

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VITROCERÂMICAS OBTIDAS A PARTIR DE PÓ DE VIDRO RECICLADO DE PARA-BRISAS E ADIÇÃO DE Nb_2O_5

Data de aceite: 01/12/2022

Hiasmim Rohem Gualberto

Instituto Politécnico - IPRJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ, Nova Friburgo - RJ
Instituto Federal Fluminense – IFF, campus Quissamã, Rio de Janeiro - RJ

Mônica Calixto de Andrade

Instituto Politécnico - IPRJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ, Nova Friburgo - RJ

Edgard Poiate Júnior

Instituto Politécnico - IPRJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ, Nova Friburgo - RJ

Luiz Carlos Bertolino

Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, Rio de Janeiro - RJ

Domenio de Souza Faria

Instituto Politécnico - IPRJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ, Nova Friburgo - RJ

matriz amorfa com cristais dispersos e podem ser produzidas a partir da cristalização controlada do vidro. Esse trabalho propôs a produção de vitrocerâmicas a partir de pó de vidro oriundo de para-brisas descartados, agregando valor ao resíduo. Também foram adicionadas diferentes concentrações de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) para atuar como agente nucleante e facilitar a cristalização. Foram obtidas quatro composições: sem Nb_2O_5 , com 5%, 10% e 15% de Nb_2O_5 . No processo de produção foi adotada a temperatura de sinterização de 700°C e dois tempos de sinterização, 1 h e 3 h. Foram realizadas a difração de raios x para análise das estruturas cristalinas, e microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura. Para caracterização mecânica foi realizada a tração diametral. As medidas dos CPs (corpos de prova) foram avaliadas pela retração linear e por análise do volume. A difração de raios x mostrou a presença de fases cristalinas em 700°C apenas na presença do agente nucleante. Além disso, foi evidenciada a estrutura cristalina isoleucita referente ao niobato de sódio, que apresenta propriedades dielétricas de interesse. Já a retração linear foi reduzida a medida que o Nb_2O_5 era adicionado, mostrando que o agente nucleante dificulta

RESUMO: A reutilização e a reciclagem de produtos em final de vida útil são cruciais quando se consideram os problemas ambientais causados pelos resíduos gerados. Vitrocerâmicas apresentam uma

a sinterização das peças. Sem a adição do agente nucleante, foram obtidas as maiores resistências à tração diametral, sendo a maior de 25,57 MPa. No entanto, o desvio padrão foi elevado, fato que foi reduzido na presença do pentóxido de nióbio. Assim, mesmo o Nb_2O_5 tendo reduzido a resistência mecânica das vitrocerâmicas, ele ajudou a promover a cristalização, o que pode favorecer a reprodutividade das propriedades mecânicas.

PALAVRAS-CHAVE: Vitrocerâmicas, Reciclagem, Difração de Raios X, Tração Diametral, Pentóxido de Nióbio.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF GLASS-CERAMICS OBTAINED FROM RECYCLED GLASS POWDER OF WINDSHIELDS AND ADDITION OF Nb_2O_5

ABSTRACT: The reuse and recycling of end-of-life products is crucial when considering the environmental problems caused by the generated wastes. Glass ceramics have an amorphous matrix with dispersed crystals that can be produced from the controlled crystallization of glass. In this work, it is proposed the production of glass ceramics from glass powder obtained from discarded windshields, adding value to the waste. Additionally, different concentrations of niobium pentoxide (Nb_2O_5) were considered to act as a nucleating agent and facilitate the crystallization. Four compositions were obtained: without Nb_2O_5 and with 5%, 10% and 15% of Nb_2O_5 . In the production process, a sintering temperature of 700 °C and two sintering times of 1 h and 3 h were adopted. To study the produced glass ceramics, different characterization analyses were carried out. X-ray diffraction was performed to analyze the crystalline structures, and scanning electron microscopy (SEM) of the fracture surface. For the mechanical characterization, diametral traction was performed. Measurements of the specimens were performed by the linear shrinkage of the volume. By X-ray diffraction it was found that the presence of crystalline phases at 700 °C only occurs in the presence of the nucleating agent. In addition, the isoleucite crystal structure referring to sodium niobate was evidenced, which presents interesting dielectric properties. The linear shrinkage was reduced as the Nb_2O_5 was added, showing that the nucleating agent makes the sintering of the pieces more difficult. Without the addition of the nucleating agent, the highest diametral tensile strengths were obtained, with the highest being 25.57 MPa. However, the standard deviation were higher without the addition of the nucleating agent, being reduced with the presence of niobium pentoxide. Thus, even though Nb_2O_5 reduced the mechanical strength of glass-ceramics, it promotes crystallization, which may favor the reproducibility of mechanical properties.

KEYWORDS: Glass-ceramics, Recycling, X-Ray Diffraction, Diametral Traction, Niobium Pentoxide.

1 | INTRODUÇÃO

Com a obsolescência programada dos produtos, muito resíduo tem sido gerado (CASTRO, SOUZA, GONÇALVES, 2012). A fim de minimizar os efeitos do lixo gerado, legislações vêm surgindo, buscando promover a logística reversa, tal que a responsabilidade do destino do produto após o seu fim de vida é compartilhada tanto pelos consumidores

quanto pelos produtores. No Brasil tem-se a PNRS (Política Nacional de Resíduos Sólidos), Lei nº 12.305/10 (LEI Nº 12.305, 2010), que busca exercer esse papel. Pensando nisso, tem-se buscado novas utilidades para os materiais descartados, sempre associadas ao aumento do valor agregado e à diminuição de gastos energéticos (LU, et al, 2016; MI, et al., 2017; AVANCINI et al., 2018; SPÍNOLA, Danielle CS et al, 2019)

Um exemplo de material amplamente utilizado pela sociedade são os vidros, que podem ser reciclados ou reaproveitados de diversas maneiras. Quando se observa a indústria automobilística, nota-se uma montante de vidro elevada, pois cerca de 3% do peso de um veículo é composta por vidro (CASTRO, SOUZA, GONÇALVEZ, 2012), sendo que os para-brisas e janelas são trocados ao longo da vida útil do veículo. Além disso, segundo *WardsAuto* (2019), que apresenta uma das melhores estimativas sobre o número de veículos no mundo, há cerca de 1,32 bilhões de veículos nas ruas, sendo que esse número é crescente (VOLANTEC, 2019).

Visto que há muito vidro descartado necessitando de um destino, buscou-se um destino para os para-brisas descartados, produzir vitrocerâmicas a partir de resíduo do vidro dos para-brisas. Vitrocerâmicas são materiais compostos de uma matriz amorfa com cristais dispersos, que podem ser obtidos a partir da cristalização controlada de vidros (CHO, 2016). Além disso, apresentam excelentes propriedades mecânicas, estabilidade química e térmica, podendo ser usadas em uma ampla faixa de aplicações, como cooktops, espelho de telescópios, (ZANOTO, 2010; WANG, 2017; FAN,& LI, 2013).

Partindo de um material amorfo pré-existente, o vidro, reduz-se os gastos com a produção de vitrocerâmicas e a retirada de recursos da natureza. Assim, dá-se destino a um resíduo, produzindo um material com valor agregado. Logo, esse trabalho objetivou produzir vitrocerâmicas a partir de vidro de para-brisas, usando óxido de nióbio como agente nucleante, e avaliar a influência de diferentes concentrações desse agente nucleante e do tempo de sinterização nas propriedades mecânicas, e na variação dimensional das vitrocerâmicas produzidas.

2 | METODOLOGIA

2.1 Produção das vitrocerâmicas

As etapas dos processos realizados desde a obtenção do para-brisa até a produção da vitrocerâmica são apresentadas na Figura 1. A transformação do vidro em pó foi realizada através de corte, seguido de um processo de moagem, depois peneiramento em peneira com granulometria de 210 μm (Bertel, Brasil), em que as partículas maiores e os pedaços do PVB (polivinil butiral) foram removidos.

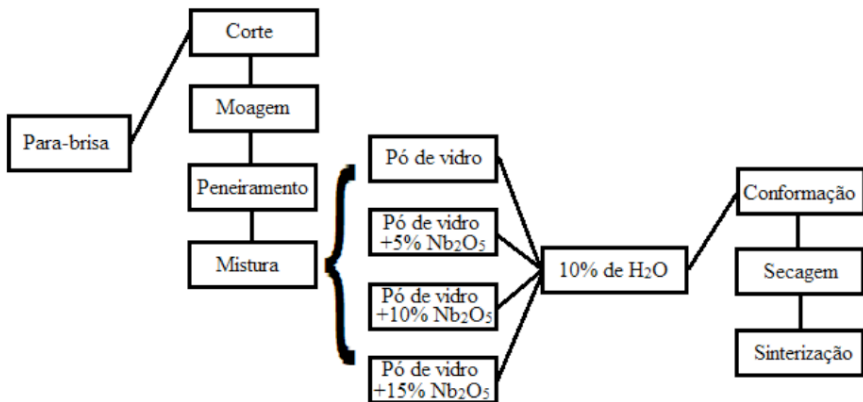


Figura 1: Esquema do processo de produção das vitrocerâmicas.

Após a obtenção do pó de vidro, este foi misturado com diferentes concentrações de óxido de nióbio. Sendo usados 5%, 10% e 15% p/p de Nb_2O_5 , além da composição sem esse óxido, ou seja, com 0%. Para facilitar a conformação foram adicionados 10% p/p de água, para atuar como agente aglutinante e facilitar a remoção da peça do molde.

O processo de conformação foi realizado em matriz circular metálica de 24,03 mm de diâmetro, com prensagem uniaxial com aplicação de uma carga de 25,77 MPa. Foram utilizados 3 g da mistura com 10% de água. Depois de conformadas, as peças produzidas foram secas em 110°C por um período de 1 h para remoção da água que foi adicionada. Em seguida foram sinterizadas em 700°C usando uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ partindo da temperatura ambiente (N1100, Fornitec, Brasil) e ficando por 1 h em 700°C , para um grupo e 3 h para outro grupo de peças. Assim, foram produzidas vitrocerâmicas com quatro composições e dois tempos de sinterização, o que gerou 8 grupos de vitrocerâmicas.

A fim de facilitar a identificação desses lotes, eles foram chamados de L, sendo usado o número 1 ou 3 antes do L para representar o tempo de sinterização e os números 1, 2, 3 e 4 depois do L, que estão relacionados às porcentagens de 0%, 5%, 10% e 15% respectivamente. Por exemplo, o lote 3L4 representa o grupo de vitrocerâmicas que foram produzidas com 3 h de sinterização e com 15% de Nb_2O_5 .

2.2 Caracterização

A Difração de Raios X foi realizada no pó das vitrocerâmicas produzidas, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ (40 kV/25 mA), velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$ por passo, com tempo de contagem de 1 segundo por passo, sendo coletados de 4 a $70^\circ 2\theta$ (Bruker-D8, Endeavor, Estados Unidos). As interpretações qualitativas foram feitas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF2 (ICDD, 2006).

A Retração Linear do diâmetro (R) foi calculada para avaliar a variação das dimensões dos CPs após a sinterização, Eq. (1).

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} 100\% \quad (1)$$

onde C_i é o diâmetro inicial do corpo de prova e C_f é o diâmetro após a sinterização. Além do diâmetro também foi medida a espessura. Tanto o diâmetro quanto a espessura são a média de 3 medições ao longo de cada CP. A avaliação da retração linear e das variações de dimensões, foi feita a partir da média de 10 CPs de cada lote.

Para as propriedades mecânicas foi realizado o teste de tração diametral segundo a norma ASTM D 3967 – 05, *Standard Test Method for Splitting Tensile Strength of Intact Rock Core Specimens* (2005). Nesse ensaio é aplicada uma carga de compressão para gerar uma tensão de tração. Na Figura 2, tem-se a configuração deste ensaio (AGX-Plus, Shimadzu, Japão). Nessa figura, também se observa um dispositivo usado para manter o CP na posição desejada durante a aproximação e contato com a base de aplicação da carga. Recomenda-se o uso de no mínimo 10 amostras para cada lote.

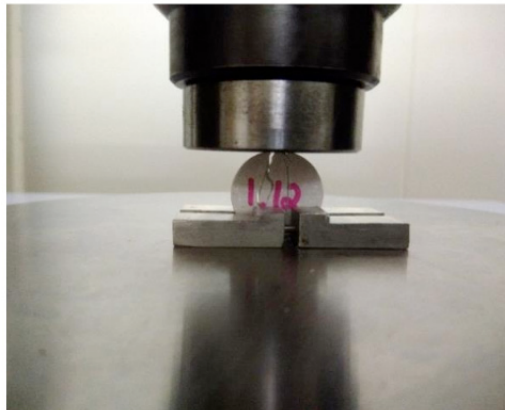


Figura 2: Aparato do ensaio de tração diametral pos teste do CP.

Pela Equação 2, determina-se a resistência à ruptura da Tração Diametral, σ_t . Nessa Equação, P é a carga em que a ruptura ocorreu, L e D são a espessura e o diâmetro do CP, respectivamente.

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

Para as vitrocerâmicas desse trabalho, foi usada a taxa de deslocamento de 0,5 mm/min, visto que a fratura deve ocorrer em um intervalo de tempo entre 1 a 10 minutos.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada nos CPs na superfície de fratura das vitrocerâmicas. Além disso, como os materiais vitrocerâmicos não são condutores, foi necessário recobrir com ouro (JSM-6510LV JEOL, Japão). As imagens

geradas foram feitas com aumento de 1000x.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A difração de raios x das vitrocerâmicas produzidas é apresentada na Figura 3, em (a) tem-se os difratogramas das peças sinterizadas por 1 h e em (b) das sinterizadas por 3 h. Foram identificadas as estruturas cristalinas Zeolita (Z), Estilbita (S), Isoleucita (I) e Quartzo (Q), sendo este último uma estrutura imperfeita, pois é evidenciado apenas um pico referente a estrutura.

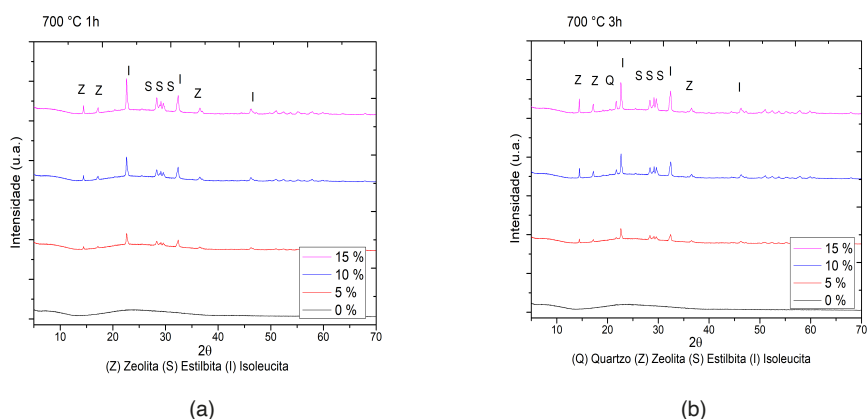


Figura 3: Difratogramas das vitrocerâmicas sinterizadas por 1 h (a) e por 3 h(b)

Percebe-se que sem a adição de Nb_2O_5 , o vidro não cristaliza em nenhum dos tempos de sinterização. As diferentes adições de Nb_2O_5 revelam que a cristalização é facilitada, visto que os picos dos minerais característicos foram se tornaram mais intensos. Além disso, os picos da estrutura Isoleucita (I), que é uma estrutura peroviskita, apresentam elevada intensidade, o que revela um aumento da concentração dessa estrutura. Essa estrutura trata-se de um niobato de sódio, que apresenta propriedades elétricas diferentes das vitrocerâmicas com somente pó de vidro reciclado (AZEVEDO, 2010).

Em relação aos diferentes tempos de sinterização, percebe-se que há uma redução no pico em $22,61^\circ$, o de maior intensidade da estrutura cristalina Isoleucita, quando sinterizada em 3 h. Todavia, evidenciou-se um novo pico em $21,74^\circ$, não notado quando sinterizado por 1 h. Como mencionado anteriormente, esse pico pode estar relacionado ao Quartzo (GUALBERTO, 2019).

Na Tabela 1 são apresentadas as dimensões das vitrocerâmicas, bem como o volume obtido e a retração linear do diâmetro ocorrida depois do processo de sinterização. No geral, o maior tempo de sinterização contribuiu para diminuição da espessura, diâmetro e

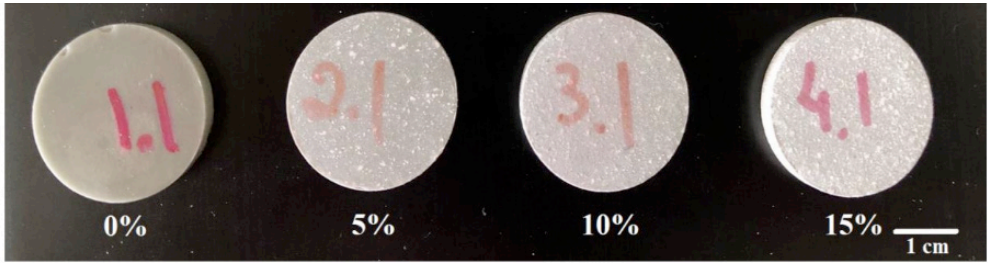
volume e conseqüentemente elevação da retração linear, em relação às peças sinterizadas por 1 h. Em relação à influência do Nb_2O_5 , nota-se que há uma diminuição da espessura, mas aumento do diâmetro com o aumento da adição do Nb_2O_5 , em ambos os tempos. Essas alterações também resultaram em redução da retração linear e aumento do volume da peça.

Lote	Descrição		Média 1 h	D.P.	Média 3 h	D.P.
L1	Pó de vidro + 0% de Nb_2O_5	Espessura (mm)	3,29	0,03	3,28	0,05
		Diâmetro (mm)	20,69	0,02	20,64	0,03
		Retração linear (%)	13,88	0,08	14,11	0,13
		Volume (mm^3)	1108,22	10,87	1097,55	15,91
L2	Pó de vidro + 5% de Nb_2O_5	Espessura (mm)	3,26	0,05	3,24	0,03
		Diâmetro (mm)	20,97	0,02	21,00	0,03
		Retração linear (%)	12,75	0,08	12,61	0,10
		Volume (mm^3)	1126,91	17,90	1121,32	14,68
L3	Pó de vidro + 10% de Nb_2O_5	Espessura (mm)	3,26	0,06	3,14	0,03
		Diâmetro (mm)	21,44	0,02	21,40	0,02
		Retração linear (%)	10,77	0,11	10,95	0,09
		Volume (mm^3)	1173,04	29,73	1128,76	13,12
L4	Pó de vidro + 15% de Nb_2O_5	Espessura (mm)	3,27	0,06	3,17	0,09
		Diâmetro (mm)	22,10	0,06	21,94	0,03
		Retração linear (%)	8,03	0,25	8,68	0,13
		Volume (mm^3)	1249,83	26,61	1188,81	11,69

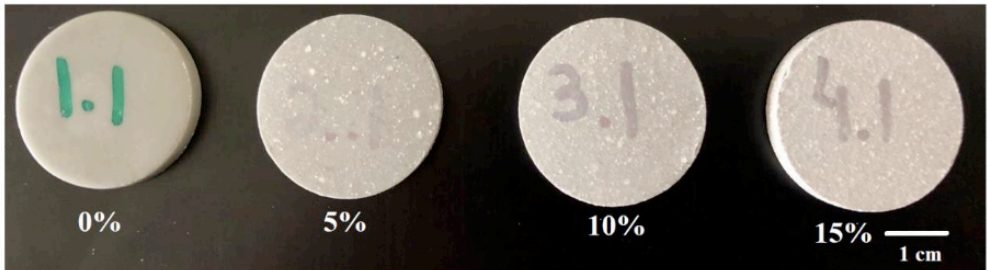
Tabela 1: Propriedades dimensionais das vitrocerâmicas.

As alterações de dimensão são visíveis entre os lotes, como pode ser observado na Figura 4. Nesta figura, tem-se em (a) os lotes sinterizados por 1 h e em (b) os lotes sinterizados por 3 h. Também, observa-se mudança na aparência das vitrocerâmicas, mudando de uma superfície lisa e mais cinza para uma superfície rugosa, mais clara e com pontos brancos que podem ser relacionados ao óxido de nióbio.

Como foi observada na difração de raios x, a cristalização só é desencadeada em 700°C quando há a presença do agente nucleante. Estudos mostram que o processo de sinterização desse tipo de material ocorre por meio de fluxo viscoso (GUALBERTO, 2019). Quando a cristalização ocorre antes do término da sinterização, ela pode prejudicar a sinterização produzindo um material menos denso, ou seja, mais volumoso, que teve menor retração linear. O surgimento dos cristais aumenta a viscosidade do fluxo e dificulta a densificação (FAN & LI 2013; FREDERICCI, 2011).



(a)



(b)

Legenda: (a) Vitrocerâmicas sinterizadas por 1 h e (b) vitrocerâmicas sinterizadas por 3 h.

Figura 4: Amostras das vitrocerâmicas de cada lote produzido.

Os resultados da caracterização mecânica realizada por meio de tração diametral são apresentados na Figura 5. Nota-se que a adição do Nb_2O_5 traz uma redução significativa nos valores da resistência quando comparado com os resultados das vitrocerâmicas sem o uso do agente nucleante. Ocorre uma queda de aproximadamente 25 MPa para valores menores que 10 MPa. Por outro lado, quando observado o desvio padrão, esse tem uma redução quando as vitrocerâmicas são produzidas com Nb_2O_5 . Isso revela que o uso desse óxido produz vitrocerâmicas com melhor reprodutibilidade, podendo estar relacionado à maior homogeneização dos cristais no interior da vitrocerâmica proporcionada pelo agente nucleante.

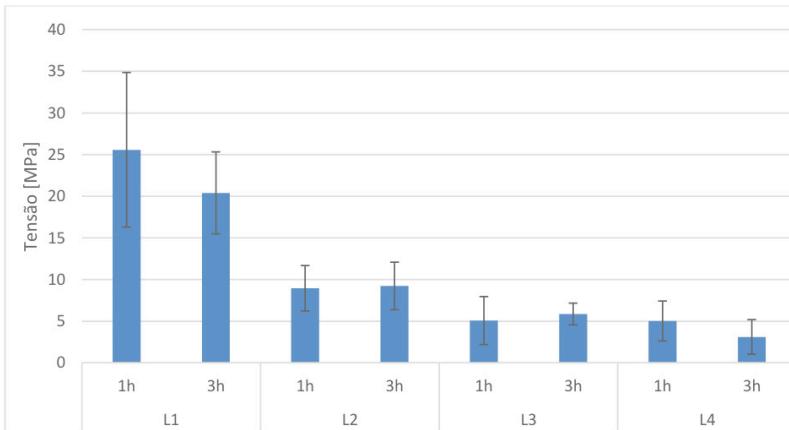
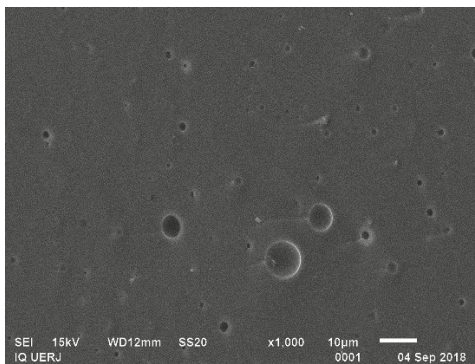
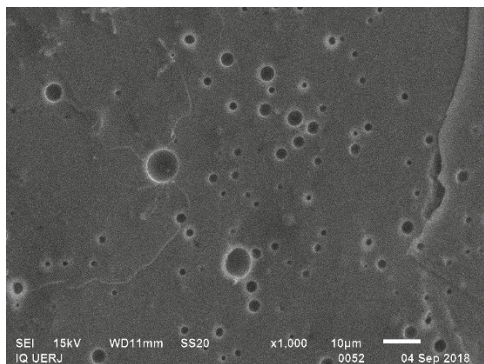


Figura 5: Resistência à tração indireta das vitrocerâmicas produzidas em 700°C.

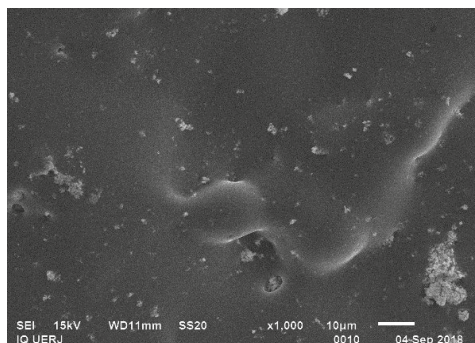
A Figura 6 apresenta as fractografias das vitrocerâmicas produzidas. Por essas micrografias pode-se observar a presença de poros e aglomerados de óxido de nióbio. Esses fatos podem estar relacionados com a redução de resistência ocorrida com a adição de Nb_2O_5 .



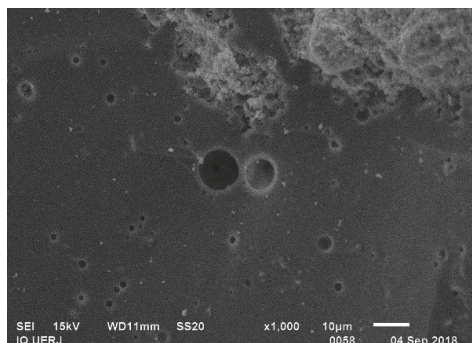
(a)



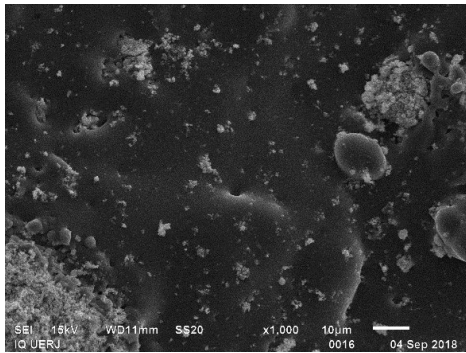
(b)



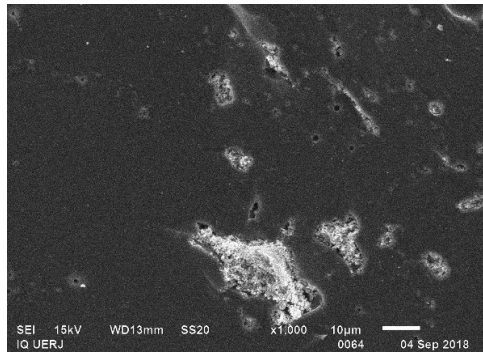
(c)



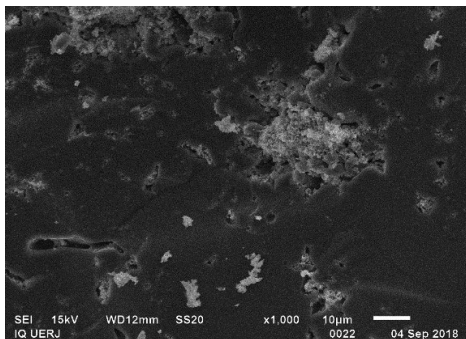
(d)



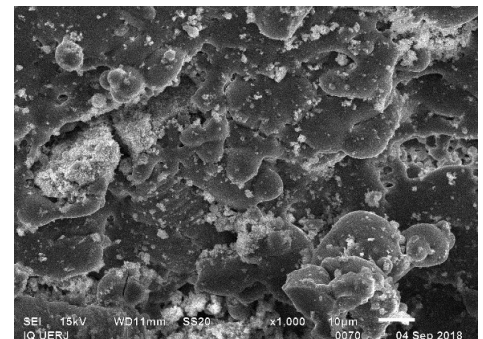
(e)



(f)



(g)



(h)

Legenda: Vitrocerâmicas produzidas com: (a) 0% de Nb_2O_5 em 1 h, (b) 0% de Nb_2O_5 em 3 h, (c) 5% de Nb_2O_5 em 1 h, (d) 5% de Nb_2O_5 em 3 h, (e) 10% de Nb_2O_5 em 1 h, (f) 10% de Nb_2O_5 em 3 h, (g) 15% de Nb_2O_5 em 1 h, (h) 15% de Nb_2O_5 em 3 h.

Figura 6: MEV da superfície de fratura das peças sinterizadas em 700 °C.

4 | CONCLUSÃO

Neste trabalho foi apresentada a produção de vitrocerâmicas a partir de vidro de para-brisas descartados. Notou-se que a adição do Nb_2O_5 permite a cristalização do vidro em 700°C, além de favorecer a formação da fase cristalina de uma estrutura piezoelétrica, o niobato de sódio. Em relação ao uso de maior tempo de sinterização, este não trouxe melhorias significativas a ponto de compensar os gastos energéticos com o maior tempo de sinterização. Já em relação às propriedades mecânicas obtidas pela tração diametral, elas revelaram redução da resistência com a adição do agente nucleante. Por outro lado, houve redução do desvio padrão, além de permitir a cristalização na temperatura de 700°C.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e a FAPERJ pelo apoio financeiro ao projeto.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D. 2938-95. **Standard test method for unconfined compressive strength of intact rock core specimens**. West Conshohocken, USA, 2005. 4 f.

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

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

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

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

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

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

GUALBERTO, Hiasmim Rohem. **Influência das variáveis de sinterização nas propriedades mecânicas e elétricas de vitrocerâmicas produzidas a partir de pó de vidro reciclado e adição de Nb_2O_5** , 2019. 118f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.

L. E. I. Nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil03/ato200, p. 7-2010>.

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

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

SPÍNOLA, Danielle CS et al. Preparation of glass-ceramic materials using kaolin and oil well drilling wastes. **Journal of Materials Research and Technology**, 2019.

VOLANTEC. **Quantos carros existem no mundo?** Disponível em <https://volantesic.pt/detalhes-noticia/quantos-carros-existem-mundo/ID=1399>. Acessado em: 28 de agosto de 2019.

WANG, X. et al. Preparation and characterization of SO₃-doped barium borosilicate glass-ceramics containing zirconolite and barite phases. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 534-539, 2017.

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