão as micrografias relativas à composição C1.

Figura 18 - Micrografias dos materiais de composição C1



(a) (b) (c) (d)

Legenda: (a) – M1; (b) – M2; (c) – M3; (d) – M4.
Fonte: O Autor, 2014.

Pode-se observar dentre o conjunto acima que as superfícies de fratura de M4 (Figura 18.d) e M2 (Figura 18.b) possuem mais poros e menos poros, respectivamente. Também, verifica-se que a superfície referente à M1 (Figura 18.a) tem menos poros do que as relacionadas com M3 (Figura 18.c) e M4 (Figura 18.d). Igualmente, a área pertinente à M3 apresenta menos e menores poros do que a região associada a M4.

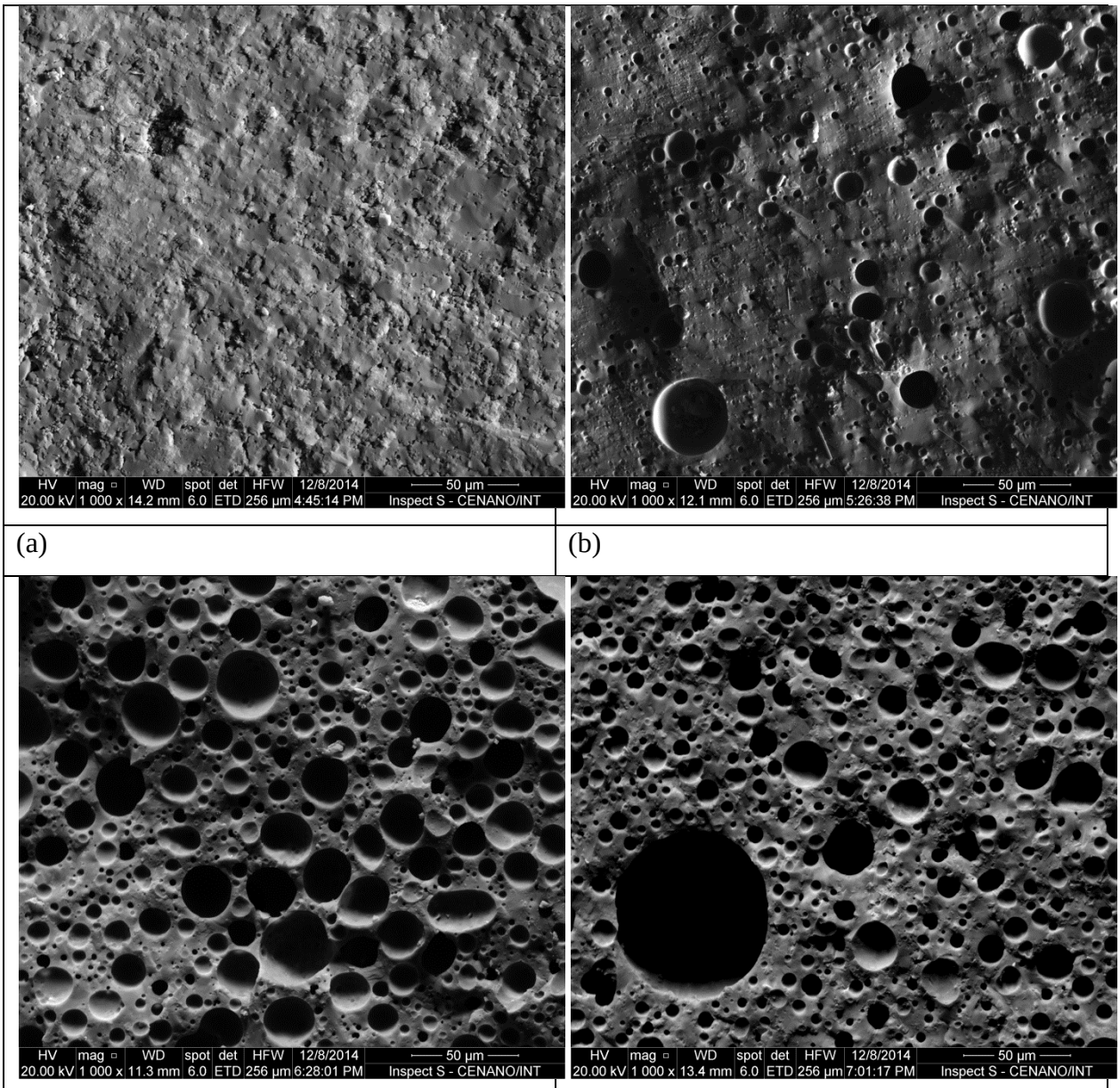
Pode-se observar que o aumento de temperatura de sinterização proporcionou maior quantidade e tamanho de poros nas peças. As peças obtidas em 600 e 650ºC apresentaram poucos poros e de tamanho muito pequeno, levando aos melhores resultados de resistências à flexão. A grande diferença da microestrutura nas temperaturas de 700 e 750ºC, com o aumento na quantidade e tamanho de poros justifica a queda na resistência à flexão.

Entretanto os mecanismos responsáveis pela formação e crescimentos dos poros com o aumento da temperatura ainda não foram esclarecidos.

3.5.2 Composição C2

Na Figura 19 são apresentadas as micrografias relativas à composição C2.

Figura 19 - Micrografias dos materiais de composição C2



(a) (b) (c) (d)

Legenda: (a) – M5; (b) – M6; (c) – M7; (d) – M8.
Fonte: O Autor, 2014.

Observa-se dentre o conjunto acima que as superfícies de fratura de M8 (Figura 19.d) e M5 (Figura 19.a) possuem mais poros e menos poros, respectivamente. Igualmente, verifica-se que a superfície referente à M6 (Figura 19.b) tem menos poros do que a associada com M7 (Figura 19.c).

Como observado na composição C1, o aumento de temperatura de sinterização proporcionou maior quantidade e tamanho de poros nas peças. As peças obtidas em 600ºC apresentaram quantidade e tamanho reduzido de poros em comparação com as outras temperaturas, levando aos melhores resultados de resistências a flexão. A grande diferença da microestrutura com mais e maiores poros em temperaturas superiores justifica queda da resistência à flexão.

3.5.3 Comparações entre as duas composições

Pode-se ver que as superfícies de fratura dos materiais de composição C1 têm menos e menores poros do que os da composição C2, na mesma temperatura.

A análise realizada na seção 3.5 é mais qualitativa do que quantitativa. Entretanto, possibilita indícios que corroboram com certos resultados encontrados neste trabalho. Primeiro, a diminuição da densidade com o aumento da temperatura nas duas composições. Pois a princípio, quanto mais poros o material tiver menor será sua densidade (CALLISTER, 1999). Segundo, a resistência mecânica nos materiais de composição C1 são iguais ou superiores as resistências dos materiais de composição C2 (seção 3.4.3). A porosidade também justifica este fato (ZANOTTO, MIGLIORE, 1991). Trabalhos como os de JI, GU e XIA (2006), ZHANG e LIU (2013) e LU et al. (2014) mostram que a formação de poros pode diminuir a resistência mecânica.

A aglomeração do pó com óxido de nióbio que ocorreu com a composição C2 (seção 3.1) pode ter favorecido a não homogeneidade da massa específica na peça, favorecendo a formação de poros, o que diminui os valores de resistência à flexão (LU et al., 2014).

3.6 **Análise química**

Na tabela 8 são mostrados os elementos químicos encontrados na composição C1 e C2.

Tabela 8 - Composição química de C1 e C2 em porcentagem de massa

Elemento	C1	C2
C	11,93	9,95
O	1,58	5,28
Na	2,37	4,35
Mg	0,78	1,46
Al	0,40	1,12
Si	53,78	55,40
P	13,04	6,73
K	0,85	1,00
Ca	15,28	14,72

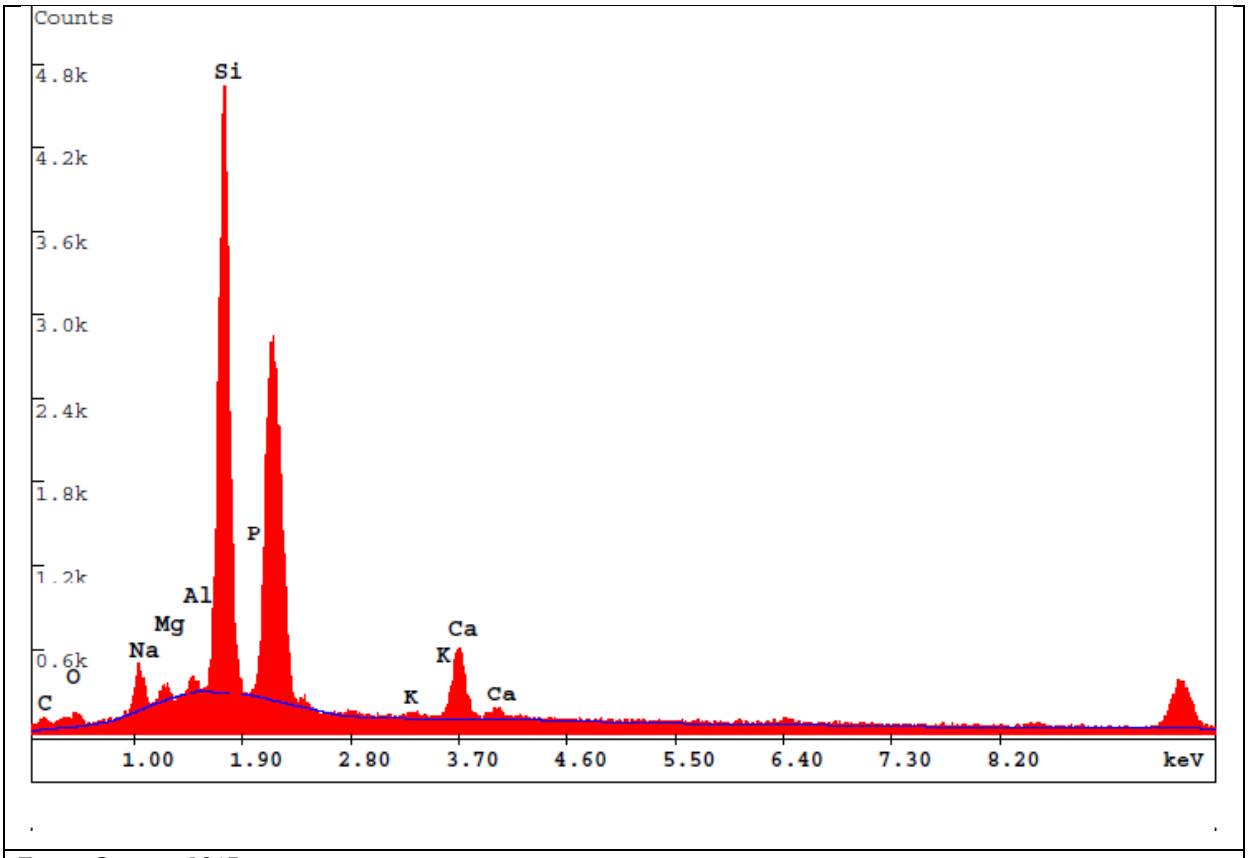
Fonte: O autor, 2014.

Observando a Tabela 8 e a referência já utilizada na seção 1.2 de que um vidro de soda-cal possui cerca de 73% SiO_2, 15% Na_2O, 7% CaO, 1% Al_2O_3 e 4% MgO (BANSAL, DOREMUS, 1986) vê-se que o vidro utilizado nas composições C1 e C2 não é este soda-cal.

As porcentagens dos elementos comuns às duas composições não são iguais. Fato que pode ser justificado pelo método utilizado no ensaio para a obtenção destes elementos e pelo fato de que a composição C2 tem óxido de nióbio.

O não aparecimento do nióbio será justificado com o auxílio da Figura 20.

Figura 20 - EDXRF da composição C2



Fonte: O autor, 2015.

A Figura 20 mostra que o L_{α} (2,17) do nióbio está no mesmo intervalo energético do pico do fósforo. Como foi adicionado 4% em massa de óxido de nióbio na composição C2 a quantidade do elemento nióbio é menor do que este percentual. Logo, a quantidade de nióbio pode ser menor do que a do fósforo. Consequentemente, o elemento nióbio não aparece na Tabela 8.

3.7 **Tratamento matemático**

3.7.1 Composição C1

A seguir são apresentados na Tabela 9 alguns parâmetros referentes à composição C1.

Tabela 9 - Parâmetros para análise matemática dos materiais oriundos da composição C1

Material	M1	M2	M3	M4
σ_m (MPa)	$61{,}9 \pm 13{,}4$	$108 \pm 14{,}4$	$50{,}8 \pm 8{,}8$	$37{,}7 \pm 3{,}9$
σ_0 (MPa)	67,4	114	54,7	39,5
σ_{50}(MPa)	62,5	109	51,3	38,1
m	4,58	7,44	5,81	9,98
R^2	0,897	0,987	0,915	0,928

Fonte: O autor, 2014.

Pode-se ver que para a composição C1 a tensão média de fratura (σ_m) é sempre menor do que a tensão onde a chance de ocorrer fratura é de 50 % (σ_{50}). Logo, a chance do material fraturar com a tensão média é menor do que 0,5, ou seja, o material submetido a esta tensão tem mais chance de suportar o carregamento do que fraturar.

Também $\sigma_0 > \sigma_{50}$ para todos os quatro materiais. Fato parcialmente justificado pela função de Weibull (Equação 2) ser não-decrescente (MONTEIRO, 2001) é a maior chance de ocorrer fratura com a tensão característica (σ_0) (seção 1.7.10), do que com a tensão onde a probabilidade de ocorrer fratura é de 0,5.

Dentre os quatro materiais da composição C1 o M1 e M4 tiveram em torno da tensão média de fratura o maior e o menor desvio padrão que foram aproximadamente 21,6 % e 10,3 %, respectivamente. Paralelamente estes materiais alcançaram o menor e o maior módulo de Weibull (m), respectivamente. Fato justificado pela natureza destes dois parâmetros. Ambos medem dispersões de valores. O primeiro mede o espalhamento de valores em torno

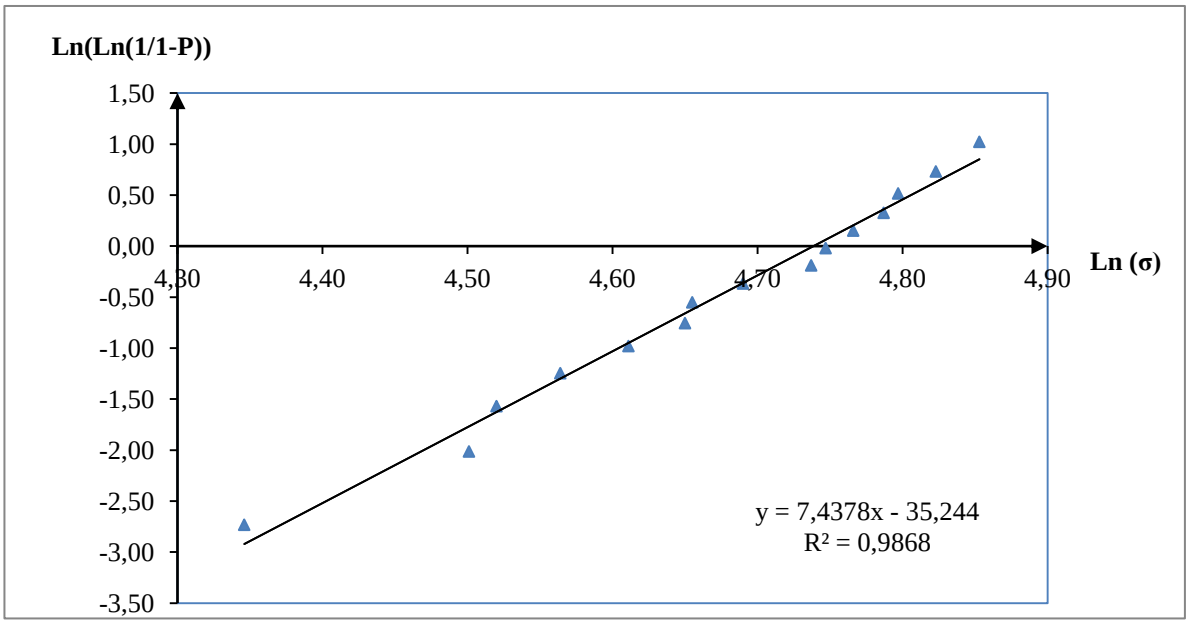
da tensão média de fratura e o segundo a dispersão dos elementos pertencentes ao conjunto das tensões de fratura (ZANOTTO, MIGLIORE, 1991).

Os quatro fatores de correlação R^2 foram próximos ou acima de 0,9. E DEFEZ et al. (2013) utiliza 0,75 como menor valor do parâmetro R^2 em seu estudo relacionado com o módulo de Weibull. Daí se considera aceitável os valores encontrados para os materiais da composição C1.

Como $R^2 \approx 0,9$ então para a composição C1 uma regressão linear representa com acurácia a Equação (4). Isto é crucial para o presente trabalho. Pois, é através da regressão linear envolvendo a Equação (4) que foram encontrados os parâmetros de Weibull.

Na Figura 21 são apresentados dados associados ao material M2.

Figura 21 - Dados associados aos parâmetros de Weibull do material M2



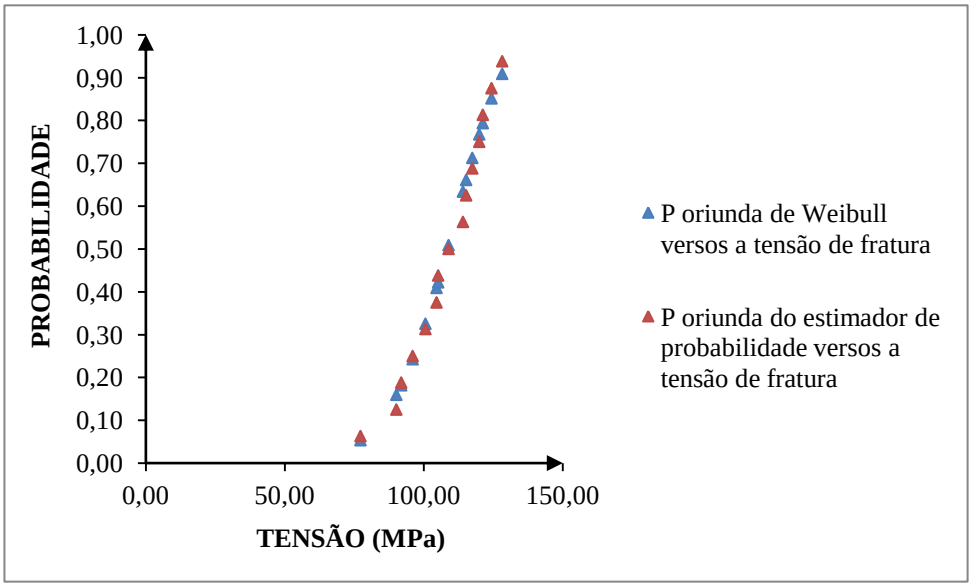
Fonte: O autor, 2014.

Na Figura 21 é mostrado uma parte intermediária da obtenção dos parâmetros de Weibull. A forma desta figura depende das características do material ensaiado (ZANOTTO, MIGLIORE, 1991).

Um fato que chama atenção no procedimento usado por DEFEZ et al. (2013) e MIGLIORE e ZANOTTO (1992) para encontrar o módulo de Weibull é substituir um estimador de probabilidade (Equação 3) no lugar de P na Equação 4 para poder realizar a

regressão linear e obter o módulo. Daí, se supõem que tanto as Equações (2) (esta deu origem a 4) e (3) se relacionam de forma semelhante com as tensões de fraturas correspondentes. Pois, caso contrário poder-se-ia substituir a Equação (3) por outra qualquer (desde que a probabilidade fosse um número menor do que 1) e substituir a mesma na Equação (4). Tal cenário é pouco plausível. Um primeiro passo para verificar tal semelhança é construir um gráfico que compare as probabilidades obtidas através das Equações (2) e (3) com as respectivas tensões de fratura. E isto é feito para o material M2 (Figura 22).

Figura 22 - Probabilidades de fratura do material M2



Fonte: O autor, 2014.

Na Figura 22 observa-se qualitativamente que o comportamento das duas funções são próximos em diversos pontos. Logo, no intervalo estudado, é possível usar o estimador para um primeiro estudo sobre o tema. Entretanto, dependendo da aplicação que este material poderá ter é necessário procurar um estimador que se torne tão próximo da probabilidade obtida pela Equação (2) quanto possível.

3.7.2 Composição C2

A seguir são apresentados na Tabela 10 alguns parâmetros concernentes à composição C2.

Tabela 10 - Parâmetros para análise matemática dos materiais oriundos da composição C2

Material	M5	M6	M7	M8
σ_m (MPa)	$56{,}5 \pm 6{,}4$	$41{,}6 \pm 11{,}3$	$29{,}6 \pm 4{,}9$	$22{,}8 \pm 1{,}6$
σ_0 (MPa)	59,7	46,3	31,7	23,6
σ_{50}(MPa)	57,1	41,8	29,9	23,0
m	8,26	3,56	6,14	14,9
R^2	0,912	0,968	0,979	0,949

Fonte: O autor, 2014.

Observa-se que para a composição C2 a tensão média de fratura é menor do que a tensão onde a chance de ocorrer fratura é de 50 % nos quatro materiais. Daí, a probabilidade do material falhar com a tensão média σ_m é inferior à 0,5. Consequentemente, o material submetido a esta tensão tem mais chance de suportar o carregamento do que romper.

Sem embargo $\sigma_0 > \sigma_{50}$ para os materiais da composição C2. Isto é em parte justificado pela função de Weibull (Equação 2) ser não-decrescente (MONTEIRO, 2001) e a maior probabilidade de ocorrer fratura com a tensão característica (σ_0) (seção 1.7.10) do que com a tensão onde a chance de ocorrer fratura é de 0,5.

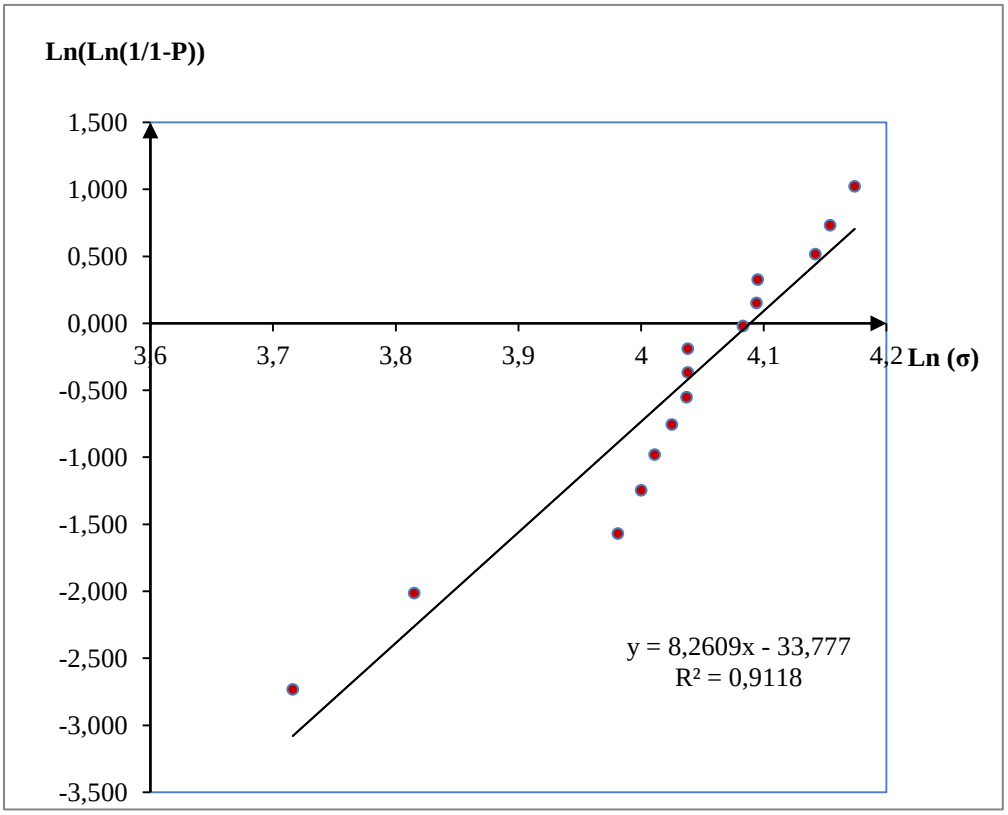
Dentre os materiais da composição C2 o M6 e M8 tiveram em torno da tensão média de fratura o maior e o menor desvio padrão que foram aproximadamente 27,2 % e 7,0 %, respectivamente. Concomitantemente, estes materiais obtiveram o menor e o maior módulo de Weibull, respectivamente. Isto é assegurado pela natureza desses dois parâmetros. Ambos medem dispersões de valores.

Os quatro parâmetros de correlação R^2 foram acima de 0,9. Daí, pode-se considerar que os valores encontrados para os materiais da composição C2 são compatíveis com outros trabalhos da literatura.

Devido à $R^2 > 0{,}9$ então para a composição C2 uma regressão linear pode representar adequadamente a Equação (4).

Na Figura 23 são apresentados dados associados ao material M5.

Figura 23 - Dados associados aos parâmetros de Weibull do material M5

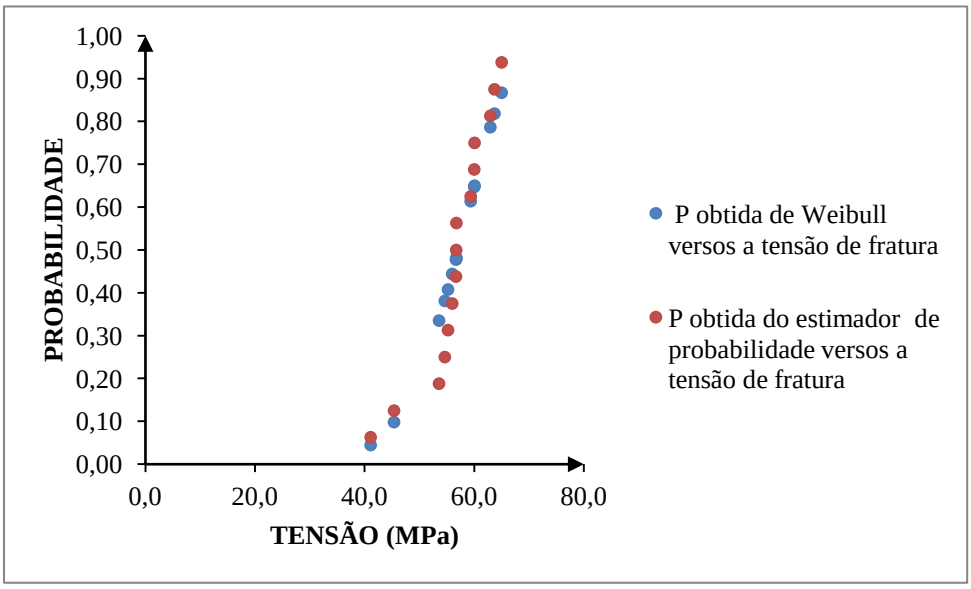


Fonte: O autor, 2014.

Na Figura 23 é mostrada a parte intermediária da obtenção dos parâmetros de Weibull. As características desta figura dependem das propriedades do material ensaiado (ZANOTTO, MIGLIORE, 1991).

Realizando um procedimento análogo ao utilizado no fim da seção 3.6.1 um gráfico que compara as probabilidades obtidas através das Equações (2) e (3) com as respectivas tensões de fratura é construído. Isto é feito para o material M5 na Figura 24.

Figura 24 - Probabilidades de fratura do material M5



Fonte: O autor, 2014.

Pela Figura 24 verifica-se qualitativamente que o comportamento das duas funções é próximos em diversos pontos. Daí, no intervalo observado, é possível usar o estimador para um estudo sobre o tema. Entretanto, dependendo da aplicação que o material poderá ter é necessário procurar um estimador que gere valores tão próximos da probabilidade obtida pela Equação (2) quanto possível.

3.7.3 Comparações entre as duas composições

Tabela 11 - Parâmetros matemáticos

Material	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
σ_m (MPa)	61,9 $\pm$ 13,4	108 $\pm$ 14,4	50,8 $\pm$ 8,8	37,7 $\pm$ 3,9	56,5 $\pm$ 6,4	41,6 $\pm$ 11,3	29,6 $\pm$ 4,9	22,8 $\pm$ 1,6
m	4,58	7,44	5,81	9,98	8,26	3,56	6,14	14,9
R^2	0,897	0,987	0,915	0,928	0,912	0,968	0,979	0,949

Fonte: O autor, 2014.

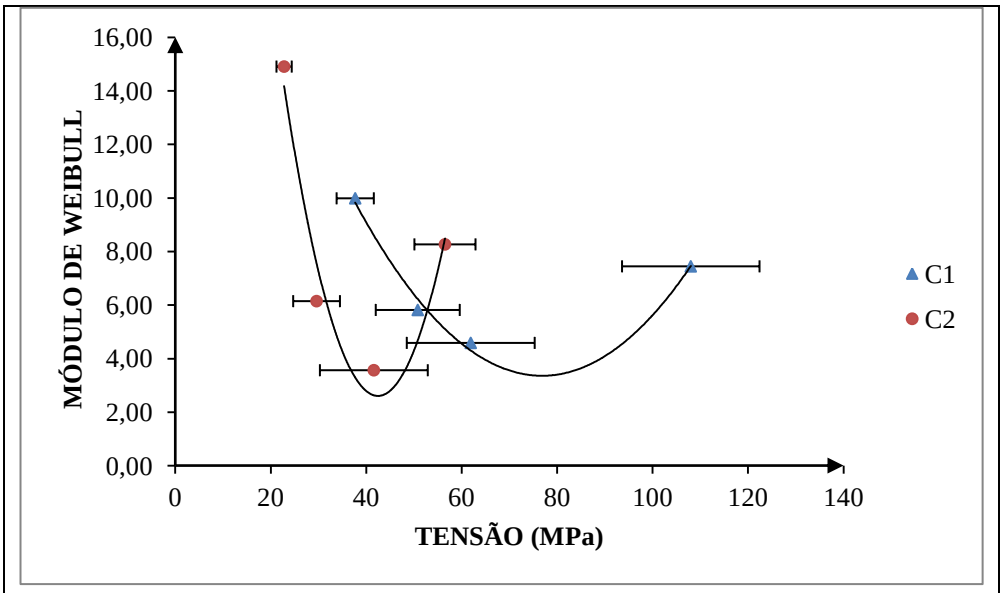
Observando na Tabela 11 o comportamento isolado do desvio-padrão ou do módulo de Weibull não há uma linearidade para as composições C1 e C2; pois, nessas composições os desvios não diminuem ou aumentam com o aumento da temperatura. O mesmo acontece com o m. O desvio de M2 é menor do que o de M1 e maior do que o de M4. Já na segunda composição o desvio de M5 é menor do que o de M6 e M7 e maior do que M8.

Há uma correspondência entre os desvios e os módulos de Weibull em cada composição. Em todos os oitos materiais o menor desvio está associado ao maior Weibull. Tal constatação já foi justificada no presente trabalho.

Comparando o módulo de Weibull dos materiais das duas composições na mesma temperatura final de sinterização vê-se que C2 apresenta uma dispersão de valores de tensão média de fratura menor do que C1, excetuando a comparação entre M2 e M6.

Na Figura 25 pode ser visto alguns fatos relatados acima. Nesta foi colocada uma linha de tendência para viabilizar a análise. Porém, esta é uma suposição matemática baseada nos pontos experimentais coletados. E que pode existir pelo menos uma região (um material produzido a partir de C1 ou C2) onde as duas composições podem ter a mesma resistência mecânica e o módulo de Weibull. O ponto que iniciou este raciocínio pertence à composição C1 e tem coordenadas (50,8; 5,81), onde o primeiro termo é a tensão média de ruptura e o segundo é o módulo de Weibull. Daí, observando a Tabelas 7 e a Figura 25, vê-se que o intervalo de temperatura para produzir um material com composição C2 com iguais resistência e confiança ao material M3 se encontra entre 600 e 650°C.

Figura 25 - Tensão média de fratura e módulo de Weibull



Fonte: O autor, 2014.

Todos os oito materiais apresentaram elevados coeficiente de correlação R^2 considerando trabalhos correlatos da literatura.

DEFEZ et al. (2013) realizou ensaio de flexão de três pontos em materiais cerâmicos. Na menor taxa de aplicação de carga o módulo de Weibull (m), a tensão característica (σ_0) e o R^2 foram 14,82, 24,59 MPa e 0,92, respectivamente. Todos estes valores for alcançados pelo menos parcialmente pelos materiais sintetizados no presente trabalho.

ESTEBAN et al. (2014) produziram dois materiais que tiveram como resistência mecânica 49 ± 7 MPa e 119 ± 7 MPa. O procedimento para encontrar os parâmetros de Weibul foram similares ao empreendido nesta dissertação. Neste artigo os módulos de Weibull associados a menor e maior tensão citadas neste parágrafo foram de 7 e 8,4, respectivamente. Logo, os materiais M5 e M2 têm características de resistência e confiança próximas aos materiais encontrados por ESTEBAN et al (2014).

3.8 **Estudo de caso**

Será descrito os passos iniciais para descobrir se alguns dos materiais obtidos no presente trabalho são capazes de construir um objeto: um piso. Este será utilizado no contexto descrito a seguir.

Supondo que uma empresa de tecnologia irá construir um prédio para sua sede no Brasil. E ela está em sintonia com as necessidades atuais de preservação do meio ambiente. Daí pretende construir uma sede que utilize da melhor forma possível os recursos naturais. Sem embargo, será necessário colocar piso nos andares.

3.8.1 Piso

Para encontrar algumas propriedades que este material necessitará basta pensar na sua utilização. Devido ao intenso movimento de pessoas e objetos sendo transportados será necessário certa tenacidade. O objeto tem que ser capaz de absorver determinada quantidade de energia antes de fraturar. Devido à natureza dos materiais em estudo é relevante saber qual confiança pode ser atribuída a tensão de ruptura. Também em decorrência ao trânsito a resistência à abrasão é importante. Outras duas características importantes são: quanto às propriedades deste material permanecem invariáveis com o passar do tempo e o custo de fabricação. De fato, várias outras características são necessárias como: resistência à variação de temperatura, absorção de líquidos, aspectos estéticos, etc. Porém, como dito anteriormente este é um estudo exploratório.

MENEGAZZO et al. (2002) realizou estudo comparativo entre grês porcelanatos nacionais e importados. Estes podem ser usados como pisos de centros comerciais. Serão utilizados como padrões de comparação dois tipos de grés (piso) um nacional e outro importado contidos no trabalho citado. A escolha destes foi baseada no menor módulo de Weibull encontrada nos dois conjuntos, o de produtos nacionais e o de produtos internacionais. Doravante, será denotado por TN e TI o grês nacional e internacional selecionado, respectivamente (Tabela 12). Suponhe-se que estes pisos satisfação as condições da norma ABNT NBR 13818; pois, os mesmos são comercializados em território nacional.

Tabela 12 - Materiais escolhidos como padrão de comparação

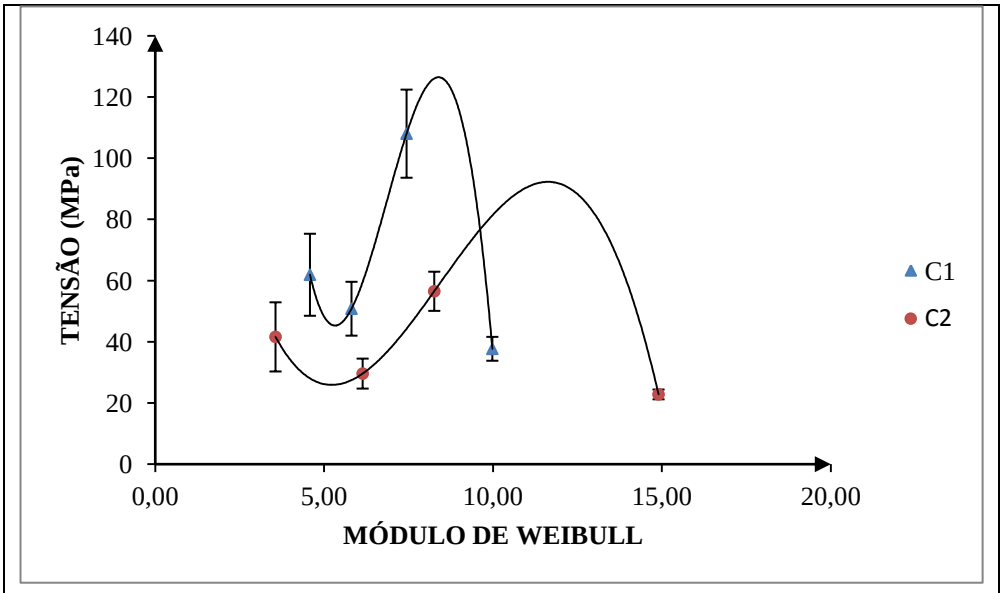
Material	Módulo de Weibull	Tensão de fratura (MPa)
TN	13,8	$64{,}8 \pm 4{,}8$
TI	12,7	$38{,}3 \pm 3{,}3$

Fonte: O autor, 2014.

A seguir são apresentadas as Figuras 26 e 27. Estas foram construídas considerando os oito materiais produzidos na presente dissertação. Serão colocadas linhas de tendências (hipóteses matemáticas) baseadas nos pontos experimentais para viabilizar a análise a ser realizada.

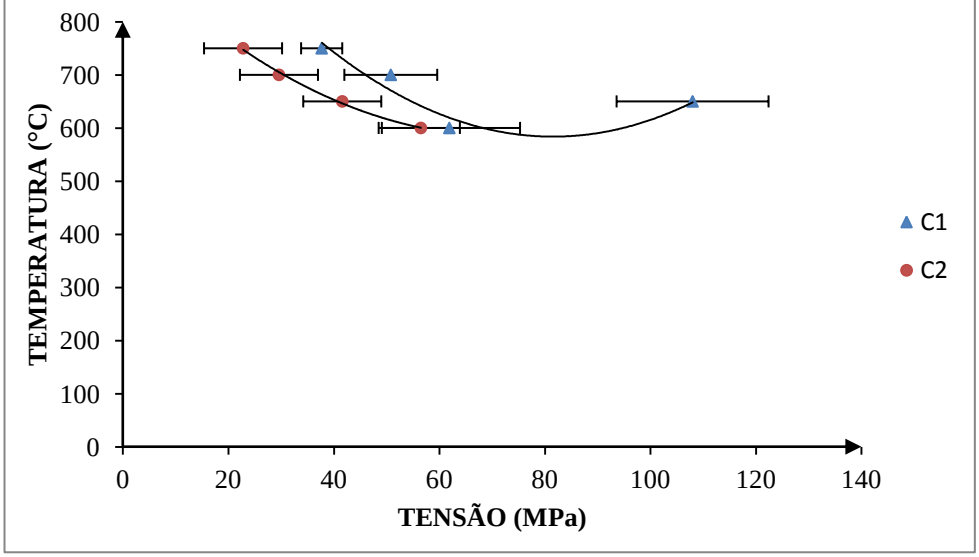
A análise consistirá de a partir do módulo de Weibull próximo aos contidos na Tabela 12 encontrar na Figura 26 a tensão correspondente. Depois, com esta tensão encontrar a temperatura de sinterização necessária para a fabricação do piso na Figura 27.

Figura 26 - Módulo de Weibull e a tensão média de fratura



Fonte: O autor, 2014.

Figura 27 - Tensão e temperatura



Fonte: O autor, 2014.

Considerando TN tem-se m = 13,8. Pela Figura 26 apenas a composição C2 satisfaz esta condição. Onde os extremos do intervalo observado são pontos (8,26; 56,5) e (14,9; 22,8). A tensão mínima requerida é 69,6 MPa que aparentemente pela linha de tendência da Figura 26 pode ser atingida por algum material produzido a partir da composição C2.

Tensão mínima é relativa à máxima tensão requerida "pelo projeto." O piso que será produzido tem que possuir no mínimo esta resistência mecânica. Em princípio sem a perda de outras propriedades se esta tensão for ultrapassada por algum material produzido a partir das composições C1 e C2. Pela Figura 27 o ponto mais próximo de satisfazer esta condição tem coordenadas (56,5; 600), e considerando o desvio-padrão da tensão (Tabela 7) está tensão alcança um valor máximo de 62,9 MPa. Logo, com os materiais disponíveis não é possível satisfazer a condição de resistência mecânica. Entretanto, pelo histórico da composição C2 vê-se que tensões médias de fratura maiores foram encontradas com menores temperaturas de sinterização. Logo pela Figura 27 é possível que algum novo material obtido a partir da composição C2 e utilizando similar rota térmica de fabricação empreendida com temperatura de sinterização entre 500 e 600ºC atenda o requisito da tensão.

É necessário assegurar que esta tensão de projeto implicará no nível de confiança requerido (m=13,8). Observando na Figura 26 a região composta pelos pontos (6,14; 29,6), (8,26; 56,5) e (14,9; 22,8) e nas Tabelas 6 e 10 é plausível supor que um material oriundo de

C2 (um ponto na Figura 26) e sinterizado com temperatura menor do que 600°C pertença à região entre os pontos (8,26; 56,5) e (14,9; 22,8); pois, o ponto (8,26; 56,5) deve caminhar para a direita na curva referente à composição C2 na Figura 26. Porque, diminuindo a temperatura final de sinterização a resistência mecânica aumenta nesta composição, considerando os dados disponíveis. Portanto, este ponto satisfaz os dois requisitos referentes à confiança e resistência mecânica. Supondo que esta hipótese seja verdadeira tem-se que o produto obtido irá satisfazer aos outros três requisitos; pois, elevada dureza e alta inércia química é algo característico dos materiais cerâmicos (CALLISTER, 1999). E em relação ao custo isto já foi relatado no início deste trabalho. É notório que várias outras análises qualitativas e quantitativas devem ser realizadas. Entretanto, o objetivo deste estudo exploratório é mostrar que um material produzido a partir da composição C2 é um forte candidato a um tipo de piso nacional.

Considerando TI tem-se m = 12,7. Logo, pela Figura 26 apenas a composição C2 possui esta característica. Têm-se como extremos do intervalo estudado os pontos (8,26; 56,5) e (14,9; 22,8). A tensão mínima requerida é 41,6 MPa que em princípio pela linha de tendência da Figura 26 pode ser atingida por algum material produzido a partir da composição C2. Pela Figura 27 o ponto procurado pertence ao intervalo entre os pontos (41,6; 650) e (56,5; 600). Daí, aparentemente é possível obter um material a partir de C2 sinterizado com temperatura final entre 600 e 650°C que irá satisfazer os critérios de confiança e de resistência mecânica. Considera-se na Figura 26 a região composta pelos pontos (3,56; 41,6), (6,14; 29,6), (8,26; 56,5) e (14,9; 22,8). Sem embargo, estes pontos são referentes às temperaturas de 650, 700, 600 e 750°C (tabelas 11 e 1). Pelo histórico da composição C2 vê-se que tensões médias de fratura maiores foram encontradas com menores temperaturas finais de sinterização Logo, sendo a temperatura de sinterização maior do que 600ºC o material obtido terá resistência mecânica inferior a 56,5 MPa. Consequentemente, pela Figura 26 terá propriedades pertencentes à região limitada pelos pontos (3,56; 41,6) e (8,26; 56,5). Por conseguinte, não é possível atender simultaneamente os critérios de confiança e de resistência mecânica utilizando a composição C2. Portanto até o presente momento não é possível obter material a partir de C2 que seja equiparável com o grés porcelanato internacional (TI).

CONCLUSÕES

a) O procedimento empreendido possibilitou obter peças cerâmicas com resistência à flexão satisfatória a partir de material obsoleto.

b) O intervalo de temperatura utilizado (600 à 750) °C foi baixo se comparado a estudos correlatos da literatura (950 à 1100) ºC. Entretanto, produziu-se peças cerâmicas com resistência mecânica próximas desses estudos.

c) O material de composição pó de vidro (C1) obteve maior resistência à flexão $\sigma_m = 108 \pm 14{,}4\ \mathrm{MPa}$ na temperatura de sinterização T= 650°C .

d) O material de composição pó de vidro e óxido de nióbio (C2) obteve maior resistência à flexão $\sigma_m = 56{,}5 \pm 6{,}4\ \mathrm{MPa}$ na temperatura de sinterização T= 600°C .

e) A adição de 4% em massa de óxido de nióbio provocou uma diminuição na resistência à flexão no material cerâmico obtido na faixa de temperatura estudada.

f) Os materiais da composição C2 apresentaram mais e maiores poros do que os da composição C1 quando se comparam nas mesmas temperaturas de sinterização.

g) O comportamento dos módulos de Weibull e dos seus respectivos desvios-padrões foram coerentes. Pois, o maior m estava sempre associado ao menor desvio.

h) A composição C2 gerou uma menor dispersão dos valores das tensões de fratura (maior m) do que a composição C1,comparando na mesma temperatura, excetuando a relação entre os materiais M2 e M6. Daí, vê-se que no intervalo de temperatura estudado os materiais da composição pó de vidro e óxido de nióbio (C2) são mais confiáveis do que os da primeira composição, considerando a resistência mecânica.

PERSPECTIVAS FUTURAS

a) Buscar obter um material da composição C2 com temperatura final de sinterização de 500ºC e 550ºC. Ver se há uma tendência de crescimento na resistência mecânica em relação ao material M5

b) Realizar testes de dureza nos materiais obtidos. Observar se há uma correspondência entre a resistência à flexão e a resistência ao risco.

c) Estudar as relações entre sinterização e poros nas duas composições.

d)Empreender estudo preliminar sobre a usinabilidade destes materiais.

e) Buscar algum dispositivo simples onde alguma parte dele como um cilindro possa ser construída com um dos oito materiais obtidos. Posteriormente, verificar as suas respostas a estímulos externos.

f) Estudar a utilização do para-brisa moído como frita para a indústria cerâmica.

REFERÊNCIAS

ALVES, H. J.; ZAUBERAS, R. T.; BOSCHI, A. O. Influência da distribuição granulométrica de argilas via seca sobre o rendimento de moagem em moinho de martelo. *Cerâmica*, v.56, p.66 -70, 2010.

ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. Cadernos temáticos- *Química nova na escola*, fevereiro, 2001.

AMERICAN SOCIETY TESTING OF MATERIALS. *ASTM C 1161-13.* Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature. 2013.

ASSIS, J. M. K. *Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivada com nióbia para aplicações estruturais.* 2007. Dissertação de mestrado, INPE, São José dos Campos, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 13818. Placas cerâmicas para revestimento - Especificação e métodos de ensaios. 1997.

AZEVEDO, L. M. S. *Síntese do Niobato de sódio a partir do óxido de nióbio e nióbio metálico*. 2010. Dissertação de mestrado, IME, Rio de Janeiro, 2010.

BANSAL, N. P.; DOREMUS, R. H. *Handbook of glass properties.* Orlando: Academic Press, 1986.

BERUTTI, F. A. *Aplicação de métodos de ultra-som para avaliação e caracterização da microestrutura de materiais cerâmicos à base de alumina e sua associação com propriedades mecânicas*. 2004. Tese de doutorado, UFRGS, Porto Alegre, 2004.

BOLZON, L. B. *Nb_2O_5 como fotocatalisador para a degradação de índigo de carmina*. 2007. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

BRITO, F. I. G.; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO, J. M. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. *Holos*, v.3, p.204-211, 2007.

BUSTAMANTE, G. M., BRESSIANI, J. C. A indústria cerâmica brasileira. *Cerâmica industrial*, 2000.

CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução.* 5.ed. Rio de Janeiro:LTC.1999.

CAMARGO, A. C. *Comparação das características de corpos de alumina, a verde e após sinterização, obtidos pelos processos de prensagem uniaxial, prensagem isostática e prensagem uniaxial e isostática*. 1993. Dissertação de mestrado, IPEN-USP, São Paulo, 1993.

CARGNIN, M.; SOUZA, S. M. A. G. U., SOUZA, A. A. U., NONI, A. D. Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo BIIa. *Cerâmica*, v.57, p.461-466, 2011.

CARRISSO, R. C.; CORREIA, J. C. G. *Classificação e Peneiramento*. CETEM, Rio de Janeiro, 2004.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. *Ceramic Materials- Science and Engineering*. 1 ed. New York: Springer. 2007.

CASTAGNET, M. *Avaliação da compressibilidade de misturas de pós de nióbio e alumínio ativadas mecanicamente*. 2008. Dissertação de mestrado, IPEN-USP, São Paulo,2008.

COLLINI, L.; CARFAGNI,G.R. Flexural strength of glass–ceramic for structural applications. *Journal of the European Ceramic Society*, v.34, p. 2675–2685, 2014.

CONSELHO NACIONAL DE TRÂNSITO. *Resolução nº254*. Brasília, 2007.

DEFEZ, B.; PERIS-FAJARNÉS, G. SANTIAGO ,V.; SORIA, J. M.; LLUNA ,E. Influence of the load application rate and the statistical model for britle failure on the bending strength of extruded ceramic tiles. *Ceramics International*, v39, p.3329-3335, 2013.

DHALIWAL, A. K., HAY, J. N. The characterization of polyvinyl butyral by thermal analysis. *Thermochimica acta*, v391, p.245-255, 2002.

ESTEBANA, S. L.; BARTOLOME, J. F., DÍAZ, L. A.;TEJEDA, L. E.; PRADO, C.; PIRIZ, R. L.; TORRECILLAS, R.; MOYA, J. S. Mechanical performance of a biocompatible biocide soda–lime glass-ceramic. *Journal mechanical behavior of biomedical materials*, v34, p.302-312, 2014.

GALVÃO, A, C. P.;FARIAS, A. C. M. Viabilização de rejeitos de vidro para produção de tijolos cerâmicos. *Holos*, v.4, 2013.

GODINHO, K. O; HOLANDA, J. N. F.; SILVA, A. G. P. Obtenção e avaliação de propriedades tecnológicas de corpos cerâmicos à base de argila e vidros reciclados. *Cerâmica*, v.51, p.419-427, 2005.

JI, S.; GU, B.; XIA, B. Porosity dependence of mechanical properties of solid materials. *Journal Mater sci*, v.41, p 1757–1768, 2006.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. *Introduction to Ceramics*. 2ed. New York: John Wiley & Sons. 1976.

LU, J.; LU, Z.; PENG, C.;LI, X.; JIANG, H. Influence of particle size on sinterability, criystallisation kinetics and flexural strength of wollastonite glass-ceramics from waste glass and fly ash. *Materials Chemistry and Physics*, v.148, p.449-456, 2014.

MAIA, S. B. *O vidro e sua fabricação*. Rio de Janeiro: Interciência. 2003.

MENEGAZZO, A. P. M.; PASCHOAL, J. O. A.; ANDRADE, A. M.; CARVALHO, J. C.; GOUVÊA, D. Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos Tipo Grês Porcelanato e Granito. *Cerâmica industrial*, 2002.

MIGLIORE JÚNIOR, A. R.; ZANOTTO, E. D. Sobre a determinação dos parâmetros de Weibull. *Cerâmica*, v.38, n. 253, 1992.

MONTEIRO, A. L. A. *Um sistema para o cálculo da resistência mecânica de materiais frágeis pelo uso do método estatístico de Weibull*. 2001. 63f. Monografia – Escola de engenharia, UNESP, Guaratinguetá, 2001.

MORAIS, D. *Avaliação da tensão superficial do PVB e PA-6*. 2008. 100 f Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2008.

NASCIMENTO, S. F. *Comportamento mecânico e processamento de materiais II*. Nova Friburgo. Escola de Engenharia da UERJ, 2011. Notas de aula.

_____. *Materiais vítreos*. Nova Friburgo. Escola de Engenharia da UERJ, 2012. Notas de aula.

NEVES, E. *Obtenção de material vitrocerâmico a partir de cinza pesada de carvão mineral.* . 2002. Tese de doutorado, UFSC, Florianópolis, 2002.

PEREIRA, R. F. Sumário Mineral DNPM/MG.2013.

ROCHA, F. N., SUAREZ, P. A. Z., GUIMARÃES, E. M. Argilas e suas Aplicações em Utensílios e Materiais Cerâmicos. *Revista Virtual de Química*, 6 (4), 2014

SAKAI, Y.; FUTAKUCHI, T.;KARAKI, T.; ADACHI, M. Effects of NiO addition on (K,Na,Li)NbO3–BaZrO3–(Bi,Na)TiO3-based ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53, 09PB07, 2014

SANTOS, C.; STRECKER, K.; PIORINO NETO, F.; SILVA, O.M.M.; BALDACIM, S.A.; SILVA, C.R.M. Evaluation of the Reliability of Si_3N_4-Al_2O_3-CTR_2O_3 Ceramics through Weibull Analysis. *Materials Research*, Vol. 6, No. 4, p. 463-467. 2003.

SENISE, J.T.; NAKASHATO, J.; SELMIKAITIS, A.; SANCHES, L. M. Secagem de peças moldadas de sílica em forno de microondas, 1990. Blumenau. Anais do 34° Congresso Brasileiro de Cerâmica, v.2, p 479- 484.

SOUZA, R. M. F.; FERNANDES, L. E. GUERRA, W. Nióbio. - *Química nova na escola*, v.36, nº1, p. 68-69, 2013.

TEIXEIRA, T. R. A. Uma análise do setor industrial de cerâmica de uso doméstico e afins. *Geografares*, nº15, p. 227-266. 2013

TRINDADE, V. A., *Estudo da cinética de cristalização da vitrocerâmica com análise térmica*, 2013. Projeto de graduação, IPRJ-UERJ, Nova Friburgo, 2013.

VARGAS, I. M.; WIEBECK, H. Reciclagem de vidro laminado: utilização dos vidros de baixa granulometria como carga abrasiva na formulação de vernizes de alto tráfego para pisos de madeira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v.17, n.2, p.137-144. 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*, 39,p. 1943-1949. 2013.

ZANOTTO, E. D.; MIGLIORE JÚNIOR, A. R. Propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos: Uma introdução. *Cerâmica*, 37,247. 1991.

ZANOTTO, E. D. Vitrocerâmica. In: ENCONTRO NACIONAL DE CERÂMICA AVANÇADA, 1., 1986, São Paulo. Anais do 1º Encontro de cerâmicas avançadas da associação de cerâmica brasileira. São Paulo: Associação de cerâmica Brasileira, 1986. p.88-101.