



INSTITUTO DE FÍSICA

Universidade Federal Fluminense

Munique Eva Paiva de Araujo

**Uso de escórias na produção de vidros Fosfatos
Alcalinos de Nióbio e caracterizações**

Volta Redonda - RJ
Junho/2022

Munique Eva Paiva de Araujo

**USO DE ESCÓRIAS NA PRODUÇÃO DE VIDROS FOSFATOS
ALCALINOS DE NIÓBIO E CARACTERIZAÇÕES**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

ORIENTADOR: PROF. DR. LADÁRIO
DA SILVA

Volta Redonda - RJ
Junho/2022

Ficha catalográfica automática - SDC/BIF
Gerada com informações fornecidas pelo autor

A658u Araujo, Munique Eva Paiva de
Uso de escórias na produção de vidros Fosfatos Alcalinos
de Nióbio e caracterizações / Munique Eva Paiva de Araujo ;
Ladário da Silva, orientador. Niterói, 2022.
182 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Niterói, 2022.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGF.2022.m.14831262773>

1. Vidro. 2. Escória. 3. Sustentabilidade. 4.
Caracterizações. 5. Produção intelectual. I. Silva,
Ladário da, orientador. II. Universidade Federal Fluminense.
Instituto de Física. III. Título.

CDD -

MUNIQUE EVA PAIVA DE ARAUJO

**USO DE ESCÓRIAS NA PRODUÇÃO DE VIDROS FOSFATOS ALCALINOS DE
NIÓBIO E CARACTERIZAÇÕES**

Orientador: Prof. Dr. Ladário da Silva

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense como pré-requisito para a obtenção do título de Mestre em Física.

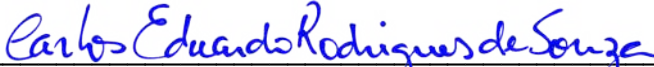
BANCA EXAMINADORA

 Assinado de forma digital por
Ladário da Silva
Dados: 2022.06.29 13:47:47
-03'00'

Prof. Dr. Ladário da Silva
Instituto de Ciências Exatas
Universidade Federal Fluminense - UFF



Prof.^a Dra. Heloisa Nunes Bordallo
Instituto Niels Bohr
Universidade de Copenhague - UC



Prof. Dr. Carlos Eduardo Rodrigues de Souza
Instituto de Física
Universidade Federal Fluminense - UFF

Volta Redonda - RJ

2022

Dedico essa dissertação de mestrado aqueles que permaneceram ao meu lado, me apoiaram e acreditaram no meu potencial desde o início.

Deus, aos meus pais Ademir Alves de Araujo e Eva Aparecida de Paiva e meu noivo Daniel Monteiro de Barros do Rego Barros.

Gratidão pelo amor, pela compreensão e por todo o esforço realizado.

Agradecimentos

Fim do ciclo que comecei com o pé esquerdo. Sim, definitivamente não estava nos meus planos fazer o mestrado imediatamente após a conclusão da graduação. Juntei parte do dinheiro da bolsa de iniciação científica e com o auxílio do meu pai faria um intercâmbio para a Irlanda com uma agência de viagens. Estava aparentemente tudo certo. Me despedi do meu grupo de pesquisa, assinei o contrato e paguei a primeira parcela da viagem. Até que tudo foi por água abaixo, a empresa deu recesso coletivo para seus funcionários e sumiu com o dinheiro de mais de 500 pessoas que assim como eu fariam o intercâmbio. Como sou imediatista, não conseguia entender o porquê disso tudo estar acontecendo. Agora, após dois anos, olho para trás e entendo perfeitamente que os meus planos não são absolutamente nada perto dos planos Dele. Para mim não importa como Ele se chama, pois Ele vai além dos padrões impostos pelas religiões. Sendo assim, agradeço por determinar meus passos, por estar presente em tudo na minha vida, pela saúde dos meus familiares e amigos.

Sou muito feliz pela oportunidade de ter vindo nesta vida como filha de Ademir Alves de Araujo e Eva Aparecida de Paiva. Gratidão por tudo o que fizeram e fazem por mim, obrigada por me fortalecerem todos os dias e lutarem ao meu lado diante de todos os obstáculos. Agradeço meu companheiro dessa vida e noivo, Daniel Monteiro de Barros do Rego Barros, um privilégio viver ao seu lado. Obrigada por me ensinar tanto, por transmitir a sua calma no olhar, por me encorajar todas as vezes que precisei e por ceder para seguirmos em frente. Sem dúvidas vocês três merecem o meu reconhecimento, carinho e admiração. Vocês são incríveis, amo vocês!

Agradeço o conhecimento passado pelos professores das disciplinas que cursei, os quais estabeleceram o aprendizado diário e reconheço todo o esforço realizado por vocês durante à pandemia nas aulas virtuais. Em especial ao meu orientador e amigo, Prof. Dr. Ládario da Silva, obrigada por me aceitar de volta ao grupo de pesquisa tão rápido, me motivar mesmo diante das dificuldades, principalmente por não medir esforços para que eu concluísse esse mestrado durante a pandemia, afinal não está sendo muito fácil ser da área experimental nesses tempos. Inclusive, gastou dinheiro do próprio bolso para bancar ensaios. Todos os seus conselhos foram essenciais para que eu continuasse. Obrigada por sua bondade, generosidade, preocupação e carinho com todos que lhe cercam.

A Universidade Federal Fluminense pelo ensino público de qualidade e aos órgãos de fomento a pesquisa, a FINEP pela aquisição dos equipamentos e o CNPq pela bolsa de mestrado.

Não é possível fazer ciência sozinho e a pandemia reforçou ainda mais essa questão, sendo assim preciso mencionar e agradecer a todos que me auxiliaram nesses dois anos, afinal todos se arriscaram de alguma forma para me auxiliar. Começo pelo professor Dr. Saulo Brinco Diniz, por ceder os fornos para a produção dos vidros e os equipamentos necessários para eu realizar o tratamento superficial dos mesmos, no laboratório do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET- Angra dos Reis). Obrigada por se deslocar de Valença até Angra dos Reis para abrir o laboratório e me deixar trabalhar até às 21h. A professora Dra. Michele Lemos de Souza, que mesmo com um filho asmático, me auxiliou nas medidas de Espectrometria UV-Vis. Obrigada por todas as contribuições nos seminários de grupo, por todas as conversas, por ser uma pessoa solícita e sempre disposta ao trabalho no grupo. Ao professor Dr. Eliel Eleutério Faria agradeço pela paciência em explicar uma técnica que eu não conhecia, realizar as análises de Espectroscopia de Ruptura Induzida por Laser, pelas reuniões para discutirmos os resultados e pelo tempo viabilizado em prol desse trabalho. Ao professor Dr. Elivelton

Alves Ferreira por estar sempre acessível a ajudar, pela boa vontade sempre que solicitado, por conseguir colaboradores para realizarmos análises de Calorimetria Exploratória Diferencial, Difração de Raios-X e pelo empréstimo do cadinho, molde, pinças, todos usados na fusão dos vidros. Ao professor Dr. José Augusto Oliveira Huguenin por realizar as medidas de Ultramicrodureza. Aos professores Dra. Luciana Ghussn e Dr. Raphael Midea Cuccovia Vasconcelos Reis por todas as contribuições nas reuniões com o objetivo de produzir vidros de garrafa, mesmo que não tenha sido concluído o projeto inicial, sou grata por todo o tempo disponibilizados por vocês, aprendi muito. A professora Dra. Giseli Cristina Ribeiro, pelo carinho, pela rapidez em responder minhas mensagens, pelo auxílio imediato e pelas análises de Difração de Raios-X que por intermédio da senhora foram realizadas. Ao professor Dr. Sebastião Ribeiro, por ceder o equipamento utilizado nas medidas de Difração de Raios-X e o seu aluno de doutorado Pedro Henrique dos Santos que efetuou todas as medidas de Difração de Raios-X dos materiais estudados.

Ao professor Dr. Thiago Mozer por disponibilizar o Espectrofotômetro UV-vis para as medidas de absorbância.

A Raiane Aparecida Roza de Campos pela parceria de sempre, na área acadêmica e pessoal. Fico muito feliz de estarmos finalizando essa etapa juntas. Aos meus familiares e amigos, agradeço pelo carinho e incentivo.

“Se a vida lhe der escórias, faça vidros!”

Munique Araujo

Resumo

Este trabalho tem o propósito de sintetizar vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de escória de Alto-Forno, Siderita e Sidercal. O processo utilizado consta na fusão das matérias-primas seguida de um resfriamento. O domínio vítreo desse sistema é dado por $60(NaPO_3)_6 - (40 - x)Nb_2O_5 - xT$, onde x é a porcentagem em peso de escória e assume os valores de 5, 10 e 15. O formador utilizado nesta rede vítrea foi o Hexametafosfato de Sódio $(NaPO_3)_6$, devido ao seu baixo ponto de fusão em virtude da temperatura limite do forno. O Pentóxido de Nióbio, elemento intermediário, foi adicionado exercendo a função de um estabilizador da rede vítrea e para aumentar a durabilidade química do material além de auxiliar na incorporação da escória. No domínio vítreo descrito, a letra T representa o elemento teste que são três tipos de escórias (cedidas pela ArcelorMittal®), conhecidas como coprodutos ou resíduos siderúrgicos obtidos no processo de transformação do ferro em aço. Este elemento foi utilizado devido a presença de diversos óxidos em sua composição e da demanda da sociedade na reutilização de materiais que sobram e muitas vezes não conseguem ser transformados de forma sustentável. Após a síntese, as amostras foram selecionadas e submetidas às análises estruturais, térmicas, químicas, ópticas e mecânicas. Do ponto de vista estrutural, as amostras avaliadas pela técnica de Difração de raios-X demonstraram de maneira geral a presença do halo amorfo e a inexistência de picos cristalinos, caracterizando-as como materiais amorfos. A temperatura de transição vítrea $[T_g]$ foi encontrada a partir da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial o que juntamente com a análise anterior permite confirmar que as amostras mensuradas são de fato vidros. A composição química elementar foi encontrada a partir da técnica de Espectroscopia de Ruptura Induzida por Laser. A baixa rugosidade superficial detectada pela técnica de Microscopia Confocal garantiu uma confiabilidade para as medidas ópticas realizadas. Ao utilizar as técnicas de Elipsometria Espectroscópica na função de Fotometria e a Espectrometria UV-Vis, foi possível medir a transmitância, a reflectância e a absorbância dos vidros. Também, a partir da técnica de Elipsometria Espectroscópica na função de Elipsometria, os parâmetros elipsométricos $tg(\psi)$ e $\cos(\Delta)$ foram extraídos e após serem modelados forneceram o índice de refração e o coeficiente de extinção. Em relação as propriedades mecânicas, a dureza Vickers e o módulo de elasticidade foram encontrados. A presença de óxidos distintos nas escórias proporcionou uma coloração diferente para os vidros sintetizados e ao aumentar a porcentagem de massa da escória, ocorreu o escurecimento da amostra.

Palavras-chave: Vidro; Escória; Sustentabilidade; Caracterizações.

Abstract

This work aims to synthesize Alkaline Phosphates of Niobium with addition of Blast Furnace slag, Siderite and Sidercal. The process used consists of melting the raw materials followed by cooling. The vitreous domain of this system is given $60(NaPO_3)_6 - (40 - x)Nb_2O_5 - xT$, where x is the weight percentage and assumes the values of 5, 10 and 15. The former used in this glass structure was Sodium Hexametaphosphate, $(NaPO_3)_6$, due to its low melting point in virtue to the limit temperature of the oven. Niobium pentoxide, an intermediate element, was added exerting the of a vitreous structure stabilizer and to increase the chemical durability of the material. In the vitreous domain described, the letter T represents the test element, which are three types of slag (provided by ArcelorMittal), known as co-products or steel residues obtained in the process of transforming iron into steel. This element was used due to the presence of several oxides in its composition and the demand of society in the reuse of materials that are left over and often can not be transformed in a sustainable way. After the synthesis, the samples were selected and submitted to structural, thermal, chemical, optical and mechanical analyses. From a structural point of view, the samples measured by the X-ray Diffraction technique generally showed the presence of an amorphous halo and the absence of crystalline peaks, characterizing them as amorphous materials. The glass transition temperature $[T_g]$ was found using the Differential Scanning Calorimetry technique, confirming that the measured samples are surely glasses. The elemental chemical composition was found using the technique of Laser-Induced Rupture Spectroscopy. The low surface roughness detected by the Confocal Microscopy technique guaranteed a reliability for the measurements optics performed. By using Spectroscopic Ellipsometry techniques in the Photometry function and UV-Vis Spectrometry, it was possible to measure the transmittance, reflectance and absorbance of the glasses. Also, from the Spectroscopic Ellipsometry technique in the Ellipsometry function, the ellipsometric parameters $\tan(\psi)$ and $\cos(\Delta)$ were extracted and after being modeled, they provided the refraction index and the extinction coefficient. Regarding the mechanical property, Vickers hardness and elastic modulus were found. The presence of different oxides in the slag provided a different coloration for the synthesized glasses and when increasing the mass percentage of this element, darkening occurred.

Keywords: Glass; Slag; Sustainability; Characterizations.

Lista de Figuras

3.1	Representação bidimensional de um arranjo cristalino em (a) e uma rede vítrea em (b) da sílica (SiO_2). Em vermelho destaca-se os átomos de oxigênio nos vértices e Si no centro. Em verde as ligações entre as cadeias sem alterações em (a) e com alteração em (b).	9
3.2	Representação bidimensional de uma rede vítrea de um vidro silicato com a adição de um metal alcalino. A seta verde representa os oxigênios não ponteante, ou seja, não fazem ponte entre os tetraedros. E a seta amarela o oxigênio ponteante que está fazendo uma ponte entre dois tetraedros. . .	10
3.3	Gráfico que relaciona a variação do volume por unidade de massa em função da temperatura a uma pressão constante, exemplificando o comportamento dos vidros com resfriamento rápido (alta temperatura - Tz) e com o resfriamento lento (baixa temperatura - Ty).	11
3.4	Coprodutos e resíduos gerados pelas siderúrgicas brasileiras e as respectivas aplicações no ano de 2020.	14
3.5	Ilustração de uma onda eletromagnética com propagação na direção z decomposta em um vetor campo elétrico (\vec{E}) na direção x e um vetor campo magnético (\vec{B}) na direção y, oscilando no tempo e no espaço com a mesma amplitude.	19
3.6	Representação da polarização linear à partir da oscilação do campo elétrico no primeiro e terceiro quadrante (sem oposição de fase ($\delta = 2n\pi$)) e no segundo e quarto quadrante (com oposição de fase ($\delta = (2n + 1)\pi$)). . . .	21
3.7	Representação da polarização circular à partir da oscilação do campo elétrico com a rotação no sentido anti-horário ($\delta = +n\left(\frac{\pi}{2}\right)$) e a rotação no sentido horário ($\delta = -n\left(\frac{\pi}{2}\right)$).	22
3.8	Representação da polarização elíptica diante da oscilação do campo elétrico.	23
3.9	Incidência dos campo elétrico e mangético. O gráfico a esquerda representa a polarização da luz na componente p e o gráfico a direita representa a polarização da luz na componente s.	24
3.10	Esquema ilustrativo do espalhamento do raio-X incidente em uma rede cristalina com a condição de interferência construtiva. Lei de Bragg.	27
3.11	Esquema ilustrativo de um equipamento de Calorimetria Exploratória Diferencial.	29
3.12	Termograma da Energia em função da Temperatura, com a representação de uma curva qualquer obtida a partir da medida de DSC. Em 1 ocorre a mudança da linha de base, os vales 2 e 3 representam o processo endotérmico e o pico em 4 demonstra um processo exotérmico.	31
3.13	Processo de formação do plasma descrito em etapas.	33

3.14	Espectros dos vidros com adição de 5%, 10% e 15% de Escória de Sidercal. Foram destacados algumas transições atômicas obtidas nas três amostras no gráfico com a escala maior. São eles: Ca I, Ca II, Mg II, Na I, Nb I e Nb II. No gráfico com escala menor destacou-se uma das linhas espectrais do elemento químico Si I com o objetivo de mostrar que ao aumentar a composição das escórias, as intensidades das linhas espectrais obtidas também aumentaram.	34
3.15	Medida da rugosidade média na primeira linha do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com Adição de 5% de escória de Alto-Forno.	36
3.16	Ilustração da Técnica de Elipsometria, mostrando a mudança do estado de polarização da luz ao interagir com a amostra.	38
3.17	Exemplo de uma amostra com rugosidade desprezível e a aproximação utilizada pelo modelo do tipo Bulk com a respectiva função pseudo-dielétrica.	40
3.18	Esquema da Lei de Beer-Lambert, utilizando o Vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto-forno	42
3.19	Diagonais presentes no indentador Vickers.	44
3.20	Exemplo de uma Curva de Carga-Descarga obtida no ponto 1 do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com Adição de 5% de escória de Sidercal. Onde $F_{máx}$ é a força máxima aplicada, $h_{máx}$ é o deslocamento do penetrador no pico de carga, h_f é a profundidade final da impressão do contato após a descarga e S definido pela rigidez inicial de descarga.	45
3.21	Representação esquemática da indentação produzida para o cálculo do módulo de elasticidade com as grandezas utilizadas nesta análise. A carga aplicada é definida por (F_{max}) , (h_c) é a distância vertical ao longo da qual o contato foi feito chamado de profundidade de contato, (h_s) é o deslocamento da superfície no perímetro do contato, (h_f) é a profundidade final da impressão de dureza, $(h = h_c + h_s)$ e o raio do círculo de contato (a)	46
4.1	Fluxograma que descreve com detalhes todo o processo feito neste trabalho.	47
4.2	Procedimento Experimental utilizado no peneiramento das escórias.	49
4.3	Procedimento Experimental utilizado na fusão das amostras. A imagem descreve o procedimento executado para a amostra 8 da Tabela 4.2	51
4.4	Procedimento Experimental utilizado no tratamento superficial dos vidros.	53
4.5	Vidros obtidos a partir do tratamento superficial descrito, com adição de 5% de escória de Alto-Forno, com 5 e 10% de escória Siderita, com 5%, 10% e 15% de escória de Sidercal. Amostras que visevelmente possuíam muitas cordas e partes cristalinas não passaram pelo procedimento mencionado, com adição de 10% e 15% de escória de Alto-Forno e com 15% de escória de Siderira.	55
4.6	(A) Difratômetro de Raios-X com o destaque nas partes importantes do equipamento e os respectivos porta-amostras (B) do vidro com adição de 5% de escória de Siderita e (C) a escória de Siderita em forma de pó	56
4.7	Diagrama esquemático de um difrômetro de raios-X.	57
4.8	Medida sendo feita no Microscópio Confocal Interferométrico DCM 3D (A) Análise superficial do vidro com adição de 5% de escória de Alto forno (B).	58
4.9	Elipsômetro Espectroscópico SOPRA GES-5E SEMILAB.	60
4.10	Posição dos pontos utilizados nas medidas de Elipsometria e Fotometria.	61

4.11	Medida de Elipsometria no ângulo de 65° sendo realizada no vidro com adição de 5% escória de Alto-forno.	62
4.12	Troca da base e do porta amostra utilizado para uma melhor obtenção da intensidade do sinal na medida de Elipsometria. Medida sendo realizada no vidro com adição de 10% de escória de Sidercal.	62
4.13	Medidas de Transmitância sendo realizadas no ângulo de 90° no vidro com adição de 5% de escória de Siderita acoplado ao porta amostra por uma fita dupla face (A) e no vidro com 5% de escória de Sidercal acoplado ao porta amostra por uma massinha (B).	63
4.14	Espectrofotômetro de duplo feixe UV-2600 Shimadzu.	64
4.15	Parte interna do Espectrofotômetro UV-2600, com o porta amostra vazio que é a referência e o vidro Fosfato Alcalino de Níobio com 5% de escória de Alto forno, acoplado no outro porta amostra.	65
4.16	Equipamento utilizado nas medidas de Ultramicrodureza, Ultramicrodurômetro Shimadzu DUH-211S (A); Lente objetiva com um aumento de 50x focalizando a superfície do vidro com adição de 5% de escória de Alto Forno (B); Medida sendo realizada no vidro com adição de 10% de escória de Sidercal com o indentador do tipo pirâmide triangular com ângulo de ponta de 115° (C).	67
4.17	Medidas realizadas em 5 pontos distintos no vidro com adição de 5% de escória de Alto Forno.	68
4.18	(A) Experimento ocorrendo dentro da câmara óptica - LIBSpector ;(B) Amostra pequena do vidro com adição de escória de Siderita sob o porta amostra antes na emissão do laser pulsado;(C) Incidência de um pulso laser com alta potência produzindo um plasma;(D) Amostra pequena do vidro com adição de escória Siderita sob o porta amostra após a emissão do laser pulsado.	69
4.19	Amostras enviadas para a análise da composição elementar à partir da técnica LIBS.	70
4.20	Representação esquemática da disposição dos equipamentos necessários para a técnica LIBS.	71
4.21	Equipamento utilizado nas medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial.	72
4.22	Amostras enviadas para análise de Calorimetria Exploratória Diferencial.	73
5.1	Difração de Raios-X dos vidros Fosfatos Alcalino de Níobio com adição de escória de Alto-Forno.	75
5.2	Calorimetria Exploratória Diferencial do vidro Fosfato Alcalino de Níobio com adição 5% de escória de Alto-Forno.	76
5.3	Análise superficial e Levantamento Topográfico do Vidro Fosfato Alcalino de Níobio com adição de 5% de escória de Alto forno	79
5.4	Medida em 5 pontos da Transmitância na componente P em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Níobio com adição de 5% de escória de Alto Forno.	80
5.5	Medida em 5 pontos da Transmitância na componente S em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Níobio com adição de 5% de escória de Alto Forno.	81

5.6	Medida em 5 pontos da Transmitância da luz não polarizada PS em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto Forno.	82
5.7	Medida em 5 pontos da Reflectância luz não polarizada PS em função do comprimento de onda no ângulo de 75° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto Forno.	83
5.8	Espectro UV-Vis do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto-Forno. No gráfico com uma escala maior, a primeira seta a esquerda mostra a absorção alta na faixa do Ultravioleta e no gráfico com a escala menor, a primeira seta a esquerda mostra o local que ocorreu uma menor absorção da luz e a segunda seta representa uma pequena absorção no Infravermelho em 833 nm.	84
5.9	Parâmetros elipsométricos do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto Forno no ângulo de 75°. Parâmetros elipsométricos: eixo y esquerdo $\text{tg}(\psi)$; eixo y direito $\text{cos}(\Delta)$ em função do comprimento de onda em (nm).	86
5.10	Índice de refração e Coeficiente de Extinção do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição 5% de escória de Alto Forno no ângulo de 75°. Eixo y esquerdo índice de refração (n) ; eixo y direito coeficiente de extinção (k).	87
5.11	Difração de Raios-X do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de escória de Siderita.	89
5.12	Calorimetria Exploratória Diferencial do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de escória de Siderita.	90
5.13	Análise superficial e Levantamento Topográfico do Vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita.	93
5.14	Análise superficial e Levantamento Topográfico do Vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita	94
5.15	Medida em 5 pontos da Transmitância na componente P em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita.	96
5.16	Medida em 5 pontos da Transmitância na componente S em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita.	97
5.17	Medida em 5 pontos da Transmitância na componente PS em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita.	98
5.18	Medida em 5 pontos da Reflectância na componente PS em função do comprimento de onda no ângulo de 75° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita.	99
5.19	Medida em 5 pontos da Transmitância na componente P em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita.	100
5.20	Medida em 5 pontos da Transmitância na componente S em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita.	101
5.21	Medida em 5 pontos da Transmitância da luz não polarizada PS em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita.	102

5.22	Medida em 5 pontos da Reflectância para a luz não polarizada PS em função do comprimento de onda no ângulo de 75° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita.	103
5.23	Espectro UV-Vis do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita. No gráfico com uma escala maior, a primeira seta a esquerda mostra a absorção alta na faixa do Ultravioleta e no gráfico com a escala menor, a primeira seta a esquerda mostra o local que ocorreu uma menor absorção da luz e a segunda seta representa uma pequena absorção no Infravermelho em 875 nm.	105
5.24	Espectro UV-Vis do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita. No gráfico com uma escala maior, a primeira seta a esquerda mostra a absorção alta na faixa do Ultravioleta e no gráfico com a escala menor, a primeira seta a esquerda mostra o local que ocorreu uma menor absorção da luz e a segunda seta representa uma pequena absorção no Infravermelho em 899 nm.	106
5.25	Parâmetros elipsométricos do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita no ângulo de 75°. Parâmetros elipsométricos: eixo y esquerdo $\text{tg}(\psi)$; eixo y direito $\text{cos}(\Delta)$ em função do comprimento de onda em (nm).	107
5.26	Índice de refração e Coeficiente de Extinção do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição 5% de escória de Siderita no ângulo de 75°. Eixo y esquerdo índice de refração (n) ; eixo y direito coeficiente de extinção (k).	108
5.27	Parâmetros elipsométricos do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita no ângulo de 75°. Parâmetros elipsométricos: eixo y esquerdo $\text{tg}(\psi)$; eixo y direito $\text{cos}(\Delta)$ em função do comprimento de onda em (nm).	109
5.28	Índice de refração e Coeficiente de Extinção do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição 10% de escória de Siderita no ângulo de 75°. Eixo y esquerdo índice de refração (n) ; eixo y direito coeficiente de extinção (k).	110
5.29	Difração de Raios-X do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de escória de Sidercal.	113
5.30	Calorimetria Exploratória Diferencial do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de escória de Sidercal.	114
5.31	Análise superficial e Levantamento Topográfico do Vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal.	117
5.32	Análise superficial e Levantamento Topográfico do Vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal.	118
5.33	Análise superficial e Levantamento Topográfico do Vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal.	119
5.34	Medida em 5 pontos da Transmitância na componente P em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal.	121
5.35	Medida em 5 pontos da Transmitância na componente S em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal.	122
5.36	Medida em 5 pontos da Transmitância da luz não polarizada PS em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal.	123

5.37	Medida em 5 pontos da Reflectância na componente PS em função do comprimento de onda no ângulo de 75° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal.	125
5.38	Medida em 5 pontos da Transmitância na componente P em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal.	126
5.39	Medida em 5 pontos da Transmitância na componente S em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal.	127
5.40	Medida em 5 pontos da Transmitância da luz não polarizada PS em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal.	128
5.41	Medida em 5 pontos da Reflectância na componente PS em função do comprimento de onda no ângulo de 75° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal.	129
5.42	Medida em 5 pontos da Transmitância na componente P em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal.	131
5.43	Medida em 5 pontos da Transmitância na componente S em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal.	132
5.44	Medida em 5 pontos da Transmitância na componente PS em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal.	133
5.45	Medida em 5 pontos da Reflectância da luz não polarizada componente PS em função do comprimento de onda no ângulo de 75° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal.	134
5.46	Espectro UV-Vis do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal. No gráfico, a primeira seta a esquerda mostra o local que ocorreu uma menor absorção da luz e a segunda e terceira setas representam uma pequena absorção nos comprimentos de onda específicos em 941 e 1094 nm na faixa do Infravermelho.	136
5.47	Espectro UV-Vis do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal. No gráfico, a primeira seta a esquerda mostra o local que ocorreu uma menor absorção da luz e a segunda e terceira setas representam uma absorção nos comprimentos de onda específicos em 987 e 1094 nm na faixa do Infravermelho.	137
5.48	Espectro UV-Vis do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal. No gráfico, a primeira seta a esquerda mostra o local que ocorreu uma menor absorção da luz e a segunda seta mostra uma absorção em 987 e 895 nm na faixa do Infravermelho.	138
5.49	Parâmetros elipsométricos do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal no ângulo de 75°. Parâmetros elipsométricos: eixo y esquerdo $\text{tg}(\psi)$; eixo y direito $\text{cos}(\Delta)$ em função do comprimento de onda em (nm).	139
5.50	Índice de refração e Coeficiente de Extinção do vidro com 5% de escória de Sidercal no ângulo de 75°.	140

5.51	Parâmetros elipsométricos do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal no ângulo de 75°. Parâmetros elipsométricos: eixo y esquerdo $\text{tg}(\psi)$; eixo y direito $\text{cos}(\Delta)$ em função do comprimento de onda em (nm).	141
5.52	Índice de refração e Coeficiente de Extinção do vidro com 10% de escória de Sidercal no ângulo de 75°.	142
5.53	Parâmetros elipsométricos do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal no ângulo de 75°. Parâmetros elipsométricos: eixo y esquerdo $\text{tg}(\psi)$; eixo y direito $\text{cos}(\Delta)$ em função do comprimento de onda em (nm).	143
5.54	Índice de refração e Coeficiente de Extinção do vidro com 15% de escória de Sidercal no ângulo de 75°.	144
5.55	Vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de escória Sidercal.	148

Lista de Tabelas

4.1	Composições dos coprodutos Escória de Alto-Forno, Siderita e Sidercal do tipo KR.	48
4.2	Composições dos vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com Escórias de Alto-Forno, Siderita e Sidercal do tipo KR.	50
4.3	Amostras medidas a partir da Calorimetria Exploratória Diferencial.	72
5.1	Linhas de emissão dos elementos identificados na amostra com adição de 5% de escória de Alto-Forno nos respectivos comprimentos de onda.	77
5.2	Linhas de emissão dos elementos identificados na amostra com adição de 10% de escória de Alto-Forno nos respectivos comprimentos de onda.	77
5.3	Linhas de emissão dos elementos identificados na amostra com adição de 15% de escória de Alto-Forno nos respectivos comprimentos de onda.	78
5.4	Rugosidade superficial do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto-Forno.	79
5.5	Medida da Dureza Vickers e do Módulo de Elasticidade do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto-Forno.	88
5.6	Linhas de emissão dos elementos identificados na amostra com adição de 5% de escória de Siderita nos respectivos comprimentos de onda.	91
5.7	Linhas de emissão dos elementos identificados na amostra com adição de 10% de escória de Siderita nos respectivos comprimentos de onda.	92
5.8	Linhas de emissão dos elementos identificados na amostra com adição de 15% de escória de Siderita nos respectivos comprimentos de onda.	92
5.9	Rugosidade superficial do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita.	93
5.10	Rugosidade superficial do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita.	95
5.11	Medida da Dureza Vickers e do Módulo de Elasticidade do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita.	111
5.12	Medida da Dureza Vickers e do Módulo de Elasticidade do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita.	111
5.13	Linhas de emissão dos elementos identificados na amostra com adição de 5% de escória de Sidercal nos respectivos comprimentos de onda.	115
5.14	Linhas de emissão dos elementos identificados na amostra com adição de 10% de escória de Sidercal nos respectivos comprimentos de onda.	116
5.15	Linhas de emissão dos elementos identificados na amostra com adição de 15% de escória de Sidercal nos respectivos comprimentos de onda.	116
5.16	Rugosidade superficial do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal.	118

5.17	Rugosidade superficial do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal.	119
5.18	Rugosidade superficial do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal.	120
5.19	Medida da Dureza Vickers e do Módulo de Elasticidade do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal.	145
5.20	Medida da Dureza Vickers e do Módulo de Elasticidade do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal.	145
5.21	Medida da Dureza Vickers e do Módulo de Elasticidade do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal.	146

Lista de Abreviaturas e Símbolos

DRX Difração de Raios-X

DSC Differential Scanning Calorimetry - Calorimetria Exploratória Diferencial

DIN Deutsches Institut für Normung - Instituto Alemão para Normatização

ICTAC Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria

IR Infravermelho

LIBS Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - Espectroscopia de Ruptura Induzida por Laser

NIST National Institute of Standards and Technology - Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia

SE Spectroscopic Ellipsometry - Elipsometria Espectroscópica

Tg Glass Transition Temperature - Temperatura de Transição Vítrea

UV Ultravioleta

VIS Visível

Sumário

1	Introdução	1
2	Objetivos	6
2.1	Objetivo Geral	6
2.2	Objetivos Específicos	6
3	Revisão Bibliográfica	7
3.1	A formação, estrutura e propriedades dos vidros	7
3.2	Coproducto Siderúrgico	13
3.2.1	Escória de Alto-Forno (Granulada e Dry Pit - Siderita)	15
3.2.2	Escória de Aciaria do tipo KR (Sidercal)	15
3.3	Natureza e propriedades da luz	15
3.3.1	Comportamento Corpuscular	16
3.3.2	Comportamento Ondulatório	16
3.3.3	Princípios ópticos: equações de Fresnel	23
3.4	Difração de Raios-X	25
3.5	Calorimetria Exploratória Diferencial	28
3.6	Espectroscopia de Ruptura Induzida por Laser	32
3.7	Microscopia Confocal	34
3.8	Fotometria: Transmitância e Reflectância	36
3.9	Elipsometria Espectroscópica	38
3.9.1	Modelo Bulk	40
3.10	Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis	41
3.11	Ultra microdurômetro	43
4	Material e Métodos	47
4.1	Matérias-primas vidreiras	48
4.2	Peneiramento dos grãos da Escória, Composição e Síntese dos vidros	48
4.3	Preparação superficial das amostras para os ensaios não destrutivos	53
4.4	Técnicas utilizadas nas caracterizações	55
4.4.1	Difração de Raios-X	55
4.4.2	Microscopia Confocal Interferométrica	57
4.4.3	Elipsometria Espectroscópica	59
4.4.4	Espectrometria UV-vis	64
4.4.5	Ultramicrodureza	66
4.4.6	Espectroscopia de Ruptura Induzida por Laser	69
4.4.7	Calorimetria Exploratória Diferencial	72

5	Resultados e Discussão	74
5.1	Caracterizações dos Vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de escória de Alto-Forno	74
5.1.1	Análise da organização estrutural através da Difração de Raios-X	74
5.1.2	Análise térmica mediante a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial	75
5.1.3	Certificação dos elementos químicos presente nos vidros por meio da Espectroscopia de Ruptura Induzida por Laser	77
5.1.4	Avaliação da superfície e Rugosidade superficial	78
5.1.5	Estudo das medidas Fotométricas: Transmitância e Reflectância	80
5.1.6	Avaliação da Absorbância por meio da Espectrometria UV-vis	84
5.1.7	Parâmetros Elipsométricos e as análises das propriedades ópticas extraídas	85
5.1.8	Avaliação da microdureza dos vidros através da técnica de Ultramicrodureza	88
5.1.9	Comparação das caracterizações dos Vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de escória de Alto Forno	88
5.2	Caracterizações dos Vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de escória de Siderita	89
5.2.1	Análise da organização estrutural através da Difração de Raios-X	89
5.2.2	Análise térmica mediante a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial	90
5.2.3	Certificação dos elementos químicos presente nos vidros por meio da Espectroscopia de Ruptura Induzida por Laser	91
5.2.4	Avaliação da superfície e Rugosidade superficial	93
5.2.5	Estudo das medidas Fotométricas: Transmitância e Reflectância	95
5.2.6	Avaliação da Absorbância por meio da Espectrometria UV-vis	104
5.2.7	Parâmetros Elipsométricos e as análises das propriedades ópticas extraídas	107
5.2.8	Avaliação da microdureza dos vidros através da técnica de Ultramicrodureza	111
5.2.9	Comparação das caracterizações dos Vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de escória de Siderita	112
5.3	Caracterizações dos Vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de escória de Sidercal	113
5.3.1	Análise da organização estrutural através da Difração de Raios-X	113
5.3.2	Análise térmica mediante a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial	114
5.3.3	Certificação dos elementos químicos presente nos vidros por meio da Espectroscopia de Ruptura Induzida por Laser	115
5.3.4	Avaliação da superfície e Rugosidade superficial	117
5.3.5	Estudo das medidas Fotométricas: Transmitância e Reflectância	120
5.3.6	Avaliação da Absorbância por meio da Espectrometria UV-vis	135
5.3.7	Parâmetros Elipsométricos e as análises das propriedades ópticas extraídas	138
5.3.8	Avaliação da microdureza dos vidros através da técnica de Ultramicrodureza	144

5.3.9	Comparação das caracterizações dos Vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de escória de Sidercal	147
5.3.10	Síntese dos Vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de 20 e 25% de escória de Sidercal	148
5.4	Comparação dos vidros produzidos com escórias diferentes	148
Conclusão		151
Referências		152

Capítulo 1

Introdução

A evolução da sociedade está diretamente relacionada com o avanço da ciência. O último evento marcante em nível mundial, o qual necessitou do amparo científico, foi a pandemia do COVID-19. Diversos pesquisadores em diferentes áreas de todo o mundo contribuíram para o desenvolvimento da vacina e para as diretrizes que impactassem na redução da mortalidade. Alguns dos fatores que interferiram na agilidade da produção da vacina estão relacionados com o conhecimento prévio de outras pesquisas e a coalizão entre os laboratórios. Outro exemplo da atuação de cientistas a nível mundial, ocorreu durante a Primeira e a Segunda Guerras Mundiais com a produção de armamento bélico e radares que impactaram a sociedade [1]. Dessa forma, torna-se perceptível a expansão de fronteiras lideradas pela ciência, com o objetivo de suprir as demandas da sociedade.

Uma área da ciência que relaciona diversos conhecimentos interligando-os de forma a não observar fronteiras existentes é a Física Aplicada. A síntese e caracterização dos materiais pode ser considerada uma das subáreas da Física Aplicada, devido ao caráter multidisciplinar que possui. Esse aspecto é uma das características da pesquisa em novos materiais.

O material produzido e estudado neste trabalho será o vidro, que possui aplicações desde as mais usuais, podendo ser encontrado em embalagens, portas, janelas e telas de smartphones. Também, pode transmitir informação com pouca perda nas fibras ópticas e na produção de energia na forma limpa com as placas fotovoltaicas. Além disso, pode estar presente na reparação óssea ao utilizar biovidros, na renovação de tecidos de parte humana [2,3] e na imobilização de resíduos radioativos [4]. As diversas aplicações estão associadas as diferentes composições, que são ajustadas de acordo com o objetivo escolhido. Essas adequações foram desenvolvidas e exploradas com o avanço das pesquisas científicas, de forma a conhecer as propriedades físicas e químicas do material.

Diante da vasta aplicabilidade e versatilidade, o vidro possui um grande impacto na sociedade moderna. Por ser considerado um dos materiais mais transformadores do mundo, Morse acredita que estamos vivendo a Era do vidro, já que é capaz de influenciar, transformar e afetar a sociedade a qual está imerso [5]. Uma característica singular deste material é ser 100% reutilizável, ou seja, cacos de vidro quando refundidos geram vidros novamente. Por ser totalmente sustentável e por outras características o Conselho Geral da Organização das Nações Unidas (ONU) concedeu ao ano de 2022 como o Ano Internacional do Vidro, IYOG22, sigla em inglês International Year of Glass [6]. Portanto, ao longo deste ano diversos eventos, projetos e exposições em galerias de arte e museus acontecerão em todo mundo, para estimular pesquisas vidreiras e demonstrar a importância deste material [7].

A definição atual que melhor descreve e que auxilia na compreensão das características e propriedades presentes no vidro, o considera como um material não cristalino que possui uma temperatura de transição vítrea [8]. Ao analisar a rede atômica, a estrutura do vidro pode apresentar organização em pequenas distâncias mas uma desordem a longas distâncias. Na faixa da temperatura de transição vítrea, a qual depende da composição química e da velocidade de resfriamento, o líquido "congela" sem cristalizar. Logo, as moléculas são incapazes de se movimentarem translacionalmente e apenas vibram em torno das posições de equilíbrio. Com relação a escala temporal, este material cristalizará em um futuro distante não estabelecido na escala de tempo da vida humana.

Um outro material muito importante para a sociedade é o aço, devido a sua aplicabilidade em diversas áreas. Em 1856 foi possível produzi-lo pela primeira vez, e observou-se que esse produto era mais resistente que o ferro fundido [9]. Ao produzir o aço, diversas etapas são definidas e durante esse processo o coproduto conhecido como escória é gerado [10]. Existem diferentes tipos de escória com composições distintas e formadas em locais diferentes do processo metalúrgico, devido a termodinâmica envolvida [11]. A formação da escória de Alto-Forno se dá no processo de redução, a partir da diminuição dos óxidos de ferro no alto-forno, com a formação do ferro gusa líquido [12]. Entretanto como este ferro gusa contém uma concentração de impurezas elevada e necessita de uma correção da composição de interesse, o processo de refino deve ser realizado. Neste processo, as impurezas são separadas e direcionadas para a escória através de um banho líquido [13]. A escória obtida desta forma é conhecida como escória de Aciaria. Em seguida, a solidificação do aço ocorre. E esse é o último passo antes do direcionamento deste material para outras indústrias. Sendo assim, ocorre a formação de blocos compactos, chamados de lingotes. Neste momento a escória extraída é conhecida como escória de distribuidor do lingotamento [13]. As escórias utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela empresa ArcelorMittal®, que consiste em um conglomerado industrial multinacional de empresas siderúrgicas, com o objetivo de produzir vidros como forma de reduzir o impacto ambiental gerado e como uma alternativa de utilização.

É importante destacar alguns números relevantes da produção de aço bruto. O país que possui a maior produção deste material é a China, já que cerca de 49,5% da produção mundial de Aço Bruto por ano é produzido lá. Existe um dado relevante de 2016 [14], que diz que cerca de 300 milhões de toneladas de escória, coproduto do aço, não foram utilizadas de forma eficaz e por consequência causaram problemas ambientais. Neste mesmo trabalho, foi mencionado que o Brasil produz por ano cerca de 2% da produção mundial de Aço Bruto. Ao comparar a produção de Aço Bruto entre China e Brasil, observa-se que a produção aqui é significativamente menor. Porém, obviamente, isso não elimina a geração da escória, a falta de reutilização da mesma e o impacto ambiental provocado produzindo problemas similares aos encontrados na China [14]. Cerca de 15 a 20% de escória é produzida referente ao peso de cada tonelada de aço produzido [15]. Em 29 de abril deste ano foi divulgado no site da ArcelorMittal® os resultados operacionais e financeiros obtidos em 2021, ano este considerado o melhor resultado da história desta empresa no Brasil, tanto na produção como na venda do aço. A empresa alcançou um lucro líquido de R\$ 12,8 bilhões de reais com a produção de 13,4 milhões de toneladas de aço e 3,4 milhões de toneladas de minério [16].

Alguns destinos são conhecidos para a reutilização deste coproduto, os quais são utilizados em construção de estradas, reciclagem interna e agricultura [14]. Um trabalho produzido no Brasil insere a escória siderúrgica em mudas de goiabeira para o controle da acidez do solo e devido a composição da mesma, observou-se que este material forneceu

nutrientes como cálcio (Ca), magnésio (Mg) e fósforo (P) para o solo [17]. Entretanto, este coproduto ainda é pouco reutilizado se comparado com o que é gerado.

De acordo com as composições enviadas pela ArcelorMittal, as escórias utilizadas não possuem metais pesados, entretanto outras siderúrgicas possuem estes materiais na sua composição. É sabido que altas concentrações de metais pesados são tóxicos para a vida local e provocam efeitos na saúde e no meio ambiente. Portanto, solucionar o problema do excesso deste coproduto gerado, possui um impacto ambiental, jurídico, social e até monetário para as empresas siderúrgicas. Existem empresas que depositam inadequadamente as escórias em locais próximos a rios, o que pode gerar uma contaminação da água, a infertilidade do solo e até problemas respiratórios dos moradores próximos. O impacto jurídico está relacionado com a Lei Nº 12.305 de 2 de agosto de 2010 que estabeleceu um gerenciamento de resíduos sólidos descartados, provenientes das atividades humanas. Algumas metas foram propostas nesta lei, são elas: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos. Do ponto de vista monetário a empresa muitas vezes precisa armazenar esse excedente em lugares distintos, como por exemplo em galpões o que provoca a perda de espaço para o armazenamento do aço, sendo necessário construir novos locais para o depósito ou até mesmo alugar espaços para esta finalidade. Além da questão que essa sobra apenas ocupa espaço e não gera lucro para a empresa, caso estivessem sendo vendidos poderiam produzir novos produtos, aumentando o lucro da companhia.

A escória de Alto-Forno utilizada neste trabalho é gerada na etapa de redução, etapa durante a qual ocorre a transformação da composição química em ferro gusa. Esta escória possui uma única composição, entretanto pode ser obtida de duas maneiras: a partir de um resfriamento rápido (Escória de Alto-Forno Granulada) ou de um resfriamento lento, por basculamento em baía (Escória Dry Pit - Siderita). Já a Sidercal (KR), que possui composição diferente das duas escórias citadas anteriormente, é retirada do processo de dessulfuração de gusa, que reduz o teor de enxofre deste coproduto [18].

A mistura de diversos óxidos metálicos está presente na composição química das escórias, inclusive dependendo do aço produzido, esta composição é alterada. Este coproduto muitas vezes é reutilizado na fabricação de cimentos e utilizado em camadas de asfalto [19]. Entretanto ainda é necessário lidar com a sobra deste material. Portanto uma das motivações deste trabalho é a fusão de vidros utilizando os óxidos presentes nas escórias, de modo a produzir um material amplamente empregado pela sociedade atual, que é o vidro. Um dos óxidos com alta concentração presente na composição deste coproduto é a sílica (SiO_2), conhecido como um dos principais formadores de rede vítrea. Inicialmente, a ArcelorMittal® demonstrou interesse em vidros de embalagens, conhecidos como vidros sodo-cálcicos. Este produto utilizaria a SiO_2 presente na escória como formador desta rede, assim como em trabalhos conhecidos na literatura que sintetizaram vidros e vitrocerâmicos a partir da escória de Alto-Forno [20] e da escória de Aciaria [21] de outra siderúrgica. Sendo assim, inicialmente foi calculada a composição para vidros sodo-cálcicos, com a ideia de produzir vidros de garrafa, inserindo a escória. Porém, devido a temperatura máxima do forno disponível para a realização dessas amostras não foi possível produzi-las, pois a temperatura de fusão destes vidros sodo-cálcicos são elevadas. Havia um forno que poderia ser utilizado, de outro Professor em outra instituição, porém o mesmo exigiu, compreensivamente, um exame de Espectroscopia de Ruptura Induzida por Laser (sigla em inglês LIBS) nas escórias, para assegurar sua composição. Como este projeto se iniciou em 2020, tivemos que interrompê-lo no mesmo ano devido à pandemia de COVID-19. Não houve como realizar o ensaio, pois o Laboratório parceiro que domina

esta técnica não tinha condições de realizá-lo. Além do limite da temperatura imposto pelo forno, os elementos químicos utilizados e associados às escórias são os disponíveis no laboratório e a escolha da composição está relacionada aos conhecimentos adquiridos pela mestranda [22] e suas colaborações [23], [24]. Conseqüentemente, a composição química escolhida para este trabalho utiliza o Hexametáfosfato de Sódio ($NaPO_3$)₆ como principal formador o Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) como intermediário e as escórias de Alto-Forno, Siderita e Sidercal. Portanto, as amostras sintetizadas e estudadas pertencem a classe dos vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com Adição de Escórias, com o intuito de reutilizar de forma sustentável esse coproduto e fabricar novos vidros.

Para e conhecer as características dos materiais sintetizados e vislumbrar um emprego adequado, torna-se necessário usar técnicas de caracterização que revelam suas propriedades. Para avaliar a amorficidade ou a cristalização, ou seja, a falta ou não da organização entre os átomos, utiliza a Difração de Raios-X (sigla em inglês XRD) [25, 26]. Com essa técnica também é possível avaliar a geometria, as fases e orientações cristalinas, a orientação preferencial da amostra, o tamanho médio do grão, a tensão e até os defeitos do cristal. Para a indústria vidreira é indicada na identificação de pequenas falhas, que podem ter sido causadas por partículas cristalinas [27].

A caracterização térmica das amostras será realizada usando a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (sigla em inglês DSC) com o objetivo principal de determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) [28]. A amostra será submetida de forma controlada a um aumento, resfriamento ou será mantida isotermicamente em uma dada temperatura que ocorre uma mudança nas propriedades física e química. Essas alterações na energia em forma de calor podem gerar eventos endotérmicos ou exotérmicos, sendo possível obter parâmetros como a temperatura de início da cristalização, temperatura de cristalização e temperatura de fusão do material sintetizado [29]. Essas duas técnicas serão importantes para comprovar que o material estudado é vidro, a partir da presença do halo amorfo (DRX) e da temperatura de transição vítrea (DSC).

A técnica de Espectroscopia de Ruptura Induzida por Laser (sigla em inglês LIBS) foi usada com a finalidade de determinar informações sobre a composição química elementar final das amostras [30]. A técnica se baseia na interação entre um feixe laser pulsado e a amostra, o qual produzirá um plasma. Este laser remove, vaporiza e ioniza uma pequena parte do material formando um plasma. Após certo tempo (muito curto), os elétrons excitados na amostra decaem liberando fótons que emitem radiação, dando origem às chamadas linhas espectrais em comprimentos de ondas característicos de cada elemento químico que compõe o material em análise [31].

Algumas técnicas de caracterização exigem um tratamento superficial da amostra, de modo que a superfície possua uma baixa rugosidade e uma planicidade nas duas faces do material. A técnica de Microscopia Confocal é capaz de avaliar a morfologia, a rugosidade superficial e verificar se o tratamento realizado está adequado para gerar medidas confiáveis [32]. Essa rugosidade é obtida a partir da norma DIN 4768 [33], a qual é definida para materiais metálicos, entretanto como não é conhecida uma norma para materiais vítreos e cerâmicos esta é utilizada de modo a garantir uma credibilidade nos dados medidos.

Neste trabalho, a técnica de Elipsometria Espectroscópica (sigla em inglês SE), à partir da interação da luz com as amostras, será utilizada na obtenção das medidas elipsométricas e fotométricas. Esta técnica já passou por diversas alterações, entretanto ainda é muito estudada e utilizada nos dias de hoje [34]. Também pode ser utilizada para encontrar a espessura de variados óxidos [35] e a distribuição dos poros na superfície do material [36]. Uma outra possibilidade é a de obter informações da rugosidade superficial. Porém, para

medir rugosidade superficial foi utilizada a Microscopia Confocal como já mencionado. A mudança provocada no estado de polarização da luz quando a mesma interage com a matéria produz as medidas elipsométricas [37]. Com esta medida é possível obter os parâmetros elipsométricos $\text{tg}(\psi)$ e $\cos(\Delta)$, os quais podem ser modelados para gerar o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda (nm). Para as medidas fotométricas, a transmitância (T) é a dada por quanto o material transmite e na reflectância (R) o quanto o material reflete em função do comprimento de onda. Caso a luz utilizada não degrade o material em análise, podemos considerar que esta técnica é não destrutiva, o que amplifica o seu aproveitamento em diferentes amostras [38]. Com a finalidade de acrescentar os resultados obtidos na fotometria, o quanto de luz o material absorve pode ser encontrado utilizando a técnica de Espectrometria UV-VIS. A qual mede a absorbância da amostra em função do comprimento de onda (nm) [39]. A última técnica utilizada submete o material a pequenos esforços mecânicos, afim de obter uma caracterização mecânica. Sendo assim, determina uma maior ou menor capacidade do material resistir ou transmitir a esses esforços que foram aplicados de maneira que não deforme incontavelmente ou sem romper [40]. Com a técnica de Ultramicrodureza é possível extrair o módulo de elasticidade e a dureza das amostras. É importante destacar que quanto mais caracterizações feitas no material, mais conhecidas ficam as suas propriedades e por consequência é construída uma base teórica consolidada para definir seu emprego com uma maior garantia.

Esta dissertação foi dividida em 6 capítulos. Os objetivos geral e específicos são apresentados no capítulo 2. Em seguida, no capítulo 3 a revisão bibliográfica é desenvolvida com o objetivo de explicar de forma detalhada o material em estudo, as técnicas de caracterização e a física utilizada. O capítulo 4 ficou reservado para o material e métodos, afim de mostrar como ocorreu a síntese do material estudado e como cada técnica de caracterização foi aplicada. No capítulo 5, as análises dos dados são relatadas e as interpretações discutidas. Ao final, as conclusões do trabalho são descritas seguida das referências bibliográficas usadas.

Capítulo 2

Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com Adição de Escórias Siderúrgicas.

2.2 Objetivos Específicos

- Reutilizar as escórias (granulada de alto-forno, siderita e sidercal) na produção de vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio;
- Confirmar a amorficidade dos vidros através da técnica de Difração de Raios-X (DRX);
- A partir da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) encontrar a temperatura de transição vítrea (T_g) dos vidros sintetizados;
- Certificar os elementos químicos presente nos vidros a partir da técnica de Espectroscopia de Ruptura Induzida por Laser (LIBS);
- Analisar a superfície dos vidros produzidos, para assim obter a rugosidade superficial da amostra e verificar a planicidade das duas faces, por meio do Microscópio Confocal;
- Medir os parâmetros elipsométricos $tg(\psi)$ e $\cos(\Delta)$ e extrair o índice de refração e o coeficiente de extinção em função do comprimento de onda através da técnica de Elipsometria Espectroscópica;
- Verificar a transmitância e a reflectância em função do comprimento de onda a partir das medidas fotométricas realizadas no Elipsômetro Espectroscópico;
- Avaliar a absorvância dos vidros através da Espectrometria UV-VIS;
- Através do Microultradurômetro avaliar a dureza Vickers e o módulo de elasticidade do material.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, os fundamentos teóricos necessários para a compreender o vidro, desde a sua formação e estrutura, associada as alterações físicas que acontecem ao variar a temperatura serão explicadas. As técnicas utilizadas nas caracterizações deste material serão apresentadas, visando a Física presente. Como a maioria das técnicas utilizam a luz como principal recurso para extrair as propriedades, o comportamento da luz ao interagir com o vidro e os fenômenos que ocorrem serão descritos.

3.1 A formação, estrutura e propriedades dos vidros

Um dos materiais mais antigos que existem são os vidros naturais, as obsidianas são um exemplo. De origem vulcânica foram formadas à partir do resfriamento do magma ou em razão do derretimento da areia (composto de SiO_2) após a incidência da lava vulcânica [41]. Por outro lado, a descarga elétrica atmosférica, ou seja, o raio ao atingir a areia ou os meteoritos também podem gerar vidros naturais, conhecidos como fulguritas e téctitas [42]. Nos tempos pré-históricos, a pedra foi muito utilizada na produção de diversos instrumentos defensivos e na criação de ferramentas domésticas.

Logo após a descoberta das obsidianas, ocorreu a substituição da matéria prima para produzir as pontas de lanças, os raspadores e os machados, já que este vidro natural era afiado e possuía um corte melhor se comparado a pedra [41]. Não se sabe ao certo quais foram os primeiros povos a produzirem o vidro, encontram-se registros dos fenícios e dos egípcios, de acordo com Akerman estes disputam a primazia da invenção [43]. Entretanto, até 1500 a.C., o vidro não possuía utilidade significativa, era apenas utilizado como enfeite. Posteriormente, na Grécia, os recipientes de vidros foram desenvolvidos e em 300 a.C. a técnica de soprar com a finalidade de modelar o recipiente foi descoberta. Esta técnica ainda é utilizada nos dias atuais [43].

O vidro possui grande relevância, já que assim como outros materiais, modificou, transformou, afetou o modo de expressão da sociedade que estava inserido e continua realizando esses mesmos feitos nos dias atuais. Antigamente, os historiadores relacionavam a época vivida ao avanço proporcionado por essas materias. Por exemplo a Idade da Pedra, do Bronze e do Ferro. Morse acredita que hoje o material em questão é o vidro, segundo ele vivemos a Era do Vidro [5, 41]. Além de ser considerado um material versátil é utilizado em diversas áreas da sociedade. Hoje em dia, com o avanço dos estudos destinados a essas materias, podem ser aplicados em quase todos os ambientes que compõe a atividade humana [43].

Sua importância está relacionada com os diferentes produtos industriais produzidos.

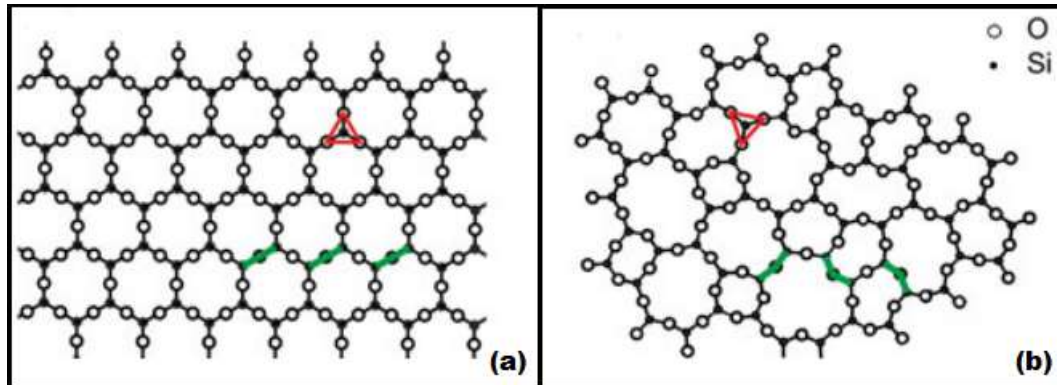
Faz parte do dia a dia da casa e do trabalho, está presente nos utensílios de cozinha, nas garrafas, janelas, portas e até enfeites. Podem ser encontrados em envelopes de lâmpadas, na fibra ótica empregada no setor de telecomunicações em materias de laboratórios, em instrumentos ópticos e astronômicos e nas telas de equipamentos eletrônicos. Além disso, possui outras aplicações que muitas vezes não são conhecidas, como os vidros solúveis que são capazes de distribuir medicamentos em partes específicas do corpo, como reparador ósseo promovendo a renovação do tecido humano [2, 3] e até na imobilização de resíduos radioativos [4]. Isto só é possível devido aos ajustes que podem ser realizados visando a aplicação final desse material e a variade de compostos presentes na tabela periódica [43].

A alta performance e durabilidade de certas composições podem ocasionar um aumento significativo na vida útil, estendendo a escala temporal humana, o que poderia gerar um impacto ambiental. Entretanto, o vidro é 100% reutilizável, isto quer dizer que 1kg de vidro usado gera 1kg de vidro novo. Por essas e outras propriedades que o Conselho Geral da Organização das Nações Unidas estabeleceu que o ano de 2022, é considerado o Ano Internacional do Vidro [6].

Com o desenvolvimento da ciência, a definição do vidro avançou nos últimos tempos. Anteriormente, eram considerados, pela Sociedade Americana de Testes e Materiais (sigla em inglês ASTM), um produto sólido inorgânico que era obtido por meio de um resfriamento rápido da massa fundida evitando a cristalização [44, 45]. Posteriormente, uma outra definição foi proposta, a qual considerava o vidro como um sólido amorfo com ausência completa da ordem e periodicidade a longo alcance que exibia uma faixa de temperatura conhecida como transição vítrea. Porém, consideravam que qualquer material orgânico, inorgânico ou até metal que foram produzidos por qualquer técnica se apresentasse o fenômeno de transição vítrea era considerado um vidro. [46, 47].

A definição atual foi proposta por Zanotto e Mauro em 2017. Segundo ele, o vidro é um material não cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea e se encontra em um estado da matéria que está fora do equilíbrio termodinâmico. Na escala temporal o vidro tende a cristalizar no infinito. Já na escala espacial em curtas distâncias pode apresentar uma organização atômica entretando em longas distâncias será amorfo que sem uma organização na rede cristalina [8]. Na Figura 3.1 (a) vê-se um arranjo cristalino bidimensional da sílica. Em (b) um exemplo da representação para um vidro que possua a sílica como formador pode ser observado.

Figura 3.1: Representação bidimensional de um arranjo cristalino em (a) e uma rede vítrea em (b) da sílica (SiO_2). Em vermelho destaca-se os átomos de oxigênio nos vértices e Si no centro. Em verde as ligações entre as cadeias sem alterações em (a) e com alteração em (b).

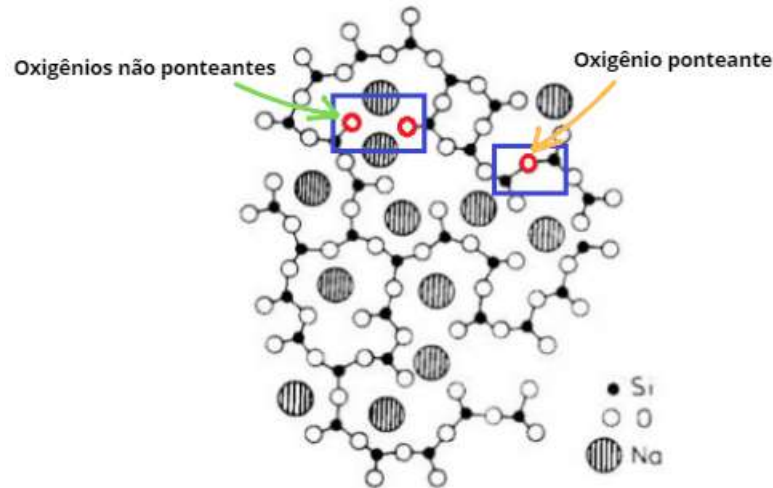


Fonte: Modificada pela autora [48].

Teoricamente qualquer composto caso seja resfriado rapidamente poderia gerar um vidro, pois a velocidade de resfriamento não permitiria tempo suficiente para os átomos se organizarem [42]. Porém, existem elementos específicos que possibilitam a formação vítrea e fornecem características particulares para a amostra produzida. Inicialmente foram divididos em três classes, os formadores, os modificadores e os intermediários [49]. Entretanto, segundo Alves, os modificadores podem ser subdivididos em três categorias [47]. Os formadores são responsáveis por formar uma rede tridimensional, já que possibilitam às ligações covalentes com o oxigênio. Geralmente, são óxidos e fundamentais na produção de uma matriz vítrea. Os principais formadores comerciais são, SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 e GeO_2 .

A segunda classe pertence aos modificadores que podem ser utilizados para alterar as propriedades físicas e químicas do material. Ao serem inseridos na rede provocam a quebra das ligações covalentes, como pode ser visto na Figura 3.2. Os mais conhecidos são os óxidos alcalinos (Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O) e alcalino-terrosos [42]. Também, podem ser utilizados como modificadores os óxidos de metais de transição e os óxidos de terra raras. Os modificadores ligam-se ionicamente com a rede e como já mencionado provocam a quebra entre as ligações covalentes presentes entre o elemento formador e o oxigênio. Quando isto acontece, o oxigênio passa a ser considerado um oxigênio não-ligante, ou também conhecido como oxigênio não ponteante. Ao reduzirem as ligações covalentes presente na rede vítrea, podem provocar a diminuição da temperatura de fusão e da viscosidade do material produzido [42].

Figura 3.2: Representação bidimensional de uma rede vítrea de um vidro silicato com a adição de um metal alcalino. A seta verde representa os oxigênios não ponteante, ou seja, não fazem ponte entre os tetraedros. E a seta amarela o oxigênio ponteante que está fazendo uma ponte entre dois tetraedros.



Fonte: Modificada pela autora [50].

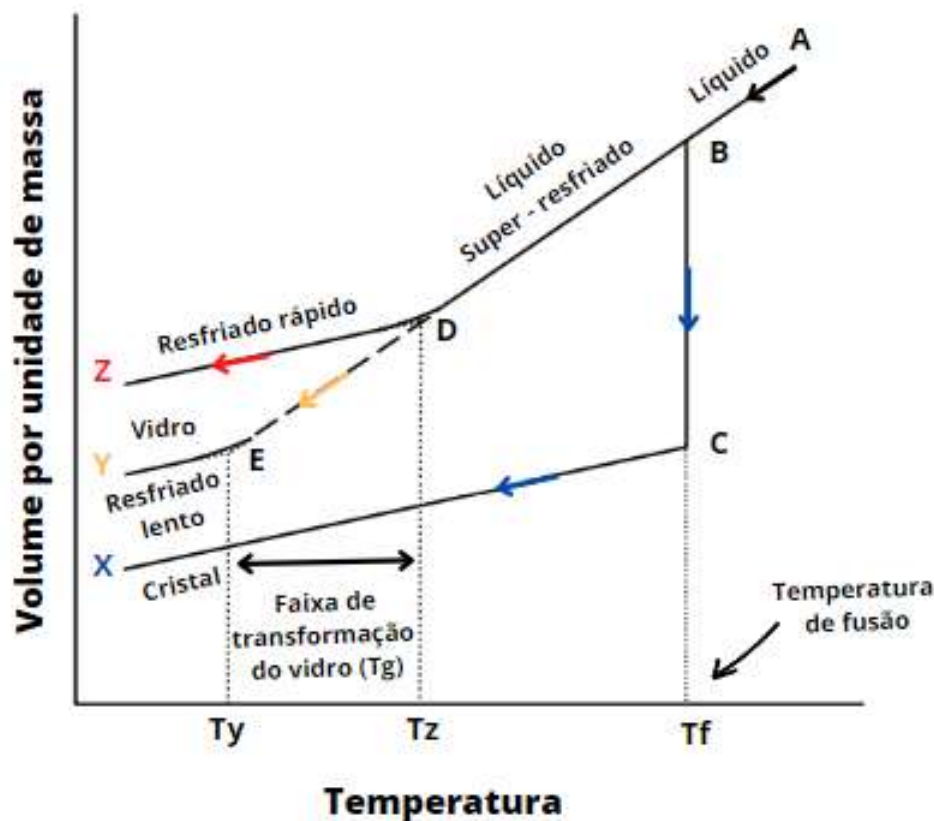
Sendo assim, os óxidos modificadores podem ser subdivididos em fundentes, agente de refino e agente de cor. Os chamados de fundentes, devido a quebra de algumas ligações covalentes possibilitam a redução a temperatura de fusão, os quais provêm dos metais alcalinos. Caso seja necessário remover a presença de bolhas, utiliza-se os chamados de agentes de refino, os óxidos que possuem essa característica são o de antimônio, de arsênico e certos sulfatos. E a última subdivisão definida por Alves et al. [47], são os óxidos compostos de terras raras e de metais de transição que modificam a cor dos vidros, chamados de agente de cor. Porém, a coloração final do vidro não depende somente dos agentes de cor, está relacionada principalmente com a oxidação do metal. Também, com o tratamento térmico realizado, com a concentração e a composição escolhida para o vidro [47]. Por último, os intermediários que podem atuar como formadores e modificadores. Entretanto, é importante destacar que os intermediários sozinhos não são capazes de formar vidros, é necessário estar associado a um formador.

Na Figura 3.3, o diagrama representa como a síntese do vidro é realizada, por meio do método de fusão seguido de resfriamento, nos caminhos (ABDZ) e (ABDEY). No ponto A, o material se encontra no estado líquido e as moléculas se encontram desorganizadas. A medida que a temperatura reduz, ou seja o material é resfriado, o grau de agitação das moléculas diminui e por consequência ocorre a contração [43]. Na temperatura de fusão (T_f), as moléculas reduzem significativamente o seu volume, já que começaram a se organizar para o estado sólido. Se o material tiver tempo suficiente para organizar as moléculas, ocorre a cristalização, descrita por (ABCX). Esse trajeto, caracteriza o percurso mais favorável termodinamicamente e resulta na formação de um cristal que possui uma organização atômica [42].

Porém, existe a possibilidade do resfriamento ocorrer rapidamente implicando na falta de organização das moléculas. Nesse momento, o material será um líquido super-resfriado em que o volume se reduz devido a diminuição da temperatura, entretanto não cristaliza. No caso do vidro, além do rápido resfriamento a viscosidade desse líquido super-resfriado

aumenta com a redução da temperatura [43]. A alta viscosidade implica na impossibilidade dos átomos se organizarem para formar um cristal, tornando-se um material não cristalino, conhecido como o vidro. A rede atômica presente não possui uma periodicidade ao longo alcance e o ponto D da Figura 3.3 é conhecido como a temperatura de transição vítrea (T_z) do caminho (ABDZ), uma importante característica presente nos vidros.

Figura 3.3: Gráfico que relaciona a variação do volume por unidade de massa em função da temperatura a uma pressão constante, exemplificando o comportamento dos vidros com resfriamento rápido (alta temperatura - T_z) e com o resfriamento lento (baixa temperatura - T_y).



Fonte: Modificada pela autora [51].

Abaixo da temperatura (T_z) o material se comporta como um sólido e acima como um líquido super-resfriado, porém ao reduzir a temperatura não cristalizou. É como se o material "congelasse" sem uma organização atômica a longo alcance. Sendo assim, o estado vítreo é considerado um estado fora do equilíbrio termodinâmico e pode ser observado a partir da temperatura de transição vítrea (T_g) [42].

Entretanto, essa temperatura característica dos vidros não é considerada um parâmetro cinético fixo, pois depende diretamente da velocidade de resfriamento utilizada na síntese [47]. É conhecida como uma faixa de temperatura, a qual pode assumir outros valores e pode ser observada entre as temperaturas T_y e T_z da Figura 3.3. Isto quer dizer que, ao seguir o caminho (ABDEY), também ocorre a formação do vidro com uma temperatura de transição vítrea (T_y). A temperatura de transição vítrea T_y é menor que a temperatura de transição vítrea T_z , devido a taxa de resfriamento, porém T_y não é suficiente para formar um cristal. Quando são utilizadas taxas de resfriamento muito altas

a temperatura de transição vítrea é deslocada para temperaturas maiores e ao contrário ocorre o deslocamento para temperaturas menores.

Também é possível observar que a taxa de resfriamento além de implicar na temperatura de transição vítrea, acarreta uma alteração no volume do vidro produzido. Já que em taxas maiores de resfriamento não há tempo suficiente para que ocorra uma organização dos átomos, portanto o volume da amostra foi maior. Em taxas menores, mesmo formando vidros, existe um tempo de organização melhor reduzindo o volume [43]. Além disso, a temperatura de transição vítrea é específica para cada composição e diversas propriedades do vidro podem ser modificadas dependendo dessa temperatura, como as propriedades térmicas, o coeficiente de expansão térmico, a capacidade calorífica e propriedades mecânicas [51].

Os vidros fosfatos possuem como formador da rede vítrea o pentóxido de fósforo (P_2O_5), os quais são usados em sensores, tecnologias a base de luz laser, na transmissão de dados ópticos e está presente nas baterias de estado sólido [52]. Quando sozinhos na estrutura tornam-se menos duráveis, devido apresentarem uma baixa estabilidade termicamente e uma baixa resistência química. Também, possuem um comportamento higroscópicos em ambientes aquosos. Além disso, apresentam temperatura de fusão e de transição vítrea inferiores aos vidros boratos e silicatos, tornando-o mais barato e acessível. Já o coeficiente de expansão térmico e a condutividade elétrica são maiores [44, 52]. A estrutura vítrea tetraédrica forma os vidros fosfatos, os quais possuem a presença de ligações entre o fósforo e oxigênio, sendo possível observar ligações do tipo (PO_4). Estas são formadas por um átomo de fósforo no centro e quatro átomos de oxigênio nos vértices [53]. Para obter a rede vítrea, três dos quatro oxigênios que se encontram no vértice são ligados a outros tetraedros, sendo chamados de "ponte". Além disso, como o fósforo possui pentavalência existe a possibilidade de encontrar uma ligação dupla entre o fósforo e os oxigênios vizinhos [53]. As pontes de oxigênios mencionadas anteriormente, compõem a rede vítrea e podem ser interrompidas a partir da inserção de modificadores e intermediários na composição. Por consequência da presença desses materiais, as propriedades dos vidros podem ser alteradas. Um exemplo de elemento intermediário é o pentóxido de nióbio, ao ser inserido na composição forma os vidros conhecidos como nióbiofosfatos [46].

Os vidros nióbiofosfatos, possuem uma estabilidade química, densidade e dureza superiores aos vidros fosfatos. Ao adicionar o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), como esse elemento químico atua como intermediário, a estrutura do vidro deixa de ser tetraédrica e passa a ser octaédrica, pois o nióbio (Nb) é capaz de sobrepor as ligações do fósforo com o oxigênio na forma de (P-O-P) [53]. Portanto, será possível encontrar ligações do tipo (Nb-O-P) e (Nb-O-Nb) que são consideradas mais fortes que a ligação entre o fósforo e oxigênio. Diante disso, a temperatura de transição vítrea (T_g) do vidro nióbiofosfato aumentará, portanto a temperatura de relaxação será maior [53].

Ao incluí-lo, as propriedades físicas e químicas irão se alterar. Dependendo da porcentagem desse óxido inserido, os vidros não apresentarão mais a característica higroscópicas, não sendo mais dissolvidos a temperatura ambiente. Em diversos trabalhos são utilizados na produção de biovidros com a finalidade de melhorar a aderência celular [54]. Também, em outro estudo ficou comprovado que melhoram a qualidade óptica do material produzido [53].

A composição química das amostras sintetizadas neste trabalho pertence a classe dos vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de Escórias. Como principal formador da rede vítrea utiliza-se o Hexametáfosfato de Sódio ($NaPO_3$)₆, o Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) atua como intermediário e as Escórias de Alto-Forno, Siderita e Sidercal foram

consideradas elementos testes nas composições produzidas, afinal esses coprodutos cedidos pela ArcelorMittal® ainda não tinham sido utilizados na produção de vidros.

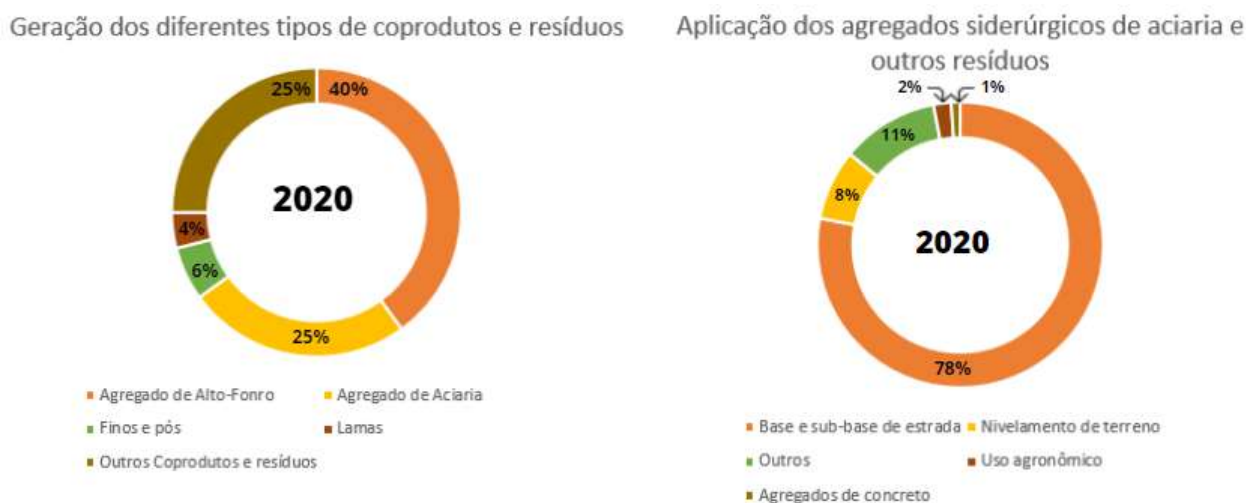
As escórias são constituídas basicamente de óxidos, os quais podem influenciar nas propriedades das amostras produzidas. A escória de Alto-Forno e Siderita possuem a mesma composição, porém o método de obtenção delas ocorre de maneira diferente. Já a composição química da escória de Sidercal se difere das duas citadas anteriormente. A classe dos vidros se aproxima dos niobiofosfatos, porém como o principal formador da rede vítrea possui o elemento químico sódio (N_a) em grandes concentrações, logo não pode ser ocultado. Afinal quando existe esse elemento, ocorre a presença de ligações químicas do tipo (P-O-Na) como já foi observado na literatura [55].

3.2 Coproduto Siderúrgico

O Instituto Aço Brasil é responsável por agregar e representar todas as empresas siderúrgicas brasileiras, e em todos os anos publicam atualizações em número do aço bruto produzido no Brasil e no mundo. De acordo com este Instituto, em 2021 o Brasil ocupou o posto de primeiro lugar da América Latina responsável pela produção de 55,9% de aço bruto e o nono lugar do mundo responsável por 1,9% da produção total deste ano, gerou aproximadamente 36,2 milhões de toneladas de aço bruto em 2021, o que demonstra uma forte atuação neste mercado [56].

Além do aço produzido, diversos coprodutos também são gerados. Com o passar dos anos, devido aos impactos causados, os coprodutos obtidos na produção do aço precisavam ser reaproveitados. O relatório de sustentabilidade publicado pelo mesmo Instituto levou em consideração os anos de 2018, 2019 e 2020. No ano de 2020 os coprodutos e resíduos gerados foram de 622 kg por toneladas de aço bruto [57]. Como neste ano, no Brasil, foram fabricados 31,4 milhões de toneladas de aço bruto. O total de coprodutos e resíduos obtidos foram de 19,5 milhões de toneladas, os quais foram reaproveitados principalmente em base e sub-base de estradas e nivelamento de terreno, como pode ser visto na Figura 3.4.

Figura 3.4: Coprodutos e resíduos gerados pelas siderúrgicas brasileiras e as respectivas aplicações no ano de 2020.



Fonte: Gráfico produzido pela Autora com base nos dados fornecidos pelo Instituto Aço Brasil [57].

Entretanto, de acordo com a Figura 3.4, 11% tiveram outros destinos que geralmente estão relacionados com o armazenamento desses coprodutos. O resíduo que não foi reaproveitado pode acarretar problemas ambientais, jurídicos, sociais e até monetário para a empresa.

Três etapas ocorrem no processo de transformação do ferro em aço. Para cada etapa são gerados diferentes tipos de escórias, devido a termodinâmica envolvida no processo metalúrgico, as quais apresentam composições químicas distintas. Essas etapas podem ser divididas em: redução, refino e laminação ou lingotamento [58]. A etapa de redução, acontece no alto-forno, o ferro gusa líquido é formado por meio da redução dos óxidos de ferro ocorrendo a substituição do oxigênio do ferro por carbono [59].

Como esse ferro gusa obtido na etapa anterior possui uma concentração alta de impurezas, estas devem ser corrigidas para a composição de interesse e isto ocorre na etapa de refino na aciaria. Nesta etapa as impurezas presentes devem ser eliminadas por meio da queima e ocorre a adição de componentes químicos que alteram e melhoram a qualidade do aço [59]. É importante destacar que as escórias são fundamentais em todos o processo siderúrgico, já que possuem a função de conter as impurezas presentes no aço [58]. Dependendo do processo de refino utilizado pela siderúrgica, diferentes tipos de escórias de aciaria com características e composições distintas podem ser obtidas. Normalmente, dois fornos podem ser utilizados, o forno elétrico e o forno com convertedor de oxigênio LD (Linz - Donawitz).

A terceira e última etapa é a solidificação do aço, antes de ser direcionado a outras indústrias, ocorre a formação de blocos compactos (lingotes), por isso o nome da etapa é lingotamento [13]. O aço também pode ser transformado em chapas grossas ou finas entre outras opções que são escolhidas pelo comprador [59]. O coproduto extraído neste processo é chamado de escória de distribuidor do lingotamento, a qual não será estudada neste trabalho. Os coprodutos utilizados foram fornecidos pela ArcelorMittal® Tubarão e João Monlevade e serão descritos a seguir.

3.2.1 Escória de Alto-Forno (Granulada e Dry Pit - Siderita)

A escória de Alto-Forno foi obtida na primeira etapa da produção do aço, quando ocorre a redução de ferro. Como esse processo é realizado no Alto-Forno, o coproduto terá o mesmo nome. Entretanto, essa escória pode ser Granulada ou Bruta (Dry Pit), as quais possuem a mesma composição química e se diferem devido a forma de resfriamento gerado para obtê-las. A escória de Alto-Forno Granulada é gerada a partir de um resfriamento rápido pelo processo de granulação. Enquanto que a escória de Alto-Forno Dry Pit (Siderita) é obtida por meio de um resfriamento lento por basculamento em baia, ou seja, esta escória ainda líquida é passada para um recipiente que em seguida é levado para a baia e despejado neste local [18]. Para este trabalho, a escória de Alto-Forno Granulada será chamada apenas de Alto-Forno e a escória de Alto-Forno bruta - Dry Pit será chamada de Siderita.

3.2.2 Escória de Aciaria do tipo KR (Sidercal)

A escória de Aciaria do tipo KR foi obtida na etapa de refino, no processo de dessulfuração de gusa no reator Kambara (KR). Este processo ocorre na Estação de Dessulfuração na Panela de Gusa KR gerado na siderúrgica ArcelorMittal® Tubarão. Esse processo consiste em um equipamento que reduz o teor de enxofre no gusa em média de 450 *ppm* para até 10 *ppm*, a partir da injeção de uma mistura dessulfurante a base de finos de cal e agitação mecânica [18].

3.3 Natureza e propriedades da luz

A luz possui muita importância [60], sendo utilizada para obtenção de dados de diversos materiais. Vários povos buscavam explicações sobre os efeitos da luz. Civilizações antes do século XVII, atribuíam a luz a efeitos divinos [61]. Já, os Gregos foram os que tiveram mais identificação com a versão atual da definição de luz [61]. A revolução científica, deu ênfase em caracterizar os fenômenos ópticos de maneira matemática, o que tornou a luz visada da maneira mais atual [61].

Newton e Huygens foram grandes pesquisadores da luz. Para Isaac Newton, a luz possuía natureza corpuscular, já Christian Huygens defendia as propriedades ondulatórias apresentadas. O efeito da difração, observado pelo padre Francesco Maria Grimaldi, é caracterizado pela observação da passagem de luz por um pequeno orifício a uma distância considerável do anteparo que promove desvios da propagação dos raios luminosos. Este estudo foi publicado postumamente em 1655 [62]. Entretanto, não houve grande repercussão devido a concorrência de Newton nas pesquisas. Porém, como encontraram problemas nos estudos do padre Francesco, os modelos vibracionais ganharam destaque devido a explicação. Assim, somente no século XIX, os estudos da teoria ondulatória retornaram [61].

Thomas Young foi o responsável por voltar com a teoria ondulatória no início do século XIX. Foram observados padrões de interferência da luz, ocasionado pela propriedade ondulatória. Isto caracteriza a luz como onda. Este experimento ganhou destaque com a fenda dupla de Young, que refutou a teoria newtoniana, pois já se sabia que as partículas não sofriam interferência [61]. A propriedade ondulatória possibilita várias aplicações. Na academia, possuem pesquisas que relacionam o efeito da difração após emitir feixes de raios-X no material. Além disso, pode-se caracterizar os materiais através da alternância

de polarização da luz, o que permite a extração das propriedades ópticas. Estas duas técnicas serão melhores discutidas nas subseções 3.4 e 3.9. A partir dessa descoberta, ou seja da comprovação do comportamento ondulatório da luz, o número de seguidores que defendiam a teoria corpuscular de Isaac Newton diminuiu significativamente. No século XIX, James Clerk Maxwell uniu a teoria do Eletromagnetismo e a teoria Óptica sobre o comportamento da luz, ao descobrir que a luz é uma onda eletromagnética. Portanto, isto amplificou a teoria ondulatória [63].

Já no século XX, Max Planck propôs que a radiação eletromagnética poderia ser quantizada, diante disso as evidências do comportamento da luz estavam de acordo com pacotes de energias, os fótons, apresentado por Albert Einstein como o efeito fotoelétrico. Essa proposta, auxiliou na explicação do efeito Compton e da produção de pares. Assim, ficou demonstrado que a luz poderia apresentar o comportamento de uma partícula ao interagir com a matéria, que pode envolver características de espalhamento ou absorção [64]. Diante disso, retornou a discussão da natureza da luz, porém com constavam comprovações experimentais para as duas ideias.

Dessa forma, passou a ser aceito pelo meio científico o comportamento dual da luz, em certos momentos se comportava como partícula, em outros como onda [63]. Na época William Bragg descreveu este conflito de ideias da seguinte maneira: "Os elétrons se comportam como partículas às segundas, quartas e sextas e como ondas às terças, quintas e sábados." De acordo com Moisés, aos domingos os cientistas descansavam de tentar comprovar os dois comportamentos [62].

3.3.1 Comportamento Corpuscular

A solução teórica da radiação do corpo negro foi proposta por Max Karl Ernst Ludwig Planck, em uma reunião dos membros da Sociedade Alemã de Física em dezembro de 1900 [63]. Este influente cientista foi capaz de deduzir a equação que reproduzia os dados experimentais da medida de radiação emitida por um corpo negro. Durante a reunião explicou que o feito só ocorreu após postular que essa radiação só poderia ser emitida na forma de pequenos pacotes de energia, ou seja na forma discreta de maneira quantizada [63].

Portanto, à partir da solução obtida por Planck, a radiação eletromagnética era formada por um número inteiro e discreto de energia. Logo a quantização da energia de radiação é definida por,

$$E = nh\nu. \quad (3.1)$$

Na equação 3.1, observa-se que a radiação eletromagnética pode emitir ou absorver frequências definidas por (ν) em múltiplos inteiros $(n = 0, 1, 2, 3...)$. Associada a constante de Planck que é dada por $(h \approx 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s})$. Logo, a energia (E) foi definida de maneira quantizada [64]. A maior parte dos historiadores científicos, acreditam que esta descoberta marcou o início da Teoria Quântica, pois a energia da radiação não se comportava mais como a teoria vigente [63].

3.3.2 Comportamento Ondulatório

Como descrito na subseção 3.3, James Clerk Maxwell foi capaz de unir as teorias do Eletromagnetismo e da Óptica. A partir disso, uma das contribuições mais importantes, foi prever que luz é uma onda eletromagnética [63]. Considerando um campo elétrico

definido por (\vec{E}) e um campo magnético por (\vec{B}), Maxwell postulou as leis de Gauss Elétrica(3.2) e Magnética (3.3), Faraday (3.4) e Ampère (3.5). Considerando-as no vácuo,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (3.2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (3.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (3.4)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 I. \quad (3.5)$$

Com a densidade volumétrica de carga dada por (ρ), a permissividade elétrica no vácuo (ϵ_0), o tempo (t), a permeabilidade magnética no vácuo (μ_0) e a corrente elétrica (I). Além disso, inseriu o termo da corrente de polarização na equação . A equação (3.6) descreve esse termo para o vácuo, já a equação (3.7) descreve para um meio dielétrico.

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (3.6)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} + \mu \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \quad (3.7)$$

Onde a corrente de polarização é definida por (\vec{J}) e o vetor deslocamento ($\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$), com \vec{P} sendo a densidade de polarização.

Considerando as 4 equações de Maxwell no vácuo e em uma região onde não existem cargas, logo $\rho=J=0$, logo:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0, \quad (3.8)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (3.9)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (3.10)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \quad (3.11)$$

Para comprovar a existência da onda eletromagnética, o campo elétrico (\vec{E}) e campo magnético (\vec{B}) devem obedecer a equação de uma onda [62]. Para encontrar isto, aplica-se o rotacional tanto na equação (3.10) quanto na (3.11). Na equação (3.10),

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \times \vec{B}, \quad (3.12)$$

$$\vec{\nabla}(\underbrace{\vec{\nabla} \cdot \vec{E}}) - \nabla^2 \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\vec{\nabla} \times \vec{B}}.$$

Substituindo as equações (3.8) e (3.11),

$$-\nabla^2 \vec{E} = -\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right),$$

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}. \quad (3.13)$$

Ao aplicar o rotacional na equação (3.11),

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \times \vec{E}, \quad (3.14)$$

$$\vec{\nabla}(\underbrace{\vec{\nabla} \cdot \vec{B}}) - \nabla^2 \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\vec{\nabla} \times \vec{E}}.$$

Substituindo as equações (3.9) e (3.10),

$$-\nabla^2 \vec{B} = -\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right),$$

$$\nabla^2 \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2}. \quad (3.15)$$

As equações (3.13) para o campo elétrico e (3.15) para o campo magnético satisfazem a equação da onda unidimensional que pode ser escrita como,

$$\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2}, \quad (3.16)$$

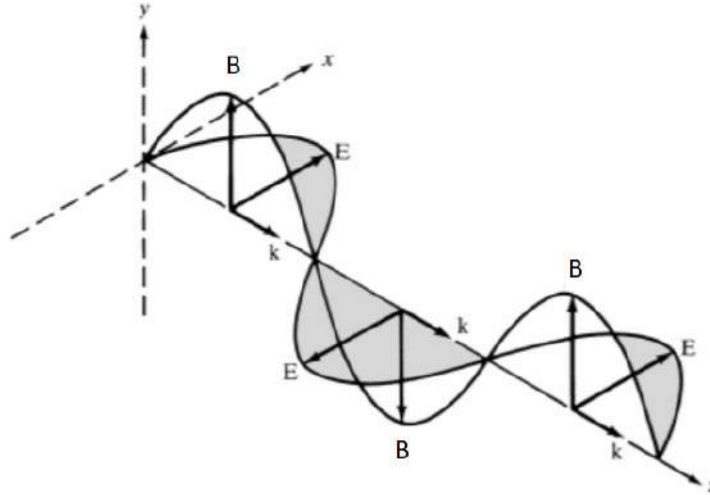
onde $f=f(x,y)$ devido a transversalidade e v é a velocidade de propagação da onda.

A partir da equação (3.13) ou da (3.15), é possível encontrar o valor numérico da velocidade de propagação dessas ondas,

$$\mu_0 \epsilon_0 = \frac{1}{v^2} \equiv v = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}. \quad (3.17)$$

Maxwell ao resolver a equação 3.17 notou que esta velocidade correspondia a velocidade de propagação da luz no vácuo $c \approx 3 \times 10^8 \text{m/s}$, já que $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{F/m}$ é a permissividade elétrica no vácuo e $\mu_0 = 1,25 \times 10^{-6} \text{H/m}$ é a permeabilidade magnética no vácuo [63]. Portanto, concluiu-se que a luz é uma onda eletromagnética que possui um campo elétrico (\vec{E}) e um campo magnético (\vec{B}) que oscilam perpendicularmente entre si e também ao vetor deslocamento (\vec{k}) que aponta na direção z , como pode ser observada na Figura 3.5.

Figura 3.5: Ilustração de uma onda eletromagnética com propagação na direção z decomposta em um vetor campo elétrico (\vec{E}) na direção x e um vetor campo magnético (\vec{B}) na direção y , oscilando no tempo e no espaço com a mesma amplitude.



Fonte: Modificada pela Autora [65].

Ao considerar um meio dielétrico linear, a corrente de polarização pode ser definida por,

$$\vec{P} = \epsilon_0 \mathcal{X} \vec{E}. \quad (3.18)$$

Onde o ϵ_0 é uma constante, \vec{E} é o campo elétrico e \mathcal{X} é a susceptibilidade do material. Esta susceptibilidade está relacionada com o quão suscetível o material é diante de um campo elétrico agindo sobre ele.

Logo, o vetor deslocamento, $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \mathcal{X} \vec{E}$ pode ser reescrito como, $\epsilon_0(1 + \mathcal{X}) \vec{E}$. Além do termo de polarização, o material pode ter uma condutividade que pode ser definida por, $(\gamma \vec{E})$. Sendo assim, a equação de uma onda amortecida de um meio dielétrico linear que possui uma polarização e uma condutividade como as mencionadas anteriormente, pode ser dada por,

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu_0 \epsilon_0 (1 + \mathcal{X}) \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu \gamma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \quad (3.19)$$

Portanto, é possível chegar a equação (3.17) proposta por Maxwell que descreve a susceptibilidade elétrica do material,

$$\frac{1}{v^2} = \mu_0 \epsilon_0 (1 + \mathcal{X}) \equiv \frac{c}{\sqrt{1 + \mathcal{X}}} \equiv \frac{c}{n}. \quad (3.20)$$

A susceptibilidade elétrica (n), mais conhecida como índice de refração, depende diretamente do material analisado. Este valor descreve a mudança da velocidade da luz ao alterar o meio [62].

$$n = \frac{c}{v}. \quad (3.21)$$

Além disso, o índice de refração está associado diretamente com a condutividade do meio. Em geral, os materiais não absorvem totalmente a luz incidida, essa absorção é conhecida como coeficiente de extinção (k). Sendo assim, o índice de refração pode reescrito incluindo o coeficiente de extinção, tornando-se um número complexo,

$$N = n + ik. \quad (3.22)$$

Essas propriedades dos materiais serão extraídas à partir da técnica de Elipsometria Espectroscópica que será explicada posteriormente. Geralmente os vidros apresentam um valor próximo de zero para o coeficiente de extinção (k).

Polarização

Ao considerar a luz como uma onda eletromagnética, esta pode ser descrita de maneira vetorial com o campo elétrico (\vec{E}) e o campo magnético (\vec{B}) oscilando perpendicularmente entre si ao se propagarem. Estes campos também oscilam ortogonalmente com relação ao vetor de propagação da onda (\vec{k}).

Uma propriedade conhecida da onda eletromagnética é a polarização. A qual o campo elétrico (\vec{E}) ou o campo magnético (\vec{B}) podem ocupar posições diferentes a medida que a onda propaga [62]. A polarização está associada a uma oscilação (variação do módulo do campo elétrico e sentido) bem definida para o campo elétrico (\vec{E}). E por consequência para o campo magnético (\vec{B}).

A luz, pode ser dita polarizada ou não polarizada. O exemplo mais utilizado para explicar uma luz não polarizada é a luz solar. Pois, o sol emite diferentes ondas eletromagnéticas que apresentam orientações diversas. O efeito da polarização também é muito comum nas lentes polarizadas dos óculos de sol, que são empregues com o objetivo de bloquear a luz intensa que é refletida por certas superfícies em um determinado ângulo.

Quando o campo elétrico oscila em um plano, o mesmo deve ser decomposto em duas componentes, a componente paralela (p) e a componente perpendicular (s) ao plano de incidência. Estas componentes terão uma certa fase e amplitude. Portanto, um campo elétrico que se propaga na direção (z) pode ser definido por,

$$\vec{E} = \vec{E}_p + \vec{E}_s. \quad (3.23)$$

Na equação 3.23 a componente paralela ao plano de propagação é dada por E_p e a perpendicular por E_s .

No caso mais geral de uma onda plana, a componentes E_p e E_s podem ser reescritas como,

$$E_p = E_{op} e^{i(kz - \omega t)} e^{i\delta_p}, \quad (3.24)$$

$$E_s = E_{os} e^{i(kz - \omega t)} e^{i\delta_s}. \quad (3.25)$$

Na equação 3.24, as amplitudes de cada componente foi definida por (E_{op} e E_{os}). O termo de propagação da onda é composto pelo vetor de onda (\vec{k}) que se propaga na direção (z) com uma dada frequência (ω) num tempo (t). O termo das constantes de fase para cada componente são definidos por (δ_p e δ_s).

As equações (3.24) e (3.25) podem ser substituídas na equação (3.23), logo,

$$\vec{E} = (E_{op} e^{i\delta_p} + E_{os} e^{i\delta_s}) e^{i(kz - \omega t)}. \quad (3.26)$$

Nota-se que as exponenciais presentes na equação 3.26 são complexas e possuem uma parte real e uma parte imaginária. Da conhecida relação de Euler a exponencial complexa é dada por,

$$e^{i\theta} = \cos(\theta) + i\text{sen}(\theta). \quad (3.27)$$

Portanto, tanto as componentes como a defasem interferem na direção de propagação de uma onda plana. Estas alterações implicam em um avanço ou atraso das duas componentes do campo elétrico. Sendo assim, é necessário definir os três tipos de polarização: linear, circular e elíptica.

Retornando a equação 3.26, a propagação da onda ocorre na direção (z) ao considerar a diferença de fase na componente p , igual a zero, $\delta_p = 0$, então esta pode ser reescrita como,

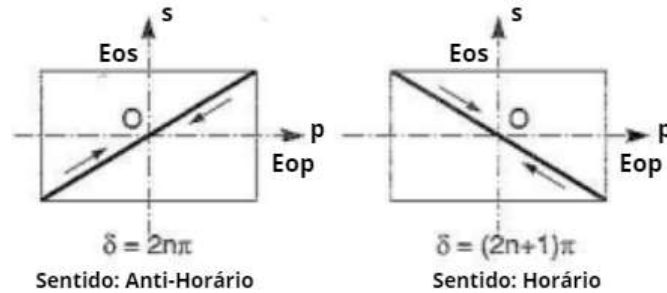
$$\vec{E} = (E_{op} + E_{os}e^{i\delta_s})e^{i(kz-wt)}. \quad (3.28)$$

Para a luz ser linearmente polarizada, o módulo do campo elétrico deve ser constante ($|\vec{E}| = E_{op}^2 + E_{os}^2$) e a diferença de fase entre as componentes s e p pode ser,

$$\delta = \delta_s - \delta_p = 2n\pi, \quad (3.29)$$

onde $n=(0,1,2,\dots)$. Isto significa a não oposição de fase, já que a exponencial obtida é igual a 1 ($e^{2n\pi} = \cos(2n\pi) + i\text{sen}(2n\pi) = 1$). Sendo assim, a rotação da polarização é dada no sentido anti-horário como pode ser observado na Figura 3.6.

Figura 3.6: Representação da polarização linear à partir da oscilação do campo elétrico no primeiro e terceiro quadrante (sem oposição de fase ($\delta = 2n\pi$)) e no segundo e quarto quadrante (com oposição de fase ($\delta = (2n + 1)\pi$)).



Fonte: Modificada pela Autora [62].

Já no caso da diferença de fase entre as componentes s e p ,

$$\delta = \delta_s - \delta_p = (2n + 1)\pi, \quad (3.30)$$

onde $n=(0,1,2,\dots)$. Ocorrerá a oposição da fase, logo o sentido de rotação será horário. Isto acontece devido a exponencial ser igual a -1, ($e^{(2n+1)\pi} = \cos((2n+1)\pi) + i\text{sen}((2n+1)\pi) = -1$). Também pode ser observado na Figura 3.6.

No caso da luz circularmente polarizada, considerando uma onda plana que se propaga na direção (z), as amplitudes devem ser constantes e iguais, $E_{op} = E_{os} = E_o$, com a diferença de fase na componente p , $\delta_p = 0$. Se a diferença de fase entre as componentes s e p for,

$$\delta = \delta_s - \delta_p = +n\frac{\pi}{2}. \quad (3.31)$$

Então, a equação 3.26 pode ser reescrita da seguinte maneira,

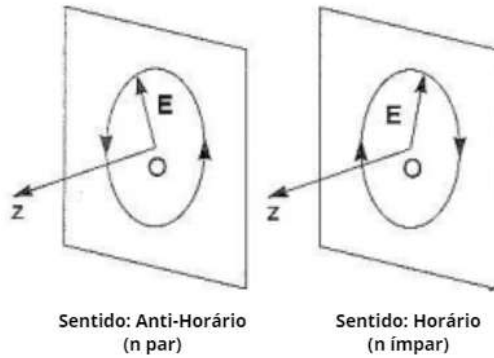
$$\vec{E} = (E_o + E_o e^{n\frac{\pi}{2}i})e^{i(kz-wt)}. \quad (3.32)$$

Ao aplicar este valor na exponencial, $(e^{\frac{\pi}{2}i} = \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) + i\text{sen}\left(\frac{\pi}{2}\right) = i)$. Sendo assim, a equação 3.32 é dada por,

$$\vec{E} = (E_o + iE_o)e^{i(kz-wt)}. \quad (3.33)$$

O que garante a rotação do vetor campo elétrico no sentido anti-horário, pois $n=(0,1,2,\dots)$, como pode ser observado na Figura 3.7.

Figura 3.7: Representação da polarização circular à partir da oscilação do campo elétrico com a rotação no sentido anti-horário ($\delta = +n\left(\frac{\pi}{2}\right)$) e a rotação no sentido horário ($\delta = -n\left(\frac{\pi}{2}\right)$).



Fonte: Modificada pela Autora [62].

Porém, se a diferença de fase for,

$$\delta = \delta_s - \delta_p = -n\frac{\pi}{2}. \quad (3.34)$$

Ao aplicar este valor na exponencial, $(e^{-\frac{\pi}{2}i} = \cos\left(-\frac{\pi}{2}\right) + i\text{sen}\left(-\frac{\pi}{2}\right) = -i)$, logo a equação 3.26 será,

$$\vec{E} = (E_o - iE_o)e^{i(kz-wt)}. \quad (3.35)$$

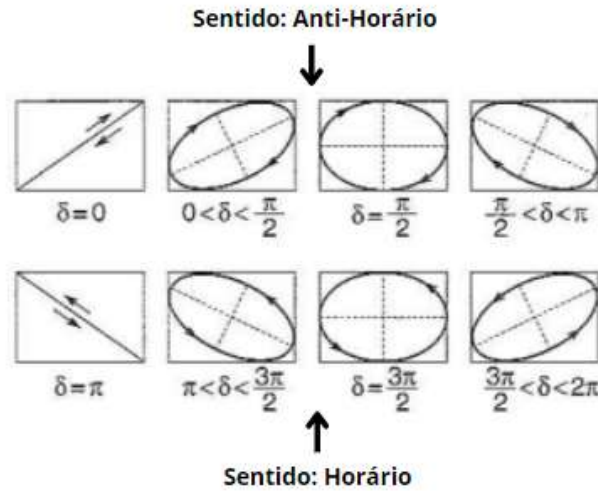
A rotação do vetor campo elétrico será no sentido horário, com $n=(0,1,2,\dots)$, como visto na Figura 3.7.

Por fim, a luz elipticamente polarizada, a qual é considerada o caso mais geral do estado de polarização. Novamente considerando onda plana que se propaga em direção a (z) . Para acontecer esta polarização, é necessário que as amplitudes sejam diferentes, ou seja, $E_{op} \neq E_{os}$. Além disso, essas componentes devem estar defasadas de um certo valor de δ . Este pode assumir,

$$\delta = n\pi + \frac{\pi}{2}, \quad (3.36)$$

onde $n=(0, \pm 1, \pm 2, \dots)$.

Figura 3.8: Representação da polarização elíptica diante da oscilação do campo elétrico.



Fonte: Modificada pela Autora [62].

A equação 3.37, é considerada a equação mais geral do caso da polarização elíptica que é capaz de englobar todas as outras polarizações desde que as amplitudes do campo elétrico sejam diferente. Esta equação é dada por,

$$\left(\frac{E_s}{E_{0s}}\right)^2 - 2\left(\frac{E_s}{E_{0s}}\right)\left(\frac{E_p}{E_{0p}}\right)\cos(\delta) + \left(\frac{E_p}{E_{0p}}\right)^2 = \text{sen}^2(\delta). \quad (3.37)$$

Mais conhecida como a equação de uma elipse, esta pode ser reduzida em uma equação do círculo ou em um segmento de reta. Sendo assim, descreve as polarizações explicadas anteriormente. Na Figura 3.9, é possível observar as possíveis mudanças de fase encontradas na polarização elíptica, as quais podem girar no sentido horário ou no sentido anti-horário.

3.3.3 Princípios ópticos: equações de Fresnel

Considere inicialmente a incidência de um feixe de luz no meio (1), em geral parte deste feixe é refletido e a outra parte é refratado, atravessando para o meio (2) [60]. O plano de incidência é definido pelo feixe, o ângulo incidente e a normal a qual divide em duas partes os meios (1) e (2). A lei da reflexão relaciona que ângulo refletido é igual ao ângulo incidente (θ_i) [60],

$$\theta_r = \theta_i. \quad (3.38)$$

A definição para a lei da refração deve relacionar a mudança de meio sofrida pelo feixe de luz. Conhecida como Lei de Snell, descreve que o raio refratado, ou seja aquele que foi transmitido (θ_t) pode ser relacionado com o ângulo de incidência da seguinte forma [60],

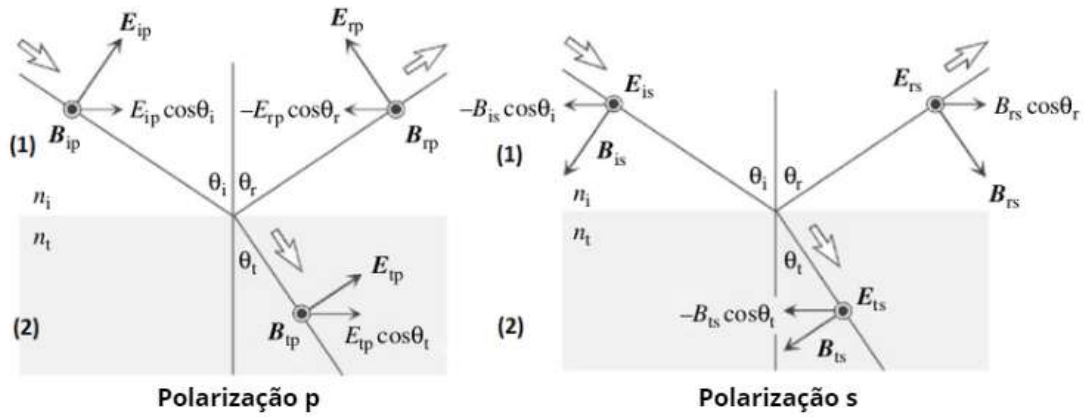
$$n_t \text{sen}(\theta_t) = n_i \text{sen}(\theta_i). \quad (3.39)$$

Para a equação 3.39, os índices de refração do meio (2) e do meio (1) respectivamente foram definidos por (n_t e n_i). Estes índices são considerados constantes adimensionais que dependem diretamente do meio que essa luz está se propagando, já que em cada meio terá uma própria velocidade de propagação (v) [60].

Entretanto, ao considerar a luz como uma onda eletromagnética que possui um campo elétrico (\vec{E}) e um campo magnético (\vec{B}) que oscilam perpendicularmente entre si e estão ortogonais ao vetor de propagação desta onda. A reflexão e transmissão dos feixes de luz considerando esses campos também podem ser encontrados. O campo elétrico da luz pode ser dividido nas componentes paralela (p) e perpendicular (s) ao plano de incidência. Ambas terão a parte refletida e transmitida ao incidir sobre um novo meio.

A Figura 3.9 ilustra o campo elétrico incidente nas componentes p (E_{ip}) e s (E_{is}), o campo elétrico refletido nas componentes p (E_{rp}) e s (E_{rs}) e o campo elétrico transmitido também nas componente p (E_{tp}) e s (E_{ts}). Os ângulos são definidos por incidente (θ_i), refletido (θ_r) e transmitido (θ_t). E os índices de refração para o meio (1) (n_i) e para o meio (2) (n_t).

Figura 3.9: Incidência dos campo elétrico e mangético. O gráfico a esquerda representa a polarização da luz na componente p e o gráfico a direita representa a polarização da luz na componente s .



Fonte: Modificada pela Autora [35].

Ao observar a Figura 3.9, no caso da luz com a polarização do tipo (p), os campos elétricos da luz incidente e da luz refletida oscilaram no mesmo plano de incidência. Ao aplicar certas condições de contorno para a onda eletromagnética, isto implica em uma continuidade ao mudar de meio. As condições de contorno são dada por,

$$E_{ip}\cos(\theta_i) - E_{rp}\cos(\theta_r) = E_{tp}\cos(\theta_t). \quad (3.40)$$

$$B_{ip} + B_{rp} = B_{tp} \quad (3.41)$$

Como o campo elétrico pode ser escrito em função do campo magnético, $E = \frac{c}{n}$, então a equação 3.41,

$$n_i(E_{ip} + E_{rp}) = n_t E_{tp}. \quad (3.42)$$

Ao associar as equações (3.40 e 3.42) com a lei da reflexão ($\theta_i = \theta_r$) após realizar alguns algebrismos a reflexão na componente p pode ser obtida,

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t}. \quad (3.43)$$

Ao utilizar as mesmas equações aplicadas na reflexão, seguida de simplificações a transmissão na componente p também pode ser obtida,

$$t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2n_i \cos\theta_i}{n_t \cos\theta_i + n_i \cos\theta_t}. \quad (3.44)$$

Para o caso da luz na polarização s, como observada na Figura ??, os campos elétricos da luz incidente e refletida oscilaram perpendicularmente ao plano incidência, nota-se que este campo está apontado para fora do papel. À partir de certas condições de contorno para manter a continuidade ao mudar de meio,

$$E_{is} + E_{rs} = E_{ts}. \quad (3.45)$$

$$-B_{is} \cos(\theta_i) + B_{rs} \cos(\theta_r) = -B_{ts} \cos(\theta_t) \quad (3.46)$$

Mais uma vez o campo elétrico pode ser escrito em função do campo magnético, $E = \frac{c}{n}$. Logo a equação 3.46 será dada por,

$$-n_i E_{is} \cos(\theta_i) + n_i E_{rs} \cos(\theta_r) = -n_t E_{ts} \cos(\theta_t). \quad (3.47)$$

Ao associar as equações (3.45 e 3.47) e a lei da reflexão ($\theta_i = \theta_r$), após alguns cálculos é possível extrair a reflexão na componente s,

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{n_i \cos\theta_i - n_t \cos\theta_t}{n_i \cos\theta_i + n_t \cos\theta_t}. \quad (3.48)$$

Da mesma maneira, ao utilizar as mesmas equações aplicadas na reflexão a transmissão na componente s,

$$t_s = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2n_i \cos\theta_i}{n_i \cos\theta_i + n_t \cos\theta_t}. \quad (3.49)$$

Sendo assim, o coeficiente de reflexão foi obtido para a componentes p e s nas equações (3.43 e 3.48). E o coeficiente de transmissão foi encontrado à partir das equações (3.44 e 3.49). Estas equações são conhecidas como as equações de Fresnel [35]. Estas equações não precisam apresentar os mesmos valores, pois determinado material pode transmitir ou refletir intensidades diferentes para cada componente.

3.4 Difração de Raios-X

Os raios-X foram descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, através de experimentos que envolviam tubos catódicos. A principal aplicação naquela época dessa onda eletromagnética foi a imagem radiográfica que passou a ser utilizada pelos hospitais. Devido ao impacto proporcionado, foi laureado com o prêmio de Nobel de Física devido a sua descoberta. Inicialmente, essa radiação foi chamada de Raios-X pois Röntgen não conhecia a natureza desses raios. Em seguida, após os experimentos, o físico observou algumas propriedades como a propagação em linha reta, a alta capacidade de penetração e possibilidade de sensibilizar as chapas fotográficas [66]. Entretanto, como inicialmente não conseguiu observar os fenômenos de reflexão e da refração, a natureza ondulatória dos raios-X foi questionado [67].

Um fenômeno ondulatório conhecido é a difração, a qual é causada pelo desvio dos feixes quando passam por obstáculos. Esse obstáculo pode ser considerado um pequeno

orifício que possibilita com que a luz o contorne devido a sua largura. Quanto menor for esse orifício, maior será o poder de espalhamento, logo o tamanho da fenda é inversamente proporcional ao desvio produzido nos feixes incidentes [68]. Após a luz atravessar o obstáculo uma região posterior será atingida, devido ao princípio de Huygens, pois cada ponto das frentes de ondas se comportam como fontes de novas ondas [69]. A difração só acontece quando as fendas ou aberturas tem dimensões da mesma ordem que o comprimento da luz que incide.

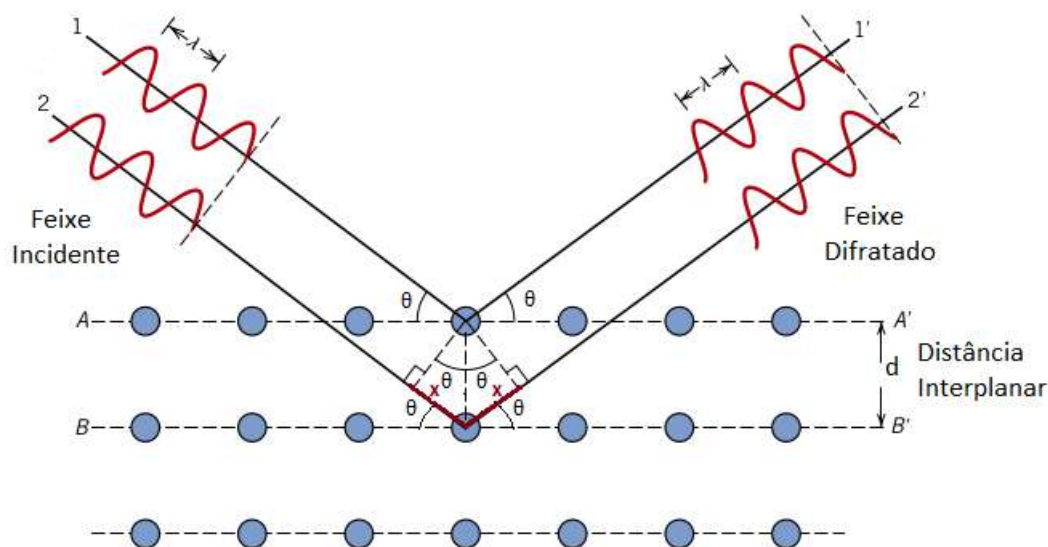
Ao relacionar os princípios físicos conhecidos na época e a tese de doutorado de Paul Peter Ewald, Max von Laue em 1912, sabia que o comprimento de onda dos raios-X eram da mesma ordem do espaçamento entre os átomos de uma amostra sólida [66]. Portanto, se os raios-X fossem considerados ondas eletromagnéticas, ao incidir no material iriam excitar os átomos da amostra os quais oscilariam e a radiação espalhada aconteceria devido a interferência do arranjo atômico organizado que possui o cristal [70]. Com isso, foi capaz de obter o primeiro diagrama de difração do sulfato de cobre e observou que a amostra analisada comportou-se como uma rede de difração tridimensional para os raios-X emitidos. Posteriormente, formulou a teoria de difração de raios-X para estruturas tridimensionais e devido a essa contribuição, também foi contemplado com o Nobel da Física em 1914 [66].

Ao aquecer um filamento, elétrons são produzidos e acelerados em direção a um alvo metálico. Os espectros de raios-X são produzidos somente quando os elétrons que foram acelerados possuem uma energia suficiente para deslocar os elétrons presentes na camada interna do alvo metálico. Isto tudo ocorre dentro de tubos catódicos. O filtro mais utilizado para produzir raios-X monocromáticos é o cobre com radiação $\text{CuK}\alpha=1,54 \text{ \AA}$, posteriormente este feixe é colimado e atinge na amostra [71].

A técnica de Difração de Raios-X (sigla em inglês DRX), é importante na caracterização de materiais a nível atômico e ocorre devido a incidência de feixes de raios-X que ao interagirem com a matéria sofre o fenômeno de difração. Esse fenômeno evidencia o caráter ondulatório da luz, já que ocorre devido ao desvio dos feixes quando passam por obstáculos. Como o conjunto de obstáculos estão espaçados de forma regular é são da ordem de grandeza do comprimento de onda do feixe incidido o fenômeno é observado. Se a diferença no percurso do feixe difratado for um múltiplo inteiro do comprimento de onda, a interferência construtiva será observada e portanto um máximo de intensidade é visualizado, mas se for um múltiplo não inteiro do comprimento de onda ocorre interferência destrutiva, gerando mínimos de intensidade.

A Figura 3.10 será utilizada para demonstrar a Lei de Bragg. Considere uma amostra com três planos atômicos, sendo destacados os dois primeiros planos (A) e (B). A distância entre esses planos é definida por (d). Quando um feixe de Raios-X incide sobre o plano (A) com o ângulo de incidência (θ), esse feixe será difratado com o mesmo ângulo (θ) com relação a superfície do material. Este processo se repete para o plano (B). Os feixes difratados pelos dois átomos situados nos planos (A) e (B), sairão em fase e interferirão construtivamente se a diferença entre os caminhos ópticos desses planos for igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda [70]. Logo, as amplitudes dos feixes se somarão, gerando um máximo de intensidade.

Figura 3.10: Esquema ilustrativo do espalhamento do raio-X incidente em uma rede cristalina com a condição de interferência construtiva. Lei de Bragg.



Fonte: Modificada pela autora [72].

Observa-se na Figura 3.10, a partir da razão trigonométrica do $\text{sen}(\theta)$,

$$x = d \text{sen}(\theta). \quad (3.50)$$

A diferença de caminho óptico do feixe que incide no plano (B) com relação feixe que incide no plano (A), é dado pela soma dos valores de x representados na Figura 3.10. Portanto, a Lei de Bragg pode ser enunciada por,

$$2d \text{sen}(\theta) = n\lambda. \quad (3.51)$$

A equação 3.51 é a conhecida Lei de Bragg, a qual é obtida ao incidir um feixe monocromático com um determinado comprimento de onda (λ) sobre cristal. O ângulo θ corresponde ao ângulo entre o feixe incidente e os planos do cristal, a distância interplanar é dada por (d) e a ordem da difração por (n). Logo, se a distância entre os planos for conhecida, é possível calcular o comprimento de onda dos Raios-X e o contrário também é válido. Ou seja, conhecendo o comprimento de onda dos Raios-X utilizado na medida, as distâncias interatômicas do cristal podem ser determinadas. Sendo assim, a estrutura dos sólidos cristalinos são obtidas com certa precisão.

Como mencionado, essa lei relaciona o comprimento de onda do Raios-X utilizado com o ângulo de difração e a distância entre os planos. Os Raios-X são detectados, em seguida processados e contados. Os picos de difração que são convertidos permitem indentificar a composição do material em análise, já que cada composto possui um conjunto de espaçamentos (d) únicos e específicos que podem ser comparados as referências encontradas nos bancos de dados [71].

O procedimento experimental utilizado para esta técnica, estará disposta na seção 4.4.1. Os pontos gerados são dados pela Intensidade versus (2θ). Se o difratograma produzido apresentar picos de intensidades a interferência verificada será construtiva e o valor (n) da equação 3.51 é um número inteiro, os quais correspondem a materiais específicos

que são encontrados na literatura e que possuem uma periodicidade, chamados de cristalinos. Entretanto, se existe uma ausência desses picos, a interferência será destrutiva e o valor (n) é um número não inteiro, por isso não é possível ser captado pelo detector.

Se a estrutura do material possuir uma amorficidade implicará na alteração da linha base dos difratogramas. Se os materiais em análise são cristalinos e possuem uma estrutura organizada, existirá picos bem definidos. Quando a estrutura for amorfa, ou seja, não possuem uma estrutura ordenada, esses picos deixaram de ser bem definidos e se arquearam formando o halo amorfo, portanto a interferência não será nem totalmente construtiva nem destrutiva [73]. Esta técnica possui grande importância, pois é capaz de determinar a estrutura dos materiais, a orientação dos cristais presente na amostra, além de obter parâmetros estruturais como o tamanho médio do grão, a cristalinidade, a tensão e até os defeitos presentes no cristal [71].

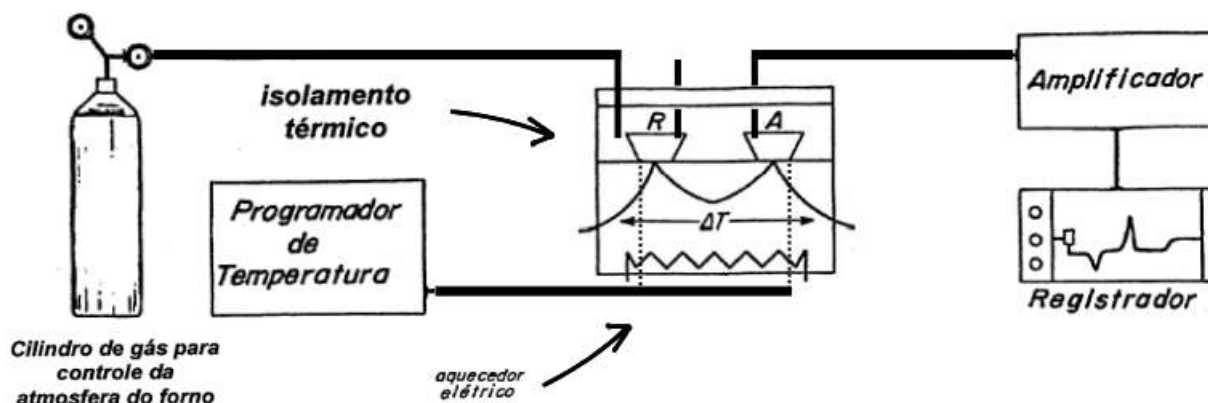
3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) define análise térmica como sendo: "Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura" [74].

Uma das análises térmicas desenvolvidas com o objetivo de extrair informações a partir das mudanças físicas que ocorrem no material ao variar a temperatura é a Calorimetria Exploratória Diferencial (sigla em inglês DSC). Esta técnica é amplamente difundida e pode ser aplicada tanto para o estudo de polímeros e plásticos como em alimentos e produtos farmacêuticos. Também é empregue na caracterização de vidros, cerâmicas e até em materiais de ciências da vida [51]. Existem dois tipos de equipamentos, o DSC com Compensação de Potência que mantém a amostra e a referência em uma mesma temperatura por meio de aquecedores elétricos individuais e o DSC com Fluxo de Calor que foi utilizado neste trabalho e será melhor explicado a seguir.

Um esquema ilustrativo da Calorimetria Exploratória Diferencial com Fluxo de Calor pode ser observada na Figura 3.11. É constituído por dois cadinhos que em geral são feitos de platina. Um cadinho ficará vazio, sendo considerado a referência da medida (R), e como não apresentará nenhum evento significativo terá o mesmo comportamento durante todo o processo de aquecimento e resfriamento. Já o outro cadinho, será preenchido com a amostra (A) a ser analisada e ao passar pelo mesmo processo do anterior, apresentará eventos termodinâmicos como a mudança na linha de base devido os processos endotérmicos e exotérmicos. Esses cadinhos são depositados sobre um disco metálico no interior do forno do equipamento. Ao variar a temperatura do forno, ocorre preferencialmente a troca de calor entre o forno e a amostra através do disco metálico [75].

Figura 3.11: Esquema ilustrativo de um equipamento de Calorimetria Exploratória Diferencial.



Fonte: Modificada pela autora [75].

Finalmente, a variação da entalpia entre a amostra e a referência será medida. Alguns parâmetros são necessário para a realização das medidas e influenciam diretamente nos resultados obtidos, como a razão de aquecimento do forno, a massa e o adensamento da amostra, a vazão e influência do gás de controle da atmosfera presente no forno [75]. A caracterização do vidro através desta técnica comprova que o material possui a temperatura de transição vítrea, um fator importante na definição. Além de permitir o conhecimento das temperaturas características e a estabilidade térmica da amostra [42]. Além da aceleração do processo de síntese, já que por meio dos dados obtidos é possível definir a temperatura de recozimento do vidro para aliviar as tensões existentes. Ou determinar a temperatura do tratamento térmico para produzir vitrocerâmicas, se for o objetivo do trabalho [42]. Ao considerar um fluxo de calor de estado estacionário,

$$\Delta\phi = \phi_A - \phi_R = -k\Delta T = -k(T_A - T_R). \quad (3.52)$$

Com o fluxo da amostra definido por ϕ_A , o fluxo da referência ϕ_R , k é uma constante e a variação de temperatura em amostra (T_A) e referência (T_R) é dada por ΔT . A equação 3.52 valida que a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é proporcional a diferença de fluxo de calor entre elas [75].

Ao analisar a equação 3.52, caso ocorra a redução na temperatura da amostra $\Delta T < 0$ por consequência o $\Delta\phi > 0$, logo o processo será definido como endotérmico, isto quer dizer que o disco metálico irá ceder calor para amostra, então a amostra absorve energia. Na condição de um aumento na temperatura, $\Delta T > 0$ então o $\Delta\phi < 0$ e o processo será conhecido como exotérmico, sendo assim o calor flui da amostra para o disco metálico, e portanto a amostra perde calor [75]. Caso não aconteça nenhum fenômeno físico ou químico com a amostra não haverá nenhum dos dois processos mencionados anteriormente e observaremos uma linha reta no gráfico.

Também é possível medir em quais temperaturas ocorreram transições na amostra, porém antes de falar sobre isso e de mostrar um termograma típico desta técnica, é importante definir os tipos de transições que existem. Estas podem ser divididas em transição de 1ª ordem ou 2ª ordem, alguns exemplos serão descritos como demonstração. A fusão de uma amostra acontece devido a uma descontinuidade na derivada de 1ª ordem da energia livre de Gibbs [51].

A energia de Gibbs, para o caso da descontinuidade mencionada, pode ser definida por,

$$dG = -SdT + VdP, \quad (3.53)$$

com a energia livre de Gibbs dada por G , a entropia S , a temperatura T , o volume V e P a pressão do sistema.

A entropia do sistema $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ com a pressão P constante e o volume do sistema $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ com a temperatura T constante podem ser obtidas à partir da equação 3.53. Nota-se que a entropia e o volume são derivadas de primeira ordem. Assim como a variação de entalpia (ΔH) é descrita por $\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)$, Além da fusão ser uma transição de primeira ordem é caracterizada por um processo endotérmico, pois a amostra necessita receber calor para que mude do estado sólido para o líquido. Esse processo também poderá ser visualizado, como um vale, no termograma genérico que será apresentado.

Para exemplificar uma transição de 2ª ordem, utiliza-se a mudança da linha base do gráfico, a qual descreve exatamente a temperatura de transição vítrea (T_g) [51]. Essa transição de 2ª ordem, decorre da descontinuidade na derivada de 2ª ordem da energia livre de Gibbs 3.53 com relação a temperatura,

$$\left(\frac{-\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \quad (3.54)$$

A capacidade de calor a uma pressão constante é dada por, $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$, com isso

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P.$$

Então, a equação 3.54 pode ser reescrita como,

$$\left(\frac{-\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = \frac{C_p}{T}. \quad (3.55)$$

Um outro exemplo da descontinuidade da derivada segunda na energia de Gibbs com relação a pressão pode ser definida,

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (3.56)$$

Como a compressibilidade isotérmica é $\beta = -\left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ então $-\beta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$.

Portanto, a equação 3.56 pode ser reescrita da seguinte maneira,

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = -\beta V. \quad (3.57)$$

Ao derivar a energia livre de Gibbs com relação a pressão, e em seguida com derivar com relação a temperatura,

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (3.58)$$

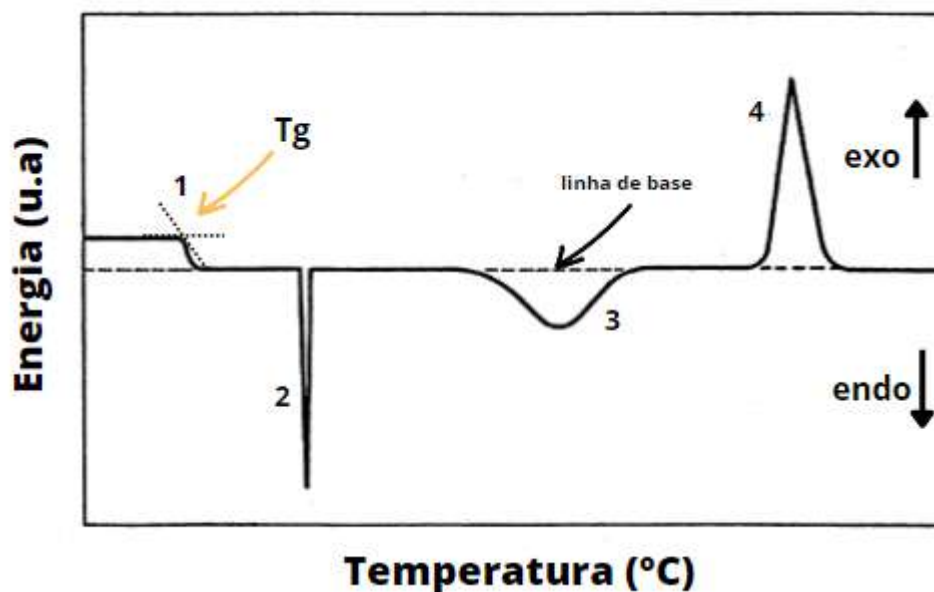
Com a pressão constante, a expansividade é dada por $\alpha = \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ logo $\alpha V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, portanto a equação 3.58 pode ser reescrita da seguinte maneira,

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \alpha V. \quad (3.59)$$

A descontinuidade presente na transições de segunda ordem pode ser observada na capacidade de calor e na expansividade, ambas a uma pressão constante e na compressibilidade isotérmica.

Na Figura, é possível observar um termograma que relaciona a Energia (u.a) em função da Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) de uma medida genérica. A mudança da linha de base da medida poder ser observada no ponto 1. Os processos endotérmicos encontrados em 2 e 3, demonstram que o calor fluiu do disco metálico para a amostra. E o processo exotérmico, ou seja o calor fluiu da amostra para o disco metálico, pode ser visualizado no pico 4.

Figura 3.12: Termograma da Energia em função da Temperatura, com a representação de uma curva qualquer obtida a partir da medida de DSC. Em 1 ocorre a mudança da linha de base, os vales 2 e 3 representam o processo endotérmico e o pico em 4 demonstra um processo exotérmico.



Fonte: Modificada pela autora [75].

Para este trabalho a técnica de DSC, foi utilizada para encontrar a temperatura de transição vítrea (T_g), uma característica importante devido a definição mais aceita do vidro. Logo, ao analisar uma amostra vítrea, um dos fenômenos que devem acontecer é a mudança da linha base a qual pode ser observada no ponto 1 da Figura 3.12. Essa leve inclinação corresponde a um evento endotérmico, é a temperatura que o vidro torna-se um líquido super-resfriado e isto acontece devido a alteração do calor específico entre os estados líquido e o vítreo [42].

Como a temperatura de transição vítrea não é definida termodinamicamente, isto quer dizer que o valor não é exato, portanto deve-se considerar uma faixa de temperatura. Alguns autores preferem escrever $[T_g]$ ao invés de simplesmente T_g , demonstrando

o intervalo de temperatura [76]. Esta temperatura pode ser influenciada pela taxa de resfriamento da amostra, em resfriamentos rápidos a T_g possui um valor maior, enquanto para resfriamentos lentos a T_g reduz o seu valor [76]. Um outro fator que contribui para uma pequena alteração no resultado é a escolha das linhas utilizadas para encontrar a mudança da linha base do gráfico. Portanto, um valor considerado aceitável para essa medida pode apresentar erros em torno de 5°C a 10°C.

Uma outra possibilidade ao aumentar a temperatura do equipamento, é o aparecimento de fases cristalinas em algumas amostras vítreas e se isso acontecer será possível observar um pico exotérmico. Em seguida, essas fases podem fundir e pode ser visto o evento endotérmico da fusão [42].

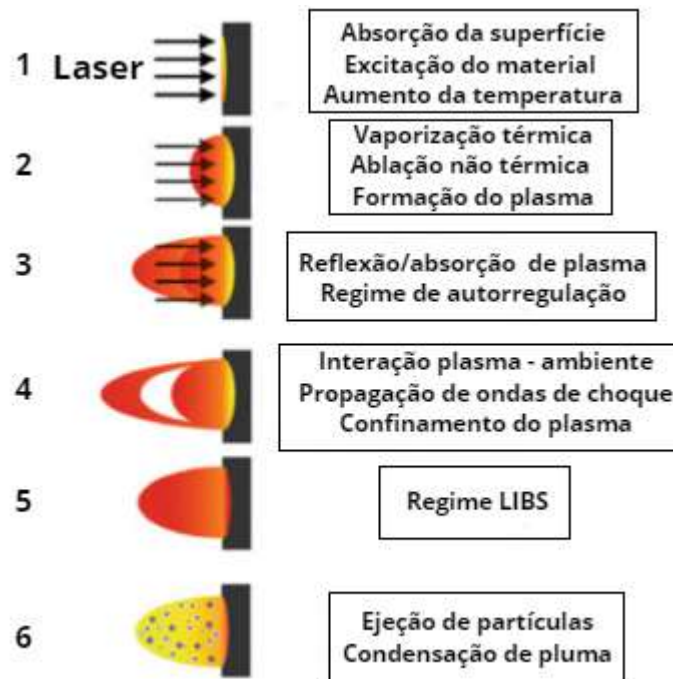
3.6 Espectroscopia de Ruptura Induzida por Laser

A técnica de Espectroscopia de Ruptura Induzida por Laser, do inglês Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), consiste em irradiar uma amostra a partir de pulsos potentes de laser capaz de determinar a composição química elementar. Esses pulsos possuem energia suficiente para produzir o plasma, o qual vaporiza parte da amostra em análise [77]. A energia do laser utilizado excita os elétrons presentes e faz com que eles ocupem por pouquíssimo tempo outros estados de energia, chamados de estados excitados. Quando esse elétron regressa ao seu lugar de origem, emitem um fóton que é capaz de caracterizar parâmetros do plasma produzido e por consequência as concentrações da amostra [78]. Esse fóton é único e depende diretamente do elétron e dos níveis de energia transitados.

Esta técnica pode ser utilizada para analisar amostras sólidas, líquidas e gasosas, podendo ser encontrada em diferentes aplicações geológicas, arqueológicas, industriais e forenses [79]. A análise dos espectros gerados são pertinentes em diversas áreas, o que promove um estudo multidisciplinar, é muito utilizada em Astrofísica com o objetivo de determinar a composição estelar e a temperatura da superfície. Também, pode ser utilizada no estudo de rochas e artefatos arqueológicos/geológicos [80]. Além de não ser necessário um tratamento inicial das amostras, podem ser feitas em tempo real em locais que possuam certas peculiaridades como altas temperaturas, diante de radiações perigosas até na presença de resíduos tóxicos [80].

O efeito "Breakdown" ocorre quando o campo elétrico do laser provoca uma perturbação nas partículas da amostra e excitam os elétrons de forma que a energia cinética deles seja maior que a energia de ionização fazendo com que eles superem a força de ligação existente. Quando isto acontece, as ligações atômicas são rompidas e os elétrons deixam a amostra na forma de vapor e formam um plasma. Esse processo será descrito à seguir [78].

Figura 3.13: Processo de formação do plasma descrito em etapas.

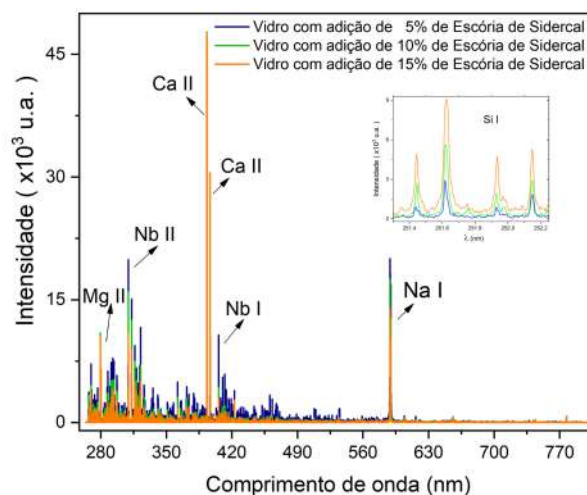


Fonte: Modificada pela autora [81].

Na Figura 3.13, observam-se as etapas provenientes da formação do plasma. Inicialmente, na etapa 1 um laser pulsado incide na amostra, ocorre uma absorção dessa energia pela superfície que provoca uma excitação do material e por consequência um aumento da temperatura e pressão. Na etapa 2, acontece a vaporização térmica e a ablação, que formam o plasma. A ablação é definida pela remoção de uma pequena massa da amostra na forma de íons, resultante da quebra das ligações químicas.

Em seguida, nas etapas 3 e 4, os processos de reflexão/absorção e as ondas de choque ultrassônica são produzidas, sendo possível ouvir um "clique" devido a pequena explosão na amostra que geram um aumento nesta região. Por fim, nas etapas 5 e 6 o vapor e parte do material que foi removido se condensam e formam partículas ou precipitados próximos ao alvo do feixe laser. É importante mencionar que todo esse processo descrito ocorre rapidamente.

Figura 3.14: Espectros dos vidros com adição de 5%, 10% e 15% de Escória de Sidercal. Foram destacados algumas transições atômicas obtidas nas três amostras no gráfico com a escala maior. São eles: Ca I, Ca II, Mg II, Na I, Nb I e Nb II. No gráfico com escala menor destacou-se uma das linhas espectrais do elemento químico Si I com o objetivo de mostrar que ao aumentar a composição das escórias, as intensidades das linhas espectrais obtidas também aumentaram.



Fonte: A autora.

É possível obter um espectro por meio de inúmeras acumulações produzidas, como se fosse a impressão digital da amostra analisada, que relaciona a intensidade dos fótons em função do comprimento de onda. Um exemplo desse espectro pode ser observado na Figura 3.14. As linhas verticais, chamadas de linhas espectrais, presentes confirmam a presença dos elementos químicos, pois, o comprimento de onda do fóton emitido devido a transição atômica que ocorreu é único. Portanto, à partir do registro do fóton é possível indentificar os elementos químicos presente na tabela periódica. Importante destacar que para indentificar um elemento químico deve encontrar no mínimo duas linhas espectrais e as intensidades relativa devem ser consideradas. Esta técnica, também permitiu distinguir as concentrações dos elementos pelas intensidades das linhas, como pode ser observado no gráfico menor da Figura 3.14. Além disso, como o feixe presente na técnica LIBS incide na superfície da amostra, então a superfície deve indicar a composição em massa da amostra toda (estequiométrico). Os resultados obtidos posteriormente devem ser comparados aos bancos de dados espectroscópicos, como por exemplo o do National Institute of Standards and Technology (NIST) [82].

3.7 Microscopia Confocal

A rugosidade é uma propriedade presente em diversos materiais que está associado ao grau de aspereza da superfície. Esta característica pode ser causada devido a presença de sujeira na amostra, a partir de falhas na produção, imperfeições causadas na preparação superficial e em processos de oxidação [83]. Porém, a aspereza pode ser necessária em alguns materias, como por exemplo em pneus de carros, pois se a superfície desse

produto fosse lisa, iria dificultar na aderência do material com o solo. Um outro exemplo da presença da rugosidade pode ser encontrada em aplicações na medicina, como na construção de uma válvula cardíaca mecânica que fica em contato com o sangue. Para prevenir a formação de coágulos sanguíneos, é necessário um baixo valor da rugosidade superficial [84]. Portanto, o controle da rugosidade interfere diretamente no desempenho dos materiais. Sendo assim, medir esta propriedade é importante em diversos aspectos. Para este trabalho, a medida da rugosidade está relacionada com a influência direta nos resultados obtidos por outras técnicas. E dependendo do desnível superficial encontrado impossibilita a utilização de certos equipamentos para não causarem danos.

Existem duas formas de medir a rugosidade. Por contato, a qual geralmente uma ponta de diamante percorre a amostra, ou sem contato, a partir da incidência de luz. Os equipamentos ópticos sem contato são instrumentos multifuncionais que caracterizam as superfícies dos materiais. O princípio de operação, na maioria das vezes, baseia-se em imagens confocais que focam na superfície e/ou interferometria, a partir da interferência da luz. Estes permitem avaliar características de interesse na amostra e em muitas escalas com tamanhos diferentes, como por exemplo em filmes finos [85]. Nem sempre essa particularidade da amostra é perceptível para a visão humana. Em escalas micrométricas, para observar essa variação da superfície é necessário utilizar aparatos ópticos como as lentes que ampliam o local de análise.

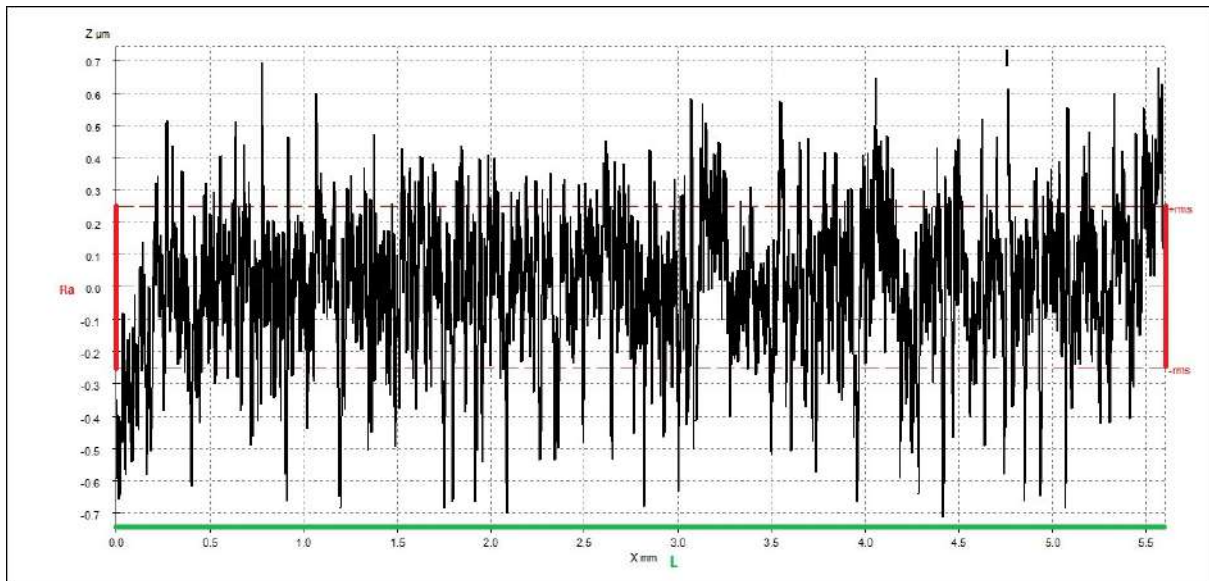
O Microscópio Confocal Interferométrico Leica DCM 3D proporciona em um único equipamento a opção confocal e a interferometria, sendo possível analisar a superfície e obter parâmetros de qualidade que são capazes de decidir se o tratamento superficial foi adequado ou não. A imagem confocal pode ser visualizada em tempo real o que permite focar na superfície da amostra, em seguida mover o foco para obter de forma direta a profundidade [86]. Este equipamento possui alta resolução na interferometria, cerca de 0,1 nm, entretanto, neste trabalho não será utilizada esta opção. Todas as análises obtidas neste trabalho utilizaram o modo confocal com uma lente objetiva de 10x, que amplia 10 vezes as superfícies dos vidros. Além de analisar a planicidade e por consequência as topografias das amostras vítreas, também será possível extrair a rugosidade superficial segundo a norma DIN 4768 [33].

O parâmetro utilizado para obter a rugosidade dos vidros será a rugosidade média (R_a), que é dada pelo valor médio das variações das alturas em função da linha média do perfil [83],

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx. \quad (3.60)$$

Na equação 3.60, R_a é a rugosidade média e L o comprimento da amostragem. A Figura 3.15 demonstra a medida da rugosidade média encontrada na linha 1 do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com Adição de 5% de escória de Alto-Forno, respeitando a equação 3.60.

Figura 3.15: Medida da rugosidade média na primeira linha do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com Adição de 5% de escória de Alto-Forno.



Fonte: A autora.

A norma alemã DIN 4768 é utilizada em diversos países e indústrias com o intuito de padronizar e normatizar a rugosidade presente na amostra. Esta norma foi proposta para avaliar amostras metálicas, porém devido ao desconhecimento de uma padronização para materiais vítreos e cerâmicos, esta norma será empregue. O procedimento para a realização destas medidas será descrito posteriormente, porém a rugosidade média deve ser encontrada em 5 linhas horizontais da amostra. Sendo assim, a rugosidade média (R_a) prevista pela norma DIN é definida como:

$$R_a = \frac{\sum_{n=1}^5 R_n}{5}. \quad (3.61)$$

Uma vez que (R_n) é a rugosidade média encontrada na linha em análise. O erro da medida é dado pelo desvio padrão amostral dos valores medidos [87],

$$D = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^5 (R_n - R_a)^2}{4}}. \quad (3.62)$$

Na equação 3.62 o desvio (D) é dado pela raiz quadrada do somatório da rugosidade encontrada na linha (R_n) menos a rugosidade média (R_a) de todas as rugosidades dividido pelo número de linhas realizados (5 linhas) menos 1.

3.8 Fotometria: Transmitância e Reflectância

Os materiais podem transmitir, refletir ou absorver a luz que o incide. O Elipsômetro Espectroscópico empregue, permite obter medidas Fotométricas como a transmitância e a

reflectância dos materiais em estudo, propriedades essas importantes para a caracterização dos vidros [35].

A transmitância do material é dada pela capacidade do feixe incidente atravessar o mesmo. Sendo assim, a transmitância pode ser definida pela razão da intensidade da luz que atravessou o material e a intensidade da luz que incidiu nas componentes p e s . Aqui ps se refere às medidas não polarizadas com ambas as componentes p e s . Como apenas o campo elétrico da luz é analisado, temos que a intensidade [35]:

$$I = nEE^* = n|E|^2. \quad (3.63)$$

Como mencionado na subseção 3.3.2, o cálculo para encontrar a transmitância pode relacionar a razão entre as áreas da secção transversal para o feixe que transmitiu em relação ao que incidiu, $\frac{\cos(\theta_t)}{\cos(\theta_i)}$. Logo para as componentes p , s e a luz não polarizada, ou seja sem separação das componente p e s , foi definida ps , temos [35]:

$$T_p = \frac{I_{tp}\cos\theta_t}{I_{ip}\cos\theta_i} = \left(\frac{n_t\cos\theta_t}{n_i\cos\theta_i}\right) \left|\frac{E_{tp}}{E_{ip}}\right|^2 = \left(\frac{n_t\cos\theta_t}{n_i\cos\theta_i}\right) |t_p|^2, \quad (3.64)$$

$$T_s = \frac{I_{ts}\cos\theta_t}{I_{is}\cos\theta_i} = \left(\frac{n_t\cos\theta_t}{n_i\cos\theta_i}\right) \left|\frac{E_{ts}}{E_{is}}\right|^2 = \left(\frac{n_t\cos\theta_t}{n_i\cos\theta_i}\right) |t_s|^2, \quad (3.65)$$

$$T_{ps} = T = \frac{I_{tps}\cos\theta_t}{I_{ips}\cos\theta_i} = \left(\frac{n_t\cos\theta_t}{n_i\cos\theta_i}\right) \left|\frac{E_{tps}}{E_{ips}}\right|^2 = \left(\frac{n_t\cos\theta_t}{n_i\cos\theta_i}\right) |t_{ps}|^2. \quad (3.66)$$

As equações 3.64, 3.65 e 3.66 relacionam a intensidade que atravessou o material nas componentes p , s e ps componente não polarizada. Então usar-se-á, respectivamente (I_{tp} , I_{ts} e I_{tps}) em função das intensidades incidentes (I_{ip} , I_{is} e I_{tps}). Os ângulos foram chamados de incidente (θ_i) e transmitido (θ_t).

Já a reflectância do material pode ser compreendida pela capacidade de refletir o feixe incidente. A definição é dada pela razão entre a intensidade da luz refletida (I_r) e a intensidade da luz que incidiu no material (I_i). Como isso também ocorre nas componentes p , s e ps . Assim temos, [35]:

$$R_p = \frac{I_{rp}}{I_{ip}} = \left|\frac{E_{rp}}{E_{ip}}\right|^2 = |r_p|^2, \quad (3.67)$$

$$R_s = \frac{I_{rs}}{I_{is}} = \left|\frac{E_{rs}}{E_{is}}\right|^2 = |r_s|^2. \quad (3.68)$$

$$R_{ps} = \frac{I_{rps}}{I_{ips}} = \left|\frac{E_{rps}}{E_{ips}}\right|^2 = |r_{ps}|^2. \quad (3.69)$$

A reflectância das componente p , s e ps respectivamente podem ser observadas nas equações 3.67, 3.68 e 3.69. A reflectância na componente (p) foi representada por R_p , a da componente (s) por R_s e da luz não polarizada por R_{ps} . As reflectâncias são descritas pela variação da intensidade refletiva nas componentes p (I_{rp}), s (I_{rs}) e ps (I_{rps}) pela intensidade incidente nas componentes p (I_{ip}), s (I_{is}) e ps (I_{ips}). Também, é possível relacionar com o campo elétrico refletido em relação ao incidente nas componentes estudadas. Os resultados demonstraram através de gráficos a reflectância do material (R_p , R_s e R_{ps}) em função do comprimento do onda.

É importante destacar que não necessariamente as componentes p e s e da componente não polarizada ps terão a mesma variação de intensidade, afinal há uma interação diferente entre as componentes.

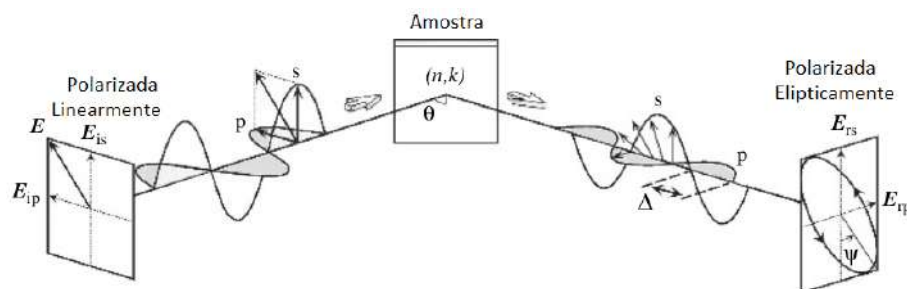
3.9 Elipsometria Espectroscópica

O matemático Paul Drude em 1886 ao conhecer o Prof. Woldemar Voigt começou a trabalhar e se interessar pela área de estudos teóricos na Física. O tema da sua dissertação foi "Reflexão e refração da luz nos limites de absorção de cristais". Além das implicações marcantes nos artigos publicados, em 1900 escreveu o primeiro livro de óptica do ponto de vista da teoria eletromagnética, "Lehrbuch der Optik" [88]. Ele também deduziu as equações da elipsometria que são utilizadas nos dias de hoje e foi o primeiro a realizar experimentos envolvendo esta técnica [89]. No início, Drude estava interessado em obter as propriedades do metal, porém notou uma diferença nos valores esperados das propriedades medidas. Isto estava relacionado com as camadas de óxidos, consideradas uma contaminação, que foram formadas neste metal quando disposto ao ar. Naquela época a realização dos experimentos apresentavam uma certa dificuldade, entretanto Drude conseguiu observar a mudança no estado de polarização da luz a partir da interação da luz com o material, além da camada de óxido presente na amostra [89].

Esta descoberta, implicou na separação do material analisado em substrato (metal) e a outra camada composta pelos óxidos metálicos. Além disso, Drude criou o primeiro modelo da interação da luz com a matéria, conhecido como modelo de Drude que descreve a oscilação dos elétrons livres presentes nos metais na presença da luz ao considerar como uma onda eletromagnética [89]. Porém, Drude faleceu ainda muito jovem com 43 anos, entretanto é notável a contribuição proporcionada por ele. Após a interrupção de cerca de 75 anos, ocorreu uma concentração de esforços para criar a automação do equipamento elipsômetro dando continuidade aos trabalhos produzidos por Drude [89]. Paralelo ao avanço das tecnologias presentes nos computadores e nos programas desenvolvidos, a técnica de elipsometria progrediu e continua sendo muito utilizada nos dias de hoje [34]. É possível encontrar na literatura trabalhos que utilizam esta técnica para avaliar a espessura e a distribuição de poros superficialmente [36].

O funcionamento do elipsômetro pode ser visualizado na ilustração da Figura 3.16. Primeiro, a esquerda da imagem, uma luz com polarização linear incidirá na amostra. Em seguida, essa luz interage com o material em análise e sofre uma mudança no estado de polarização, obtendo no caso mais geral uma polarização elíptica. A Figura 3.16 representa exatamente, do lado direito a luz refletida apresenta a polarização elíptica. Portanto, a técnica de Elipsometria é definida pela mudança do estado de polarização da luz ao interagir com a amostra. Caso a amostra em análise não sofra deterioração ao interagir com a luz pode-se afirmar que esta técnica é considerada não destrutiva.

Figura 3.16: Ilustração da Técnica de Elipsometria, mostrando a mudança do estado de polarização da luz ao interagir com a amostra.



Fonte: Modificada pela Autora [35].

À partir da interação entre a luz e a amostra, é possível obter medidas elipsométricas e, no equipamento disponível, as medidas fotométricas, transmitância (T) e reflectância (R), que foram explicadas na seção 3.8. Os parâmetros elipsométricos $\text{tg}(\psi)$ e $\cos(\Delta)$ são encontrados nas medidas elipsométricas. Após uma modelagem computacional, ao analisar a mudança do estado de polarização da luz consegue-se extrair as propriedades ópticas e dielétricas do material. Neste trabalho serão obtidos o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k) dos vidros.

Como mencionado anteriormente, a luz pode ser considerada uma onda eletromagnética. Analisando apenas o campo elétrico, esta pode ser definida como:

$$\vec{E} = \vec{E}_p + \vec{E}_s. \quad (3.70)$$

Na equação 3.70, a componente paralela ao plano de incidência é dada por (p) e a componente perpendicular (s), logo a equação anterior pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\vec{E} = E_{op}e^{i(kz-wt)}e^{i\delta_p}\hat{p} + E_{os}e^{i(kz-wt)}e^{i\delta_s}\hat{s}. \quad (3.71)$$

Ao substituir ($\beta = kz - wt$) e como a medida de elipsometria analisa a mudança do estado de polarização da luz incidente com respeito ao estado de polarização da luz refletida, o campo elétrico incidente e o campo elétrico refletido podem ser escritos:

$$\vec{E}_i = \vec{E}_{ip}e^{i(\beta+\delta_{ip})} + \vec{E}_{is}e^{i(\beta+\delta_{is})}, \quad (3.72)$$

$$\vec{E}_r = \vec{E}_{rp}e^{i(\beta+\delta_{rp})} + \vec{E}_{rs}e^{i(\beta+\delta_{rs})}. \quad (3.73)$$

Para as equações 3.72 e 3.73, como ocorre a mudança do estado de polarização entre a luz incidente e a refletida, a diferença de fase (δ) será diferente. Com base nas equações 3.67 e 3.68 a reflexão é definida como a razão entre o campo elétrico refletido e o campo elétrico incidente. Portanto essas equações para as componentes p e s podem ser reescritas como:

$$r_p = \frac{E_{rp}e^{i(\beta+\delta_{rp})}}{E_{ip}e^{i(\beta+\delta_{ip})}} = \frac{E_{rp}}{E_{ip}}e^{i(\delta_{rp}-\delta_{ip})} = \frac{E_{rp}}{E_{ip}}e^{i(\Delta_p)}, \quad (3.74)$$

$$r_s = \frac{E_{rs}e^{i(\beta+\delta_{rs})}}{E_{is}e^{i(\beta+\delta_{is})}} = \frac{E_{rs}}{E_{is}}e^{i(\delta_{rs}-\delta_{is})} = \frac{E_{rs}}{E_{is}}e^{i(\Delta_s)}. \quad (3.75)$$

A elipsometria é definida pela razão entre os coeficientes de reflexão (r_p) sob a (r_s). Sendo assim, dividindo a equação 3.74 pela equação 3.74

$$\frac{r_p}{r_s} = \frac{\frac{E_{rp}}{E_{ip}}e^{i(\Delta_p)}}{\frac{E_{rs}}{E_{is}}e^{i(\Delta_s)}} = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \frac{E_{is}}{E_{rs}} e^{i(\Delta_p-\Delta_s)}. \quad (3.76)$$

Para o caso particular utilizando o ângulo de 45° , E_{is} e E_{ip} são iguais. Ao observar a Figura 3.16 em que a $\text{tg}(\psi) = \frac{E_{rp}}{E_{rs}}$ e $\Delta = \Delta_p - \Delta_s$, portanto a equação 3.76 será dada por:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{E_{rp}}{E_{rs}}e^{i\Delta} \equiv \text{tg}(\psi)e^{i\Delta}. \quad (3.77)$$

Esta equação é conhecida como a equação fundamental da elipsometria [35]. Entretanto, como só é possível medir a parte real, e utilizando a conhecida fórmula de Euler,

($e^{i\Delta} = \cos(\Delta) + i\sin(\Delta)$). A parte real da equação fundamental da elipsometria é definida por:

$$|\rho| = \frac{|r_p|}{|r_s|} = \text{tg}(\psi)\cos(\Delta), \quad (3.78)$$

onde a mudança presente na razão das amplitudes é dada por $\text{tg}(\psi)$ e Δ é a alteração da diferença de fase entre as componentes paralelas (p) e perpendiculares (s) ao plano de incidência.

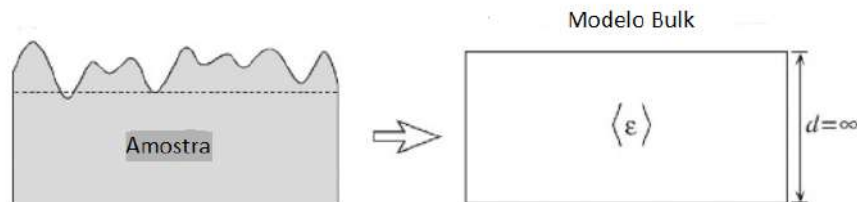
A equação 3.76 também pode ser obtida ao relacionar a transmissão da polarização (p) sob a transmissão da polarização (s) [35]. Ao analisar a equação observa-se os chamados parâmetros elipsométricos $\text{tg}(\psi)$ e $\cos(\Delta)$ que são extraídos nas medidas de elipsometria, o ψ se encontra no intervalo $(0^\circ, 90^\circ)$ e Δ entre $(0^\circ, 360^\circ)$. Após, utiliza-se um modelo computacional que relaciona as equações de Fresnel com estes parâmetros medidos ($\text{tg}(\psi)$ e $\cos(\Delta)$) em função do comprimento de onda. E assim, é possível extrair o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k) dos vidros medidos.

3.9.1 Modelo Bulk

Como mencionado anteriormente os parâmetros elipsométricos medidos podem ser modelados computacionalmente, via software Winelli, com o objetivo de extrair as propriedades ópticas e dielétricas. Os vidros sintetizados foram tratados superficialmente e por apresentarem uma estrutura compacta, ou seja, a composição química não é dividida em camadas, o modelo do tipo Bulk foi selecionado para essas amostras.

Para utilizar este modelo, deve-se assumir que a amostra analisada é homogênea, não possui camadas distintas e o substrato é considerado homogêneo, perfeitamente plano e com a espessura infinita [35]. Também, que a rugosidade superficial seja pequena. Como a rugosidade superficial dos vidros produzidos estão na escala micrométrica, a espessura do substrato pode ser considerada infinita e a função pseudo-dielétrica ($\langle \epsilon \rangle$) representa a função dielétrica ϵ obtida diretamente das medidas de $\text{tg}(\psi)$ e $\cos(\Delta)$. A Figura 3.17 demonstra a aproximação realizada para utilizar o modelo Bulk, já que o material estudado deve conter apenas o substrato, sem a presença de camadas divididas, logo a espessura (d) pode ser considerada infinita se comparada com a rugosidade superficial da amostra [35].

Figura 3.17: Exemplo de uma amostra com rugosidade desprezível e a aproximação utilizada pelo modelo do tipo Bulk com a respectiva função pseudo-dielétrica.



Fonte: Modificada pela Autora [35].

Como dito anteriormente, o presente trabalho inicialmente passou por uma análise da rugosidade superficial no Microscópio Confocal, e como os valores obtidos foram relativamente desprezíveis ao serem comparados com a espessura da amostra, o material foi

considerado um bulk. Logo, a função pseudo-dielétrica pode ser encontrada a partir da equação fundamental da elipsometria associada as equações de Fresnel, sendo assim, esta pode ser escrita como [35]:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{\epsilon_i \text{sen}^2 \theta_i - n_i n_t}{\epsilon_i \text{sen}^2 \theta_i + n_i n_t} = \frac{\text{sen}^2 \theta_i - \cos \theta_i \left(\frac{\epsilon_t}{\epsilon_i} - \text{sen}^2 \theta_i \right)^{1/2}}{\text{sen}^2 \theta_i - \cos \theta_i \left(\frac{\epsilon_t}{\epsilon_i} + \text{sen}^2 \theta_i \right)^{1/2}}. \quad (3.79)$$

Na equação 3.79, as constantes dielétricas foram definidas (ϵ_i) para a incidente e a do material em análise (ϵ_t), os índices de refração do meio incidente (n_i) e do material (n_t) e o ângulo incidente (θ_i). Supondo que a constante dielétrica incidente esteja no meio do ar, então $\epsilon_i=1$ e a constante dielétrica do material será dada por [35],

$$\langle \epsilon \rangle = \epsilon_t = \text{sen}^2 \theta_i \left[1 + \text{tg}^2 \theta_i \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right] \quad (3.80)$$

Como o índice de refração é dado em números complexos, $N = n \pm ik$, portanto a função pseudo-dielétrica é definida por [35],

$$\langle \epsilon \rangle = \langle \epsilon_1 \rangle \pm i \langle \epsilon_2 \rangle \quad (3.81)$$

Por fim, ao assumir que $\langle \epsilon_1 \rangle = \epsilon_1$ e $\langle \epsilon_2 \rangle = \epsilon_2$, a partir da parte real e imaginária da função-pseudo dielétrica pode-se obter o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k) [90],

$$n = \left\{ [\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2}] / 2 \right\}^{1/2}, \quad (3.82)$$

$$k = \left\{ [-\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2}] / 2 \right\}^{1/2}. \quad (3.83)$$

3.10 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

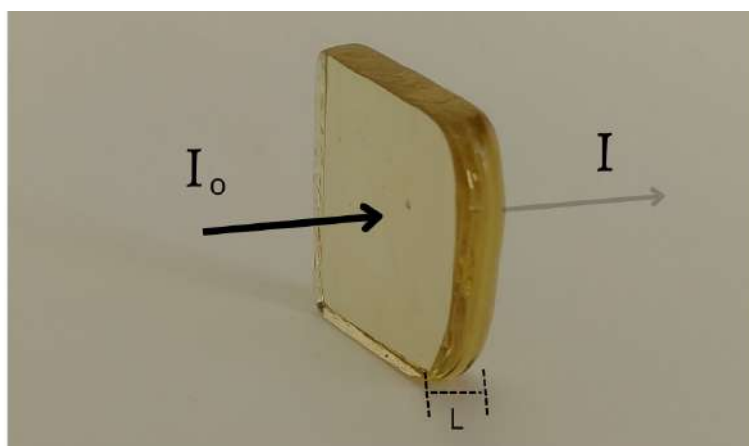
Quando ocorre a interação da luz com a matéria, um dos fenômenos que pode acontecer é a absorção. Caso a intensidade da luz emitida reduza após atravessar a amostra, isto quer dizer que parte da luz foi absorvida. A Espectroscopia UV-Vis, consiste nas medidas obtidas através da absorção da radiação eletromagnética nas regiões do Ultravioleta (UV), na região do Visível (Vis) e em alguns casos na região do infravermelho próximo. Quando esta medida se estende mais pela faixa do Infravermelho será chamada de Espectroscopia UV-Vis-NIR.

A absorção consiste na interação entre as radiações eletromagnéticas emitidas com os átomos e moléculas presente na amostra, de modo que ocorrem transições eletrônicas entre os estados de energia desses átomos e moléculas. Os espectros obtidos resulta da quantificação dessas transições [91]. É importante destacar que a absorção da radiação ultravioleta e visível é única para cada amostra analisada, devido a composição química presente nas amostras. Sendo assim, pode ser considerada uma impressão digital, já que a energia da radiação eletromagnética que foi absorvida pela amostra corresponde a diferença da energia entre o estado excitado e o estado fundamental [42].

Como esta medida é definida pelo quanto de luz que foi absorvido pelo material em diferentes comprimentos de onda, portanto é considerada uma medida direta. Além disso, a absorbância de certo material pode ser relacionada com a medida de transmitância do mesmo, já que descrevem situações contrárias. Portanto, quanto maior a transmitância do

vidro menor será a absorbância dele, caso desconsiderássemos a reflectância desse material. Portanto, a espectrofotometria Uv-Vis é fundamentada pela Lei de Beer-Lambert [92]. A Figura 3.18, demonstra a quantidade de luz absorvida pelo vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto-Forno, devido a redução da radiação do feixe incidente. O feixe de luz com intensidade (I_0) incide no vidro e quando este atravessa a amostra que possui um comprimento (L), a intensidade que sai do material é definida por (I).

Figura 3.18: Esquema da Lei de Beer-Lambert, utilizando o Vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto-forno



Fonte: A autora.

A transmitância (T) é definida por,

$$T = \frac{I}{I_0} \equiv e^{(A)} \equiv e^{-\alpha L}, \quad (3.84)$$

onde T é a transmitância do material, ou seja o quanto de luz com intensidade (I) passou pela amostra sobre a quantidade de luz que incidiu (I_0). Como a transmitância é equivalente a exponencial da Absorbância (A) podemos relacioná-las. A absorbância, por sua vez pode ser escrita como o coeficiente de absorção (α) e (L) a espessura da amostra, ou seja o caminho óptico que a luz percorreu.

Com base na equação 3.84, ao aplicar a função logarítmica dos dois lados obtemos a Lei de Beer-Lambert que descreve a absorbância do material. Portanto, esta lei é estabelecida por:

$$A = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \equiv \alpha L, \quad (3.85)$$

O coeficiente de absorção (α) pode ser relacionado com o coeficiente de extinção (k) e o comprimento de onda (λ), através da seguinte relação,

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}. \quad (3.86)$$

O equipamento possui uma fonte de radiação, monocromadores, fendas ou filtros que selecionam o comprimento de onda que incidirá na amostra e um detector apropriado para medir a intensidade da luz que atravessou e compará-la com a intensidade da luz incidente

[42]. Por fim, podemos afirmar que a absorvância de uma amostra está relacionada de forma logarítmica com a transmitância. As medidas que serão realizadas irão relacionar a absorvância (A) do material em função do comprimento de onda (λ) em nanômetros. Como a medida é visualizada em função do que foi absorvido pelo material, as cores presentes em cada vidro podem ser justificadas com base nestas técnica.

3.11 Ultra microdurômetro

As propriedades físicas dos materiais podem ser divididas em mecânicas, térmicas, elétricas, ópticas entre outras. Estas estão relacionadas ao comportamento, aos processos de fabricação e de utilização e são importantes de serem descobertas, pois comprovam a utilização deste material em uma determinada aplicação. Quando o material é submetido a esforços mecânicos, a propriedade mecânica é revelada. A qual determina uma maior ou menor capacidade do material resistir ou transmitir a esses esforços que foram aplicados de maneira que não deforme incontrolavelmente ou sem romper, propriedade essa que depende da microestrutura [93].

As principais propriedades mecânicas são: resistência mecânica, elasticidade, plasticidade, dureza e fragilidade. A resistência mecânica está relacionada com as forças internas de atração existentes entre as partículas que constituem o material e a capacidade que o material tem de resistir a uma ação de um certo tipo de esforço como a tração e a compressão [94]. Por exemplo, o carbono, sua dureza está relacionada com as ligações covalentes que unem uma boa parte de seus átomos. A elasticidade, presente na borracha e em alguns materiais plásticos, é a capacidade que o material terá de se deformar quando submetido a um esforço e de voltar a sua forma original quando esse esforço terminar [94]. Já, a plasticidade é a capacidade que o material terá de se deformar quando submetido a um esforço e de manter essa forma quando o esforço desaparece. A qual pode ser observada no material como a maleabilidade e a ductilidade [94]. A dureza é a resistência do material à penetração, isso quer dizer a deformação plástica permanente e o desgaste. Por último, a fragilidade está relacionada com a baixa resistência aos choques, por exemplo o vidro é duro e frágil [94].

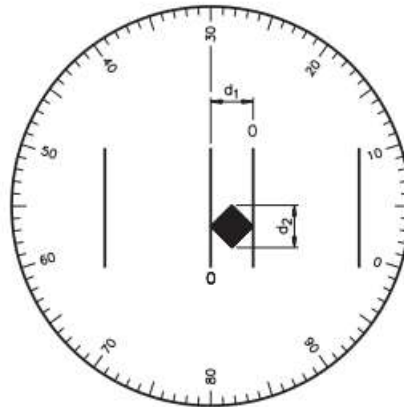
Os tipos de ensaios mecânicos procuram reproduzir fielmente as condições de serviços afim de verificar as propriedades mecânicas. Alguns fatores devem ser levados em consideração, como: a natureza da carga (tração, compressão ou cisalhamento); a duração de aplicação (por uma fração de segundos ou por um período de anos) e as condições ambientais, como a temperatura do local que está sendo realizado o ensaio. Os tipos de ensaios são classificados quanto à integridade geométrica e dimensional da peça, podem ser destrutivos, aqueles que provocam a inutilização parcial ou total da peça ou não-destrutivos quando não comprometem a integridade da peça. E também, são classificados quanto à velocidade de aplicação da carga [94]. Nos processos estáticos, as cargas são aplicadas de forma suficientemente lenta, caracterizando um processo quase-estático, como a tração, a compressão, a flexão, a torção e a dureza. Já, os processos dinâmicos ocorrem quando a carga é aplicada rapidamente ou ciclicamente, como exemplo, os ensaios de fadiga e impacto [94]. Quando a velocidade da carga acontece de maneira constante, a mesma é aplicada extremamente lenta e durante um período longo, temos o exemplo do ensaio de fluência [95].

Existem diversos ensaios a fim de obter as propriedades mecânicas do material em análise. Porém, neste trabalho a ênfase será no ensaio da ultramicrodureza instrumentada. A dureza pode ser definida como a resistência do material a uma certa deformação, inicial-

mente causada por uma deformação elástica e posteriormente uma deformação plástica, a capacidade de riscar ou por uma resistência à penetração de um corpo duro [96]. Em geral o ensaio consiste na aplicação de uma certa carga conhecida através de um penetrador com formato padronizado que será pressionado na superfície do material [94]. Existem diferentes tipos de ensaios de dureza, como: Dureza ao risco, Dureza por rebote e Dureza por penetração. A medida da ultramicrodureza realizada neste trabalho utilizará a penetração do indentador de base triangular Berkovich, entretanto os resultados obtidos foram convertidos internamente, via software, para a dureza Vickers por ser mais difundida na literatura. Sendo assim, daremos ênfase para esta dureza. Em 1925 a dureza Vickers foi proposta por Smith e Sandland, esta medida possui um penetrador de diamante, com formato de uma pirâmide de base quadrada e com um ângulo de vértice 136° entre as faces opostas [96]. O ensaio que utiliza a dureza Vickers tem uma vantagem em relação aos demais ensaios, pois fornece uma escala contínua de dureza para uma determinada carga [95]. Além disso, é possível determinar a dureza de materiais muito moles até materiais bastante duros [95]. O valor da dureza Vickers (HV) é dado pela razão entre a carga aplicada (F) e a área de impressão presente na amostra após a penetração (A),

$$HV = \frac{F}{A}. \quad (3.87)$$

Figura 3.19: Diagonais presentes no indentador Vickers.



Fonte: Extraído do seguinte trabalho [97].

A partir das diagonais d_1 e d_2 , observadas na Figura 3.19 a área da pirâmide de base quadrada pode ser calculada,

$$A = \frac{d^2}{2\text{sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \quad (3.88)$$

Substituindo a equação 3.88 na equação 3.87,

$$HV = \frac{F}{\frac{d^2}{2\text{sen}68^\circ}} \equiv \frac{F \cdot 2\text{sen}68^\circ}{d^2}. \quad (3.89)$$

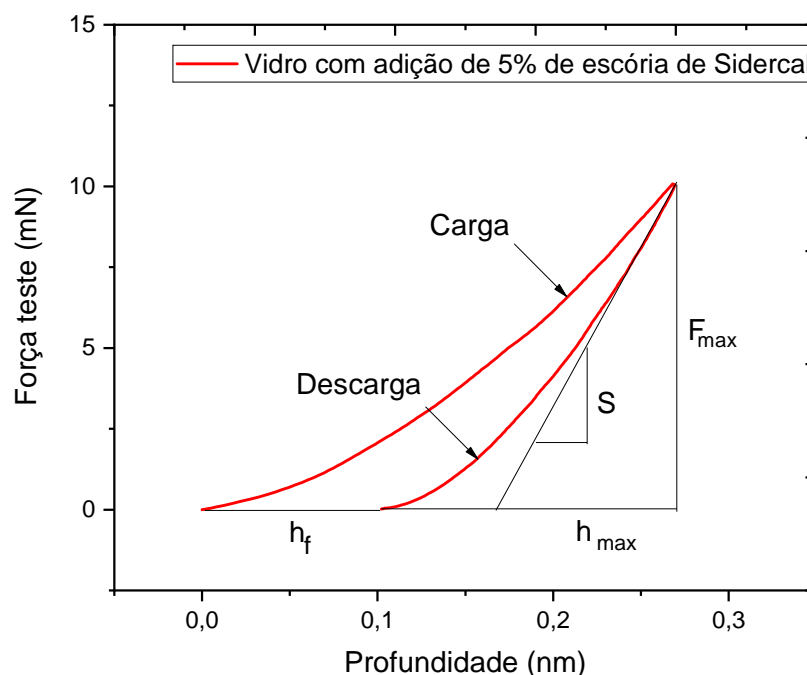
Logo a o coeficiente de dureza Vickers é obtido a partir da seguinte equação,

$$HV = \frac{1,8544 \cdot F_{mx}}{d^2}. \quad (3.90)$$

O penetrador que comprimiu a superfície do material com uma carga máxima (F_{\max}) e d são as diagonais medidas na indentação. A constante 1,8544 é encontrada a partir da área de contato com a dureza.

A Figura 3.20, apresenta uma curva que foi extraída do ensaio de ultramicrodureza do vidro Fosfato Alcalino de Níbio com adição de 5% de escória de Sidercal. A qual relaciona a força aplicada, no eixo y em miliNewton (mN), e a profundidade de penetração do indentador na amostra no eixo x em micrometro (μm). Nesta medida é possível observar o traçado da curva de carga-descarga, ou seja, formada por uma fase de carga seguida de uma fase de descarga que também pode ser chamada de curva de penetração.

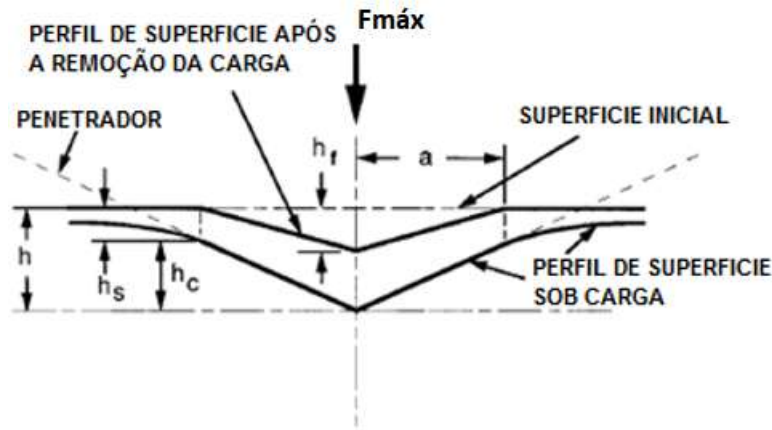
Figura 3.20: Exemplo de uma Curva de Carga-Descarga obtida no ponto 1 do vidro Fosfato Alcalino de Níbio com Adição de 5% de escória de Sidercal. Onde F_{\max} é a força máxima aplicada, h_{\max} é o deslocamento do penetrador no pico de carga, h_f é a profundidade final da impressão do contato após a descarga e S definido pela rigidez inicial de descarga.



Fonte: A autora.

O módulo de elasticidade resulta principalmente das forças de atração interatômicas em resposta a aplicação de uma tensão que deforma o material [96]. Ou seja, é a medida da rigidez de um material na região elástica [98]. Oliver e Pharr [98] mostraram que o módulo de elasticidade pode ser obtido através do ensaio de dureza ao analisar a curva de descarga, observada na Figura 3.20. O cálculo é obtido a partir da área de contato do penetrador com a amostra, pois o formato da curva de descarga e o quanto de deslocamento foi recuperado pelo material quando retirou o penetrador estão associados ao módulo de elasticidade e o tamanho da área de impressão [98].

Figura 3.21: Representação esquemática da indentação produzida para o cálculo do módulo de elasticidade com as grandezas utilizadas nesta análise. A carga aplicada é definida por (F_{max}), (h_c) é a distância vertical ao longo da qual o contato foi feito chamado de profundidade de contato, (h_s) é o deslocamento da superfície no perímetro do contato, (h_f) é a profundidade final da impressão de dureza, ($h = h_c + h_s$) e o raio do círculo de contato (a).



Fonte: Modificada pela autora [98].

Na Figura 3.21, a força máxima aplicada na superfície do material (F_{max}) proporciona uma profundidade máxima h que é definido pela soma da profundidade de contato h_c e do deslocamento da superfície no perímetro do contato h_s . A profundidade resultante da deformação plástica do penetrado é definida por h_f . O módulo de elasticidade pode ser definido por,

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i}, \quad (3.91)$$

com o módulo de elasticidade da amostra definido por (E), o módulo de elasticidade do penetrador (E_i), o coeficiente de Poisson da amostra (ν) e o coeficiente de Poisson do penetrador (ν_i).

Um material que possua um elevado valor do módulo de elasticidade é considerado rígido e com valores baixos é flexível [96]. É importante destacar que a geometria do indentedor utilizado interfere diretamente nas medidas de dureza e do módulo de elasticidade, pois estão relacionadas com a área de contato produzida pelo penetrador [99].

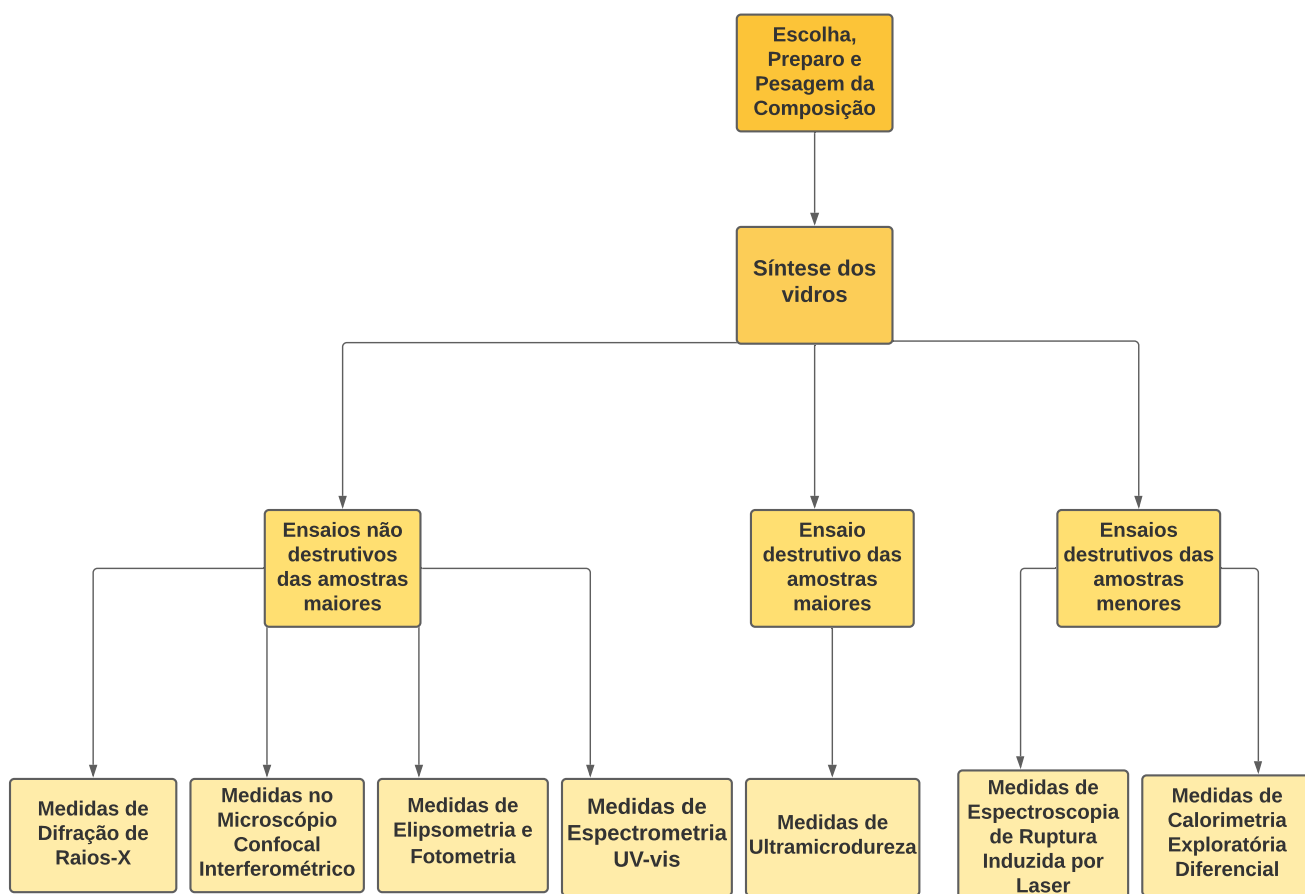
Capítulo 4

Material e Métodos

Neste capítulo, as matérias-primas utilizadas para a produção dos vidros são descritas, assim como, as etapas realizadas na obtenção desses materiais cerâmicos. Também, é relatada a preparação superficial exigida para as medidas Elipsométricas, Fotométricas e de Ultramicr dureza e as outras técnicas efetuadas na caracterização desses materiais.

Deste modo, o Fluxograma 4.1 sintetiza todo o procedimento utilizado.

Figura 4.1: Fluxograma que descreve com detalhes todo o processo feito neste trabalho.



Fonte: A autora.

4.1 Matérias-primas vidreiras

As matérias-primas escolhidas para as fusões experimentais deste trabalho foram as seguintes: como principal formador da rede vítrea o Hexametáfosfato de Sódio ($NaPO_3$)₆ da marca VETEC com 99% de pureza; como intermediário e modificador o Pentóxido de Níbio (Nb_2O_5) da CBMM, ambos cedidos pelo prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira e as Escórias de Alto-Forno, Siderita e Sidercal do tipo KR que foram cedidas pela empresa ArcelorMittal Tubarão (Serra, Espírito Santo - ES).

A Tabela 4.1 mostra a composição química das três escórias usadas neste trabalho.

Tabela 4.1: Composições dos coprodutos Escória de Alto-Forno, Siderita e Sidercal do tipo KR.

Composições	Teor na amostra (% massa)		
	Alto-Forno	Siderita	Sidercal (tipo KR)
CaO	42,608	42,608	41,776
MgO	6,616	6,616	4,29
SiO ₂	36,809	36,809	13,376
Al ₂ O ₃	10,550	10,550	3,833
MnO	-	-	1,39
P ₂ O ₅	-	-	0,516
TiO	0,558	0,558	-
FeO	0,425	0,425	-
FeT	-	-	31,736
Mn	0,298	0,298	-
S	1,084	1,084	0,740
C	-	-	2,187

As composições em porcentagem massa, descritas na Tabela 4.1, foram enviadas pela empresa ArcelorMittal e o cálculo dos vidros produzidos baseou-se nesses dados. É importante destacar que a Escória de Alto-Forno (Granulada obtida à partir do resfriamento rápido com água) e a Escória Siderita (Escória bruta de Alto-Forno obtida à partir de um resfriamento lento ao ar ou cristalizada - Dry Pit) possuem a mesma composição. A diferença entre elas é o processo de obtenção das mesmas.

4.2 Peneiramento dos grãos da Escória, Composição e Síntese dos vidros

Inicialmente as escórias foram coletadas de forma individual nos pátios de estocagem da ArcelorMittal Tubarão, conforme a norma NBR10007. A seguir foram acondicionadas como pode ser visto na Figura 4.2 (A) e logo após foram enviadas via Correios para a casa do prof. Dr. Ladário da Silva.

Em seguida, essas escórias foram peneiradas manualmente para garantir um controle das granulometrias e para que os grãos fossem os mais homogêneos possíveis, facilitando o processo posterior de homogeneização da composição. Duas peneiras foram utilizadas, ambas são redondas e sem alça. Primeiro uma peneira de plástico preta, marca Alves,

com uma abertura de 1 mm e 24 cm de diâmetro. Depois, uma peneira com tela de aço inox segundo a norma ISO3310/1, marca Bronzinox, com abertura de 250 μm , malha de 60 mesh com o caixilho de aço inox 8" x 2".

A peneira de plástico foi a mesma utilizada para todas as escórias. A cada troca de matéria prima uma limpeza com água, detergente Ypê Ultra com ph neutro e escova de dente foi realizada. A secagem é feita com secador de cabelo no jato frio. Já para a peneira de aço inox deve seguir o passo a passo determinado no site do fabricante, entretanto como a mesma possui uma abertura bem pequena, foram utilizadas 3 peneiras distintas. Ou seja, cada escória passou por uma propria peneira, evitando ao máximo uma contaminação.

Figura 4.2: Procedimento Experimental utilizado no peneiramento das escórias.



Fonte: A autora.

Devido a pandemia, o peneiramento dos grãos foram feitos no quintal da casa da mes-tranda, Figura 4.2 (C). Esse processo demorou cerca de 1 semana. De forma a simplificar o entendimento, a Figura 4.2 foi produzida. Como pode ser visto, a escória de Siderita passou primeiro pela peneira com abertura de 1 mm Figura 4.2 (B), a qual estava acoplada em um fundo de peneira de aço inox, em seguida os grãos peneirados foram colocados em um recipiente. Depois, os mesmos passaram pela segunda peneira que era de aço inox com a presença de bolinhas de gude, as quais ajudaram na trepidação Figura 4.2 (D). Esta peneira também foi alocada em fundo de peneira e uma tampa foi utilizada, para evitar perdas, ambas também são de aço inox Figura 4.2 (E). O processo descrito se repetiu para as outras duas escórias de Alto-Forno Granulada e Sidercal do tipo KR Figura 4.2 (F).

A próxima etapa estabelecida foi uma análise minuciosa da literatura para a escolha da composição. Pois, a mesma interfere diretamente na aplicação do vidro. A parce-ria firmada com a empresa ArcelorMittal, que cedeu as escórias, tinha como objetivo a produção de vidros usados em embalagens, como por exemplo vidros de garrafas. Esses

vidros são bem conhecidos na literatura, chamados de sodo-cálcicos. Além do mais, este material comercial é amplamente difundido sendo barato e comum no uso diário, o que justificaria na utilização do coproduto. A escória de Alto-Forno e Siderita integrariam de forma individual a matriz vítrea e a escória de Sidercal do tipo KR seria utilizada como agente colorante, ambas para um vidro sodo-cálcico. Essas composições foram realizadas e ajustadas de acordo com os óxidos presentes nas escórias. Entretanto, esses vidros possuem uma alta temperatura de fusão e seria necessário utilizar reagentes que reduzem essa temperatura. Mas, mesmo assim a composição exigiria um forno com uma temperatura de no mínimo 1500 °C. O prof. Dr. Claudinei Santos disponibilizou um forno de 1600 °C da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ- Resende), com a condição que examinássemos com LIBS todas as escórias previamente às fusões. Porém, a pandemia nos impediu de usar o LIBS da UFRR, onde trabalha nosso parceiro Prof. Dr. Eliel Eleuterio Farias. Ele precisa de gás Ar para os ensaios e não havia como entregar esse gás em Roraima, Ficamos assim sem condições de utilizar o forno que precisávamos. Na época, o único forno acessível atingia uma temperatura de 1200 °C, então a composição do vidro de garrafa não poderia ser usada e uma segunda alternativa foi proposta.

Devido a temperatura do forno ser um fator limitante, a composição definida foi a do vidro fosfato alcalino de nióbio. Para resumir e simplificar o entendimento, a Tabela 4.2 mostra as porcentagens massas de cada reagente utilizado nas sínteses.

Tabela 4.2: Composições dos vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com Escórias de Alto-Forno, Siderita e Sidercal do tipo KR.

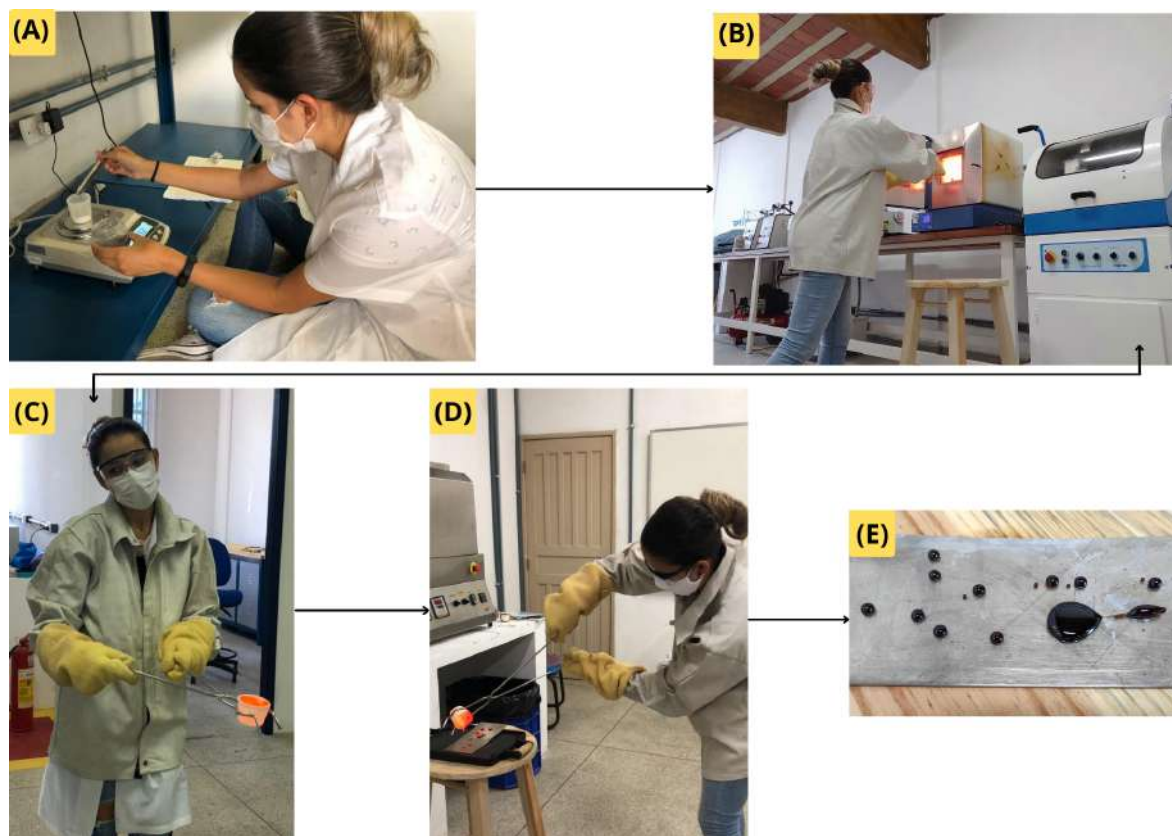
Reagentes	Teor na amostra (% massa)				
	$(NaPO_3)_6$	Nb_2O_5	Alto-Forno	Siderita	Sidercal do tipo KR
Amostra 1	60	35	5	-	-
Amostra 2	60	30	10	-	-
Amostra 3	60	25	15	-	-
Amostra 4	60	35	-	5	-
Amostra 5	60	30	-	10	-
Amostra 6	60	25	-	15	-
Amostra 7	60	35	-	-	5
Amostra 8	60	30	-	-	10
Amostra 9	60	25	-	-	15

Em seguida, os reagentes foram pesados na balança Eletrônica Exacta, modelo BL6200B e com uma precisão de 0,001g, Figura 4.3 (A). Posteriormente homogeneizados de duas maneiras. Primeiro por um Pistilo no Almofariz de Porcelana por 15 minutos e depois agitados em um pote pequeno esterelizado por mais 5 minutos. Logo após esse processo, a mistura foi depositada em um cadinho de platina e direcionado ao forno Mufla, modelo NI 1385 e marca Nova Instruments, Figura 4.3 (B). A mistura permaneceu no forno, que estava a uma temperatura de 1100°C, por 30 minutos. Posteriormente foi retirada e uma homogeneização de banho feita, ou seja, com o auxílio de uma pinça de aço inox foram realizados movimentos circulares no cadinho, Figura 4.3 (C). Novamente o cadinho foi direcionado para o forno e permaneceu por mais 30 minutos. Após esse tempo, o líquido viscoso obtido foi vertido em um molde de aço inox e um resfriamento abrupto ocorreu. As amostras maiores que tinham sido produzidas quebraram, devido a tensão presente.

Para evitar essa situação e retirar as tensões, os seguintes procedimentos foram feitos dependendo da amostra: a qual foi macerada e um recozimento feito na mesma temperatura que o líquido viscoso foi fundido; ou após o vertimento, o molde com o líquido viscoso foi posicionado em um outro forno Mufla da marca Lucadema a uma temperatura de 250°C, em seguida o forno é desligado e o resfriamento ocorre de forma mais lenta; ou o líquido viscoso foi vertido em uma placa lisa e reta de aço inox evitando que o mesmo fique confinado dentro do molde.

As amostras 1 e 4 da Tabela 4.2, foram vertidas no molde e em seguida levadas para o forno Mufla que estava a uma temperatura de 250°C. Este forno foi desligado e a temperatura reduziu espontaneamente. As amostras ficaram por 2 horas e 30 minutos até serem retiradas do molde. Já para as amostras 5, 7 e 9 da Tabela 4.2, na primeira fusão quando vertidas no molde as mesmas quebraram. Sendo assim, um recozimento de 30 minutos foi feito e em seguida o material obtido foi vertido em uma placa lisa e reta de aço inox. Não foi necessário levá-los para o outro forno Mufla que estava a uma temperatura de 250°C. Por fim, as amostras 2, 3, 6 e 8 da Tabela 4.2, após a fusão de 1 hora no forno Mufla com temperatura de 1100°C, foram apenas vertidas na placa lisa e reta de aço inox.

Figura 4.3: Procedimento Experimental utilizado na fusão das amostras. A imagem descreve o procedimento executado para a amostra 8 da Tabela 4.2



Fonte: A autora.

Como na ciência é necessária uma comprovação científica, todas as etapas foram efetuadas novamente, entretanto com pequenas alterações de forma que o processo seguisse uma única rota. Na segunda fusão, devido ao pouco tempo para reproduzir todas as

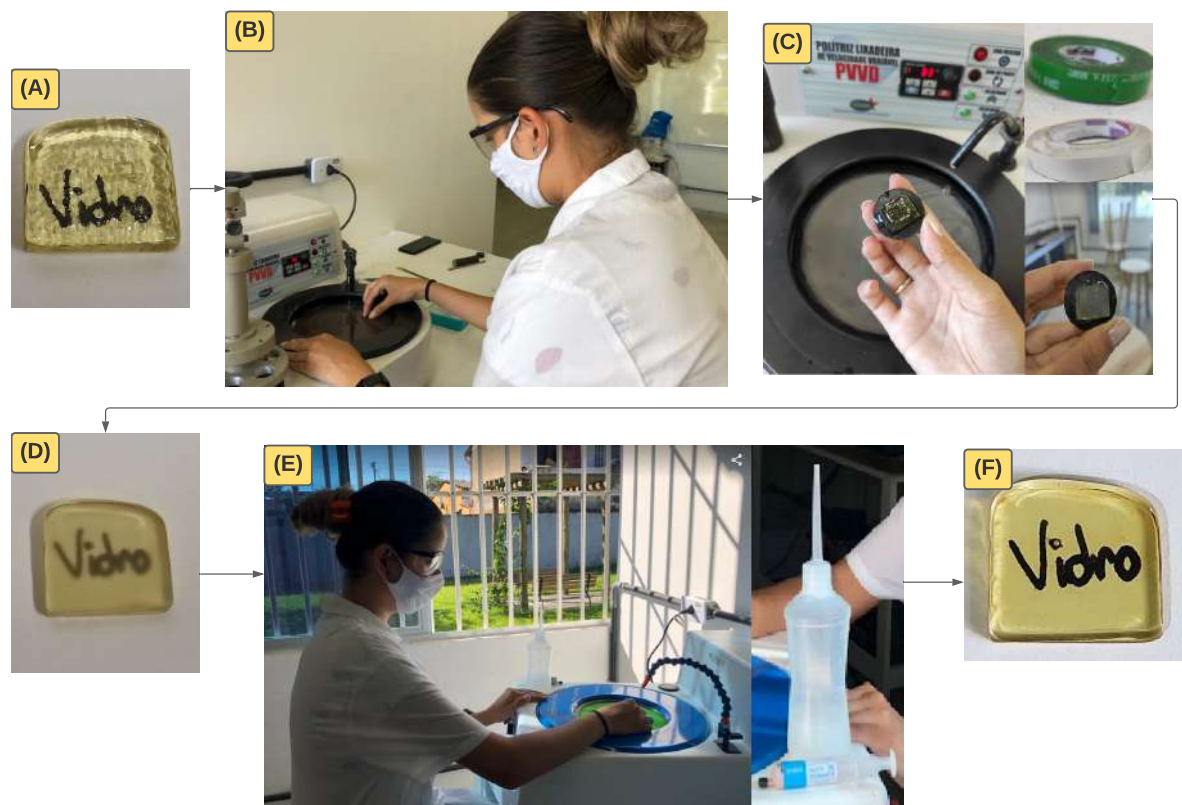
amostras, foram utilizados 3 cadinhos de ZAS (Zircônia + Alumina) que assim como o de platina é indicado para fundir vidros. De acordo com o fabricante Ceraltec, esse produto é inerte quimicamente e suporta em geral o ataque da maioria dos ácidos e bases que podem estar na forma concentrada, diluída ou misturados. Sendo que cada cadinho foi utilizado para uma escória diferente, evitando uma possível contaminação. A mistura dos reagentes foi direcionada ao mesmo forno Muffa que estava a 1100°C por 15 minutos, Figura 4.3 (B). Depois a mesma foi retirada e uma homogeneização de banho realizada, Figura 4.3 (C). Retornou o cadinho para o forno e o mesmo permaneceu por mais 15 minutos. Então, o líquido viscoso obtido foi vertido em uma placa lisa e reta de aço inox como pode ser visto na Figura 4.3 (D), evitando as tensões. Esse procedimento aconteceu de forma individual e igual para todas as amostras, criando então um protocolo de fusão. Apenas as amostras com adição de 5% de escória Siderita e de escória Sidercal passaram por um recozimento de 15 minutos para reduzir as tensões persistentes.

4.3 Preparação superficial das amostras para os ensaios não destrutivos

Após a síntese, os vidros maiores foram separados e um tratamento superficial dos mesmos foi realizado. O vidro inicialmente está rugoso, como pode ser visto na Figura 4.4 (A). Na Figura 4.4 é descrito o passo a passo utilizado na preparação superficial para o vidro com adição de 5% de escória de Alto-Forno. O motivo de efetuar esse procedimento está relacionado com a necessidade das superfícies dos vidros serem paralelas e polidas para as técnicas de Elipsometria Espectroscópica, UV-vis e Ultramicr dureza.

Uma Politriz Lixadeira de Velocidade Variável (PVVD), marca Teclago, foi utilizada para lixar os vidros, Figura 4.4 (B). No lixamento das amostras, são usadas lixas metalográficas de 400 *Mesh*, 600 *Mesh*, 1000 *Mesh*, 1200 *Mesh* e 2000 *Mesh*, marca Teclago. No polimento, foi empregue uma pasta de diamante com granulometria de 1 μm e por consequência o pano para polimento FVL, ambos da marca Arotec, Figura 4.4 (E).

Figura 4.4: Procedimento Experimental utilizado no tratamento superficial dos vidros.



Fonte: A autora.

Primeiro, o equipamento foi ligado a tomada, o prato giratório molhado com um pouco de água para assim fixar a lixa. O lixamento iniciou com a lixa de 600 *Mesh* e o vidro foi segurado de forma leve em uma direção. Inicialmente a espessura deve ser reduzida uniformemente, entretanto quando isso acontece, segurar o vidro com as mãos torna-se difícil.

Afim de proporcionar uma estabilidade e segurança melhor, o vidro foi acoplado em um suporte, feito com baquelite em pó, e com o auxílio de uma fita adesiva dupla face VHB

da cor verde, marca 3M. Entretanto, como esse tratamento foi feito de forma manual, é inevitável forçar mais um lado do que o outro do suporte. Sendo assim, a amostra ficava visivelmente inclinada. Então, uma nova fita adesiva dupla face da cor branca, marca Adelbras, passou a ser utilizada. Se ainda assim o vidro ficasse inclinado, o mesmo era segurado sem o suporte, de modo que no final as duas superfícies deveriam estar paralelas. Todos esses aparatos podem ser vistos na Figura 4.4 (C).

Após reduzir suficientemente a espessura, a lixa de 400 *Mesh* foi acoplada para produzir um desgaste mais rápido e deixar as superfícies paralelas. O vidro foi rotacionado a 90° da direção inicial empregue. Ao observar a planicidade e o padrão de ranhura uniforme ocasionado por essa lixa, a mesma é trocada para a de 600 *Mesh* e o vidro rotacionado novamente de 90°. Esse procedimento foi repetido para as duas superfícies paralelas entre si do vidro até chegar na lixa de 2000 *Mesh*.

Essa troca das lixas ocorre com a finalidade de retirar o padrão de ranhura produzido pela lixa anterior. O tempo gasto na execução desse processo varia de acordo com a amostra. Também, é importante mencionar que o fluxo de água do equipamento ficou ligado durante todo o procedimento de lixamento, molhando a superfície do material. Isso evita que o mesmo aqueça e quebre, além de evitar padrões de ranhuras exagerados que possam ser produzidos. Apenas o vidro com adição de 10% de escória Sidercal, produzido na primeira fusão, quebrou. Então foi realizado novamente todo o procedimento no vidro obtido na segunda fusão.

As amostras ficaram foscas após o lixamento, Figura 4.4 (D). Logo, o próximo passo foi o polimento. Foi usada uma Politriz/Lixadeira Metalográfica, Aropol 2V-PU, com um pano para polimento acoplado e uma pasta de diamante com granulometria de 1 μm , todos da marca Arotec, Figura 4.4 (E). A pasta de diamante é colocada no pano e dissolvida com álcool em gel, já que ao dissolver com água perde-se muito a pasta. O pano para polimento foi acoplado na Politriz, a qual produz o mesmo movimento da Lixadeira, porém com uma velocidade de rotação fixa de 300 RPM. O vidro foi posicionado de forma leve e segura em uma direção, quando a pasta de diamante é consumida, coloca-se mais no pano e dissolve com álcool em gel novamente. Esse processo deve ser feito em ambas as superfícies paralelas do vidro, até que as mesmas estejam lisas e sem qualquer tipo de ranhuras que possam ser vistas visualmente Figura 4.4 (F).

Figura 4.5: Vidros obtidos a partir do tratamento superficial descrito, com adição de 5% de escória de Alto-Forno, com 5 e 10% de escória Siderita, com 5%, 10% e 15% de escória de Sidercal. Amostras que visivelmente possuíam muitas cordas e partes cristalinas não passaram pelo procedimento mencionado, com adição de 10% e 15% de escória de Alto-Forno e com 15% de escória de Siderira.



Fonte: A autora.

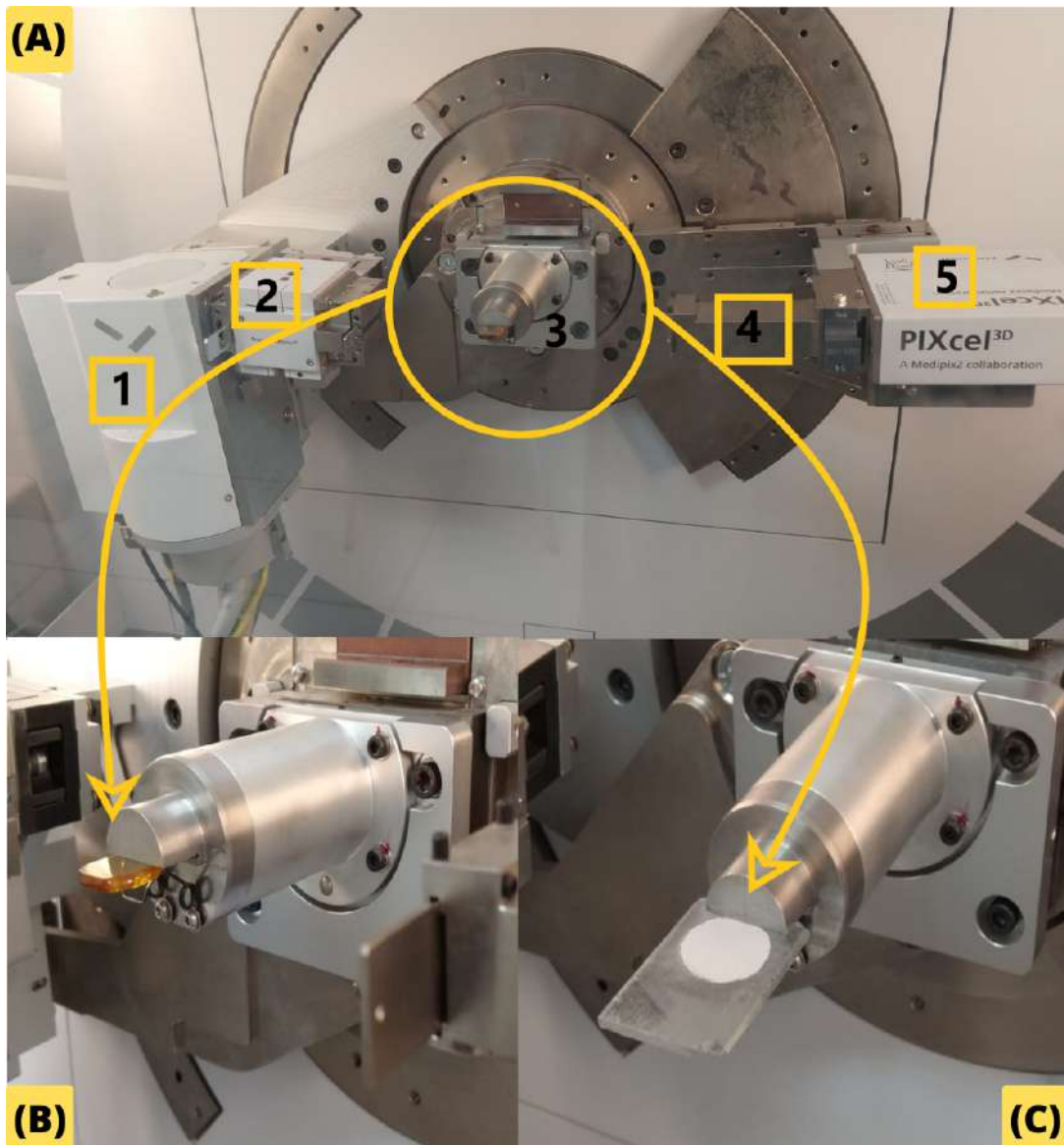
Todo o tratamento superficial foi efetuado nos vidros maiores produzidos na primeira fusão, exceto para as amostras com adição de 10% e 15% de escória de Alto-Forno e para a amostra com 15% de escória de Siderita que visivelmente possuíam a presença de muitas cordas cintilantes ou tinham cristalizado, como pode ser visto na Figura 4.5. Para o vidro com adição de 10% de escória Siderita o procedimento de tratamento superficial foi realizado no vidro obtido na segunda fusão. Já para o vidro com adição de 10% de escória Sidercal foi necessário realizar o mesmo processo para a amostra obtida na segunda fusão, pois a que foi produzida na primeira fusão quebrou durante o lixamento. A velocidade de rotação do prato escolhida na Lixadeira foi diferente para cada vidro e optou-se por uma velocidade pequena para evitar que o mesmo quebrasse. Os equipamentos mencionados se encontram e foram utilizados no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos do Centro Federal de Educação Tecnológica (CEFET) - Angra dos Reis sob a supervisão do professor e colaborador Saulo Brinco Diniz.

4.4 Técnicas utilizadas nas caracterizações

4.4.1 Difração de Raios-X

Foi utilizado o difratômetro de raios-X modelo Empyrean, da marca Panalytical com o detector PIXcel 3D, como pode ser visto na Figura 4.6, que está localizado em Lorena no Departamento de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia da Universidade de São Paulo (USP). O equipamento é composto por uma fonte de raios-X (1), um conjunto de filtros (2), o espaço onde a amostra é posicionada (3), outro conjunto de filtros (4) e o detector de raios-X PIXcel 3D (5).

Figura 4.6: (A) Difratômetro de Raios-X com o destaque nas partes importantes do equipamento e os respectivos porta-amostras (B) do vidro com adição de 5% de escória de Siderita e (C) a escória de Siderita em forma de pó

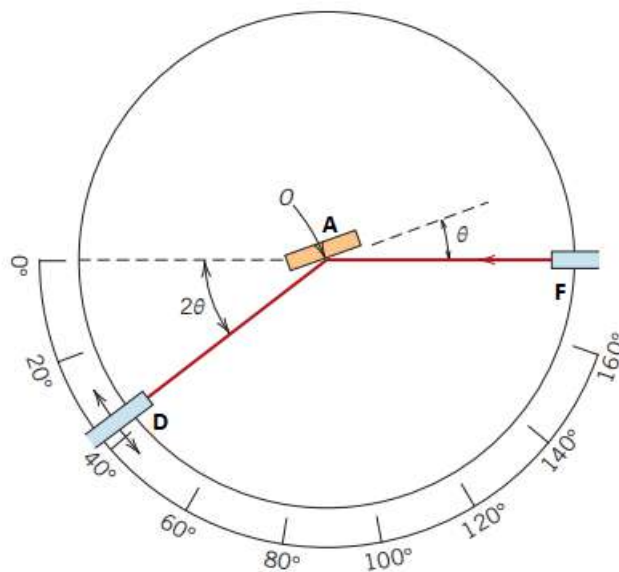


Fonte: Fotos tiradas pelo aluno de doutorado Pedro Henrique dos Santos, o qual realizou todas as medidas de Difração de Raios-X.

De uma forma sucinta, o esquema da Figura 4.7 demonstra a disposição de cada elemento que constitui o equipamento.

A amostra (A) está situada entre a fonte de raios-X monocromática (F) e o detector de raios-X (D). A amostra e o detector giram a partir do eixo de rotação (O). Sendo assim, a fonte de raios-X (F) incide na amostra com um ângulo θ e as intensidades dos feixes difratados são detectadas pelo detector de raios-X (D) que está situado em um ângulo 2θ , o qual está sobre uma mesa móvel que pode girar de 0° a 160° , no mesmo eixo de rotação da amostra. A amostra, a fonte de raios-X e o detector são coplanares e a localização de ambos permitem que a lei da reflexão seja respeitada, ou seja, garantindo que os ângulos de incidência e de reflexão sejam mantidos iguais um ao outro [100].

Figura 4.7: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X.



Fonte: Modificada pela autora [100]

Para esse trabalho, o difratômetro foi operado com uma tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA, os quais foram estabelecidas para emitir a radiação ionizante. A radiação usada foi a de cobre monocromatizada $\text{Cu-K}\alpha$, que possui o comprimento de onda (λ) de 1,54056 Angstrom (\AA). A varredura do ângulo do equipamento variou de 0° a 100° , com passo de $0.02^\circ/\text{s}$. Com o auxílio do software Data Collector, foi possível extrair os dados de Intensidade versus 2θ para cada medidas.

Foram realizadas medidas das 3 escórias utilizadas, de Alto Forno, Siderita e Sidercal ambas, em pó, com granulometria de $250\ \mu\text{m}$. O processo de obtenção dessas escórias foi descrito na subseção 4.1. Esse pó foi depositado em um porta amostra e direcionado individualmente ao local disposto no equipamento. Para os 6 vidros produzidos com adição dessas escórias, todos seguiram o procedimento descrito na subseção 4.3, os quais passaram por um tratamento superficial. Em seguida, foram colocados um por vez em cima de um algodão no porta amostra. Já, as 3 amostras que visualmente não eram transparentes, foram medidas sem qualquer tratamento superficial.

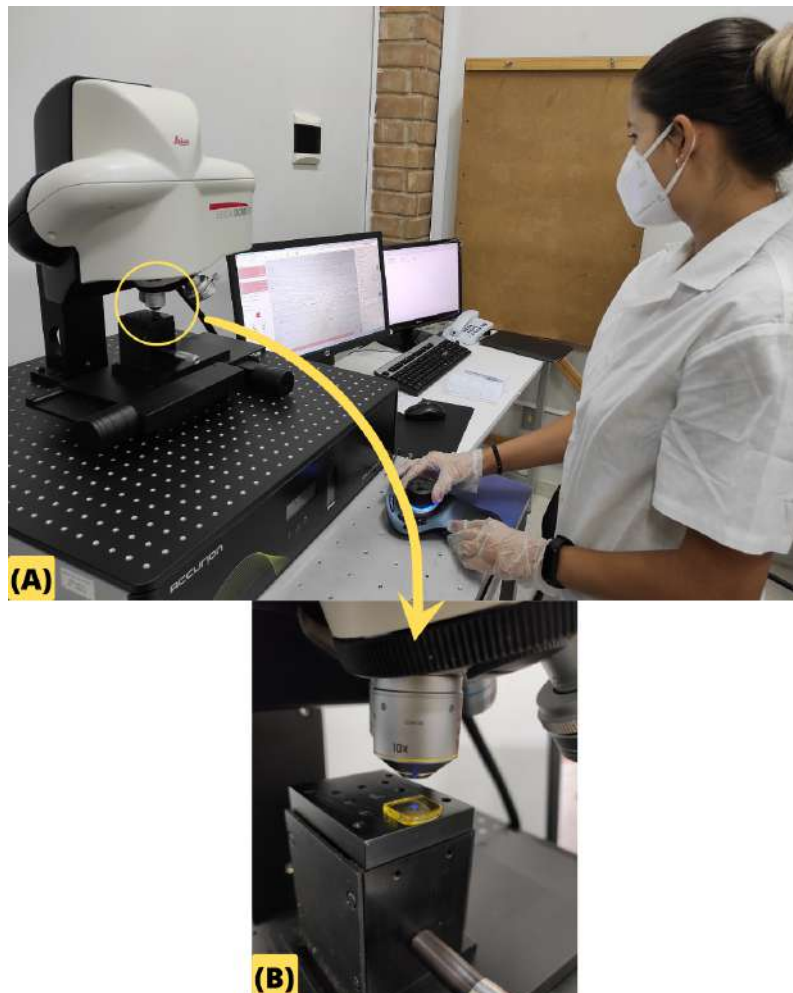
É importante destacar um certo cuidado ao trocar as amostras no local que são depositadas, pois a calibração do equipamento é feita naquela posição. Além disso, a janela do equipamento deve ser fechada antes de começar a medição, devido aos danos à saúde que a radiação ionizante pode causar. Todas essas medidas foram iniciadas a partir do software Data Collector e realizadas pelo aluno de doutorado Pedro Henrique dos Santos.

4.4.2 Microscopia Confocal Interferométrica

A rugosidade presente nas amostras afeta diretamente as propriedades ópticas. Por isso, os vidros passaram por uma preparação superficial descrita na seção 4.3. Para garantir que esse procedimento foi satisfatório, foram feitas análises no Microscópio Confocal Interferométrico Leica DCM 3D, Figura 4.8 (A), que está situado no Laboratório Multiusuários de Caracterização de Materiais (LMCM) no Instituto de Ciências Exatas - ICEx

(UFF-VR).

Figura 4.8: Medida sendo feita no Microscópio Confocal Interferométrico DCM 3D (A) Análise superficial do vidro com adição de 5% de escória de Alto forno (B).



Fonte: A autora.

A resolução deste equipamento é de 0,1 nm ao utilizar a interferometria, entretanto a mesma não será utilizada nesse trabalho. Com esse equipamento, foi possível analisar a superfície dos vidros, medir a topografia e a rugosidade superficial média. Para medir a rugosidade média é necessário utilizar uma metodologia que torne o processo reproduzível. Diante disso, é preciso utilizar a norma DIN 4768 [33] a qual propõe uma padronização e normatização desta técnica. Esta norma alemã é empregada em vários países e indústrias para amostras metálicas. A mesma é utilizada devido o desconhecimento de normas de padronização para materiais vítreos e cerâmicos.

O equipamento possui as lentes com aumento de 10x, 20x e 50x. Foi utilizada a lente com um aumento de 10x, a qual produz foco à 1 cm da amostra e pode ser vista na Figura 4.8 (B). Inicialmente, ligou-se a controladora, em seguida o computador e abriu o software Leica Scan. A primeira medida realizada foi um overview da amostra, ou seja uma visão geral do material que estava em análise. O mesmo deve ser posicionado sob o porta amostra e ambos serem colocados no centro da lente.

É necessário focar na primeira superfície do vidro, para ter uma ideia inicial da mesma.

Depois, é preciso definir uma referência. Em seguida, deve descer a lente e desfocar a amostra. Logo após, definir essa altura como a referência. Posteriormente, deve subir novamente a lente, passar pela primeira superfície focada, apertar o comando de retorno para a referência definida e por fim selecionar o comando para realizar a medida. Deste modo, são feitas várias fotografias no intervalo desta altura que foi delimitada. Por fim, o software constrói a topografia do vidro.

Uma informação importante extraída da linha central do overview é a rugosidade média (R_a) desta linha. O valor desta rugosidade sugere o cut-off que será usado na medida de rugosidade, segundo a norma DIN 4768 [33]. Para todos os vidros medidos, o valor da rugosidade média encontrada estava entre 0,1 e 2 μm . Sendo assim, segundo a norma DIN 4768 [33], o cut-off utilizado foi de 0,8 mm.

O próximo passo, foi sair do modo de topografia e entrar no modo de rugosidade no software. Desse modo, o Confocal torna-se um rugosímetro, o qual utiliza o comprimento de onda de 460nm para obter informação da rugosidade superficial. Como o cut-off de 0,8 mm foi usado, tentou-se reproduzir o que é feito em um rugosímetro de contato. Como no rugosímetro de contato devem ser desconsiderados a 1ª faixa devido ser a aceleração e a última faixa por ser a desaceleração do braço do equipamento, precisam-se de 7 pedaços. No final, apenas 5 regiões são utilizadas na realização das medidas.

Para que aconteça essa comparação entre os equipamentos, o valor do cut-off deve ser multiplicado por 7, obtendo assim 5,6 mm. Este valor é o mínimo do tamanho que a amostra precisa ter e essa informação deve ser inserida no software. A norma DIN precisa de 5 linhas para fazer os cálculos. O software consegue descartar as duas linhas mencionadas anteriormente e fazer o cálculo segundo a exigência da norma. De cada linha será extraída a rugosidade média. A seguir, o cálculo da rugosidade média (R_a) previsto pela norma DIN 4768 [33] foi feito, como mostrou a equação 3.61. Também, o erro desta medida foi calculado através do desvio padrão, apresentado na equação 3.62.

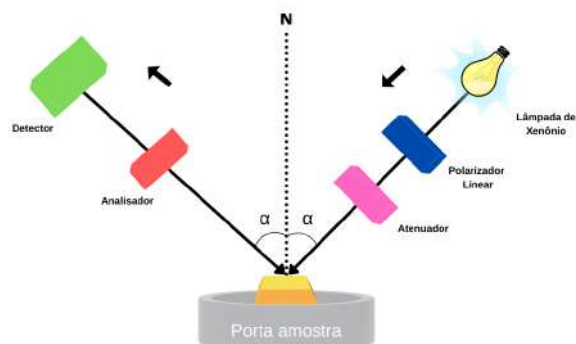
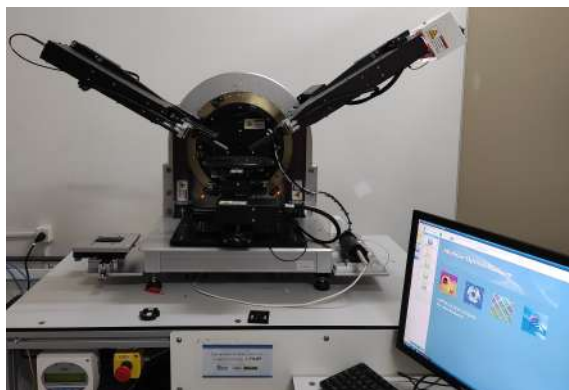
4.4.3 Elipsometria Espectroscópica

As propriedades ópticas e dielétricas foram obtidas à partir do Elipsômetro Espectroscópico SOPRA GES-5E, marca SEMILAB, que se encontra em Volta Redonda no Laboratório Multiusuários de Caracterização de Materiais (LMCM) do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense (UFF-VR), como pode ser visto na Figura 4.9 (a).

Esse equipamento possui três softwares principais, o SOPRA que é responsável pela inicialização do mesmo, por controlar os braços do elipsômetro e os movimentos de elevação da mesa que se encontra o porta amostra, por verificar o sinal, além de mostrar a medida em tempo real; o WinElli por converter os dados na extensão desejada e extrair o índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) através do modelo Bulk e o SEA para a modelagem computacional de materiais que possuem o substrato e camadas bem definidas.

Os dois braços do Elipsômetro podem ser movimentados entre os ângulos de 18° e 90° com relação a uma normal imaginária (N), como mostra o esquema da Figura 4.9 (b). Esses ângulos são valores de segurança que evitam o choque entre os braços ou que ambos batam na mesa que se encontra o porta amostra. Caso isso ocorra, o equipamento pode descalibrar. Ao ser inicializado, uma calibração automática é realizada e ambos os braços do equipamento sobem até um ângulo de 56°. É importante verificar se os ângulos são iguais nos dois braços para evitar que fiquem desalinhados. A mesa que contém o

Figura 4.9: Elipsômetro Espectroscópico SOPRA GES-5E SEMILAB.



(a) Equipamento utilizado nas medidas de Elipso-

metria e Fotometria

(b) Representação esquemática da disposição dos elementos importantes presentes no equipamento.

Fonte: A autora.

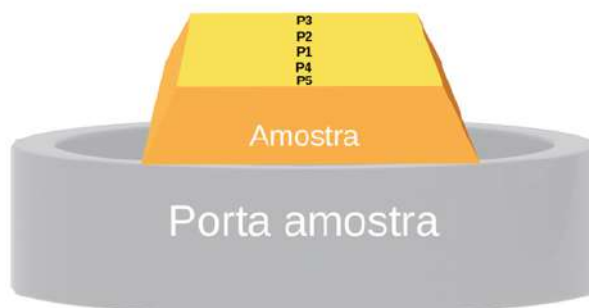
porta amostra pode ser movimentada nas 3 dimensões, manualmente para a direita e esquerda e para frente e para trás, ou seja nos eixos XY. A altura, no eixo Z também pode ser alterada através de comandos no software SOPRA. Então, é possível observar a união de mecanismos manuais e informatizados. Como nos mecanismos informatizados são necessárias engrenagens mecânicas, a resposta tende a ser mais lenta, logo o cuidado deve ser redobrado.

A Figura 4.9 (b), mostra uma representação esquemática da configuração do equipamento de forma a ilustrar o processo que será descrito a seguir. Inicialmente, a lâmpada de Xenônio (Xe) emite radiação na faixa dos seguintes comprimentos de onda (200 a 1000 nm). Como mencionado na seção 3.9, a Elipsometria é baseada na mudança do estado de polarização da luz ao interagir com o material e o equipamento utilizado obtém as propriedades ópticas e dielétricas por meio do campo elétrico da luz. Sendo assim, os vetores do campo elétrico que saem da lâmpada de Xenônio (Xe) oscilam para todas as direções e com fases distintas, ou seja uma luz não polarizada. Logo após, a luz passa por um polarizador, adquirindo uma polarização linear. Em seguida, por um atenuador que controla as intensidades, passa por um microspot que focaliza a luz e incide na amostra. Essa luz incidente vai interagir com o material, podendo então mudar o estado de polarização inicial. O analisador tem o papel de avaliar esta mudança na polarização. Os resultados são encaminhados por uma fibra óptica para uma rede de difração. Por fim, ocorre uma transformação dos sinais recebidos em intensidades através de um detector (CCD). Deste modo, as intensidades serão observadas no software SOPRA.

Além de extrair os parâmetros elipsométricos $\text{tg}(\psi)$ e $\cos(\Delta)$ em função do comprimento de onda (λ) na função de Elipsometria, esse equipamento também é capaz de atuar na função de Fotometria e medir a transmitância e reflectância do material nas componentes (p) e (s) do campo elétrico. A partir dos parâmetros elipsométricos, as propriedades físicas estruturais da camada, presente no material, como a espessura da camada, o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k) são obtidas por meio de uma modelagem computacional. No caso dos vidros estudados é o utilizado o modelo Bulk. A maneira como cada análise foi realizada será descrita em detalhes a seguir. No entanto, todas as medidas foram efetuadas em cinco pontos distintos das amostras com o objetivo de con-

firmar a homogeneidade superficial obtida após o tratamento da superfície. Esses pontos foram escolhidos como mostra a Figura 4.10.

Figura 4.10: Posição dos pontos utilizados nas medidas de Elipsometria e Fotometria.

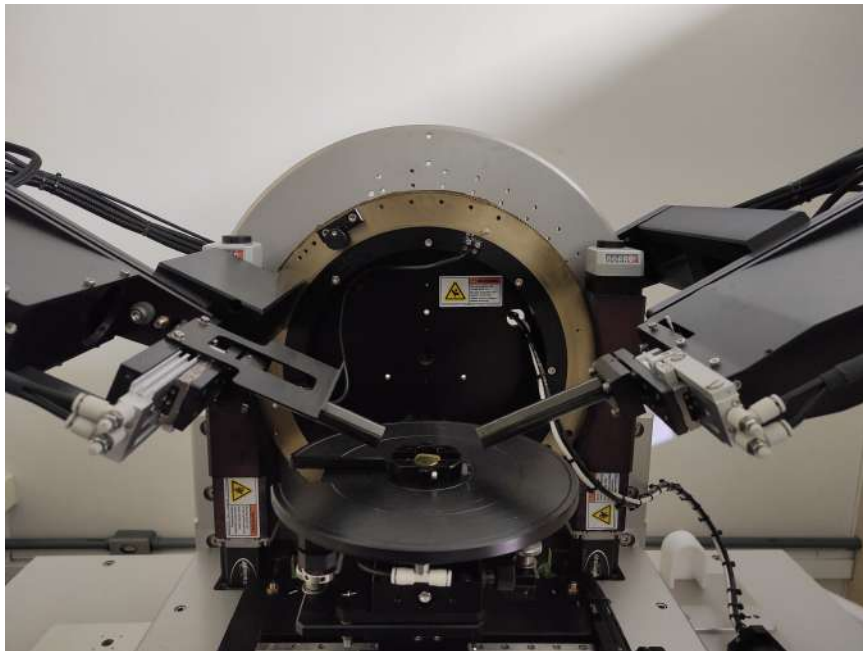


Fonte: A autora

Elipsometria

Os seis vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de escórias obtidos foram depositados separadamente na posição horizontal, sob uma fita reflexiva da marca 3M, no porta amostra. Essa fita utilizada serve como um difusor, ou seja, tem a finalidade de espalhar a luz em todas as direções impedindo a reflexão da interface inferior da amostra. Conseqüentemente, somente a luz que incide na superfície dos vidros é analisada. Após, a amostra foi centralizada no equipamento e o ângulo utilizado foi ajustado, como pode ser visto na Figura 4.11. Para a elipsometria foram escolhidos os ângulos de 65° , 70° , 75° com relação a normal, por serem os mais encontrados na literatura e por ficarem acima do ângulo crítico conhecido como ângulo de Brewster que geralmente fica em torno de 60° . Em cada ângulo foram feitas medidas em cinco pontos distintos como representada na Figura 4.10.

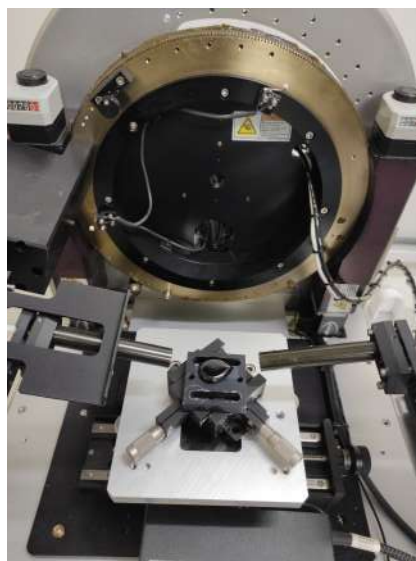
Figura 4.11: Medida de Elipsometria no ângulo de 65° sendo realizada no vidro com adição de 5% escória de Alto-forno.



Fonte: A autora

Foi necessário um ajuste da altura da mesa a qual se encontrava o porta amostra, via software SOPRA, com o objetivo de aumentar a intensidade do sinal da medida. No ângulo de 75° foi necessário alterar a base e o porta amostra utilizado para todos os vidros, como pode ser visto na Figura 4.12.

Figura 4.12: Troca da base e do porta amostra utilizado para uma melhor obtenção da intensidade do sinal na medida de Elipsometria. Medida sendo realizada no vidro com adição de 10% de escória de Sidercal.



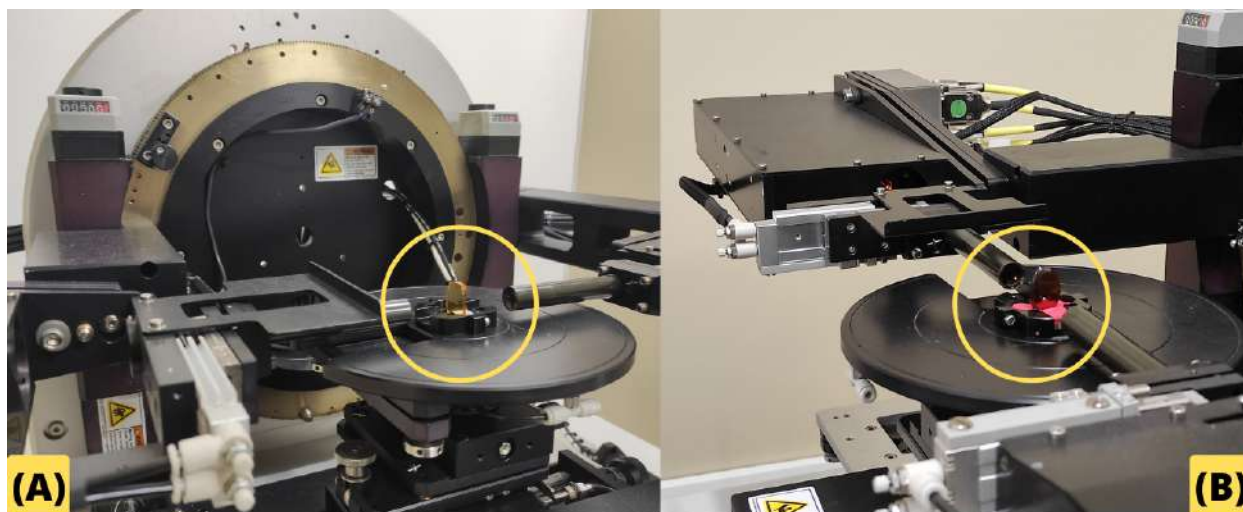
Fonte: A autora

Os parâmetros elipsométricos obtidos relacionam a $\text{tg}(\psi)$ e $\cos(\Delta)$ em função do comprimento de onda (λ). Em seguida, esses parâmetros foram tratados no software Winelli sendo considerados do tipo "Bulk". Assim, foi possível extrair os parâmetros ópticos índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda (λ).

Transmitância

A medida de Transmitância foi realizada com os braços do Elipsômetro no ângulo de 90° com a normal em cinco pontos distintos e nas componentes (p e s) do campo elétrico. Os vidros foram acoplados verticalmente no porta amostra, alguns foram fixados sobre uma fita dupla face e os outros por apresentarem a base arredondada não aderiam-se na mesma, então foram colocados sobre uma massinha. Essas duas maneiras de acoplamento dos vidros podem ser vistas na Figura 4.13 (A) e Figura 4.13 (B).

Figura 4.13: Medidas de Transmitância sendo realizadas no ângulo de 90° no vidro com adição de 5% de escória de Siderita acoplado ao porta amostra por uma fita dupla face (A) e no vidro com 5% de escória de Sidercal acoplado ao porta amostra por uma massinha (B).



Fonte: A autora.

O atenuador é um filtro neutro que reduz a intensidade do sinal sem distorcer a forma de onda, ficou em modo automático o qual promoveu um ajuste a qualquer momento. Como a medida da Transmitância é dada pela razão da intensidade da luz que atravessou o vidro em função da Transmitância perfeita. Em todas as medidas, antes da luz incidir no vidro, a mesma deve incidir no ar simulando então essa Transmitância perfeita (I_0). Ou seja, nenhuma amostra é posicionada no equipamento. Essa medida base é necessária pois toda luz incidente irá atravessar o ar e chegar no detector. Em seguida, o porta amostra com o vidro foi acoplado sobre a mesa do Elipsômetro, centralizado e a medida efetuada. Por fim, computacionalmente o software executou a comparação entre a medida do vidro e medida da Transmitância perfeita. Os dados obtidos representam a Transmitância nas componente p e s (T_p e T_s) em função do comprimento de onda (λ).

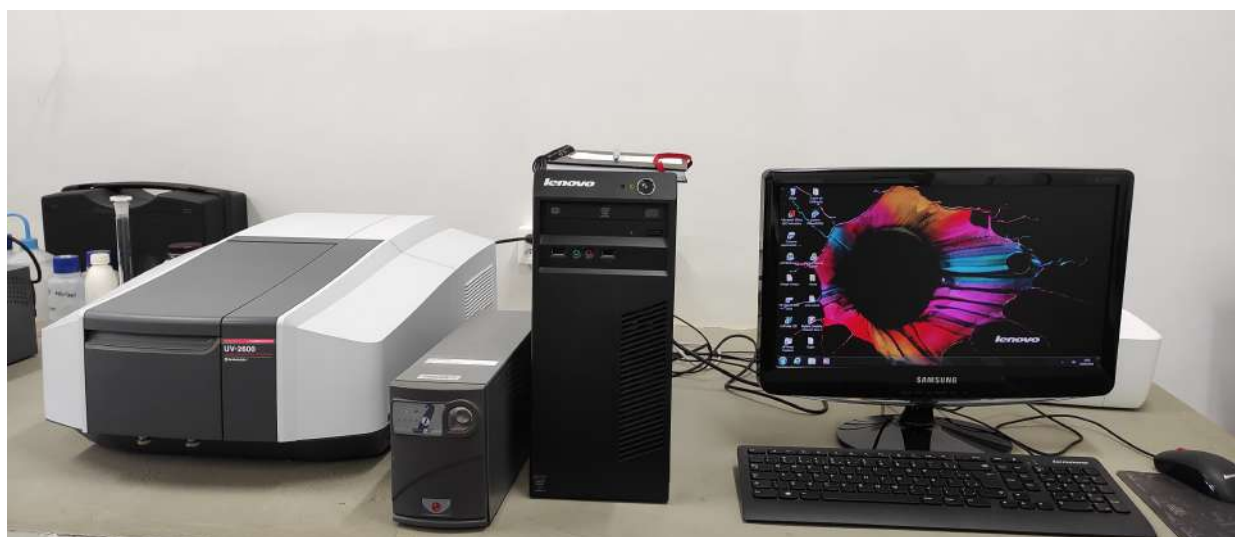
Reflectância

Assim como na medida de Elipsometria os vidros foram depositados no porta amostra com o auxílio de uma fita reflexiva da marca 3M na posição horizontal. Os ângulos utilizados para realizar essa medida foram os de 65° , 70° e 75° . Também, foram necessárias as trocas da base e do porta amostra para a realização das medidas no ângulo de 75° . Essas análises ocorreram em cinco pontos distintos para as componentes (p e s) do campo elétrico. Da mesma maneira que foi feito na Transmitância, a medida requer a simulação da Reflectância perfeita (R_0). A qual deve ser realizada no ar, no ângulo de 90° para assim obter toda a radiação incidente. Posteriormente, o porta amostra foi colocado e centralizado na base do equipamento, os braços modificados até o ângulo escolhido, a mesa ajustada buscando uma melhor intensidade para então a medida ser efetuada. A comparação entre a medida do vidro e medida da Reflectância perfeita foi realizada computacionalmente via software. Os dados gerados representam a Reflectância nas componente p e s (R_p e R_s) em função do comprimento de onda (λ). Nesta análise é importante que a atenção seja redobrada, pois os braços e a mesa do equipamento são alterados constantemente durante a medida.

4.4.4 Espectrometria UV-vis

O espectrofotômetro de duplo feixe modelo UV-2600 da marca Shimadzu, o qual pode ser visto na Figura 4.14, foi usado para encontrar os espectros de absorção ópticas. Essas medidas foram realizadas com o auxílio da Prof. Dra. Michele Lemos de Souza, no Laboratório de Química de Materiais e Biosistemas, coordenado pelo Prof. Dr. Thiago Mozer no Instituto de Ciências Exatas (ICEx) da Universidade Federal Fluminense (UFFVR).

Figura 4.14: Espectrofotômetro de duplo feixe UV-2600 Shimadzu.



Fonte: A autora

O espectrofotômetro utilizado é de duplo feixe, ou seja a luz é separada em dois feixes, e o processo como isso ocorre será explicado a seguir. Após a luz ser emitida, esta posteriormente passará por um prisma ou rede de difração, como acontece no espectrofotômetro

de feixe simples. Após, o feixe passa por um monocromador e é dividido em dois feixes. Um dos caminhos dos feixes é utilizado para medir a referência. Como neste trabalho não temos algo que seja considerado a matriz do vidro, a referência ficou vazia. O outro feixe passará pelo vidro que queremos medir. Com esse equipamento, é possível comparar as intensidades da luz nos dois trajetos. Essas medidas são feitas simultaneamente, o que garante estabilidade.

O equipamento funciona à uma temperatura ambiente e opera na faixa de 290 nm até 1100 nm. Possui uma lâmpada de deutério, que gera a radiação na faixa do Ultravioleta próximo e uma lâmpada de tungstênio na faixa do visível e do Infravermelho próximo.

Inicialmente, o computador e o equipamento foram ligados e em seguida abriu o software UV Probe. Antes de realizar as medidas, foi feita uma verificação do equipamento. Como o mesmo não apresentou qualquer anormalidade, seguiu com a medida de leitura do auto zero, os quais os dois porta amostras se encontram vazios. A seguir, os vidros foram acoplados na lateral do porta amostra, como pode ser visto na Figura 4.15, para a realização da medida. Essa foi a maneira encontrada, já que os vidros são maiores que o porta amostra.

Figura 4.15: Parte interna do Espectrofotômetro UV-2600, com o porta amostra vazio que é a referência e o vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com 5% de escória de Alto forno, acoplado no outro porta amostra.



Fonte: A autora

Foram realizadas medidas nos 6 vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de escórias que não apresentaram cristalização. Não há dificuldade na utilização desse equipamento, já que não precisa de um tratamento superficial para essa análise. A única preparação das amostras foi a limpeza superficial de ambas as faces dos vidros medidos. É necessário, que o vidro não seja muito espesso para que não ocorra a absorção de muita luz e não consigamos realizar as medidas.

4.4.5 Ultramicrodureza

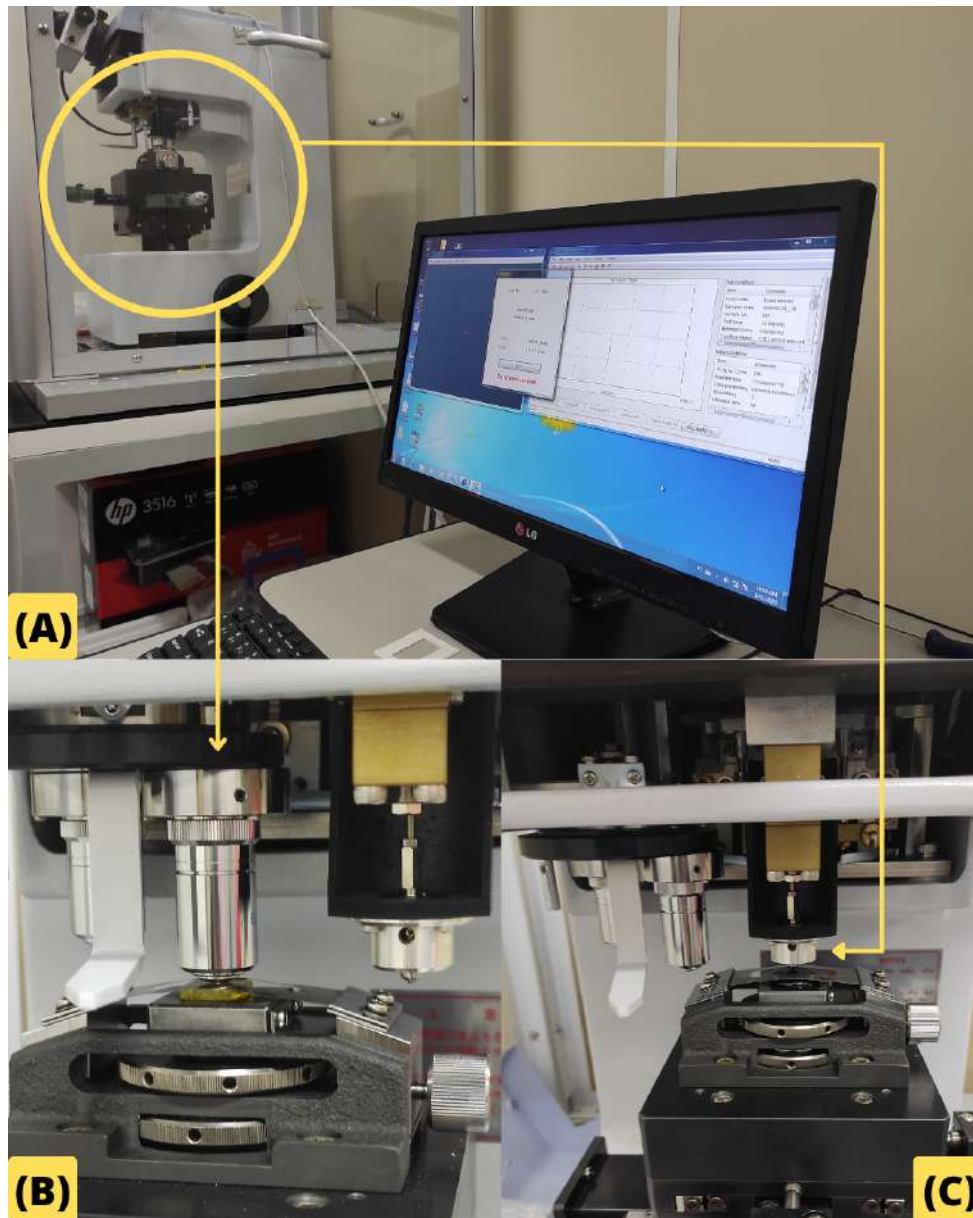
O ultramicrodurômetro dinâmico da fabricante Shimadzu, modelo DUH-211S foi utilizado para obter a ultramicrodureza dinâmica, correspondente a norma ISO14577-1, e o módulo de elasticidade das amostras produzidas. Esse equipamento se encontra no Laboratório MultiusuárioS de Caracterização de Materiais (LMCM) no Instituto de Ciências Exatas - ICEX (UFF-VR), como pode ser visto na Figura 4.16 (A). A medida consiste no ensaio da microdureza do material por penetração e foram realizadas pelo Prof. Dr. José Augusto Oliveira Hugenin, sendo acompanhadas pela mestranda do trabalho.

Para a realização dessas medidas, é necessário que as superfícies das amostras apresentem baixa rugosidade superficial e que estejam lixadas e polidas, devido a sensibilidade do equipamento. Além disso, a instabilidade da temperatura durante a realização da medida e possíveis vibrações e ruídos atrapalham na execução da técnica.

Esse equipamento possui duas lentes objetivas com aumento de 10x e de 50x, que podem ser utilizadas para uma análise superficial da amostra antes da medida começar e um indentador (com uma ponta de diamante) do tipo pirâmide triangular com ângulo de ponta de 115° , que também é chamado de tipo Berkovich o qual penetra na superfície da amostra. Os quais podem ser observados nas Figuras 4.16 (B) e (C) respectivamente.

Inicialmente o ultramicrodurômetro e o computador foram ligados. Em seguida, o software DUH-211S foi aberto e a amostra foi fixada no porta amostra. Antes das medidas serem feitas, foi necessário definir algumas condições iniciais. Primeiro o modo de operação do equipamaneto o qual foi aplicado na condição de carga e descarga (load – unload). O indentador padrão utilizado foi do tipo pirâmide triangular com ângulo de ponta de 115° . A força máxima escolhida para o mesmo penetrar na amostra foi de 10mN e a força mínima de 0,02mN. E um ajuste automático realizado pelo software DUH-211S foi selecionado.

Figura 4.16: Equipamento utilizado nas medidas de Ultramicrodureza, Ultramicrodurômetro Shimadzu DUH-211S (A); Lente objetiva com um aumento de 50x focalizando a superfície do vidro com adição de 5% de escória de Alto Forno (B); Medida sendo realizada no vidro com adição de 10% de escória de Sidercal com o indentedor do tipo pirâmide triangular com ângulo de ponta de 115° (C).

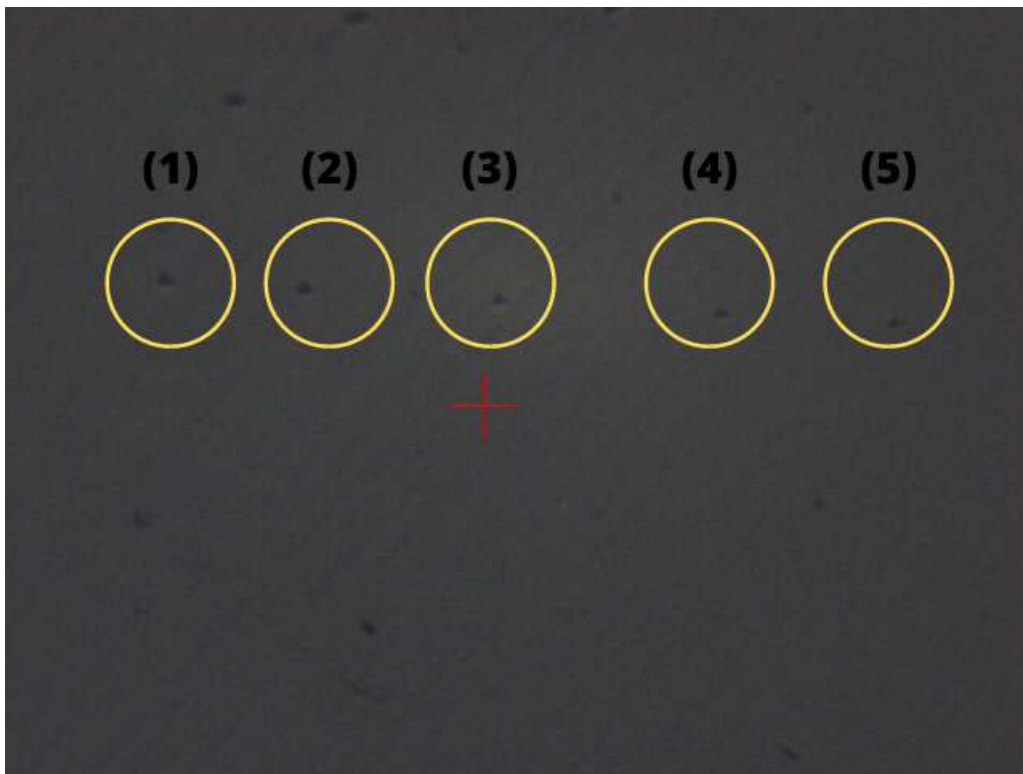


Fonte: A autora

Sendo assim, uma região plana com poucas imperfeições foi encontrada, visualizada e focalizada a partir das lentes objetivas com aumento de 10x e de 50x para um maior detalhe superficial. Após essa análise, a amostra foi deslocada para ficar abaixo do indentador, em seguida o comando para realizar a medida foi acionado. No mesmo momento que ocorreu a medida, o computador exibiu um gráfico de força teste (mN) em função da profundidade (nm) que o indentador percorreu.

Caso a planicidade da amostra não esteja boa, ao deslocar a amostra para o lado para realizar uma nova medida, a imagem vista anteriormente não fica focalizada ou seja, não se encontra no mesmo plano observado antes. Sendo necessário procurar um local com poucas imperfeições que focalize a superfície na lente objetiva de 50x.

Figura 4.17: Medidas realizadas em 5 pontos distintos no vidro com adição de 5% de escória de Alto Forno.



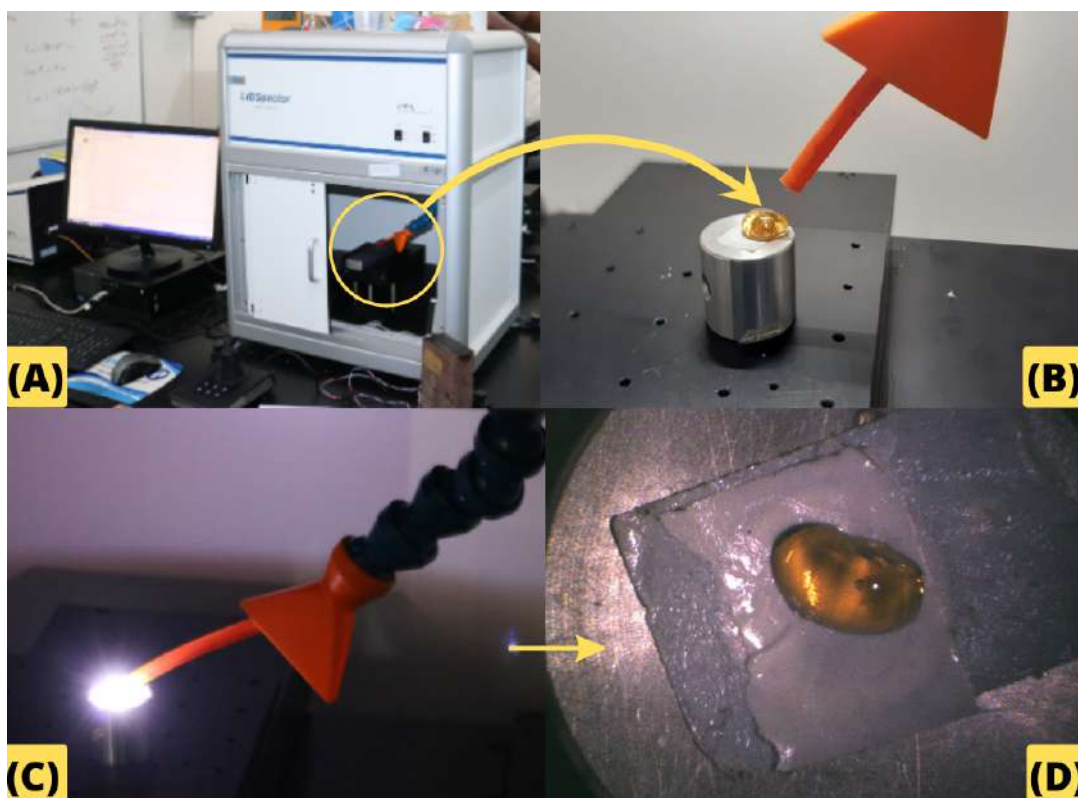
Fonte: A autora

As medidas foram feitas em 5 pontos distintos para cada vidro, sendo possível observar a marca que o indentador proporciona na superfície da amostra. A marca do indentador utilizado é um triângulo equilátero, como pode ser visto na Figura 4.17. De acordo com a norma, esses pontos devem estar espaçados de uma distância de até 5 vezes o diâmetro do triângulo, devido a influência da medida na estrutura do lado. Em seguida, uma conversão interna dos resultados é realizada de forma a obter a dureza Vickers, já que esta medida é a mais utilizada e encontrada na literatura, e o módulo de elasticidade do material. Por fim, a média e o desvio padrão foram calculadas para todas as amostras medidas.

4.4.6 Espectroscopia de Ruptura Induzida por Laser

A técnica espectroscópica LIBS (da sigla em inglês Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) foi utilizada neste trabalho com o objetivo de determinar a composição química elementar das amostras sintetizadas. Os aparatos experimentais usados se encontram no Laboratório de Plasma e Espectroscopia Atômica (LaPEA) da Universidade Federal de Roraima (UFRR), como pode ser visto na Figura 4.18 (A). Essas medidas foram realizadas pelo Prof. Dr. Eliel Eleutério Farias. De forma sucinta, ocorrerá a emissão de um pulso laser com alta potência, com o auxílio de um conjunto óptico esse laser incidirá na amostra e produzirá um plasma. Ou seja, vaporizará uma pequena parte da amostra. Este plasma emitido será recolhido e transmitido para um espectômetro.

Figura 4.18: (A) Experimento ocorrendo dentro da câmara óptica - LIBSpector ;(B) Amostra pequena do vidro com adição de escória de Siderita sob o porta amostra antes na emissão do laser pulsado;(C) Incidência de um pulso laser com alta potência produzindo um plasma;(D) Amostra pequena do vidro com adição de escória Siderita sob o porta amostra após a emissão do laser pulsado.



Fonte: Fotos (A) e (C) tiradas pelo Prof. Dr. Ladário da Silva; Fotos (B) e (D) tiradas pelo Prof. Dr. Eliel Eleutério Farias.

Foram enviadas as escórias de Alto-Forno (A1, A2 e A3), Siderita (B1, B2 e B3) e Sidercal (C1, C2 e C3) com granulometrias diferentes e as amostras sintetizadas com adição de respectivamente 5%, 10% e 15% das escórias de Alto-Forno (A4, A5 e A6), Siderita (B4, B5 e B6) e Sidercal (C4, C5 e C6), como podem ser vistas na Figura 4.19. Para esta técnica não foi necessária nenhuma preparação das amostras.

Figura 4.19: Amostras enviadas para a análise da composição elementar à partir da técnica LIBS.



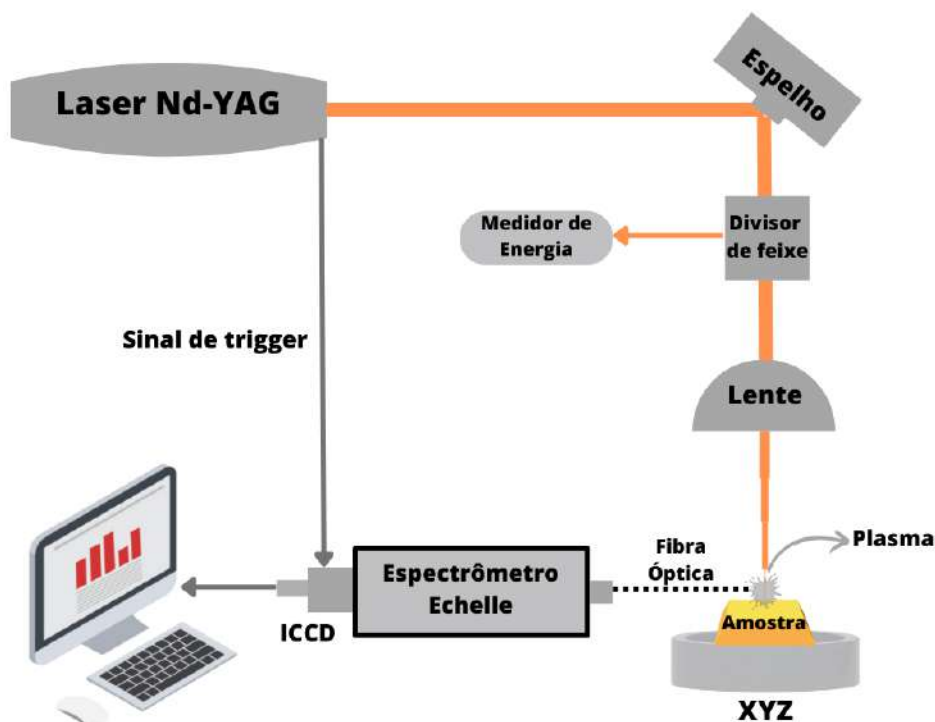
Fonte: A autora

As amostras foram colocadas individualmente sob um porta amostra de aço e fixadas sobre uma fita dupla face, como pode ser visto na Figura 4.18(B). Em seguida foram posicionadas em XYZ no foco do laser por meio de um "joystick". Todo o experimento ocorreu dentro de uma câmara óptica - LIBSpector e o espectrômetro modelo ARYELLE-Butterfly produzido pela empresa LaserTechnickBerlin - LTB foi utilizado.

O sistema LIBS usado, como pode ser visto na Figura 4.20, possui um laser pulsado de 10 Hz Nd:YAG Q-switched que tem a função de produzir uma erosão da amostra em análise. O qual foi produzido pela empresa francesa Quantel, seu modelo é Brillant e foi operado no seu estágio fundamental com o comprimento de onda de 1064 nm. Para garantir uma ablação estequiométrica, ou seja a composição que foi formada na pluma de plasma deve ser igual ao que foi removido da amostra, fixamos a energia do laser em (98 ± 1) mJ, com largura de pulso de 5 ns. O "spotsizes" do laser sobre a amostra é aproximadamente $500 \mu\text{m}$ de diâmetro, permitindo uma fluência da ordem de $10^{10} \text{W}/\text{cm}^2$.

Em seguida, para o laser atingir a superfície da amostra, passou por um espelho que desviou o feixe, depois por um divisor de feixe (beam splitter) e por uma lente.

Figura 4.20: Representação esquemática da disposição dos equipamentos necessários para a técnica LIBS.



Fonte: A autora

O laser atingiu a amostra e formou uma pluma de plasma como pode ser visto na Figura 4.18(C). A parte dessa radiação emitida foi direcionada por uma fibra óptica e coletada por um espectrômetro. Utilizou o arranjo óptico do tipo Echelle que gerou um espectro entre 200 e 950 nm. Este espectrômetro está acoplado a um detector ICCD que registra os sinais e permite uma resolução de até 0,03 nm na região próxima a 190 nm. Este ICCD é uma câmera CCD intensificada (da sigla em inglês Intensified Charge-Coupled Device). Por fim, esses registros são direcionados para o computador e com o auxílio do software Sophi version 7.6.5 - LTB o sinal é transformado e o número de fótons apurados em função do comprimento de onda é digitalizado. Sendo assim, é possível obter o espectro de emissão em cada amostra medida. Além disso, todo o controle aplicado no sistema também é realizado por meio deste software mencionado. Na Figura 4.18(D) é possível observar que parte da amostra sofreu erosão. O medidor de energia destacado na Figura 4.20 possui a função de monitorar a energia do laser com o objetivo de certificar a repetitividade dos plasmas que foram produzidos.

Para atingir o equilíbrio termodinâmico o atraso do tempo após o disparo do laser foi fixado em $2 \mu\text{s}$ para iniciar o registro do sinal pelo detector ICCD. Já a largura temporal da janela de aquisição do plasma foi ajustada em 50 ns para a obtenção dos espectros. Os espectros obtidos correspondem a uma média de um total de 100 disparos que foram realizados em cada amostra pelo laser Nd-YAG. O Sinal de Trigger, destacado na Figura 4.20, tem a função de controlar o delay entre o tempo de disparo do laser e a aquisição realizada pelo detector ICCD.

Geralmente, durante as medidas utiliza-se o gás argônio para intensificar as linhas espectrais resultantes, entretanto essas análises foram realizadas durante a pandemia e

devido a crise do oxigênio que Amazonas e Roraima enfrentaram, ocorreu a falta desse gás no laboratório. Sendo assim, todas as medidas obtidas foram realizadas sem o gás argônio. Por esse motivos as linhas espectrais do Oxigênio (O) não puderam ser consideradas, já que o meio contém esse elemento.

4.4.7 Calorimetria Exploratória Diferencial

A temperatura de transição vítrea (T_g) é fundamental para definir se o material em estudo de fato é um vidro. Foram feitas análises térmicas através da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial, na Universidade Estadual Paulista (UNESP), em Araraquara, pela Pós-doutoranda Dr. Lia Mara Silva Marcondes. O modelo do equipamento utilizado é o DSC 404 F3 Pegasus da marca NETZSCH, como pode visto na Figura 4.21.

Figura 4.21: Equipamento utilizado nas medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial.



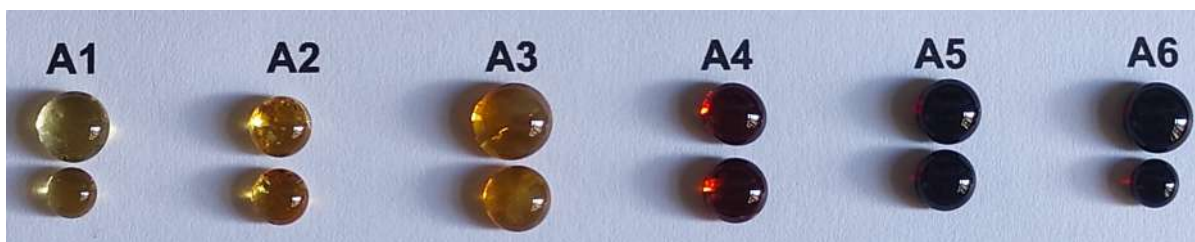
Fonte: Modificada pela autora [101]

Devido o limite do número de amostras que podiam ser analisadas, foram enviadas apenas aquelas que visivelmente não possuíam nenhuma cristalização, como pode ser visto na Figura 4.22. A composição de cada amostra está representada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Amostras medidas a partir da Calorimetria Exploratória Diferencial.

Amostras	Vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de
A1	5% de escória de Alto Forno
A2	5% de escória de Siderita
A3	10% de escória de Siderita
A4	5% de escória de Sidercal
A5	10% de escória de Sidercal
A6	15% de escória de Sidercal

Figura 4.22: Amostras enviadas para análise de Calorimetria Exploratória Diferencial.



Fonte: A autora

Na parte interna do equipamento, como pode ser visto na Figura 4.21, existem dois cadinhos de platina que estão sobre uma placa metálica. O cadinho de referência (R) da medida ficou vazio e o outro cadinho denominado como (A) foi utilizado para colocar as amostras (A1, A2, A3, A4, A5 e A6). Estas por sua vez, não foram maceradas, visto que em uma aplicação futura o interesse na análise térmica seria do material vítreo. Sendo assim, as amostras enviadas foram medidas na forma de bulk com cerca de 30mg cada, como pode ser visto na Figura 4.22.

Em seguida, os parâmetros utilizados nas medidas foram definidos no software Proteus Thermal Analysis. A faixa de temperatura utilizada variou de 100° à 900°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O gás selecionado para a refrigeração foi o nitrogênio com uma vazão de 50 ml/min. Após, a medida foi iniciada e os cadinhos foram aquecidos simultaneamente até a temperatura de 900°C. Os dados gerados de Energia ou Fluxo de Calor em função da Temperatura foram extraídos. Ou seja, os resultados obtidos através dessa técnica relacionam a mudança da energia do material durante o seu aquecimento.

Por fim, espera-se o resfriamento do equipamento até a temperatura ambiente, de maneira que a amostra medida possa ser retirada e uma nova seja posicionada no local adequado.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

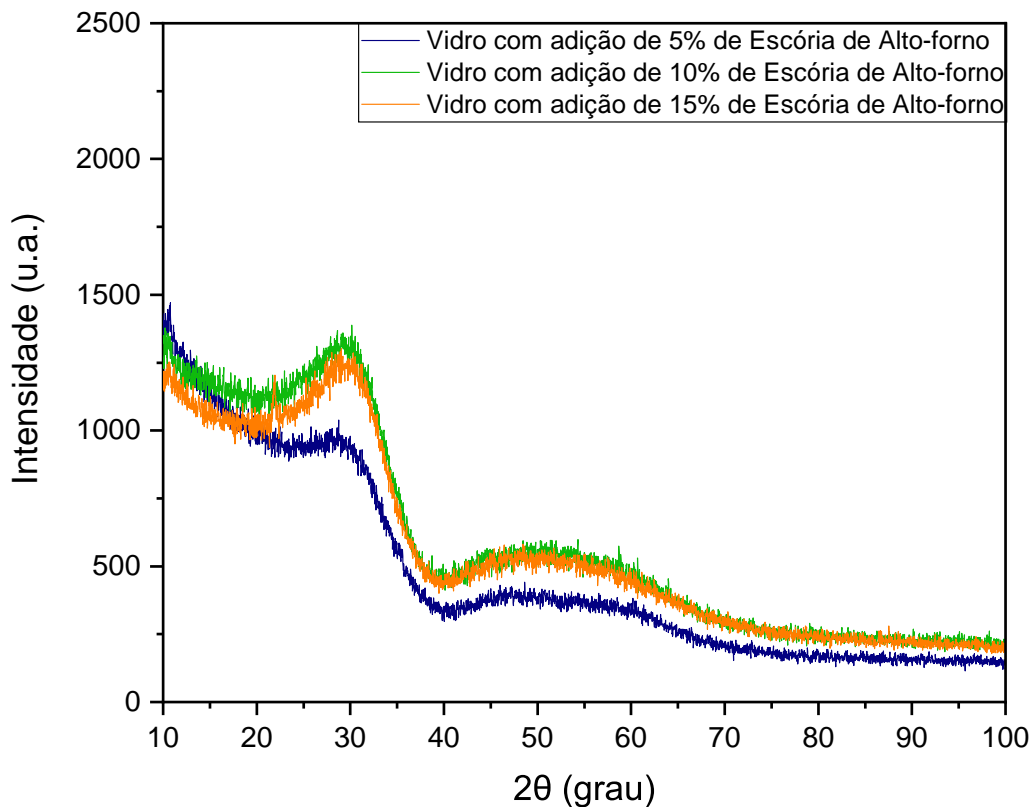
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos das caracterizações estruturais, térmicas, química, ópticas, mecânica dos vidros produzidos e as respectivas discussões.

5.1 Caracterizações dos Vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de escória de Alto-Forno

5.1.1 Análise da organização estrutural através da Difração de Raios-X

A técnica de Difração de Raios-X é uma das técnicas importantes para confirmar que o material em análise é um vidro. Pois como já mencionado, a amostra analisada deve apresentar ausência de estrutura cristalina na matriz vítrea [73]. Se o material apresentar uma estrutura organizada atômicamente e satisfizer a Lei de Bragg a difração acontecerá e em alguns ângulos existirá uma interferência construtiva. Sendo assim, será possível observar no gráfico picos bem definidos. Devido a não periodicidade a longo alcance presente nos vidros, não deve ser possível observar a interferência construtiva e sim a presença de um halo amorfo, o qual é característico deste material [103].

Figura 5.1: Difração de Raios-X dos vidros Fosfatos Alcalino de Níobio com adição de escória de Alto-Forno.



Fonte: A autora

Na Figura 5.1 é possível observar 3 medidas de difração de raios-X que foram realizadas para as amostras produzidas com 5%, 10% e 15% de escória de Alto-Forno. O difratograma relaciona a intensidade com 2θ . Foi possível observar o halo amorfo nas 3 medidas realizadas entre 25° e 35° , o que sugere que as amostras são amorfas no geral. Entretanto, para a amostra com 15% de escória de Alto-Forno, é notável a presença de um pico bem definido entre 20° e 25° que sugere o início ou uma presença de uma característica cristalina nessa amostra.

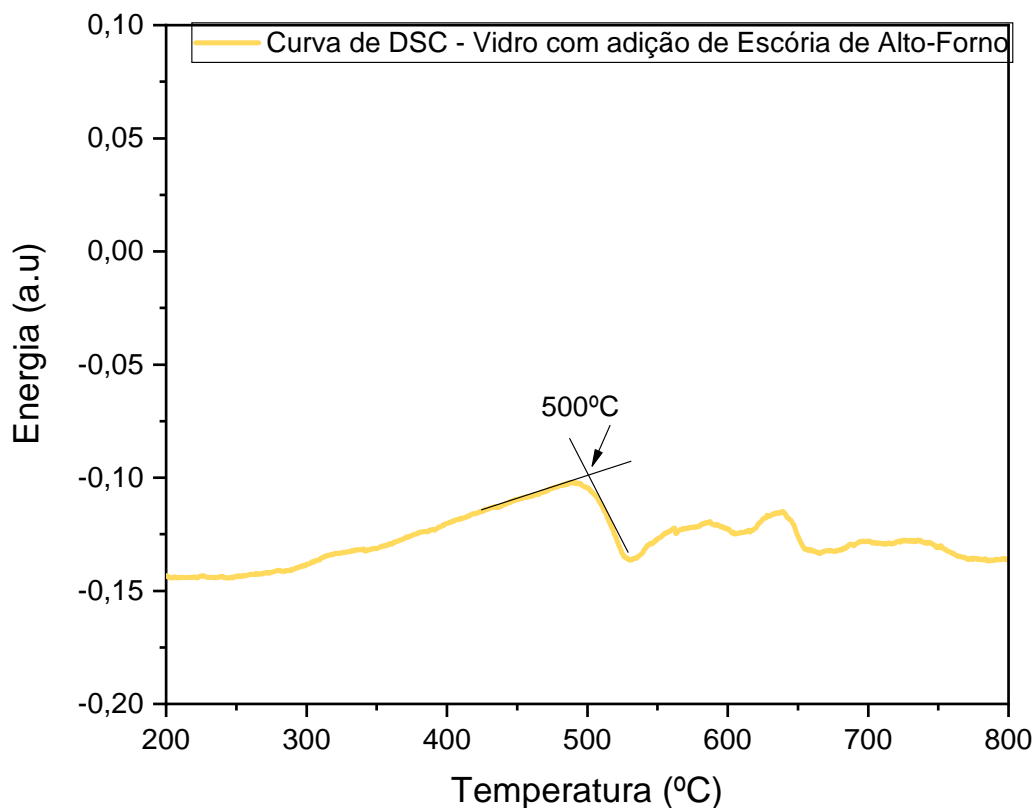
5.1.2 Análise térmica mediante a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial

Outra análise que é de suma importância na definição atual do vidro realizada por Zanotto é a Calorimetria Exploratória Diferencial [8]. Esta técnica acessa eventos exotérmicos e entotérmicos que ocorrem com a amostra, a medida que ocorre um aumento gradativo da temperatura. Como pode ser visto na Figura 5.2 os dados obtidos geram gráficos da Energia em função da temperatura em graus Celsius.

A interpretação ocorre da seguinte maneira, diante de uma linha base observada a primeira queda da energia será definida pela temperatura de transição vítrea do material.

Isso ocorre em um processo endotérmico em que a amostra absorveu energia. Essa temperatura de transição vítrea não é definida termodinamicamente pois não é uma medida exata e sim uma faixa de temperatura. Portanto um erro aceitável para essa técnica pode variar de 5 a 10 °C.

Figura 5.2: Calorimetria Exploratória Diferencial do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição 5% de escória de Alto-Forno.



Fonte: A autora

Um fator que contribui para a mudança da T_g é a taxa de resfriamento do material. Sendo assim, alguns autores preferem utilizar a seguinte notação $[T_g]$ ao invés de T_g com o objetivo de demonstrar um intervalo. Para a amostra com adição de 5% de escória de Alto-Forno a $[T_g] \approx 500$ °C. Sendo assim, podemos afirmar que essa amostra de fato é um vidro. As medidas de DSC para as amostras com 10% e 15% de escória de Alto-Forno não foram realizadas, devido ao limite das amostras que podiam ser analisadas na UNESP. Logo, não é possível afirmar que estas amostras são vidros. Na literatura é possível encontrar um trabalho realizado por Santos (2018) que encontrou uma $[T_g] \approx 450$ °C para um vidro Fosfato Alcalino de Nióbio sem adição de escória [23]. Isto sugere que ao inserir esse coproduto na composição o valor da $[T_g]$ aumentou. Uma outra comparação relevante é o valor da $[T_g]$ de ≈ 505 °C para um vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com de adição 5% de escória de Alto-Forno utilizando o coproduto da Siderúrgica Nacional (CSN) [22]. Este valor próximo pode estar relacionado com as composições similares

dessas escórias.

5.1.3 Certificação dos elementos químicos presente nos vidros por meio da Espectroscopia de Ruptura Induzida por Laser

A composição elementar da amostra com adição de 5% de escória de Alto-Forno, obtida pela análise de LIBS, pode ser observada na Tabela 5.1. Foram identificadas utilizando as transições ressonantes ou com alta probabilidade de transição de acordo com o Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST) [82]. A incerteza considerada no comprimento de onda dos picos máximos foi de 0,05 nm.

Tabela 5.1: Linhas de emissão dos elementos identificados na amostra com adição de 5% de escória de Alto-Forno nos respectivos comprimentos de onda.

Espécie	λ (nm)
Al I	396.15
Ca I	422.67
Ca II	315.88, 373.69, 393.36 e 396.84
Mg II	279.55 e 280.27
Na I	588.99 e 589.59
Nb I	358.02, 379.12, 405.89, 407.97, 410.09, 412.38, 415.25, 416.36, 416.46 e 416.81
Nb II	269.70, 287.53, 292.78, 294.15, 295.08, 309.41, 313.079, 316.340, 319.49 e 322.54
P I	214.91, 215.40, 253.39, 253.56 e 255.49
Si I	250.69, 251.43, 251.61, 252.41 e 252.85

Ao comparar a tabela 5.1 com a composição utilizada, os elementos químicos Fe, Mn, S e Ti devido possuírem uma porcentagem em massa pequena na escória de Alto-Forno, não foram encontrados. A composição elementar da amostra com adição de 10% de escória de Alto-Forno pode ser observada na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Linhas de emissão dos elementos identificados na amostra com adição de 10% de escória de Alto-Forno nos respectivos comprimentos de onda.

Espécie	λ (nm)
Al I	396.15
Ca I	422.67, 445.66, 643.90, 646.25 e 649.37
Ca II	315.88, 373.69, 393.36 e 396.84
Mg II	279.55 e 280.27
Na I	588.99 e 589.59
Nb I	358.02, 379.12, 405.89, 407.97, 410.09, 412.38, 415.26, 416.36, 416.46 e 416.81
Nb II	269.70, 287.53, 292.78, 294.15, 295.08, 309.41, 313.07, 316.340, 319.49 e 322.54
P I	214.91, 215.40, 253.39, 253.56 e 255.49
Si I	250.69, 251.43, 251.61, 252.41 e 252.85

Novamente os mesmos elementos químicos foram encontrados, porém mais linhas espectrais do Ca I foram observadas se comparado com a amostra com adição de 5% de escória de Alto-Forno. Ao comparar a tabela 5.2 com a composição utilizada, mesmo com uma porcentagem de 10%, os elementos químicos Fe, Mn, S e Ti também não foram observados.

Já a composição elementar da amostra com adição de 15% de escória de Alto-Forno pode ser observada na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Linhas de emissão dos elementos identificados na amostra com adição de 15% de escória de Alto-Forno nos respectivos comprimentos de onda.

Espécie	λ (nm)
Al I	396.15
Ca I	422.67, 445.47, 643.90 e 646.25
Ca II	315.88, 317.93, 373.69, 393.36 e 396.84
Mg II	279.55 e 280.27
Na I	330.23, 588.99 e 589.59
Nb I	358.02, 379.12, 405.89, 407.97, 410.09, 412.38, 415.25, 416.36, 416.46 e 416.81
Nb II	287.53, 292.78, 295.08, 309.41, 313.07, 316.34, 319.49 e 322.54
P I	214.91, 215.40, 253.39, 253.56 e 255.49
Si I	250.69, 251.43, 251.61, 252.41 e 252.85

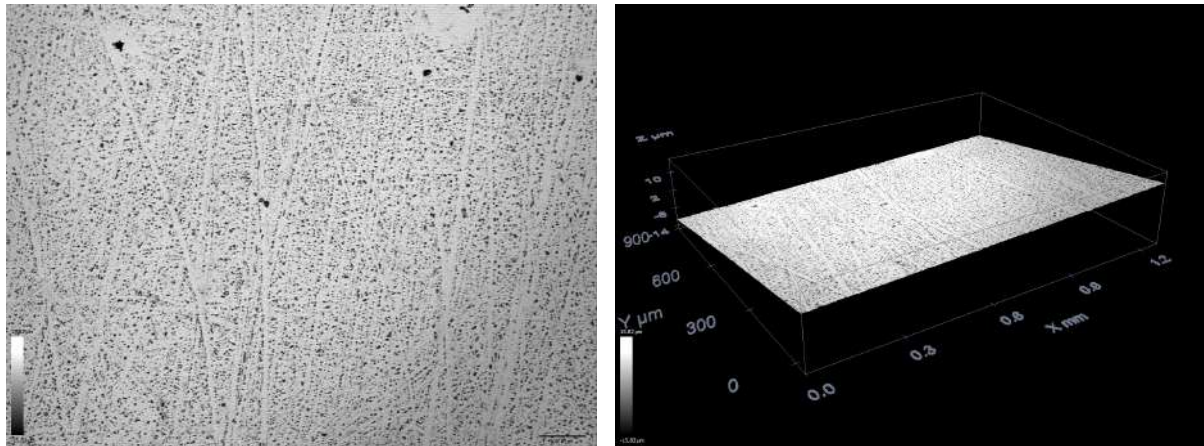
Observou-se praticamente as mesmas linhas espectrais encontradas para a amostra com adição de 10% de escória de Alto-Forno.

Além disso, as linhas espectrais encontradas para o elemento químico oxigênio (O) em todas as amostras com adição de escória de Alto-Forno, não puderam ser consideradas pois o experimento ocorreu no ar. Também foi possível notar que ao aumentar a porcentagem em massa das escórias, as intensidades das linhas espectrais obtidas também aumentaram.

5.1.4 Avaliação da superfície e Rugosidade superficial

A Figura 5.3 (a) demonstra uma análise total da superfície do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto-Forno, chamamos esse processo de *overview*. Foi possível notar certos padrões de ranhuras na superfície que visivelmente não era perceptível. Entretanto como o tratamento superficial foi realizado de maneira manual, essa pode ter sido a principal causa das ranhuras provocadas.

Figura 5.3: Análise superficial e Levantamento Topográfico do Vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto forno



(a) Overview

(b) Levantamento Topográfico

Fonte: A autora.

O Levantamento Topográfico pode ser visto na Figura 5.3 (b). Nota-se a variação superficial da amostra é na escala micrométrica. Um parâmetro importante na medida da rugosidade superficial dessa amostra foi extraído do levantamento topográfico realizado. A norma DIN 4768 foi utilizada devido ao fato de não conhecermos uma norma para materiais vítreos. Foram realizadas medidas da rugosidade em 5 linhas distintas percorrendo a amostra, o *cut-off* usado foi de 0,8 mm. A média das rugosidade obtidas nas cinco linhas foi realizada, o erro dessa medida é dado pelo desvio padrão amostral e podem ser vistos na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Rugosidade superficial do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto-Forno.

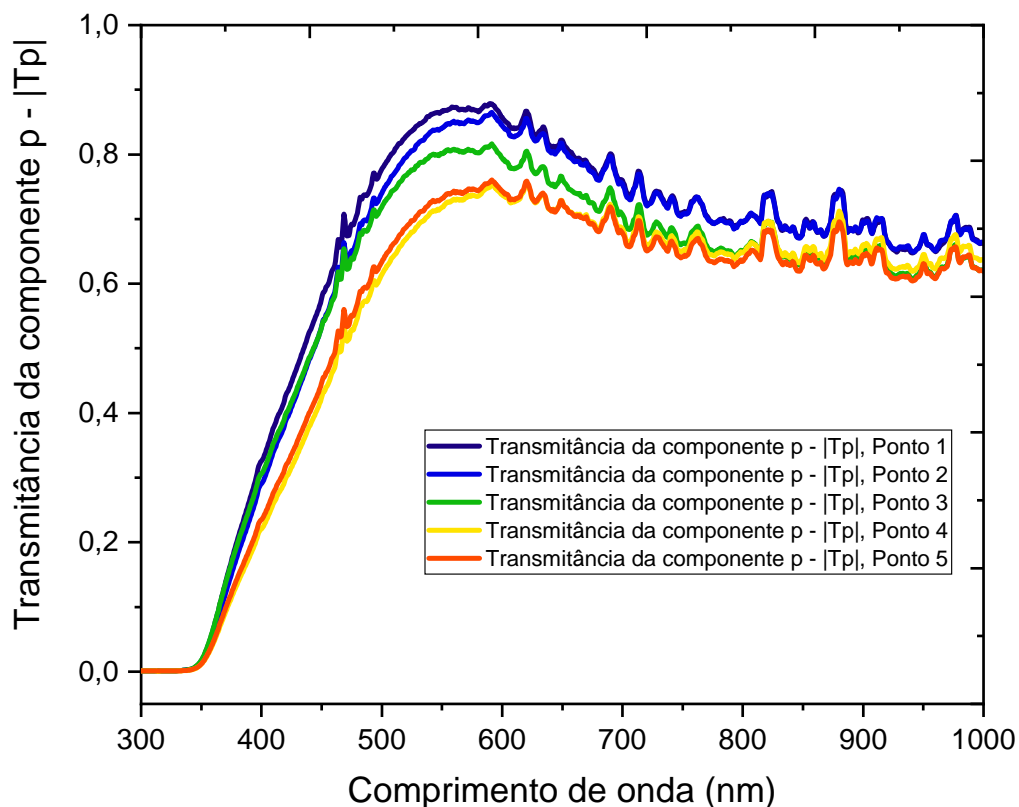
Linhas	Rugosidade $R_a(\mu\text{m})$
L1	0,185
L2	0,169
L3	0,170
L4	0,172
L5	0,178
Média	$0,175 \pm 0,007$

O valor da rugosidade encontrado foi de $0,175 \mu\text{m}$, ou seja 175 nm, o qual é considerado um valor baixo de rugosidade. Portanto a variação da altura da superfície é pequena e satisfaz a realização das medidas fotométricas, elipsométricas e de dureza que exigem planicidade da amostra. Esse valor também garante uma coerência para essas medidas e pode se dizer que o tratamento superficial foi adequado.

5.1.5 Estudo das medidas Fotométricas: Transmitância e Refletância

As Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 relacionam a quantidade de luz que atravessou o vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto Forno pela luz de incidência máxima em função do comprimento de onda em (nm) no ângulo de 90° . As medidas foram realizadas em 5 pontos distintos com a ideia de validar a uniformidade superficial. Na Figura 5.4, os valores de transmitância da componente P (T_p) na faixa do Ultravioleta foi nulo até 350 nm e aumentou para 20% em 400 nm. Já na faixa do visível (400 à 750 nm) o valor da transmitância aumentou consideravelmente. No ponto 1, o valor máximo foi de $\approx 85\%$ entre 560 e 600 nm. Nos outros pontos a transmitância ficou em torno de 75% a 80%.

Figura 5.4: Medida em 5 pontos da Transmitância na componente P em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto Forno.



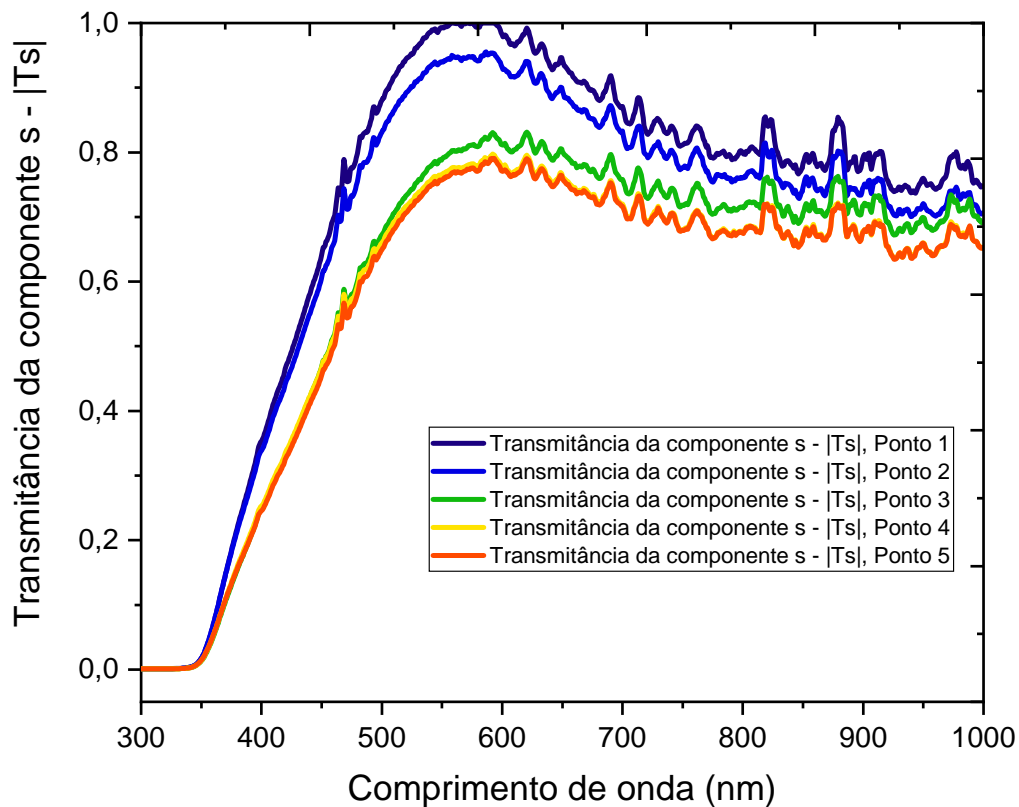
Fonte: A autora

Em seguida o valor da transmitância reduziu um pouco e estabilizou em 70%, os quais foram observados na faixa do Infravermelho deste equipamento (750 à 1000 nm).

Um comportamento similar pode ser observado na Figura 5.5, os valores da transmitância da componente S (T_s) na faixa do Ultravioleta foi nulo até 350 nm e aumentou

para 20% em 400 nm. Já na faixa do visível (400 à 750 nm) o valor da transmitância aumentou consideravelmente. No ponto 1, o valor máximo foi superior a 100% entre 540 e 590 nm. Entretanto, como essa medida não pode ser superior a 100%, já que este é o valor máximo possível, pode-se afirmar que neste ponto ocorreu um erro da medida, devido o posicionamento incorreto da amostra. Nos outros pontos esses valores ficaram em torno de 75% a 80% de luz passou pelo material. Entretanto os pontos 1 e 2 apresentaram um valor máximo superior com relação aos pontos 3, 4 e 5 os quais demonstraram valores próximos.

Figura 5.5: Medida em 5 pontos da Transmitância na componente S em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto Forno.

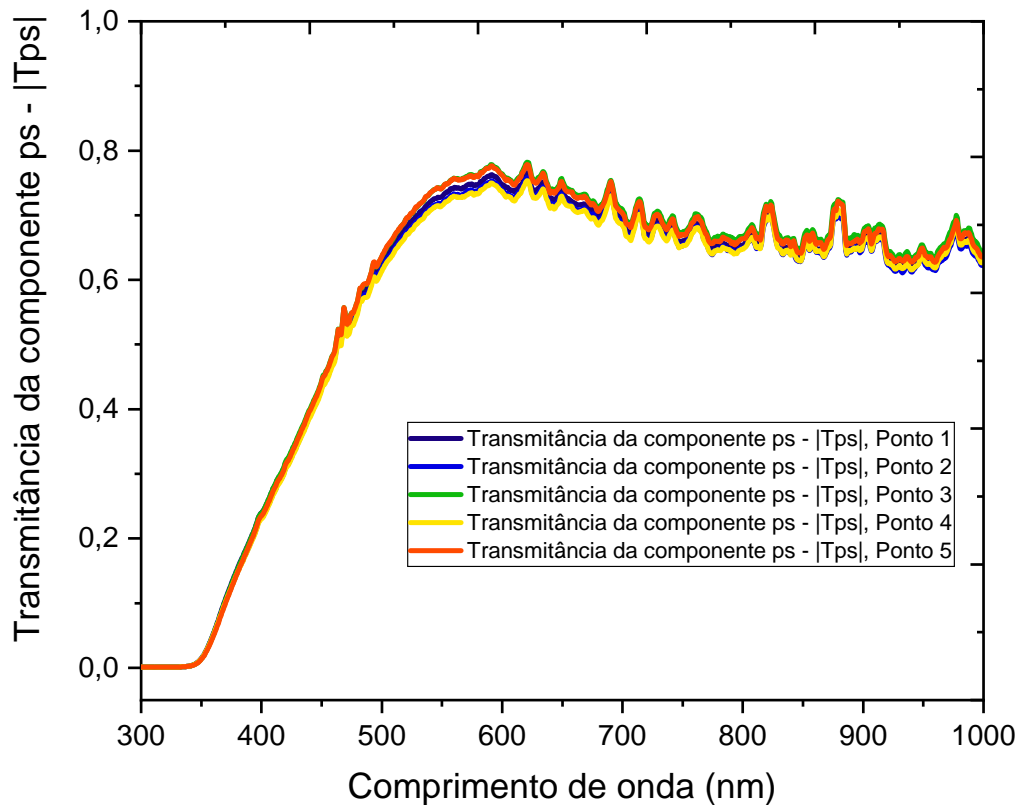


Fonte: A autora

O valor da transmitância reduziu um pouco e estabilizou entre 70% e 80% dependendo do ponto que foi medido, os quais foram observados na faixa do Infravermelho (750 à 1000 nm).

Assim como nas Figuras 5.4 e 5.5, os valores da transmitância da luz não polarizada PS (T_{ps}) (lembrar que es na faixa do Ultravioleta foi nulo até 350 nm e aumentou para 20% em 400 nm. Na faixa do visível (400 à 750 nm) o valor da transmitância aumentou e o valor máximo em todos os pontos foi de $\approx 75\%$ entre 540 e 590 nm. Foi possível notar que as medidas realizadas na componente PS foram bem próximas em todos os pontos.

Figura 5.6: Medida em 5 pontos da Transmitância da luz não polarizada PS em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto Forno.



Fonte: A autora

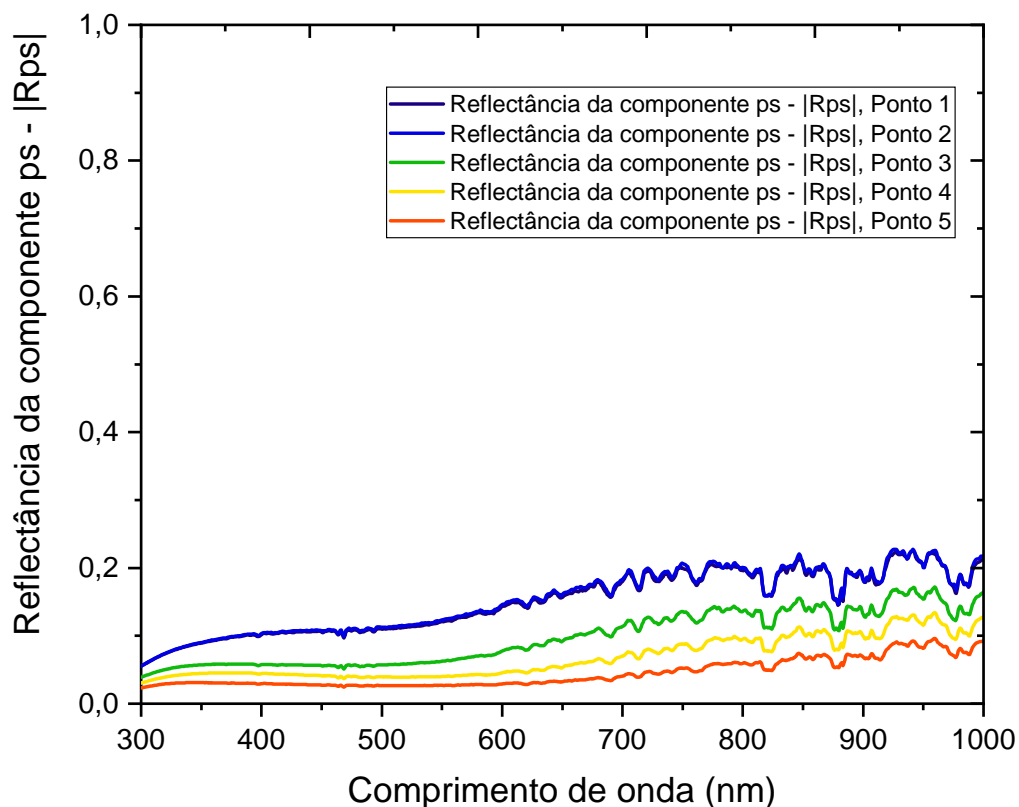
Na faixa do Infravermelho (750 à 1000 nm), o valor da transmitância na componente PS reduziu bem pouco se comparado com as medidas feitas nas componentes P e S e estabilizou em 70%.

A Figura 5.7, relaciona a quantidade de luz que refletiu no vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto Forno pela luz de incidência máxima em função do comprimento de onda em (nm), na componente PS e no ângulo de 75° . Essas medidas também foram feitas em cinco pontos diferentes para garantir a uniformidade da superfície e o goniômetro do equipamento variou nos ângulos de 65° , 70° e 75° para as componentes P (R_p), S (R_s) e PS (R_{ps}). Esses ângulos foram escolhidos por serem valores próximos ao ângulo de Brewster em vidros. O valor da reflectância da componente P foi menor que 10% no ângulo de 65° em toda faixa do comprimento de onda. Para o ângulo de 70° a reflectância aumenta um pouco na faixa do Ultravioleta e fica $\approx 20\%$ de 400 à 450 nm na faixa inicial do visível, esse valor reduz na faixa visível e se mantém em $\approx 10\%$ na faixa do Infravermelho. Esse mesmo comportamento é similar na medida no ângulo de 75° .

Na componente S, nos ângulos de 65° e 70° o valor da reflectância inicia em 20%, aumenta na faixa do Ultravioleta e no início da faixa do visível esse valor é de $\approx 30\%$

no ângulo de 65° e 35% no ângulo de 70° entre 400 e 450 nm. Em seguida, esse valor reduz na faixa do visível e se mantém em $\approx 20\%$ na faixa do Infravermelho para os dois ângulos mencionados. Para o ângulo de 75° a reflectância é similar ao resultado obtido na componente PS apresentado na Figura 5.7.

Figura 5.7: Medida em 5 pontos da Reflectância luz não polarizada PS em função do comprimento de onda no ângulo de 75° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto Forno.



Fonte: A autora

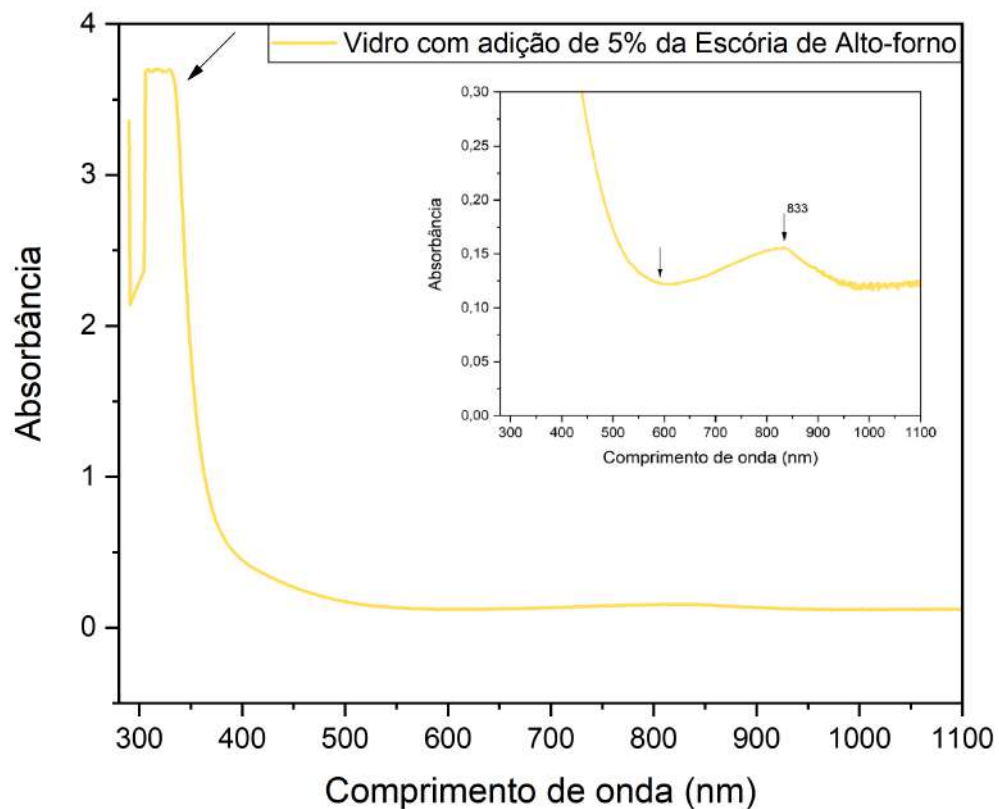
As medidas realizadas na luz não polarizada PS, nos ângulos de 65° e 70° são similares as medidas na componente S. No ângulo de 65° o valor da reflectância começa em 20% e no ângulo de 70° começa em 15%. É máximo chegando em 40% entre 400 e 450 nm para o ângulo de 65° e 25% no ângulo de 70° . Esse valor reduz na faixa do visível e se mantém em $\approx 20\%$ na faixa do Infravermelho para o ângulo de 65° e $\approx 10\%$ no ângulo de 70° .

A reflectância da componente PS no ângulo de 75° , se mantém entre 5% e 15% em toda faixa do comprimento de onda medido.

5.1.6 Avaliação da Absorbância por meio da Espectrometria UV-vis

O espectro UV-Vis do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto-Forno em função do comprimento de onda em (nm), pode ser observado na Figura 5.8. Quando o gráfico está em uma escala maior no eixo y e algumas informações são perdidas, sendo assim o mesmo gráfico foi plotado em uma escala menor para mostrar os detalhes.

Figura 5.8: Espectro UV-Vis do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto-Forno. No gráfico com uma escala maior, a primeira seta a esquerda mostra a absorção alta na faixa do Ultravioleta e no gráfico com a escala menor, a primeira seta a esquerda mostra o local que ocorreu uma menor absorção da luz e a segunda seta representa uma pequena absorção no Infravermelho em 833 nm.



Fonte: A autora

É possível notar que essa amostra absorveu muito na faixa do Ultravioleta por isso podemos dizer que a medida estourou o limite, marcada com primeira seta a esquerda no gráfico com a escala grande. Com essa absorção máxima observada na faixa do UltraVioleta é possível correlacionar com a transmitância nula encontrada nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6.

Na faixa do visível entre 440 e 485 nm (cor azul) ocorreu uma absorção da luz que pode ser observada com mais detalhes no gráfico com a escala menor. Nesta faixa a medida ficou

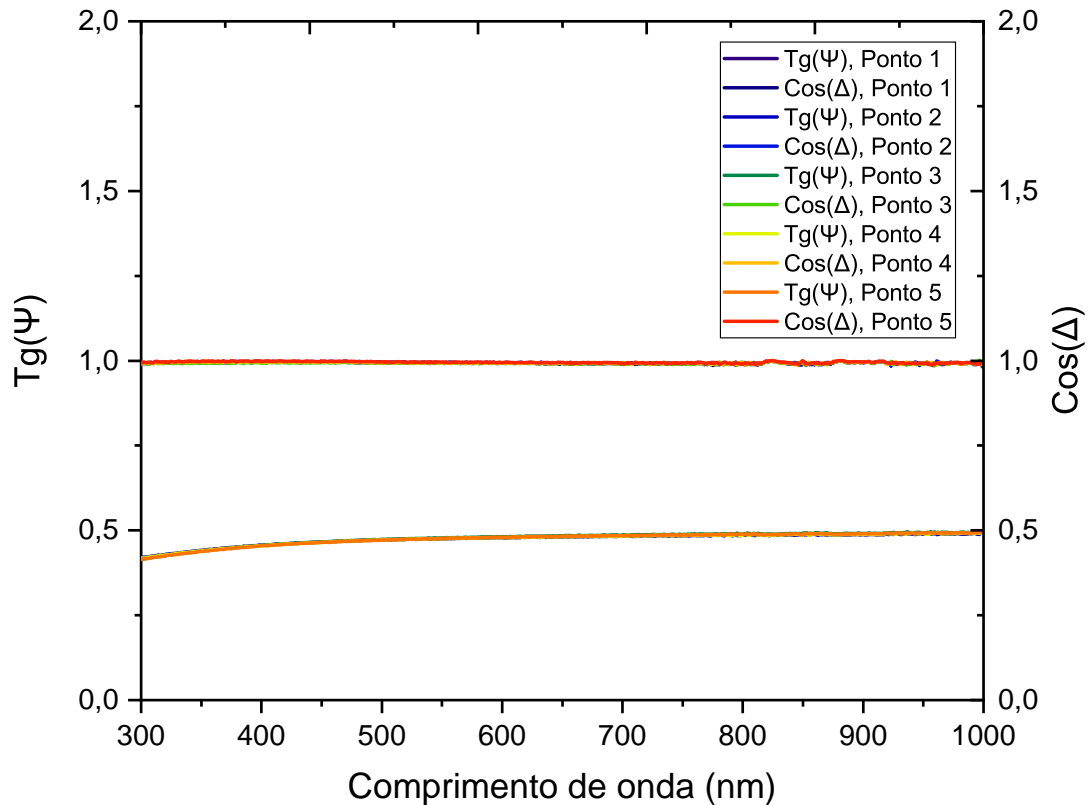
praticamente na vertical, a qual pode ser vista ante da primeira seta que está marcando um vale. Como essa absorção ocorreu na faixa visível da cor azul, isso justifica a coloração amarela observada neste vidro [106]. A primeira seta do gráfico com a escala menor foi demarcada com o objetivo de mostrar o local na faixa do visível que menos absorveu luz, ao ser comparado com a medida de transmitância é o local que apresentou uma maior transmitância do vidro.

No Infravermelho ocorreu uma pequena absorção da luz em 833 nm. Entretanto na maior parte desta faixa a absorbância é baixa sendo possível também relacionar com as transmitâncias observadas nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6.

5.1.7 Parâmetros Elipsométricos e as análises das propriedades ópticas extraídas

Os parâmetros elipsométricos $\text{tg}(\psi)$ e $\cos(\Delta)$ em função do comprimento de onda em (nm) foram obtidos a partir da mudança do estado de polarização da luz que interage com a amostra. Esses parâmetros posteriormente são modelados com a finalidade de extrair o índice de refração e o coeficiente de extinção em função do comprimento de onda em (nm). A Figura 5.9 apresenta a medida realizada dos parâmetros elipsométricos em 5 pontos distintos da amostra e no ângulo de 75° . Essa mesma medida também foi feita para os ângulos de 65° e 70° e como os resultados obtidos foram similares não serão aqui apresentados.

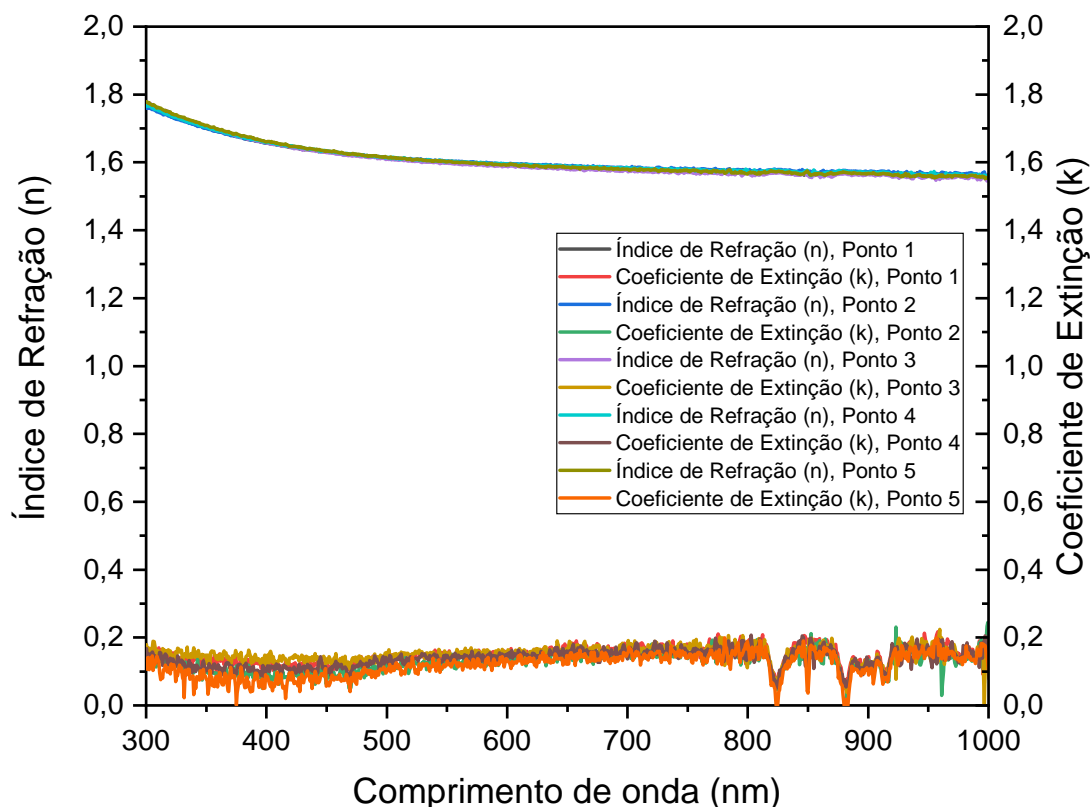
Figura 5.9: Parâmetros elipsométricos do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto Forno no ângulo de 75°. Parâmetros elipsométricos: eixo y esquerdo $tg(\psi)$; eixo y direito $cos(\Delta)$ em função do comprimento de onda em (nm).



Fonte: A autora

O parâmetro $cos(\Delta)$ foi aproximadamente 1 em toda a faixa do comprimento de onda para os ângulos de 65°, 70° e 75°. Já a $tg(\psi)$ sofreu alteração no valor ao aumentar o ângulo medido, entretanto se manteve praticamente constante por toda a faixa do comprimento de onda. Para o ângulo de 65° a $tg(\psi) \approx 0,2$, para o de 70° a $tg(\psi) \approx 0,3$ e para o ângulo de 75° a $tg(\psi) \approx 0,4$ e aumentou para 0,5 na faixa do Infravermelho. A Figura 5.10 apresenta o resultado do índice de refração (n) e do coeficiente de extinção (k) ambos em função do comprimento de onda em (nm) em 5 pontos distintos da amostra no ângulo de 75°. Como mencionado anteriormente essas medidas são obtidas indiretamente a partir de uma modelagem computacional. Para o vidro estudado, devido a baixa rugosidade apresentada, utilizou o modelo Bulk para encontrar essas propriedades ópticas. É importante destacar que a modelagem também foi feita para os ângulos de 65° e 70° e como existiu uma similaridade nos resultados encontrados, estes não serão apresentados.

Figura 5.10: Índice de refração e Coeficiente de Extinção do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição 5% de escória de Alto Forno no ângulo de 75° . Eixo y esquerdo índice de refração (n) ; eixo y direito coeficiente de extinção (k).



Fonte: A autora

O índice de refração na faixa do Ultravioleta é de $\approx 1,75$ e nas faixas do visível e Infravermelho esse valor é de $\approx 1,6$. Esses valores não sofreram oscilações consideráveis entre os pontos medidos e nos respectivos ângulos, o mesmo acontece com o coeficiente de extinção. A composição da amostra interfere diretamente no valor do índice de refração, o qual está relacionado com os óxidos presente. Na literatura, quando a composição possui cerca de 35% de massa de Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) o valor do índice de refração encontrado foi de $n \approx 1,75$ [22]. Em outro trabalho observou-se que quanto maior era a concentração de (Nb_2O_5) além de provocar um aumento na temperatura de transição vítrea, também aumentava o índice de refração [107]. Entretanto, como a escória possui diferentes óxidos presente na composição, esses podem influenciar no índice de refração.

O coeficiente de extinção foi próximo de zero em todos os ângulos para esse vidro analisado. É possível notar vales em valores específicos na faixa do Infravermelho em todos os resultados. Supõe-se que esses vales são referentes ao espectro da Lampada de Xenônio utilizada, devido estar chegando ao fim a sua vida útil. Entretanto isto não descredibiliza as medidas realizadas por esse equipamento.

5.1.8 Avaliação da microdureza dos vidros através da técnica de Ultramicrodureza

A Tabela 5.5 descreve a medida da Dureza Vickers e dos Módulos de Elasticidade em 5 pontos distintos do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de Escória de Alto-Forno.

Tabela 5.5: Medida da Dureza Vickers e do Módulo de Elasticidade do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto-Forno.

Medidas	Dureza Vickers (HV)	Módulo de Elasticidade ($\times 10^4$)(N/mm ²)
M1	361,308	8,043
M2	346,459	9,418
M3	400,358	7,147
M4	366,173	6,600
M5	424,827	6,535
Média	380 ± 30	8 ± 1

Para este vidro, a média da Dureza Vickers e o erro da medida encontrado foi de (380 ± 30) HV, que equivale à 3,727 GPa, valor este próximo da literatura para vidros nióbiofosfatos [105]. Enquanto que a medida do módulo de elasticidade para este vidro foi de (8 ± 1) N/mm². É importante destacar que estas características medidas estão associadas com a composição química escolhida. No trabalho de Sene (2004), foi possível confirmar que tanto a dureza quanto o módulo de elasticidade aumentam à medida que a quantidade de Nb_2O_5 presente na amostra aumenta. Isto pode ser explicado pela formação de estruturas mais fortes e resistentes a deformação ao adicionar Nb_2O_5 [108]. Essas estruturas fortes estão relacionadas com as ligações O-P e O-Nb [105].

Devido a composição deste vidro, o valor encontrado foi inferior as durezas obtidas para vidros de sílica e sodo-cálcicos, o que faz sentido já que as ligações entre Si-O são mais fortes [109].

5.1.9 Comparação das caracterizações dos Vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de escória de Alto Forno

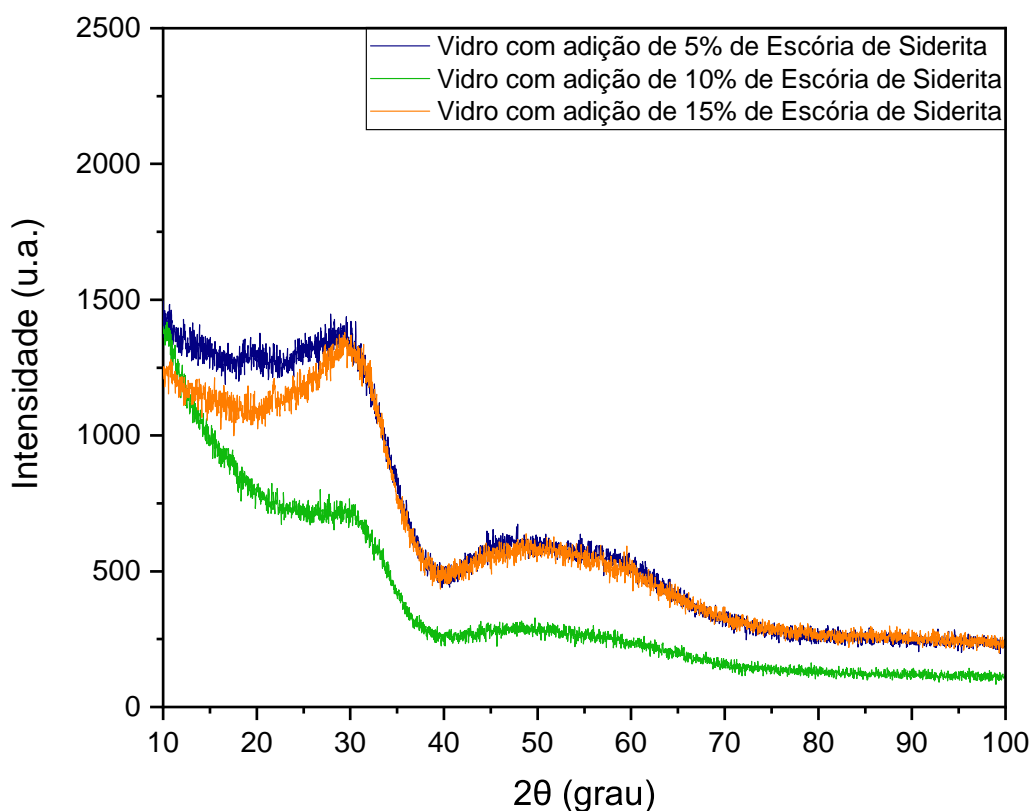
Não foi possível realizar todas as caracterizações para as amostras produzidas com a escória de Alto-Forno. Apenas a amostra com 5% de escória foi caracterizada a partir de todas as técnicas abordadas. Houve alguns motivos para esse fato. As amostras que tinham 10% e 15% de escória não apresentaram uma transparência que pudessem medir a transmitância. Para a Calorimetria Exploratória Diferencial, a pessoa que realizou as medidas limitou o número de amostras, sendo assim a preferência foi dada para aquelas que pudessem caracterizadas por todas as técnicas estudadas. As únicas medidas realizadas para ambas foram a Difração de Raios-X, que comprovou uma amorficidade para aquelas produzidas com 5% e 10% de escória de Alto-Forno. Para a amostra com 15% de escória de Alto-Forno foi observado um início de cristalização. E a técnica de LIBS obteve a mesma composição elementar nas três amostras, demonstrando que os mesmos elementos químicos foram observados em ambas e ao aumentar a composição das escórias, as intensidades das linhas espectrais dos elementos presentes nela também aumentaram.

5.2 Caracterizações dos Vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de escória de Siderita

5.2.1 Análise da organização estrutural através da Difração de Raios-X

O difratograma das amostras com adição de escória de Siderita pode ser observado na Figura 5.11. Esse gráfico relaciona no eixo da ordenada a Intensidade e no eixo da abscissa o ângulo que o detector está disposto quando realiza a medida (2θ). A medida foi realizada entre os ângulos 10° até 100° .

Figura 5.11: Difração de Raios-X do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de escória de Siderita.



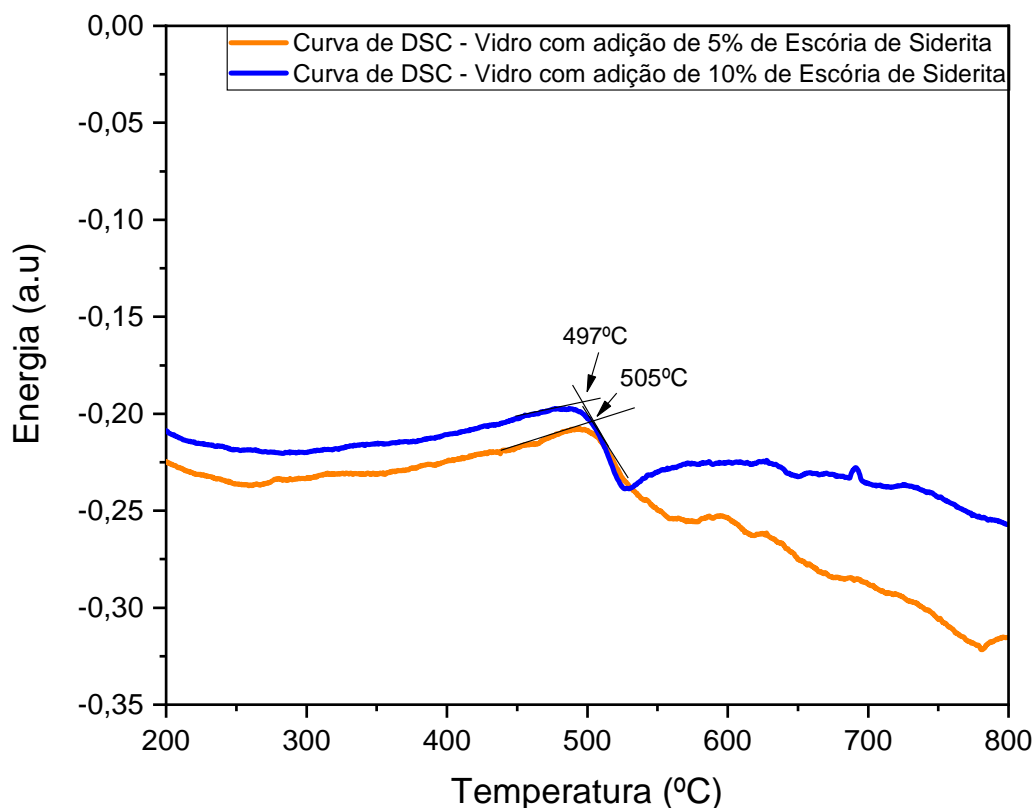
Fonte: A autora

É possível notar 3 medidas de difração de raios-X com ausência de estrutura cristalina na Figura 5.11. As análises são referentes as amostras que tinham 5%, 10% e 15% de escória de Siderita. Há a presença de um halo difuso na região entre 20° e 40° , característico de materiais amorfos e é o que se espera encontrar nas amostras vítreas [103].

5.2.2 Análise térmica mediante a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial

Essa técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial associada com a técnica de Difração de Raios-X é capaz de definir se as amostras estudadas são de fato vidros. Anteriormente, na análise de DRX foi observado o halo amorfo em todas as amostras realizadas. Como pode ser visto na Figura 5.12 os dados obtidos geram gráficos da Energia em função da temperatura em graus Celsius e após uma linha base inicial presente no gráfico a primeira queda da energia será definida pela temperatura de transição vítrea do material. Isto ocorre pois a amostra absorveu energia caracterizada por um processo endotérmico. Como essa temperatura de transição vítrea não é definida termodinamicamente, pois não é uma medida exata e sim uma faixa de temperatura. Podemos dizer que para as amostras com adição de 5% de escória de Siderita a $[T_g] \approx 505 \text{ }^\circ\text{C}$ e com adição de 10% de escória de Siderita a $[T_g] \approx 497 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 5.12: Calorimetria Exploratória Diferencial do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de escória de Siderita.



Fonte: A autora

Um outro fator que influencia na temperatura de transição vítrea sem ser a taxa de resfriamento do material fundido, é a composição escolhida para o material. O valor da T_g do vidro com adição de 10% de escória de Siderita foi menor se comparado ao encontrado

em 5% de escória. Essa redução na T_g pode ter acontecido devido a três situações. A primeira é a taxa de resfriamento utilizada, entretanto como ambas as amostras que foram enviadas para as medidas de DSC foram resfriadas de maneira igual esta influência pode ser descartada. É importante destacar que apenas a amostra grande que não foi macerada com 5% de escória de Siderita foi resfriada de forma mais lenta que a amostra grande com 10% de escória de Siderita. A segunda situação pode ter ocorrido devido ao aumento da escória de Siderita na composição, a qual possui a presença de certos óxidos modificadores que podem reduzir a temperatura de T_g [42]. Uma outra contribuição poderia ter sido da concentração de Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5), o qual aumenta a T_g [104, 105]. Porém, como na composição do vidro o (Nb_2O_5) foi reduzido ao aumentar a escória de Siderita utilizada, a [T_g] pode ter reduzido por esse motivo. Entretanto como as duas alterações na composição ocorrem simultaneamente, não é possível afirmar qual óxido interferiu de fato nessa variação mas a mudança foi observada na temperatura de transição vítrea.

Esses valores encontrados são próximos da literatura, para um vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto-Forno da Siderúrgica Nacional (CSN) que possui uma composição similar a utilizada o valor encontrado foi de aproximadamente 505°C [22]. E mais uma vez as temperaturas de transição vítrea foram superiores as encontradas no vidro Fosfato Alcalino de Nióbio sem adição de escórias sugerindo o aumento da temperatura por consequência da utilização da escória [23].

A medida de DSC para a amostra com 15% de escória de Siderita não foi realizada, devido ao limite das amostras que podiam ser analisadas na UNESP. Além disso, esta amostra visivelmente não era totalmente transparente com cor e já não seria analisada em técnicas ópticas, portanto não era prioridade realizá-la. Logo, só é possível afirmar que as amostras com 5% e 10% de escória de Siderita são vidros.

5.2.3 Certificação dos elementos químicos presente nos vidros por meio da Espectroscopia de Ruptura Induzida por Laser

Ao utilizar a técnica LIBS, foi possível obter a composição elementar da amostra com adição de 5% de escória de Siderita, a qual pode ser observada na Tabela 5.6. É importante lembrar que a composição da escória de Siderita é a mesma da escória de Alto-Forno. Por esse motivo, notou-se a semelhança entre as linhas espectrais, as quais estão de acordo com o Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST) [82]. A incerteza considerada no comprimento de onda dos picos máximos foi de 0,05 nm.

Tabela 5.6: Linhas de emissão dos elementos identificados na amostra com adição de 5% de escória de Siderita nos respectivos comprimentos de onda.

Espécie	λ (nm)
Al I	394.40 e 396.15
Ca I	422.67, 445.47, 643.90 e 646.25
Ca II	315.88, 373.69, 393.36 e 396.84
Mg II	279.55 e 280.27
Na I	588.99 e 589.59
Nb I	358.02, 379.12, 405.89, 407.97, 410.09, 412.38, 415.25, 416.36, 416.46 e 416.81, 316.34
Nb II	287.53, 292.78, 295.08, 309.41, 313.07, 319.49 e 322.54
P I	214.91, 215.40, 253.39, 253.56 e 255.49
Si I	250.69, 251.43, 251.61, 252.41 e 252.85

Ao comparar a tabela 5.6 com a composição utilizada, os elementos químicos Fe, Mn, S e Ti devido possuírem uma porcentagem em massa pequena na escória de Alto-Forno, não foram encontrados. A composição elementar da amostra com adição de 10% de escória de Siderita pode ser observada na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Linhas de emissão dos elementos identificados na amostra com adição de 10% de escória de Siderita nos respectivos comprimentos de onda.

Espécie	λ (nm)
Al I	394.40 e 396.15
Ca I	422.67, 445.47, 643.90 e 646.25
Ca II	315.88, 373.69, 393.36 e 396.84
Mg II	279.07, 279.55, 279.80 e 280.27
Na I	588.99 e 589.59
Nb I	358.02, 379.12, 405.89, 407.97, 410.09, 412.381, 415.25, 416.36, 416.46 e 416.81
Nb II	287.53, 292.78, 295.08, 309.41, 313.07, 316.34, 319.49 e 322.54
P I	214.91, 215.40, 253.39, 253.56 e 255.49
Si I	250.69, 251.43, 251.61, 252.41 e 252.85

Novamente os mesmos elementos químicos foram encontrados, porém mais linhas espectrais do Mg II foram observadas se comparado com a amostra com adição de 5% de escória de Siderita. Ao comparar a tabela 5.7 com a composição utilizada, mesmo com uma porcentagem de 10%, os elementos químicos Fe, Mn, S e Ti também não foram observados.

Já a composição elementar da amostra com adição de 15% de escória de Siderita pode ser observada na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Linhas de emissão dos elementos identificados na amostra com adição de 15% de escória de Siderita nos respectivos comprimentos de onda.

Espécie	λ (nm)
Al I	394.40 e 396.15
Ca I	422.67, 445.47, 643.90, 646.25 e 649.37
Ca II	315.88, 373.69, 393.36 e 396.84
Mg II	279.07, 279.55, 279.80 e 280.27
Na I	588.99 e 589.592
Nb I	358.02, 379.11, 405.89, 407.97, 410.09, 412.38, 415.25, 416.36, 416.466 e 416.81
Nb II	287.53, 292.78, 295.08, 309.41, 313.07, 316.34, 319.49 e 322.54
P I	214.91, 215.40, 253.39, 253.56 e 255.49
Si I	250.69, 251.43, 251.61, 252.41 e 252.85

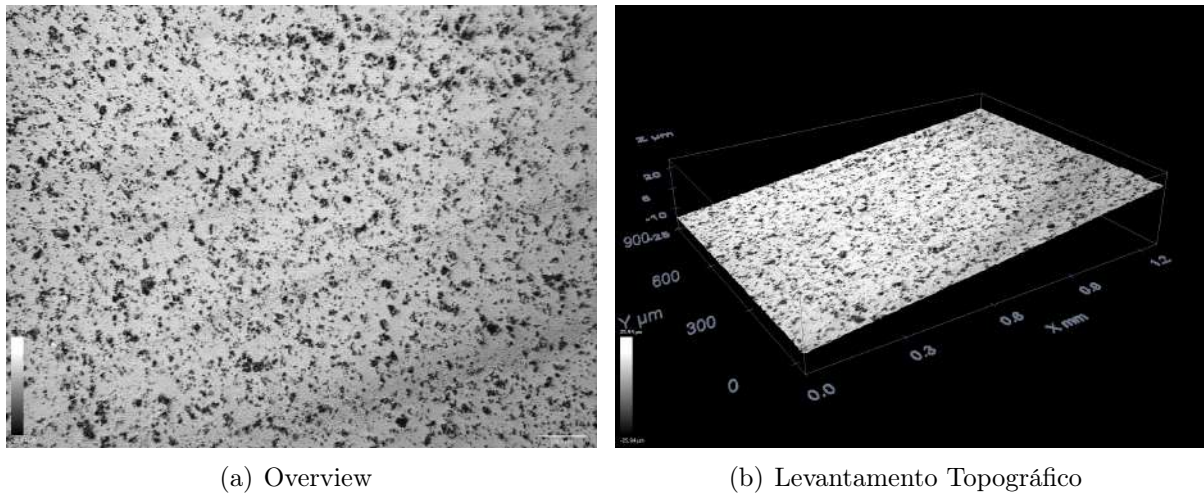
Observou-se praticamente as mesmas linhas espectrais encontradas para a amostra com adição de 10% de escória de Siderita.

Mais uma vez as linhas espectrais encontradas para o elemento químico oxigênio (O) em todas as amostras com adição de escória de Siderita, não puderam ser consideradas pois o experimento ocorreu no ar. Notou-se o aumento das intensidades das linhas espectrais dos elementos químicos presentes na escória ao aumentá-la na composição da amostra.

5.2.4 Avaliação da superfície e Rugosidade superficial

Na Figura 5.13 (a) é possível analisar totalmente a superfície do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita, esse é o *overview* da amostra. Nota-se que a superfície não é lisa e visivelmente essa característica não é observada. Isto pode ter acontecido no momento do tratamento superficial, devido a alguma interação, o qual foi realizado manualmente. Ou até mesmo ser uma característica do vidro.

Figura 5.13: Análise superficial e Levantamento Topográfico do Vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita.



Fonte: A autora.

Na Figura 5.13 (b) o Levantamento Topográfico pode ser visualizado. Ocorreu uma variação superficial da amostra, provocada pelo tratamento superficial manual, entretanto em uma escala micrométrica. A partir deste Levantamento Topográfico, um parâmetro importante na medida da rugosidade superficial dessa amostra foi extraído e a norma DIN 4768 foi utilizada. As medidas da rugosidade em 5 linhas distintas percorrendo a amostra foram realizadas e o *cut-off* escolhido foi de 0,8 mm. A média das rugosidade obtidas nas cinco linhas foi encontrada, o erro dessa medida é dado pelo desvio padrão amostral e podem ser vistos na Tabela 5.9.

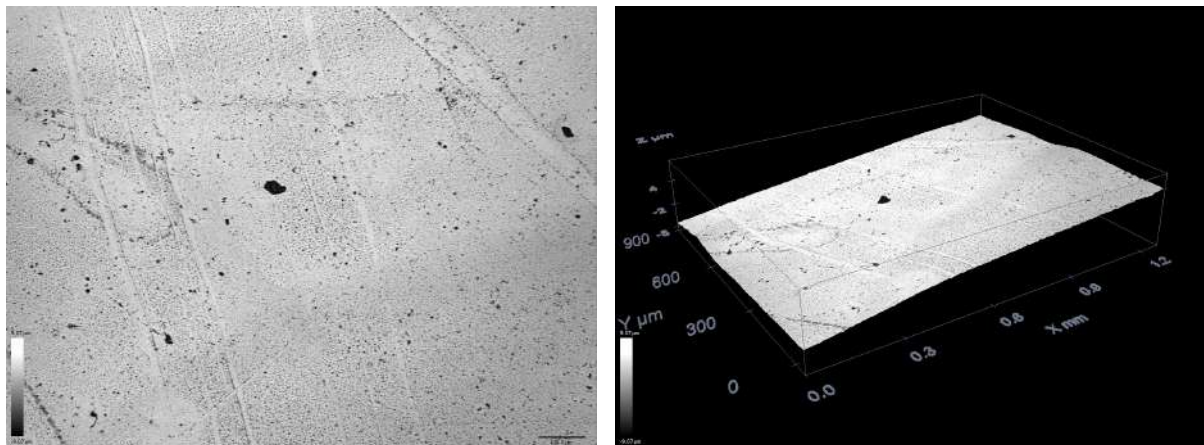
Tabela 5.9: Rugosidade superficial do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita.

Linhas	Rugosidade $R_a(\mu\text{m})$
L1	0,546
L2	0,603
L3	0,649
L4	0,705
L5	0,784
Média	$0,66 \pm 0,09$

A rugosidade encontrada para esse vidro foi de $0,66 \mu\text{m}$, maior que o do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Alto-Forno, mas ainda permitindo estimar os parâmetros ópticos. A variação da altura superficial foi na escala de micrometros e isto permite a realização das medidas fotométricas, elipsométricas e de dureza que exigem planicidade da amostra podem ser efetuadas. Além disso, o valor encontrado garante uma coerência para essas medidas, sendo assim o tratamento superficial feito foi adequado.

Um *overview* da superfície do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de pode ser observado na Figura 5.14 (a). Foi possível perceber certos padrões de ranhuras na superfície da amostra, os quais não foram observados visivelmente. Também, nota-se uma pequena elevação da altura na parte da frente e direita da amostra. Entretanto, essa variação ocorre em uma escala micrométrica. Essas imperfeições citadas podem ser justificadas devido ao tratamento superficial realizado de maneira manual.

Figura 5.14: Análise superficial e Levantamento Topográfico do Vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita



(a) Overview

(b) Levantamento Topográfico

Fonte: A autora.

A Figura 5.14 (b) mostra o Levantamento Topográfico do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita. Utilizamos a norma DIN 4798 com um *cut-off* de 0,8 mm obtido partir do Levantamento Topográfico. Foram realizadas medidas da rugosidade em 5 linhas distintas percorrendo a amostra. Em seguida a média das rugosidade foi efetuada para as cinco linhas realizadas e o erro da medida é dado pelo desvio padrão amostral. Todos esses valores podem ser observados na Tabela 5.10.

A rugosidade encontrada para esse vidro foi de $0,19 \mu\text{m}$, ou seja 190 nm. A qual é considerada uma baixa rugosidade, ou seja, há uma pequena variação da altura superficial. Portanto, as medidas que exigem a superfície plana da amostra como a fotometria, elipsometria e dureza podem ser realizadas e os resultados obtidos serão confiáveis. Ainda pode-se afirmar que o tratamento superficial realizado nesse vidro foi adequado.

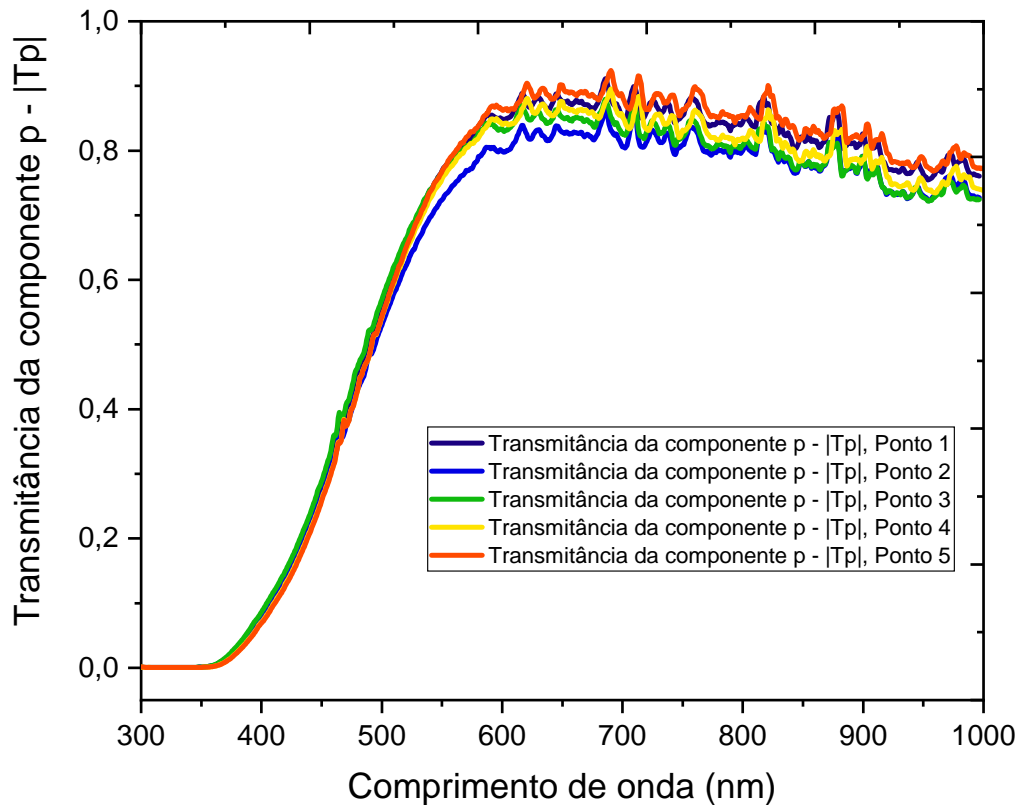
Tabela 5.10: Rugosidade superficial do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita.

Linhas	Rugosidade $R_a(\mu\text{m})$
L1	0,208
L2	0,194
L3	0,183
L4	0,183
L5	0,167
Média	$0,19 \pm 0,02$

5.2.5 Estudo das medidas Fotométricas: Transmitância e Refletância

As Figuras 5.15, 5.16 e 5.17 relacionam a quantidade de luz que passou o vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita pela luz de incidência máxima em função do comprimento de onda em (nm) no ângulo de 90° . Estas medidas foram efetuadas em 5 pontos distintos da amostra, com a ideia de validar a uniformidade da superfície. Os valores da transmitância da componente P (T_p), observados na Figura 5.15, foi nulo até 360 nm e aumentou para $\approx 8\%$ em 400 nm. Na faixa do visível (400 à 750 nm) o valor da transmitância aumentou consideravelmente. O valor máximo da transmitância foi de $\approx 90\%$ entre 590 e 715 nm em picos bem definidos no comprimento de onda.

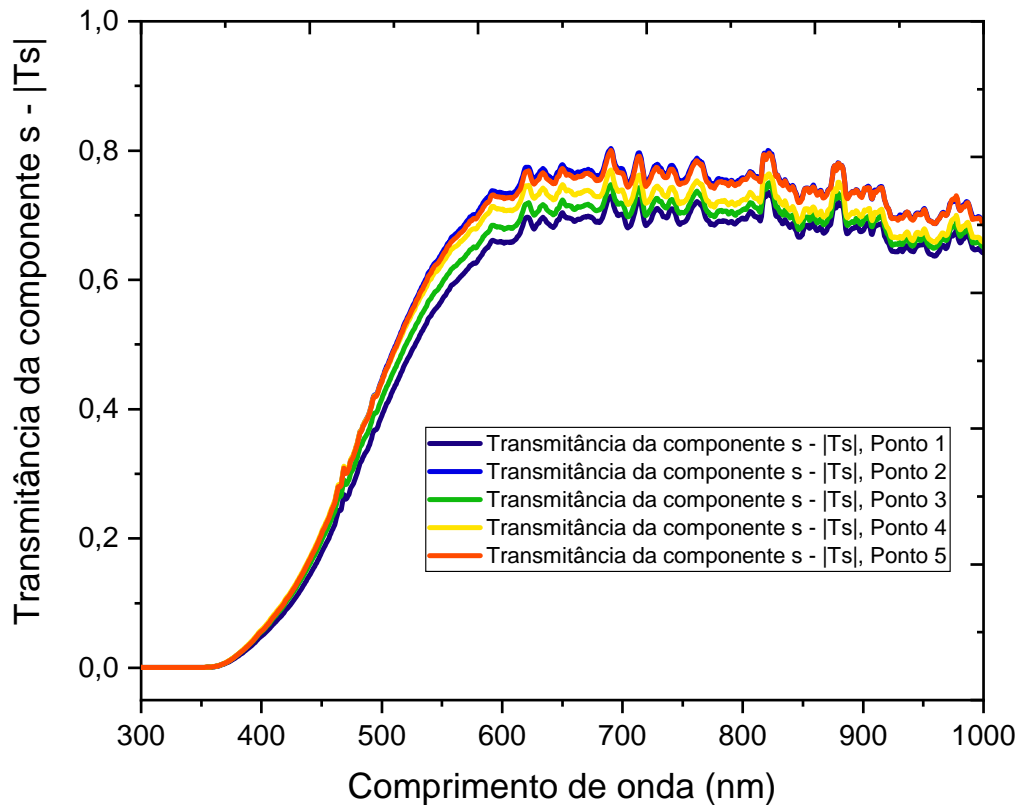
Figura 5.15: Medida em 5 pontos da Transmitância na componente P em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita.



Fonte: A autora

Logo após, na faixa do Infravermelho (750 à 1000 nm), o valor da transmitância reduziu um pouco e variou entre 70% e 80%. Um comportamento similar pode ser observado para a transmitância da componente S (T_s) na Figura 5.16. Novamente na faixa do Ultravioleta até 360 nm a transmitância foi nula e aumentou para 5% em 400 nm. Na faixa do visível (400 à 750 nm) o valor da transmitância aumentou e foi máximo em 690 nm com um valor de 80%. Entre os comprimentos de onda 620 e 715 nm os valores variaram entre 70% e 80%.

Figura 5.16: Medida em 5 pontos da Transmitância na componente S em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita.

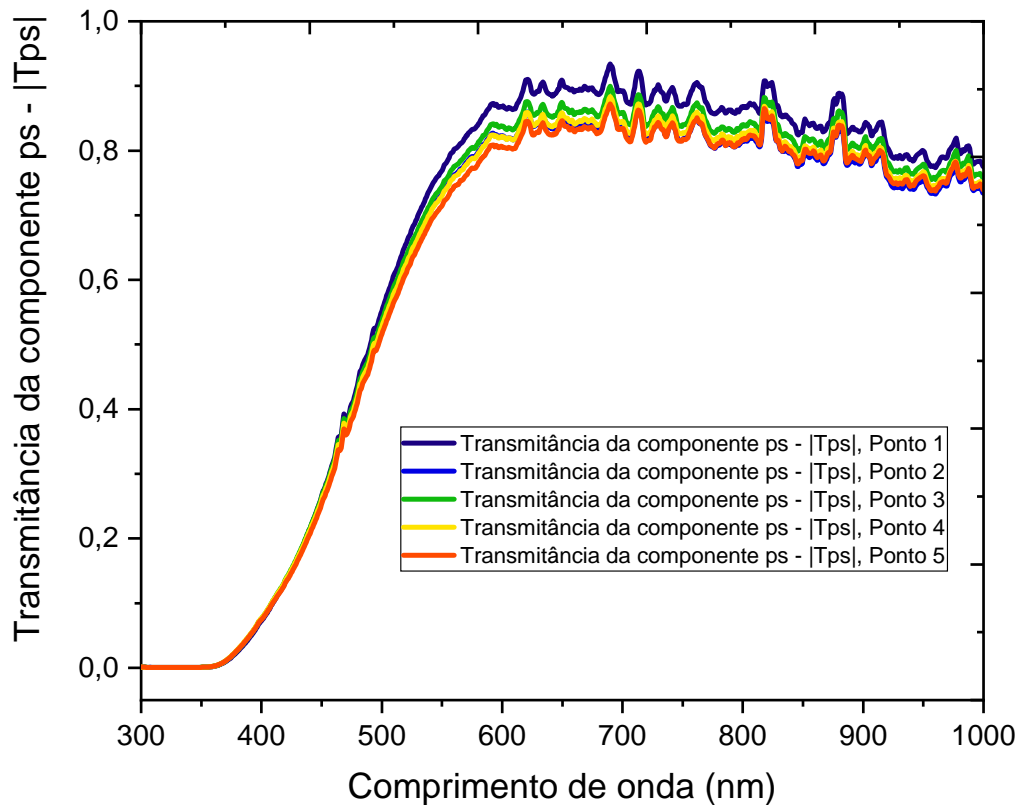


Fonte: A autora

Em seguida, na faixa do Infravermelho (750 à 1000 nm), o valor da transmitância reduziu bem pouco, até menos que na componente P e variou entre 70% e 75%. Assim como a transmitância na componente P, foi possível visualizar picos bem definidos nas faixas do visível e do infravermelho entre 590 e 1000 nm.

Assim como observado nas Figuras 5.15 e 5.16, os valores da transmitância da componente PS (T_{ps}) na faixa do Ultravioleta foi nulo até 360 nm em seguida aumentou para 8% em 400 nm. Para a faixa do visível (400 à 750 nm) foi visualizado um aumento do valor da transmitância e o valor máximo para certos pontos bem definidos em picos foi de $\approx 90\%$ situados entre 620 e 750 nm.

Figura 5.17: Medida em 5 pontos da Transmitância na componente PS em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita.



Fonte: A autora

Já na faixa do Infravermelho (750 à 1000 nm), o valor da transmitância na componente PS reduziu pouco e também apresentou picos bem definidos com valores entre $\approx 75\%$ e 90% . Foi possível perceber que as medidas da transmitância realizadas nas componentes P, S e PS para o vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita foram bem próximas em todos os pontos medidos. Também, que a transmitância foi maior na componente PS, seguida da componente P e por fim da componente S.

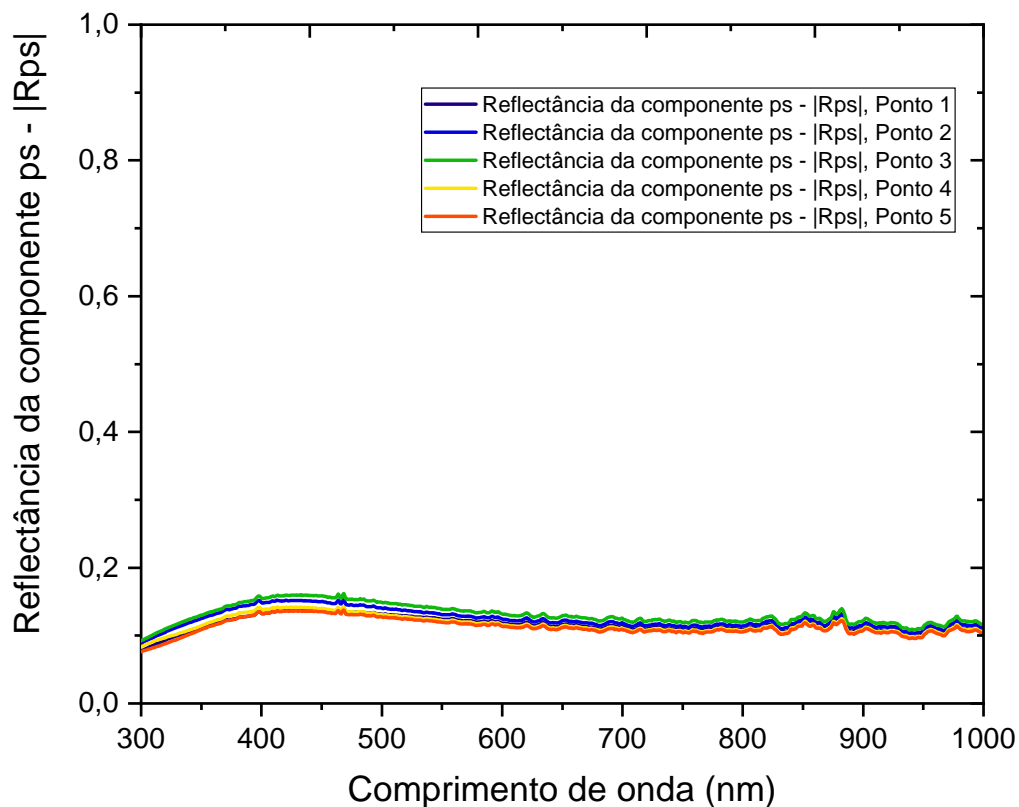
A relação entra a quantidade de luz que refletiu no vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita pela luz de incidência máxima em função do comprimento de onda em (nm), na componente PS e no ângulo de 75° pode ser vista na Figura 5.18. Essas medidas também foram realizadas em cinco pontos distintos de modo a garantir a uniformidade da superfície. O goniômetro do equipamento variou nos ângulos de 65° , 70° e 75° para as componentes P (R_p), S (R_s) e PS (R_{ps}). Esses ângulos foram escolhidos devido serem valores que em geral são maiores que o ângulo de Brewster em vidros.

Para a componente P, o valor da reflectância foi menor que 6% no ângulo de 65° em toda faixa do comprimento de onda. Para o ângulo de 70° a reflectância aumenta um pouco na faixa do Ultravioleta, já na faixa do visível esse valor foi de $\approx 20\%$ de 400

à 515 nm, esse valor reduz na faixa visível e varia entre 15% e 19%. Para a faixa do Infravermelho a reflectância reduz um pouco mais e fica entre 10% e 15%. Esse mesmo comportamento é similar na medida realizada no ângulo de 75°.

Na componente S, nos ângulos de 65° e 70° o valor da reflectância começa em 20%, aumenta na faixa do Ultravioleta e no início da faixa do visível esse valor é de $\approx 30\%$ nos ângulo de 65° e 70° entre 400 e 470 nm. Depois, esse valor reduz na faixa do visível de 25% até 20%. Na faixa do Infravermelho para os dois ângulos mencionados a medida se mantém constante em $\approx 20\%$. No ângulo de 75° a reflectância apresenta um resultado mais próximo do obtido na componente PS que pode ser observado na Figura 5.18. Entretanto o valor da reflectância no ângulo de 75° começa em $\approx 16\%$ e os pontos medidos possuem uma pequena variação dos valores medidos.

Figura 5.18: Medida em 5 pontos da Reflectância na componente PS em função do comprimento de onda no ângulo de 75° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita.



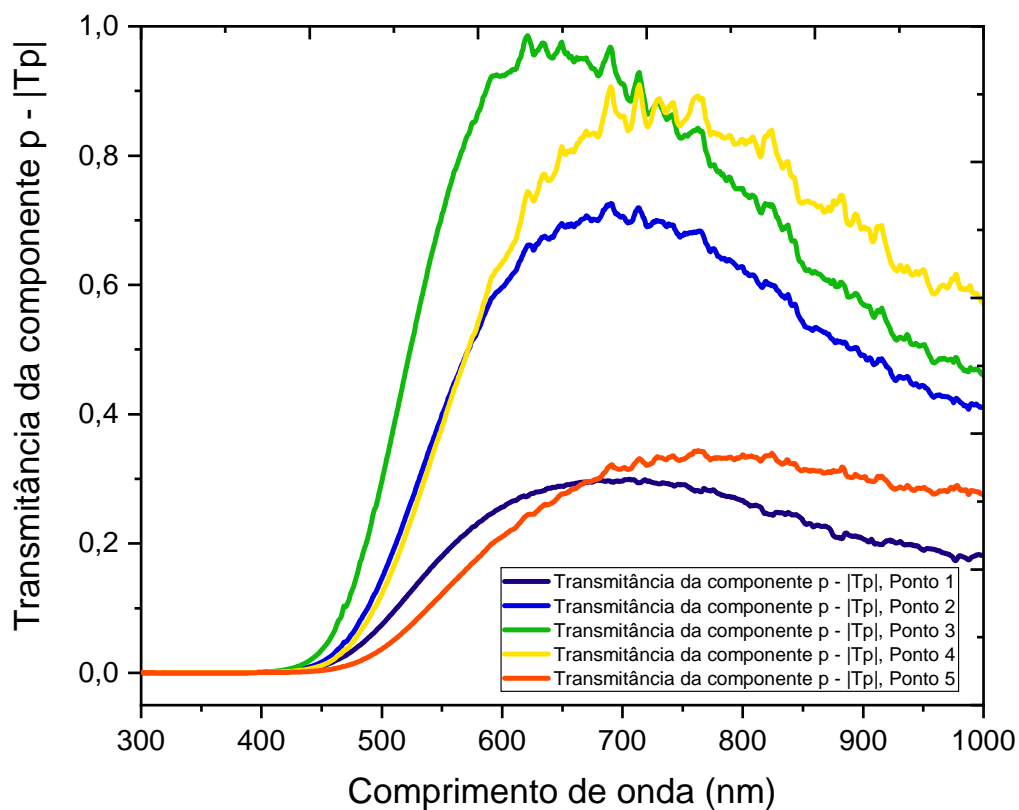
Fonte: A autora

Na componente PS, as medidas realizadas nos ângulos de 65° e 70° são similares as medidas obtidas na componente S. Para o ângulo de 65° o valor da reflectância começa em 20%, já no ângulo de 70° começa em 15%. O valor máximo da reflectância no ângulo de 65° chega em 38% entre 380 e 420 nm e para o ângulo de 70° o valor encontrado é de $\approx 25\%$. Em seguida, esse valor reduz na faixa do visível. Já na faixa do Infravermelho

se mantém entre 15% e 20% para o ângulo de 65° e para o ângulo de 70° foi de $\approx 15\%$. A reflectância da componente PS no ângulo de 75° , a qual pode ser observada na Figura 5.18, se mantém entre 10% e 15% por toda a faixa do comprimento de onda medido. Entre 400 e 460 nm o valor da reflectância obtido foi de $\approx 15\%$ por toda essa faixa.

As Figuras 5.19, 5.20 e 5.21 relacionam a quantidade de luz que atravessou o vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita pela luz de incidência máxima em função do comprimento de onda em (nm) no ângulo de 90° . Estas medidas foram efetuadas em 5 pontos distintos da amostra, com a ideia de validar a uniformidade da superfície. Foi possível observar que os resultados da transmitância para esse vidro variou de acordo com o ponto medido. Como a rugosidade superficial encontrada é da ordem de micrometros essa alteração da medida nos pontos pode estar relacionada com a falta de homogeneidade presente na parte interior do vidro, já que visivelmente é possível observar a presença de cordas dentro do mesmo. Os valores da transmitância da componente P (T_p), observados na Figura 5.19, foram nulos por toda a faixa do Ultravioleta e no início da faixa do visível. Esse vidro começou a transmitir a partir de 460 nm e o valor aumentou por toda a faixa do visível.

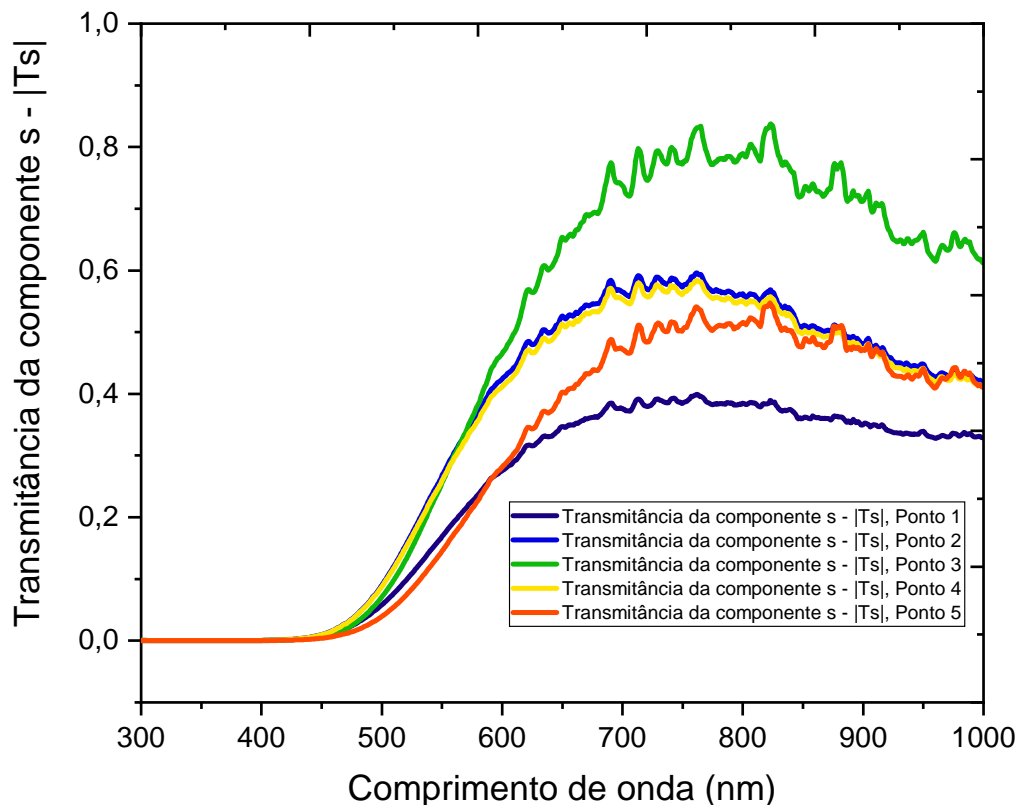
Figura 5.19: Medida em 5 pontos da Transmitância na componente P em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita.



Fonte: A autora

Após 700 nm o valor da transmitância diminuiu. Na faixa do Infravermelho (750 à 1000 nm), para a medida realizada no ponto 3 o valor passa de 80% para 50% de luz que atravessou o material. A transmitância da componente S (T_s), Figura 5.20, mostra que os pontos avaliados obtiveram valores mais próximos do que na componente P. Novamente por toda a faixa do Ultravioleta e no início da faixa do visível a transmitância foi nula. Esse vidro começou a transmitir a partir de 460 nm e aumentou o valor ao percorrer a faixa do visível. O valor máximo da transmitância na faixa do visível realizado no ponto 3 foi de $\approx 70\%$ em 690 nm.

Figura 5.20: Medida em 5 pontos da Transmitância na componente S em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita.



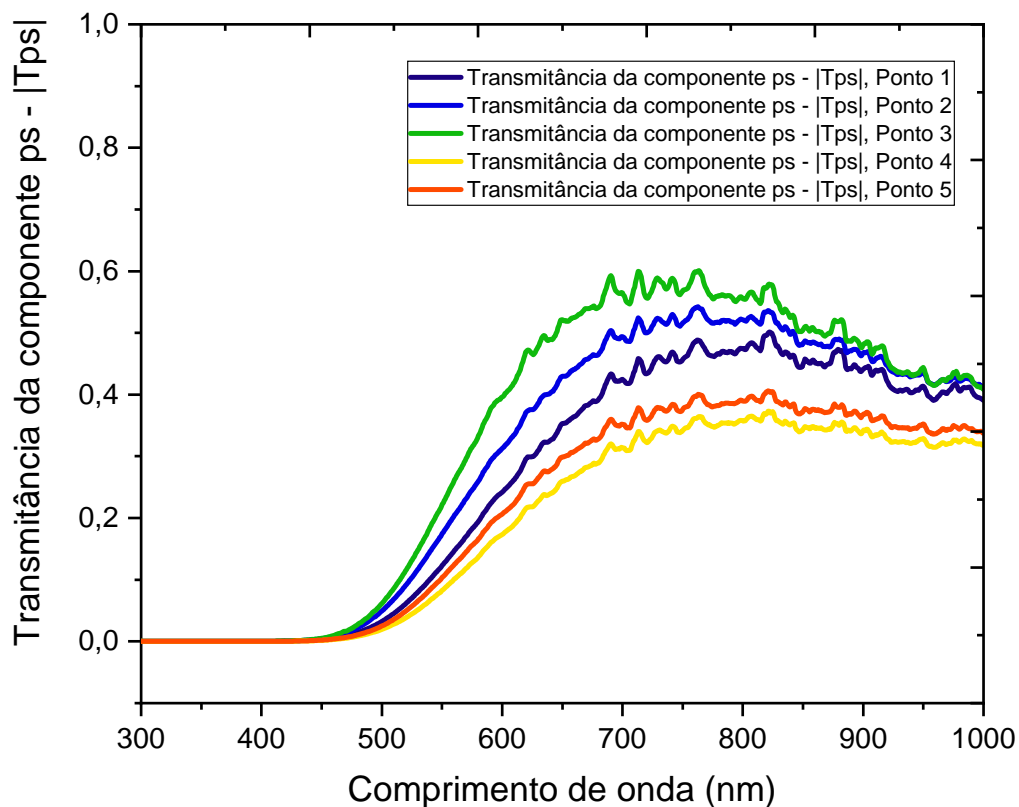
Fonte: A autora

Posteriormente, ainda para o ponto 3 na faixa do Infravermelho (750 à 1000 nm), o valor da transmitância aumentou e em dois picos bem definidos nos comprimentos de onda 760 nm e 820 nm ambos possuem $\approx 80\%$. A partir de 800 nm a transmitância nessa componente reduz um pouco para todos os pontos medidos, chegando em 65% para o ponto 3.

Assim como nas Figuras 5.21 5.20, a transmitância da luz não polarizada PS (T_{ps}) foi nula por toda a faixa do Ultravioleta e no início da faixa do visível. Nota-se que os pontos avaliados para a luz não polarizada PS foram mais próximos dos medidos na componente

P e na componente S. Novamente esse vidro começou a transmitir a partir de 460 nm e aumentou o valor ao percorrer a faixa do visível. O valor máximo da transmitância na faixa do visível realizado no ponto 3 foi de $\approx 60\%$ em 690 nm.

Figura 5.21: Medida em 5 pontos da Transmitância da luz não polarizada PS em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita.



Fonte: A autora

Em seguida, na faixa do Infravermelho (750 à 1000 nm) é possível notar a presença de picos bem definidos em todos os pontos medidos e uma similaridade entre ambos. Observa-se também que o valor da transmitância reduziu nesta faixa ficando entre 35% e 40% para todos os pontos em 1000 nm.

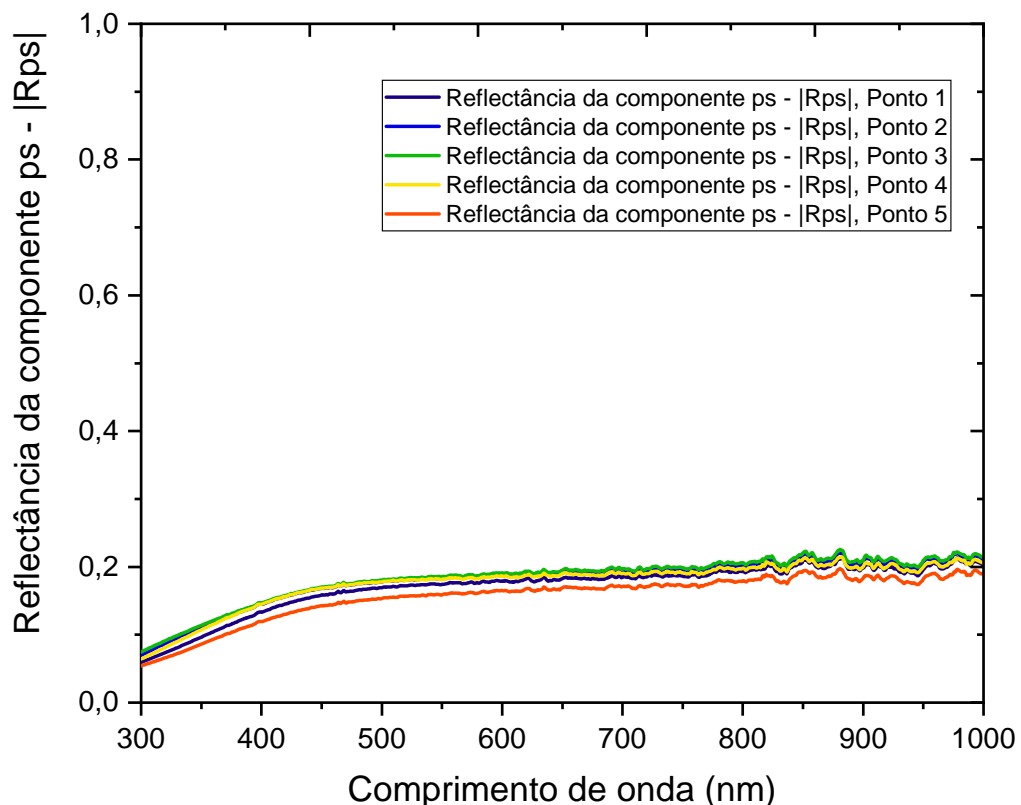
Para o vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita a relação entre a quantidade de luz que refletiu pela luz de incidência máxima em função do comprimento de onda em (nm), na componente PS e no ângulo de 75° pode ser vista na Figura 5.22. Essas medidas foram realizadas em cinco pontos distintos da amostra, com objetivo de garantir a uniformidade superficial para os ângulos 65° , 70° e 75° e nas componentes P (R_p), S (R_s) e na luz não polarizada PS (R_{ps}).

Para a componente P, o valor da reflectância foi menor que 15% no ângulo de 65° em toda faixa do comprimento de onda. Para o ângulo de 70° a reflectância aumenta na faixa do Ultravioleta, o valor já começa em 10% e aumenta até 20% no início da faixa do

visível. Na faixa do visível a reflectância foi de $\approx 25\%$ de 400 à 530 nm. Em seguida essa medida reduziu e ficou em $\approx 20\%$. Já na faixa do Infravermelho a reflectância foi de $\approx 18\%$. O mesmo comportamento da reflectância na componente P e no ângulo de 70° foi observado para a medida realizada no ângulo de 75° .

Na componente S, no ângulo de 65° os valores encontrados nos 5 pontos medidos começaram em 10% e aumentaram na faixa do Ultravioleta chegando ao valor de $\approx 30\%$ no final desta faixa. Na faixa do visível esse valor variou de 25% a 35% dependendo do ponto medido e se manteve praticamente constante por toda faixa do Infravermelho. No ângulo de 70° a reflectância do ponto 3 apresentou uma diferença de 5% a 10% dos outros pontos medidos. Para estes pontos a reflectância na faixa do Ultravioleta começou de 6% e chegou até 15% . Na faixa do visível esse valor também aumentou de 15% até se manter constante em 25% . Já na faixa do Infravermelho ocorreu um pequeno aumento para o valor de $\approx 27\%$ do material refletindo. No ângulo de 75° a reflectância apresentou um comportamento similar a encontrada no ângulo de 70° , porém as medidas são próximas em todos os pontos.

Figura 5.22: Medida em 5 pontos da Reflectância para a luz não polarizada PS em função do comprimento de onda no ângulo de 75° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita.



Fonte: A autora

Na componente PS, as medidas realizadas nos ângulos de 70° e 75° são similares. Para

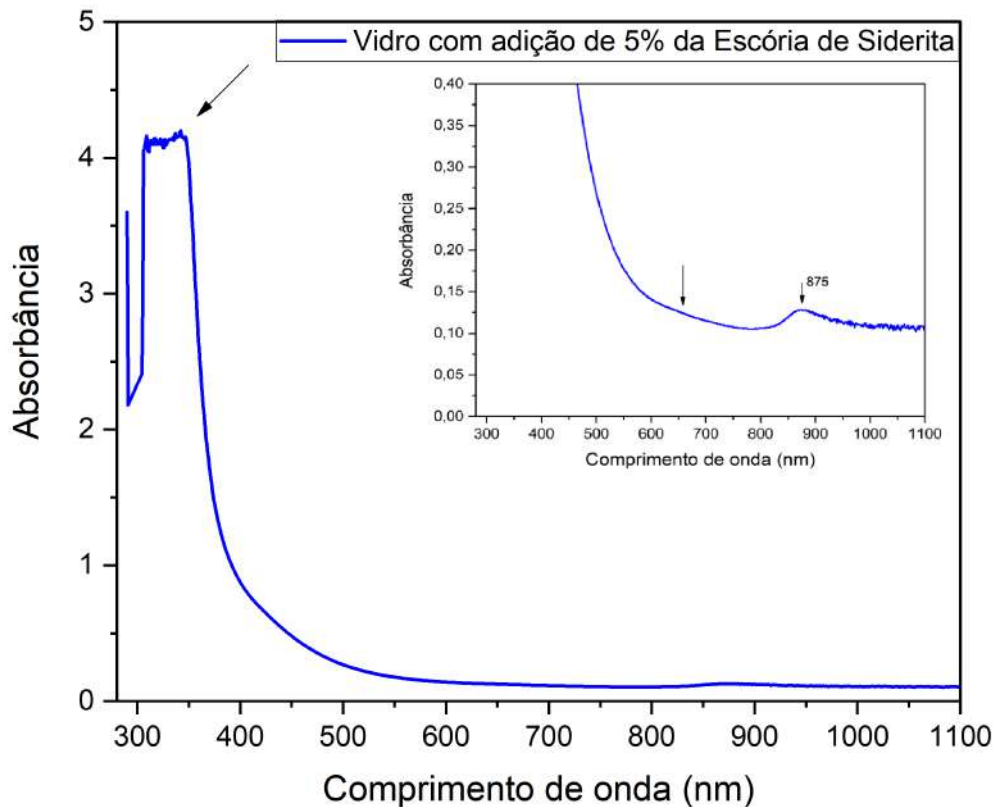
o ângulo de 65° o valor da reflectância começou em 10%, já no ângulo de 70° e 75° começou em $\approx 8\%$. O valor máximo da reflectância no ângulo de 65° acontece na faixa do visível com valor de 35% entre 450 e 468 nm, para o ângulo de 70° o valor encontrado reduziu e foi de $\approx 25\%$. Em seguida, esses valores se mantiveram praticamente constante na faixa do visível para os dois ângulo mencionados. Na faixa do Infravermelho, para o ângulo de 65° , a reflectância variou um pouco em cada ponto medido entre 25% e 30%. E para o ângulo de 70° foi de $\approx 23\%$ em todos os pontos e por toda a faixa do Infravermelho. A reflectância da componente não polarizada PS no ângulo de 75° , foi menor se comparada com as obtidas nos ângulos de 65° e 70° na componente não polarizada PS. A qual pode ser observada na Figura 5.22. Na faixa do Ultravioleta a reflectância começou em $\approx 6\%$ aumentou até 15%. Posteriormente, na faixa do visível o valor aumentou e ficou praticamente constante em 18%. Em seguida, na faixa do Infravermelho aumentou um pouco mais e se manteve em $\approx 20\%$ por toda essa faixa.

5.2.6 Avaliação da Absorbância por meio da Espectrometria UV-vis

Os espectros UV-Vis dos vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de 5% e 10% de escória de Siderita em função do comprimento de onda em (nm), podem ser observados respectivamente nas Figuras 5.23 e 5.24. Quando utiliza uma escala maior no eixo y para plotar o gráfico algumas informações são perdidas, portanto os dois gráficos mencionados foram também realizados em uma escala menor com a finalidade de mostrar em detalhes cada resultado.

Foi possível perceber que essa amostra com 5% de escória de Siderita absorveu muito na faixa do Ultravioleta, podemos então dizer que a medida estourou o limite, marcada com primeira seta a esquerda no gráfico com a escala grande. Com essa absorção máxima observada na faixa do UltraVioleta é possível correlacionar com a transmitância nula encontrada nas Figuras 5.15, 5.16 e 5.17.

Figura 5.23: Espectro UV-Vis do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita. No gráfico com uma escala maior, a primeira seta a esquerda mostra a absorção alta na faixa do Ultravioleta e no gráfico com a escala menor, a primeira seta a esquerda mostra o local que ocorreu uma menor absorção da luz e a segunda seta representa uma pequena absorção no Infravermelho em 875 nm.

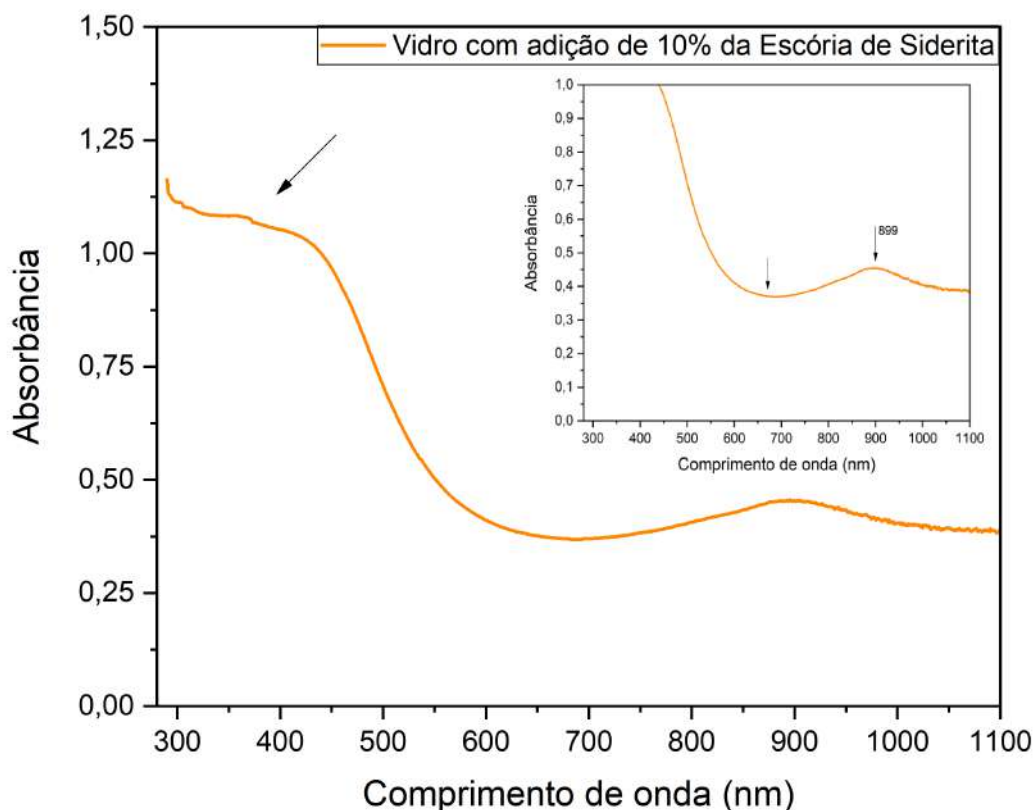


Fonte: A autora

Já na faixa do visível entre 440 e 485 nm (cor azul) ocorreu uma absorção da luz, a qual pode ser observada com mais detalhes no gráfico com a escala menor. Nesta faixa a medida representada no gráfico ficou praticamente na vertical, podendo ser visualizada antes primeira seta que está marcando um vale. Devido a absorção ocorrer na faixa visível e na cor azul, isso justifica a coloração amarelada deste vidro [106].

A primeira seta do gráfico com a escala menor foi demarcada com o objetivo de mostrar a faixa do visível que menos absorveu luz. Se essa faixa for comparada com as medidas de transmitâncias citadas, foi o local que apresentou uma maior transmitância do vidro, o qual se mantém próximo na faixa de 600 nm até chegar no Infravermelho. O oposto acontece com a absorbância do vidro. No Infravermelho em geral a amostra praticamente absorveu pouca luz, entretanto ocorreu uma pequena absorção em 875 nm e em seguida esse valor volta a reduzir.

Figura 5.24: Espectro UV-Vis do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita. No gráfico com uma escala maior, a primeira seta a esquerda mostra a absorção alta na faixa do Ultravioleta e no gráfico com a escala menor, a primeira seta a esquerda mostra o local que ocorreu uma menor absorção da luz e a segunda seta representa uma pequena absorção no Infravermelho em 899 nm.



Fonte: A autora

Para o espectro UV-Vis obtido no vidro com adição de 10% de escória de Siderita a medida não estourou na faixa do Ultravioleta e o gráfico mostrou perfeitamente na escala maior do eixo y os locais que ocorreram a absorção da luz. Essa amostra absorveu consideravelmente na faixa do Ultravioleta, entretanto dessa vez a medida não estourou o limite. Pode ser observada na marcação da primeira seta a esquerda no gráfico com a escala grande. Essa absorção máxima observada na faixa do UltraVioleta pode ser correlacionada com a transmitância nula encontrada nas Figuras 5.19, 5.20 e 5.21.

Na faixa do visível entre 435 e 480 nm (cor azul) ocorreu uma absorção da luz que pode ser observada tanto no gráfico com a escala maior quanto no gráfico com a escala menor que contém mais detalhes. Nesta faixa a medida ficou inclinada, e pode ser vista antes da primeira seta que está marcando um vale. Como essa absorção ocorreu na faixa visível da cor azul, isso justifica a coloração amarela observada neste vidro [106].

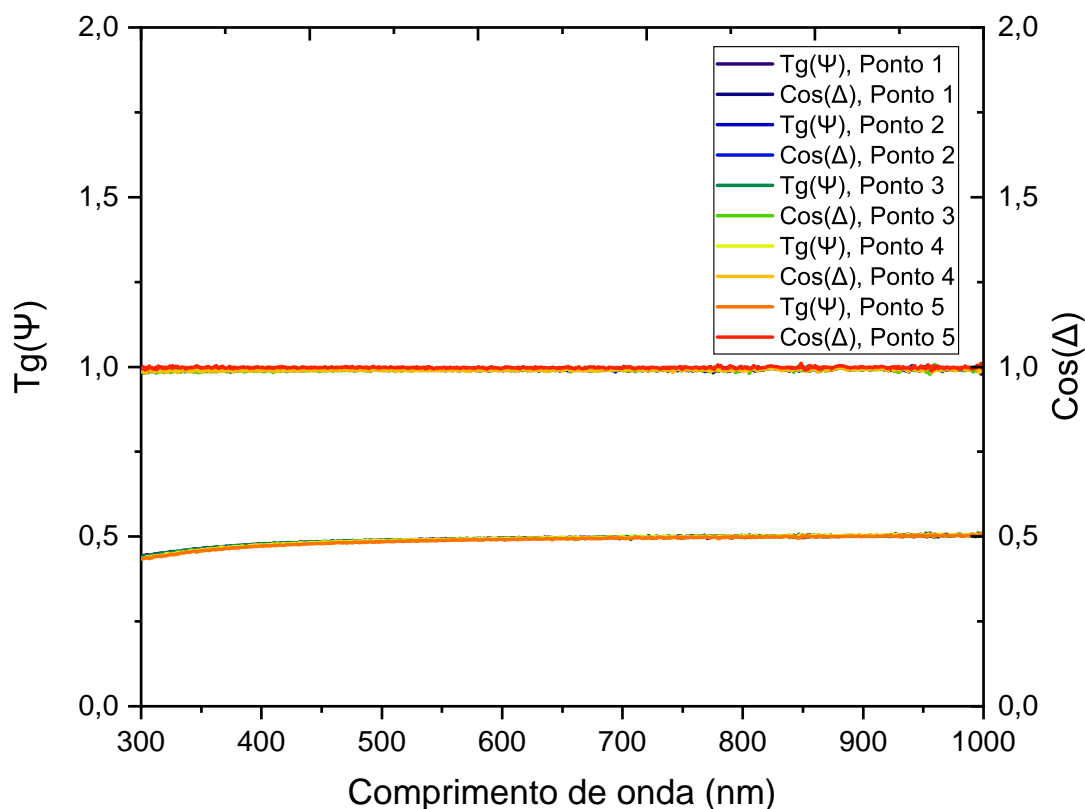
A primeira seta do gráfico com a escala menor demonstra o local na faixa do visível que menos absorveu luz e ao ser comparado com a medida de transmitância é o local que apresentou uma maior transmitância do vidro. Já na faixa do Infravermelho ocorreu uma

pequena absorção da luz em 899 nm. Entretanto, na maior parte desta faixa a absorbância é um pouco menor, similar a encontrada em 650 nm na faixa do visível.

5.2.7 Parâmetros Elipsométricos e as análises das propriedades ópticas extraídas

A partir da mudança do estado de polarização da luz que interage com o material é possível extrair os parâmetros elipsométricos $\text{tg}(\psi)$ e $\text{cos}(\Delta)$ em função do comprimento de onda em (nm). As medidas desses parâmetros foram realizada em 5 pontos distintos para o vidro com adição de 5% de escória de Siderita e para o vidro com adição de 10% de escória de Siderita nos ângulos de 65°, 70° e 75°. Nas Figuras 5.25, 5.27 observam-se as medidas realizadas no ângulo de 75°. Como os resultados obtidos foram similares para os ângulos de 65° e 70°, ambos não serão aqui apresentados.

Figura 5.25: Parâmetros elipsométricos do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita no ângulo de 75°. Parâmetros elipsométricos: eixo y esquerdo $\text{tg}(\psi)$; eixo y direito $\text{cos}(\Delta)$ em função do comprimento de onda em (nm).



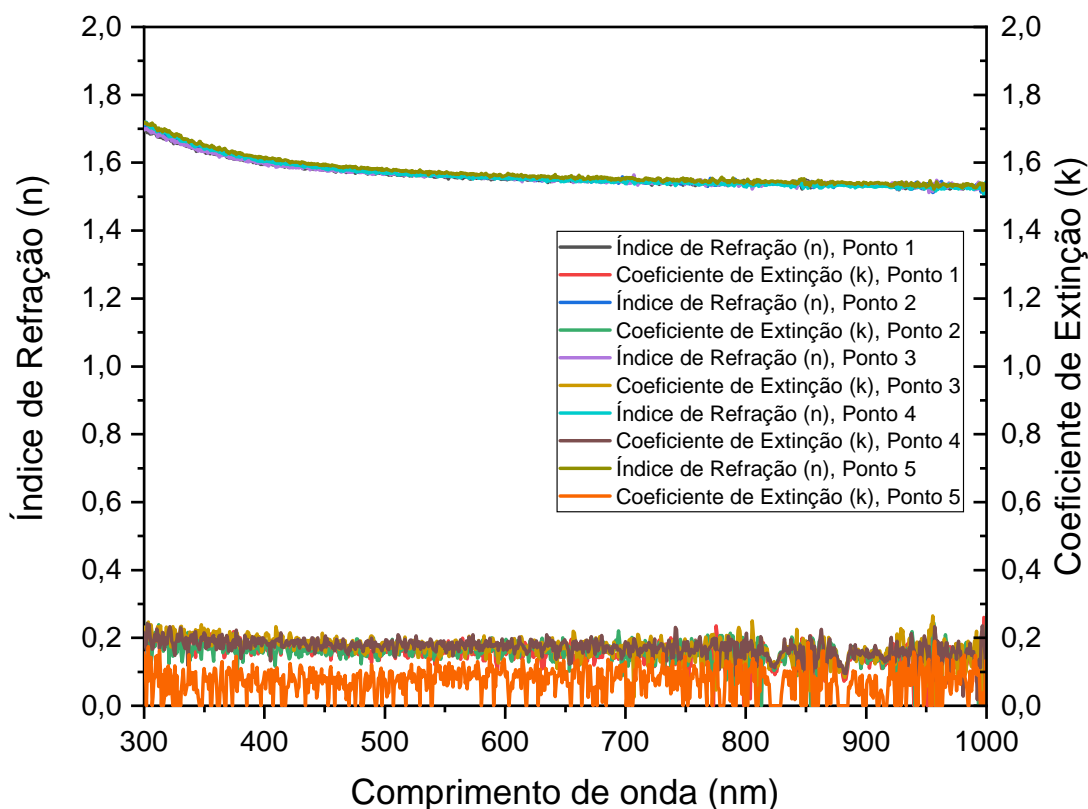
Fonte: A autora

Para a amostra com 5% de escória de Siderita, o parâmetro $\text{cos}(\Delta)$ foi aproximadamente 1 em toda a faixa do comprimento de onda para os ângulos de 65°, 70° e 75°. Já a $\text{tg}(\psi)$ sofreu alteração no valor ao aumentar o ângulo medido, entretanto se manteve

praticamente constante por toda a faixa do comprimento de onda. Para o ângulo de 65° a $\text{tg}(\psi) \approx 0,2$, para o de 70° a $\text{tg}(\psi) \approx 0,3$ e para o ângulo de 75° a $\text{tg}(\psi) \approx 0,4$ aumentando para $0,5$ na faixa do Infravermelho.

Em seguida, os resultados descritos anteriormente foram modelados com a finalidade de obter o índice de refração e o coeficiente de extinção em função do comprimento de onda em (nm). A Figura 5.26 apresenta o resultado destas propriedades ópticas extraídas em função do comprimento de onda em (nm) em 5 pontos distintos da amostra no ângulo de 75° . Para esse vidro estudado, devido a baixa rugosidade apresentada, utilizou o modelo Bulk para encontrar essas propriedades ópticas. É importante destacar que a modelagem também foi feita para os ângulos de 65° e 70° e como existiu uma similaridade nos resultados encontrados, estes também não serão apresentados.

Figura 5.26: Índice de refração e Coeficiente de Extinção do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição 5% de escória de Siderita no ângulo de 75° . Eixo y esquerdo índice de refração (n) ; eixo y direito coeficiente de extinção (k).



Fonte: A autora

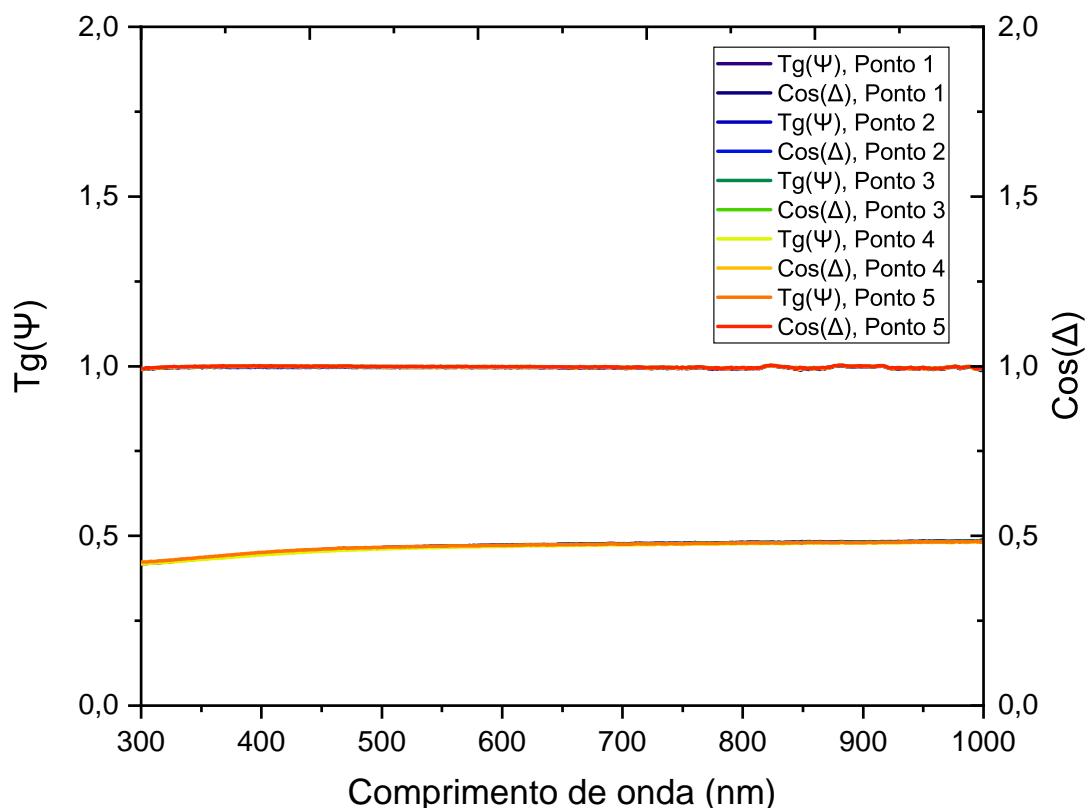
Na faixa do Ultravioleta o índice de refração é de $n \approx 1,7$, na faixa do visível esse valor foi para $n \approx 1,6$, já na faixa do Infravermelho esse valor reduz para $n \approx 1,55$. Esses valores não sofreram oscilações consideráveis entre os pontos medidos e nos respectivos ângulos. Como a composição da amostra interfere diretamente no valor do índice de refração, o qual está relacionado com os óxidos presente. Em alguns trabalhos o valor obtido para o

índice de refração é de $n \approx 1,75$, quando a composição possui cerca de 35% de massa de Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) [22, 107]. Porém a escória possui alguns óxidos que podem reduzir esse índice de refração.

O coeficiente de extinção foi próximo de zero em todos os ângulos analisados para esse vidro. A medida obtida indiretamente no ponto 5 ficou ruidosa se comparada com as demais. Nos outros pontos observa-se vales em valores específicos na faixa do Infravermelho. Os quais são referentes ao espectro da Lâmpada de Xenônio utilizada, devido ao fim a sua vida útil. Porém, isto não descredibiliza as medidas realizadas neste equipamento.

Os parâmetros elipsométricos do vidro com adição de 10% de escória de Siderita, pode ser visto na Figura 5.27. O parâmetro $\cos(\Delta)$ encontrado foi de aproximadamente 1 em toda a faixa do comprimento de onda para todos os ângulos medidos. A $tg(\psi)$ sofreu alteração no valor ao variar o ângulo medido, porém se manteve praticamente constante por toda a faixa do comprimento de onda em cada ângulo utilizado. Para o ângulo de 65° a $tg(\psi) \approx 0,2$, para o de 70° a $tg(\psi) \approx 0,3$ e para o ângulo de 75° a $tg(\psi) \approx 0,4$ aumentando para 0,5 na faixa do Infravermelho.

Figura 5.27: Parâmetros elipsométricos do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita no ângulo de 75° . Parâmetros elipsométricos: eixo y esquerdo $tg(\psi)$; eixo y direito $\cos(\Delta)$ em função do comprimento de onda em (nm).

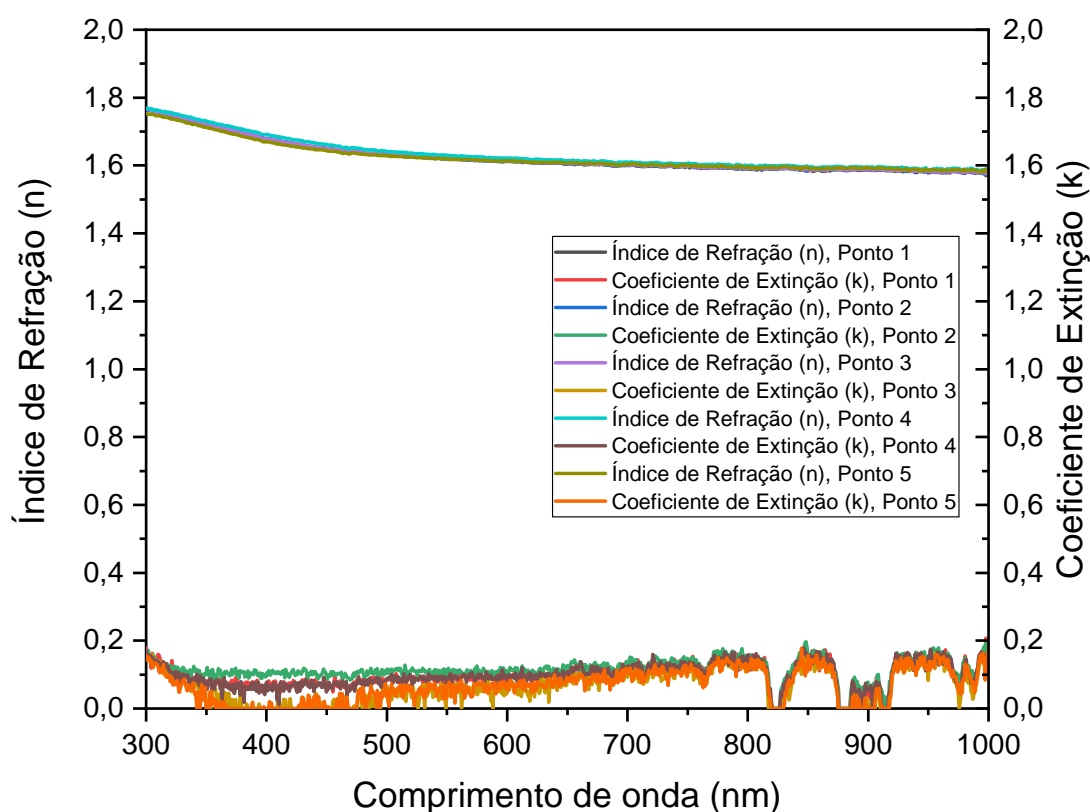


Fonte: A autora

Após a modelagem dos parâmetros elipsométricos obtidos, o índice de refração e o

coeficiente de extinção foram extraídos e podem ser observados na Figura 5.28. Essa medida foi realizada em 5 pontos diferentes da amostra no ângulo de 75° . O modelo do tipo Bulk foi selecionado, devido a baixa rugosidade apresentada no vidro, para obter as propriedades ópticas mencionadas nos ângulos de 65° , 70° e 75° . Entretanto, como os resultados encontrados tinham uma similaridade, estes não serão apresentados.

Figura 5.28: Índice de refração e Coeficiente de Extinção do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição 10% de escória de Siderita no ângulo de 75° . Eixo y esquerdo índice de refração (n); eixo y direito coeficiente de extinção (k).



Fonte: A autora

O índice de refração obtido nos 5 pontos medidos não sofreram oscilações consideráveis. Na faixa do Ultravioleta foi de $n \approx 1,7$, para a faixa do visível esse valor foi para $n \approx 1,6$ e se manteve constante até a faixa do Infravermelho. Como já mencionado o valor do índice de refração pode estar relacionado com a composição da amostra. O valor obtido em vidros com cerca de 30% de massa de Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) são menores se comparados aos vidros com adição de 35% de Nb_2O_5 [107].

Em todos os pontos e ângulos analisados, o coeficiente de extinção foi próximo de zero. Mais uma vez foi observado vales em valores específicos na faixa do Infravermelho, o que sugere o fim da vida útil da Lâmpada de Xenônio. É importante destacar que a presença desses vales não implica em uma desconfiança dos resultados obtidos a partir deste equipamento.

5.2.8 Avaliação da microdureza dos vidros através da técnica de Ultramicrodureza

A Tabela 5.11 descreve a medida da Dureza Vickers e dos Módulos de Elasticidade em 5 pontos distintos do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de Escória de Siderita.

Tabela 5.11: Medida da Dureza Vickers e do Módulo de Elasticidade do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Siderita.

Medidas	Dureza Vickers (HV)	Módulo de Elasticidade ($\times 10^4$)(N/mm ²)
M1	508,438	7,5620
M2	461,161	6,7960
M3	554,249	8,1170
M4	476,056	7,2860
M5	511,347	7,5540
Média	500 ± 40	$7,5 \pm 0,5$

Neste vidro, a média da Dureza Vickers e o erro da medida encontrado foi de (500 ± 40) HV, que equivale à 4,904 GPa, valor este próximo da literatura para vidros nióbiofosfatos [105]. Enquanto que a medida do módulo de elasticidade para este vidro foi de $(7,5 \pm 0,5)$ N/mm².

Já a Tabela 5.12 descreve a medida da Dureza Vickers e dos Módulos de Elasticidade em 5 pontos distintos do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de Escória de Siderita. A média da Dureza Vickers e o erro da medida encontrado foi de (480 ± 20) HV, que equivale à 4,707 GPa, valor este próximo da literatura para vidros nióbiofosfatos [105]. E a medida do módulo de elasticidade para este vidro foi de $(7,9 \pm 0,4)$ N/mm².

Tabela 5.12: Medida da Dureza Vickers e do Módulo de Elasticidade do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Siderita.

Medidas	Dureza Vickers (HV)	Módulo de Elasticidade ($\times 10^4$)(N/mm ²)
M1	500,548	7,9690
M2	503,035	8,4200
M3	464,590	7,5120
M4	469,644	7,7470
M5	479,440	7,6440
Média	480 ± 20	$7,9 \pm 0,4$

É importante destacar que estas características medidas estão associadas com a composição química do vidro. Na Literatura, Sene (2004), confirmou que tanto a dureza quanto o módulo de elasticidade aumentam à medida que a quantidade de Nb_2O_5 presente na amostra aumenta [105]. Realmente, neste trabalho o vidro com 5% de escória de Siderita possui 35% de Nb_2O_5 apresentou valores maiores se comparado ao vidro com 10% de escória de Siderita contém 30% de Nb_2O_5 . Porém, não foi observado uma mudança significativa, já que o erro dessas medidas englobam os dois valores, sugerindo que ao reduzir 5% de Nb_2O_5 não fez tanta diferença.

Novamente, devido a composição deste vidro, o valor encontrado foi inferior as durezas obtidas para vidros de sílica e sodo-cálcicos, o que faz sentido já que as ligações entre Si-O são mais fortes [109].

5.2.9 Comparação das caracterizações dos Vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de escória de Siderita

Assim como aconteceu para as amostras com adição de 10% e 15% de escória de Alto-Forno, também não foi possível realizar todas as caracterizações para a amostra com 15% de escória de Siderita. Devido a mesma não apresentar uma transparência que pudesse medir a transmitância. Assim como sua baixa reflectância deste material, o tratamento superficial não foi realizado priorizando as outras amostras produzidas. A única medida realizada para todas foi a Difração de Raios-X, que comprovou uma amorficidade presente nelas, sendo observado o halo amorfo.

Entretanto como a medida de Calorimetria Exploratória Diferencial não foi feita para a amostra com 15% de escória de Siderita, não foi possível encontrar a $[T_g]$ e então não podemos afirmar que esta amostra é vidro. Já para aquelas que continham 5% e 10% de escória de Siderita foi possível afirmar que ambas são vidros. A temperatura de transição vítrea foi menor para o vidro com adição de 10% de escória de Siderita. Existem algumas possíveis justificativas para este fato. A primeira é devido a diferença entre o resfriamento realizado para a obtenção desses materiais. As amostras quem foram utilizadas no DSC foram resfriadas de maneira igual, sendo assim isso não pode estar relacionado com a antecipação da $[T_g]$. A segunda pode ser referente a alteração na composição química do vidro, o fato de reduzir 5% o Nb_2O_5 e aumentar 5% a escória de Siderita pode ter alterado o valor da $[T_g]$, entretanto como ambos foram alterados simultaneamente fica difícil afirmar qual elemento químico de fato interferiu nesta medida. A técnica de LIBS obteve a mesma composição elementar nas três amostras analisadas, demonstrou a presença dos mesmos elementos químicos em ambas e ao aumentar a composição das escórias, as intensidades das linhas espectrais dos elementos presentes nela também aumentaram.

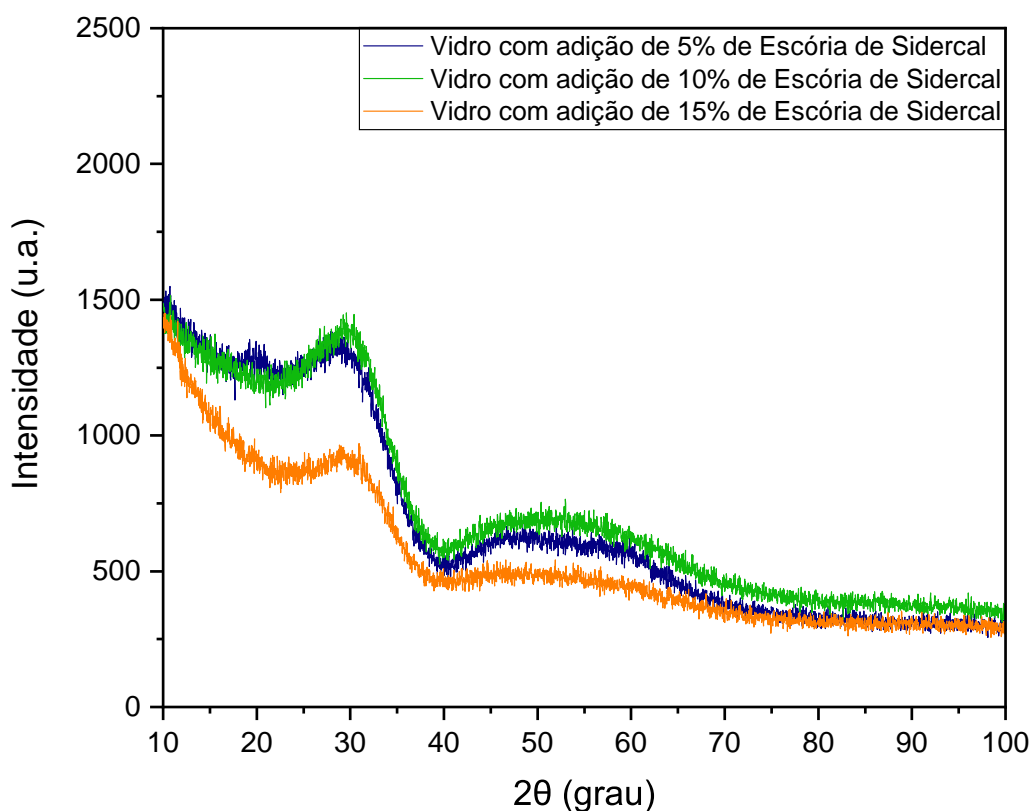
A transmitância foi praticamente a mesma em todos os pontos medidos no vidro com adição de 5% de escória de Siderita. Para o vidro com 10% de escória de Siderita ocorreram alterações no valores da transmitância em cada ponto realizado. Como a rugosidade superficial encontrada para este vidro foi baixa, sugere que esses resultados foram ocasionados pela falta de homogeneidade presente na parte interior do vidro, pois é possível observar a presença de cordas dentro do mesmo que podem interferir na medida. É importante destacar que não é possível dizer que um dos vidros com adição de escória Siderita transmitiu, refletiu ou absorveu mais do que outro, pois a espessura deles são diferentes. A dureza e o módulo de elasticidade dos vidros com adição de escórias de Siderita foram analisados e foi observado que com o decréscimo da quantidade em massa de Nb_2O_5 , ocorreu uma redução nos valores das medidas. Entretanto os erros destas medidas fizeram com os valores ficassem próximos.

5.3 Caracterizações dos Vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de escória de Sidercal

5.3.1 Análise da organização estrutural através da Difração de Raios-X

Na Figura 5.29, pode ser observado o difratograma das amostras com adição de escória de Sidercal. Esse gráfico relaciona no eixo da ordenada a Intensidade e no eixo da abscissa o ângulo que o detector está disposto quando realiza a medida (2θ). As medidas foram realizadas entre os ângulos 10° até 100°

Figura 5.29: Difração de Raios-X do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de escória de Sidercal.



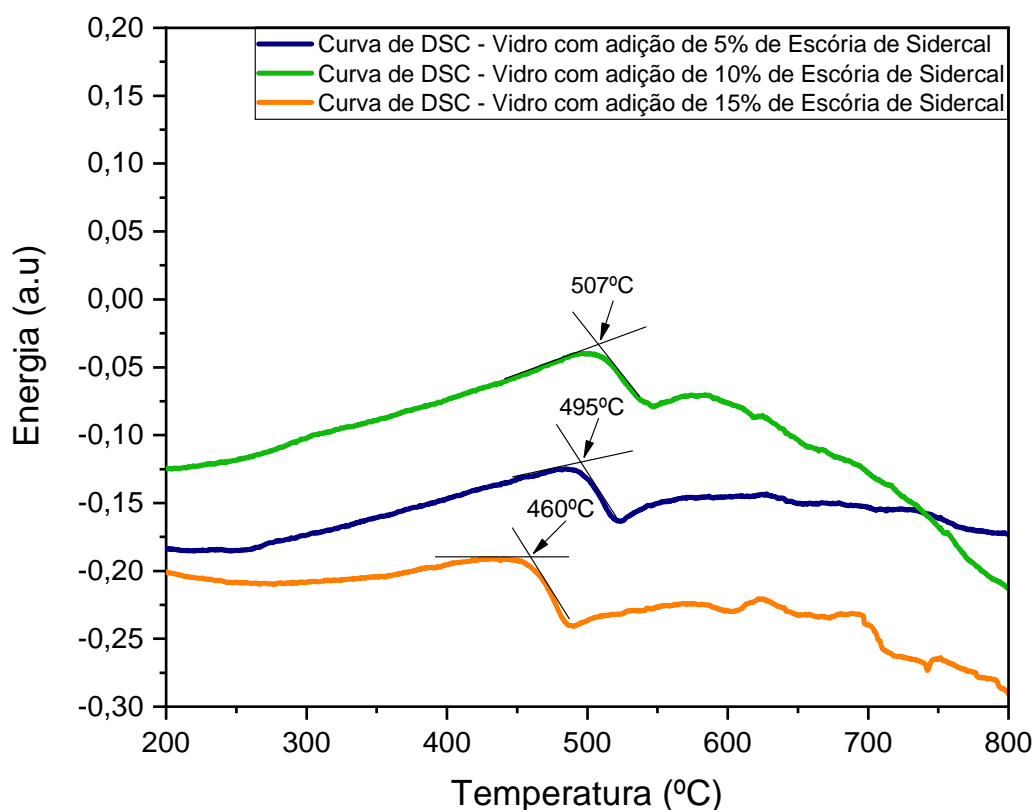
Fonte: A autora

Foi possível observar neste gráfico 3 medidas referentes as amostras que continham 5%, 10% e 15% de escória de Sidercal. As quais apresentaram a ausência de estrutura cristalina, ou seja não existiu uma periodicidade a longo alcance nestas amostras [73]. Uma outra característica marcante foi a presença de um halo amorfo na região entre 20° e 40° , característico de materias amorfos sendo certamente encontrada nas amostras vítreas [103].

5.3.2 Análise térmica mediante a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial correlacionada com a técnica de Difração de Raios-X são capazes de indicar se as amostras estudadas são vidros. Na subseção anterior, a análise de DRX confirmou a amorficidade dos três vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de escória de Sidercal, devido a presença do halo amorfo e a ausência de picos cristalinos nas análises. Na Figura 5.30 os dados obtidos nas três medidas geraram gráficos da Energia em função da temperatura em graus Celsius. A mudança das linhas bases iniciais presentes neste gráfico foram definidas pela temperatura de transição vítrea de cada amostra medida. Esta mudança da linha base, ocorreu devido a absorção de energia que é característica de um processo endotérmico. Para as amostras com adição de 5% de escória de Sidercal a $[T_g] \approx 495^\circ\text{C}$, com adição de 10% de escória de Sidercal a $[T_g] \approx 507^\circ\text{C}$ e com adição de 15% de escória de Sidercal a $[T_g] \approx 460^\circ\text{C}$.

Figura 5.30: Calorimetria Exploratória Diferencial do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de escória de Sidercal.



Fonte: A autora

Como a temperatura de transição vítrea foi encontrada nas três amostras medidas e a ausência da estrutura cristalina foi observada na DRX para ambas, é possível afirmar que as amostras com 5%, 10% e 15% de escória de Sidercal são vidros.

Como a taxa de resfriamento para as 3 amostras que foram analisadas pela técnica de DSC foi igual, podemos afirmar que esse fator não alterou as temperaturas de transições vítreas obtidas. Um outro fator que influencia nesta mudança é a composição química do material. Observa-se que valor da T_g do vidro com adição de 15% de escória de Sidercal foi o menor se comparado aos encontrados em 5% e 10% de escória de Sidercal. Essa redução na T_g pode ser explicada por uma influência maior do Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) ao ser reduzido na composição [104, 105]. Entretanto esta interferência não foi observada no vidro com adição de 10% de escória de Sidercal, o qual possui uma T_g maior que a encontrada no vidro com adição de 5% de escória Sidercal. Talvez para 10% de escória de Sidercal os óxidos presentes na mesma interferiram neste aumento e o Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) ao reduzir em 5% não foi capaz de interferir. Porém, estas relações não podem ser afirmadas, já que as composições dos vidros sofreram alterações tanto na porcentagem peso do Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) quanto na porcentagem peso de escória de Sidercal ao mesmo tempo.

5.3.3 Certificação dos elementos químicos presente nos vidros por meio da Espectroscopia de Ruptura Induzida por Laser

A composição elementar da amostra com adição de 5% de escória de Sidercal, obtida pela análise de LIBS, pode ser observada na Tabela 5.13 e estão de acordo com alta probabilidade de transição comparadas ao Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST) [82]. A incerteza considerada no comprimento de onda dos picos máximos foi de 0,05 nm.

Tabela 5.13: Linhas de emissão dos elementos identificados na amostra com adição de 5% de escória de Sidercal nos respectivos comprimentos de onda.

Espécie	λ (nm)
Ca I	422.67
Ca II	393.36 e 396.84
Fe I	271.84 e 271.96
Fe II	238.20, 239.56 e 240.49
Mg II	279.55 e 280.27
Na I	588.99, 589.59, 818.32 e 819.48
Nb I	358.02, 379.12, 405.89, 407.97, 410.09, 412.38, 415.25, 416.36, 416.46 e 416.81
Nb II	347.95, 351.02, 351.54, 351.76, 354.09, 361.95, 365.11, 365.96 e 374.07
P I	214.91, 215.40, 253.39, 253.56 e 255.49
Si I	250.69, 251.43, 251.61, 252.41 e 252.85

Ao comparar a tabela 5.13 com a composição utilizada, os elementos químicos Al, C, Mn e S devido possuírem uma porcentagem em massa pequena na escória de Sidercal, não foram encontrados. A composição elementar da amostra com adição de 10% de escória de Sidercal pode ser observada na Tabela 5.14.

Tabela 5.14: Linhas de emissão dos elementos identificados na amostra com adição de 10% de escória de Sidercal nos respectivos comprimentos de onda.

Espécie	λ (nm)
Ca I	422.67
Ca II	317.93, 373.69, 393.36 e 396.84
Fe II	279.57 e 280.26
Mg I	277.98, 277.98 e 285.21
Mg II	279.55 e 280.27
Na I	330.23, 330.29, 588.99 e 589.59
Nb I	379.12, 405.89, 407.97, 410.09, 412.38, 415.25, 416.36, 416.46 e 416.81
P I	214.91, 215.40, 253.39, 253.56 e 255.49
Si I	250.69, 251.43, 251.61, 252.41 e 252.85

Os mesmos elementos químicos foram encontrados, porém mais linhas espectrais do Ca II foram observadas se comparado com a amostra com adição de 5% de escória de Sidercal. Ao comparar a Tabela 5.14 com a composição utilizada, mesmo com uma porcentagem de 10%, os elementos químicos Al, C, Mn e S também não foram observados.

Já a composição elementar da amostra com adição de 15% de escória de Sidercal pode ser observada na Tabela 5.15.

Tabela 5.15: Linhas de emissão dos elementos identificados na amostra com adição de 15% de escória de Sidercal nos respectivos comprimentos de onda.

Espécie	λ (nm)
Ca I	422.673
Ca II	315.88, 317.93, 373.69, 393.36 e 396.84
Fe I	371.99, 373.48, 373.71 e 374.55
Fe II	279.07, 279.57, 279.79 e 280.26
Mg I	277.98, 277.98, 285.21, 279.07, 279.55, 279.80 e 280.27
Na I	330.23, 330.29, 588.99 e 589.59
Nb I	358.02, 379.12, 405.89, 407.97, 410.09, 412.38, 415.25, 416.36, 416.46 e 416.81
Nb II	292.78, 295.08, 309.41, 313.07 e 316.34
P I	214.91, 215.40, 253.39, 253.56 e 255.49
Si I	250.69, 251.43, 251.61, 252.41 e 252.85

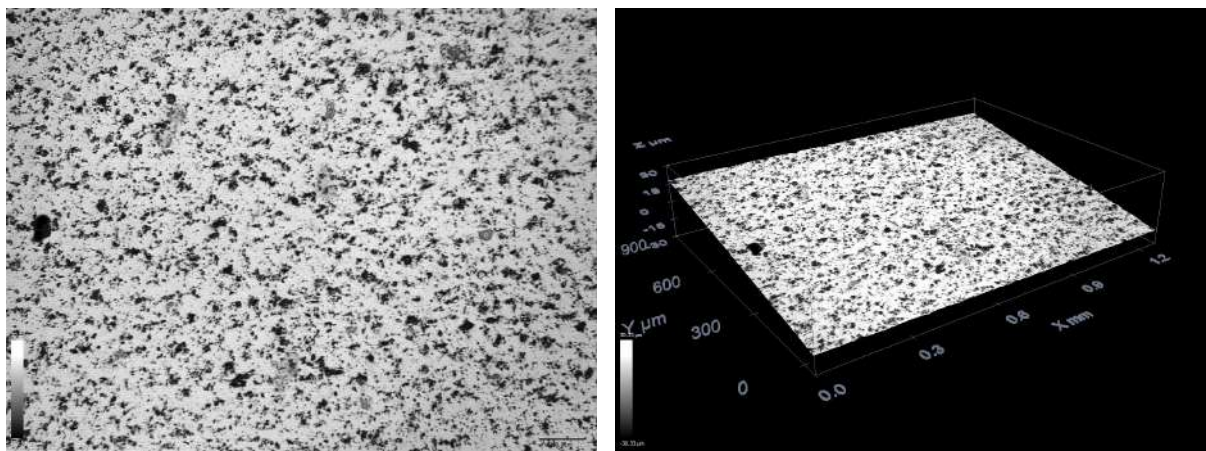
Observou-se praticamente as mesmas linhas espectrais encontradas para a amostra com adição de 10% de escória de Sidercal.

Novamente, é importante mencionar que as linhas espectrais encontradas para o elemento químico oxigênio (O) em todas as amostras com adição de escória de Sidercal, não puderam ser consideradas pois o experimento ocorreu no ar. Novamente foi possível notar que ao aumentar a porcentagem em massa das escórias, as intensidades das linhas espectrais obtidas também aumentaram, como foi mostrado na Figura 3.14.

5.3.4 Avaliação da superfície e Rugosidade superficial

A superfície do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal pode ser investigada totalmente na Figura 5.31 (a). Esta medida é o *overview* da amostra e é possível observar que, nesta escala, a superfície não é totalmente lisa, o que visivelmente não é observada. Isto pode ter ocorrido devido ao tratamento superficial manual, ou alguma interação no processo e até mesmo ser uma característica vidro estudado.

Figura 5.31: Análise superficial e Levantamento Topográfico do Vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal.



(a) Overview

(b) Levantamento Topográfico

Fonte: A autora.

O Levantamento Topográfico deste vidro pode ser visualizado na Figura 5.31 (b) e é possível observar que a superfície da amostra variou em uma escala micrométrica, ocasionada pelo tratamento superficial que foi realizado de forma manual. O cut-off desta amostra, o qual é um parâmetro importante na medida da rugosidade superficial foi obtido neste Levantamento Topográfico e a norma DIN 4768 foi utilizada. Para a medida da rugosidade superficial, é necessário encontrar a rugosidade presente em 5 linhas distintas percorrendo a amostra. O cut-off utilizado foi de 0,8 mm e a média das rugosidades encontradas a partir das cinco linhas medidas. Já o erro dessas medidas foi estimado pelo desvio padrão amostral. Os dados podem ser vistos na Tabela 5.16.

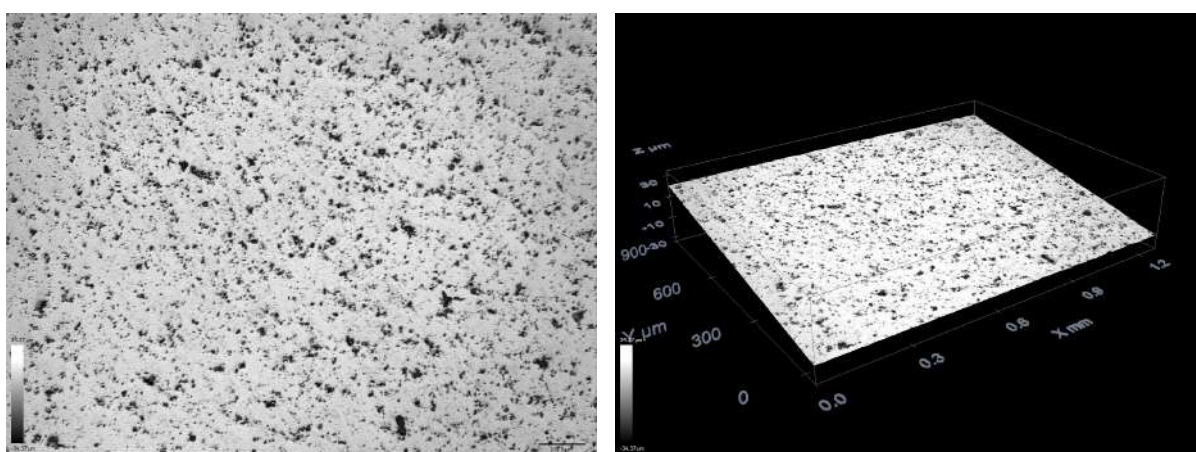
Tabela 5.16: Rugosidade superficial do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal.

Linhas	Rugosidade $R_a(\mu\text{m})$
L1	0,493
L2	0,545
L3	0,722
L4	0,550
L5	0,490
Média	$0,6 \pm 0,1$

A rugosidade encontrada para o vidro com adição de 5% de escória de Sidercal foi de $0,6 \mu\text{m}$. Sendo assim, a variação da altura superficial foi pequena e portanto as medidas fotométricas, elipsométricas e de dureza que exigem uma superfície plana podem ser feitas. Além disso, o valor encontrado garante uma coerência para essas medidas, sendo assim o tratamento superficial feito foi adequado.

Já a superfície do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal pode ser visualizada totalmente na Figura 5.32 (a). A qual é definida como um *overview* da amostra e novamente foi possível observar que a superfície não é totalmente lisa assim como no vidro com adição de 5% de escória de Sidercal. Esta característica superficial pode ter sido gerada pelo tratamento superficial de forma manual, devido alguma interação no processo ou ser uma característica do próprio vidro.

Figura 5.32: Análise superficial e Levantamento Topográfico do Vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal.



(a) Overview

(b) Levantamento Topográfico

Fonte: A autora.

O Levantamento Topográfico do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória Sidercal pode ser visualizado na Figura 5.32 (b), sendo possível notar que a superfície da amostra variou na escala micrométrica. O cut-off obtido nesta medida foi de $0,8 \text{ mm}$ e a norma DIN 4768 foi empregue. A rugosidade das 5 linhas exigidas pela norma

foram extraídas ao percorrer a amostra, a média destas medidas também foi encontrada e o erro utilizado é dado pelo desvio padrão amostral que podem ser observados na Tabela 5.17.

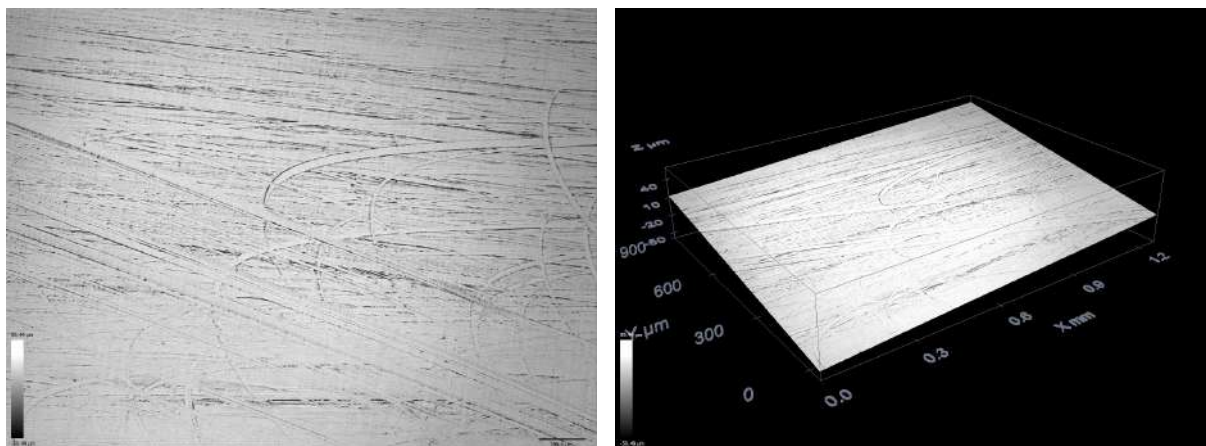
Tabela 5.17: Rugosidade superficial do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal.

Linhas	Rugosidade R_a (μm)
L1	0,470
L2	0,367
L3	0,301
L4	0,374
L5	0,206
Média	$0,3 \pm 0,1$

A rugosidade deste vidro com adição de 10% de escória de Sidercal foi de $0,3 \mu\text{m}$, ou seja 300 nm. As medidas de fotometria, elipsometria e de rugosidade podem ser feitas com uma confiabilidade alta dos resultados. Portanto, o tratamento superficial neste vidro foi apropriado.

A superfície total (*overview*) também foi avaliada para vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal, a qual pode ser vista na Figura 5.33 (a). Certos padrões de ranhuras na superfície da amostra foram observados, os quais visivelmente não foram verificados. Este padrões de ranhuras estão relacionados com lixamento e polimento realizado nesta amostra de forma manual.

Figura 5.33: Análise superficial e Levantamento Topográfico do Vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal.



(a) Overview

(b) Levantamento Topográfico

Fonte: A autora.

A Figura 5.33 (b) demonstra o Levantamento Topográfico deste vidro. É possível perceber uma diferença na altura superficial da amostra, porém em uma escala micrométrica.

A norma DIN 4798 e mais uma vez o cut-off utilizado foi de 0,8 mm, o qual foi obtido a partir do Levantamento Topográfico. A rugosidade foi medida em 5 linhas distintas percorrendo a amostra como define a norma DIN 4798. Posteriormente, a média entre as rugosidades foi efetuada e o erro da medida foi encontrado a partir do desvio padrão amostral. Esses valores podem ser visualizados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18: Rugosidade superficial do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal.

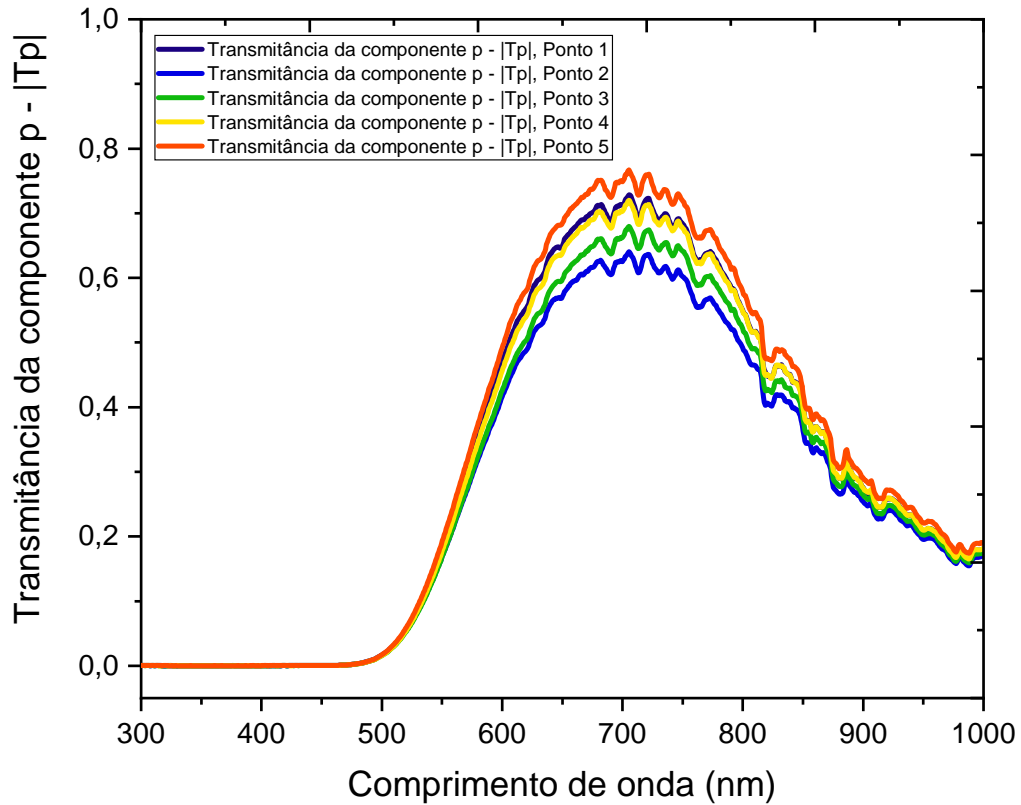
Linhas	Rugosidade $R_a(\mu\text{m})$
L1	0,313
L2	0,318
L3	0,364
L4	0,288
L5	0,339
Média	$0,32 \pm 0,03$

Para o vidro com adição de 15% de escória de Sidercal, a rugosidade encontrada foi de 0,32 μm , ou seja 320 nm. Este valor é considerado baixo para a rugosidade superficial, justificando uma pequena variação da altura superficial. Sendo assim, as medidas fotométricas, elipsométricas e mecânica, as quais exigem uma superfície plana, podem ser efetuadas e os resultados obtidos terão um grau alto de confiabilidade. Também, é possível comprovar que o tratamento superficial realizado de forma manual foi satisfatório.

5.3.5 Estudo das medidas Fotométricas: Transmitância e Reflexância

As Figuras 5.34, 5.35 e 5.36 relacionam a quantidade de luz que atravessou o vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal pela luz de incidência máxima em função do comprimento de onda em (nm) no ângulo de 90°. Estas medidas foram realizadas em 5 pontos diferentes do vidro, de modo a garantir a uniformidade superficial. Os valores da transmitância da componente P (T_p), observados na Figura 5.34, foram nulos por toda a faixa do Ultravioleta e o e no início da faixa do visível. Começou a transmitir 1% da luz em 500 nm, em seguida a transmitância aumentou rapidamente e foi máxima em 705 nm com o valor de $\approx 75\%$ no ponto 5.

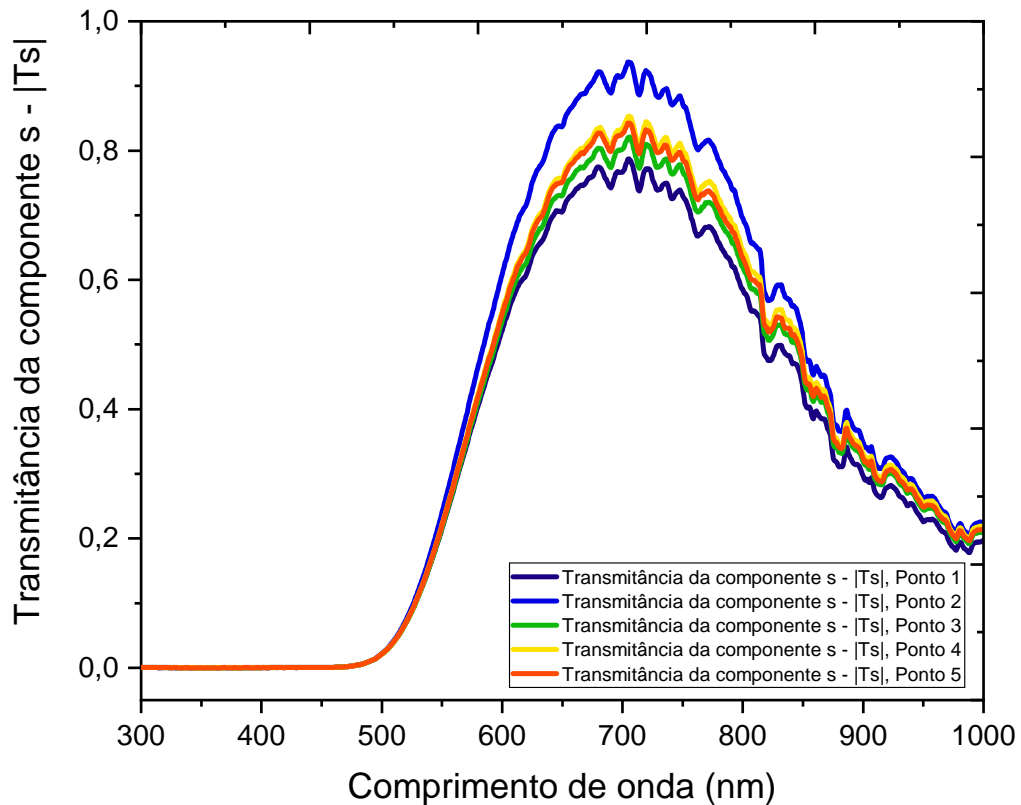
Figura 5.34: Medida em 5 pontos da Transmitância na componente P em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal.



Fonte: A autora

Logo após, este valor máximo de transmitância encontrado na faixa do visível, reduziu significativamente passando pela faixa do Infravermelho até $\approx 18\%$ em 1000 nm. O mesmo comportamento da transmitância na componente P, pode ser observado para a transmitância da componente S (T_s) vista na Figura 5.35. Novamente na faixa do Ultravioleta e no início da faixa do visível a transmitância foi nula. E possui um valor de $\approx 2\%$ em 500 nm, em seguida a transmitância aumenta rapidamente sendo máxima em 705 nm com o valor de $\approx 93\%$ no ponto 2. Notou-se uma diferença entre os pontos medidos, pois o máximo de transmitância variou de 78% a 85% entre as medidas dos pontos 1, 3, 4 e 5.

Figura 5.35: Medida em 5 pontos da Transmitância na componente S em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal.

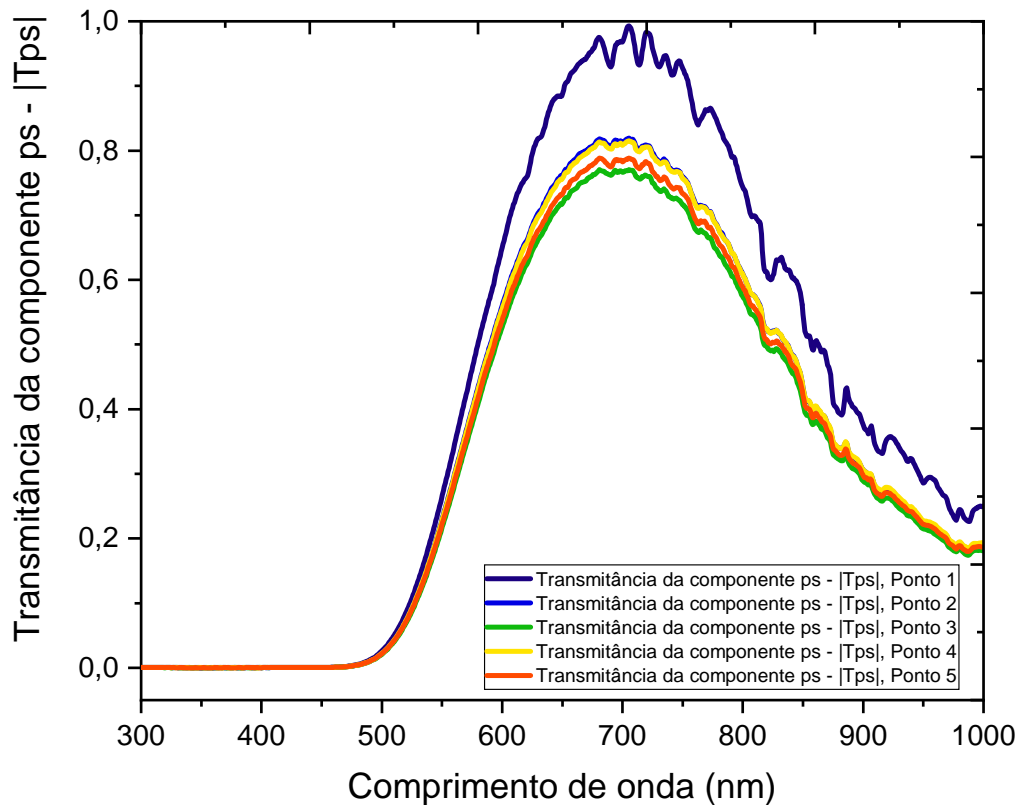


Fonte: A autora

Após este máximo medido, a transmitância começou a reduzir. Na faixa do Infravermelho (750 à 1000 nm), o valor da transmitância reduziu significativamente de $\approx 80\%$ em 750 nm para 20% em 1000 nm no ponto 4.

Como observado nas Figuras 5.34 e 5.35, os valores da transmitância na componente PS (T_{ps}) na faixa do Ultravioleta e no início da faixa do visível foram iguais a zero, passando a transmitir $\approx 2\%$ em 500 nm mesmo comportamento obtido para a componente S. Novamente, o valor da transmitância aumenta significativamente, entretanto desta vez a medida realizada no ponto 1 apresentou uma diferença com relação a os outros pontos e foi máxima em 705 nm com um valor de $\approx 99\%$ de luz transmitida. Para os outros pontos a transmitância máxima foi também em 705 nm variando entre 75% e 80% . Posterior a este máximo encontrado a transmitância reduz pela faixa restante do visível e segue reduzindo pela faixa do Infravermelho.

Figura 5.36: Medida em 5 pontos da Transmitância da luz não polarizada PS em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal.



Fonte: A autora

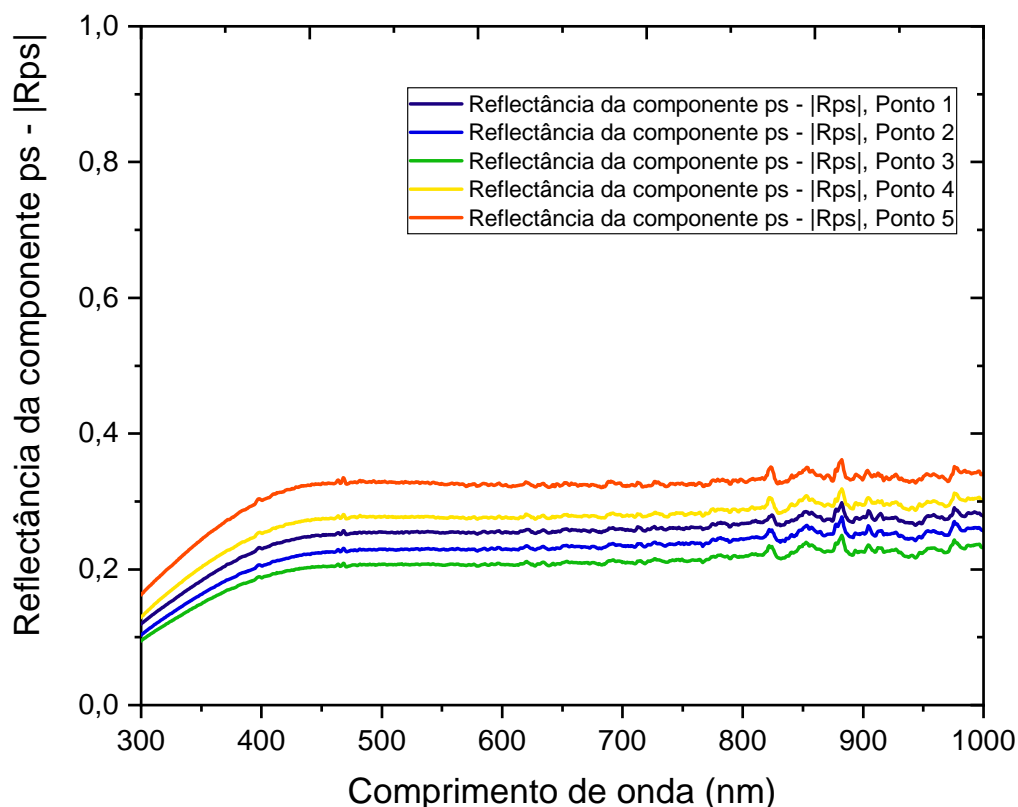
Como mencionado na faixa do Infravermelho deste equipamento ($750\text{nm} \leq \lambda \leq 1000\text{nm}$), o valor da transmitância na componente PS continuou a diminuir, chegou em $\approx 25\%$ em 1000 nm para o ponto 1 e ficou entre 17% e 19% nos outros pontos no mesmo comprimento de onda. Foi possível perceber que as medidas da transmitância realizadas nas componentes P, S e da luz não polarizada PS para o vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal apresentaram uma similaridade significativa e nos pontos medidos sofreram pequenas variações do resultado. A transmitância foi maior na luz não polarizada PS, seguida da componente S e por fim da componente P ao analisar alguns pontos específicos da amostra.

Para o vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal a relação entre a quantidade de luz que refletiu na amostra pela luz de incidência máxima em função do comprimento de onda em (nm), na componente PS e no ângulo de 75° pode ser vista na Figura 5.37. As medidas de reflectância foram realizadas em cinco pontos distintos da amostra, afim de garantir a uniformidade da superfície para os ângulos 65° , 70° e 75° e nas componentes P (R_p), S (R_s) e PS (R_{ps}). Essas medidas ocorreram nesses ângulos devido serem valores que geralmente são maiores que o ângulo de Brewster em vidros.

Para a componente P, o valor da reflectância foi menor que 18% no ângulo de 65° em toda faixa do comprimento de onda. Para o ângulo de 70° a reflectância aumentou na faixa do Ultravioleta, a reflectância começou em 11% e aumentou até 30% no início da faixa do visível. Na faixa do visível a reflectância foi de $\approx 30\%$ de 400 à 530 nm. Posteriormente, a reflectância desta amostra reduziu e ficou entre $\approx 22\%$ e 28% dependendo do ponto medido. Já na faixa do Infravermelho a reflectância foi de $\approx 23\%$. Para a medida realizada no ângulo de 75°, a reflectância na faixa do Ultravioleta foi menor se comparada a obtida no ângulo de 70°, \approx entre 16% e 23%. Na faixa do visível e na faixa do Infravermelho a reflectância permanece praticamente constante. Porém entre os comprimentos de onda 830 e 1000 nm alguns picos e vales com altura pequena são observados em todos os pontos medidos.

Para a componente S, no ângulo de 65° os valores encontrados nos 5 pontos medidos começaram em $\approx 10\%$ e aumentaram na faixa do Ultravioleta chegando ao valor de $\approx 30\%$ no final desta faixa para o ponto 5, nos outros pontos a reflectância variou entre 19% e 26%. Já na faixa do visível esse valor aumentou muito pouco para 32% de acordo com o ponto medido. Em seguida, se manteve praticamente constante por toda faixa do Infravermelho, porém mais uma vez apresentou picos e vales pequenos por essa faixa. O mesmo comportamento obtido no ângulo anterior, foi observado nos ângulos de 70° e 75°.

Figura 5.37: Medida em 5 pontos da Reflectância na componente PS em função do comprimento de onda no ângulo de 75° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal.



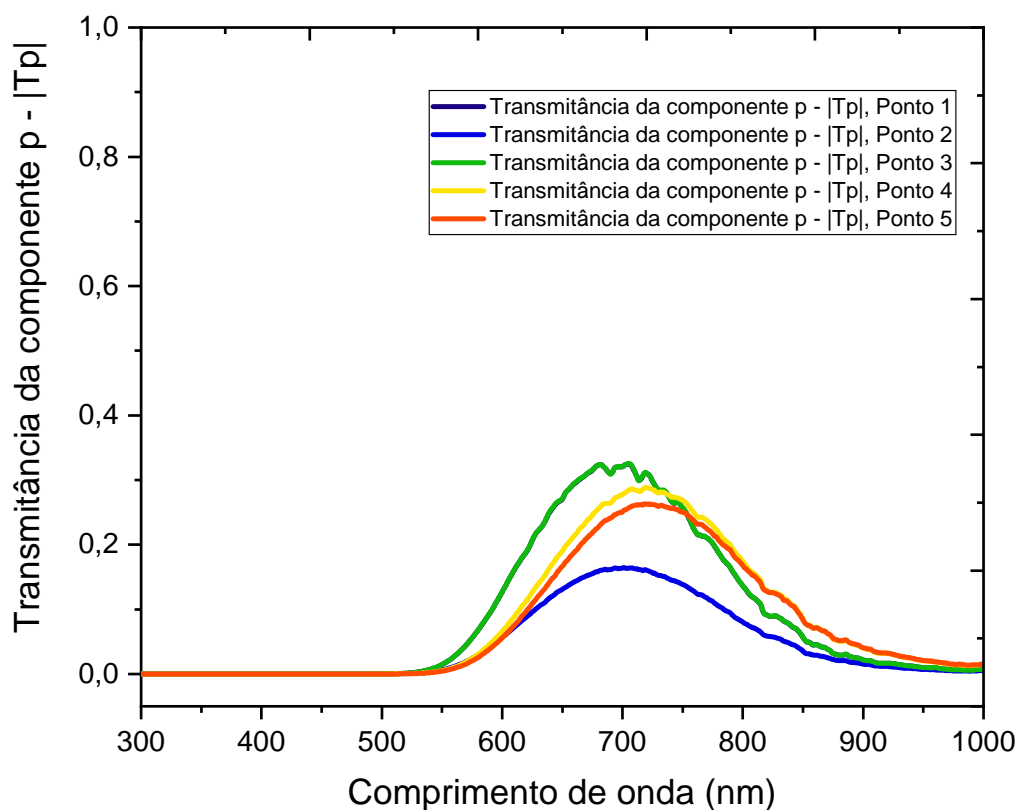
Fonte: A autora

Já para a luz não polarizada PS, as medidas realizadas nos três ângulos mantiveram o mesmo formato da curva. Para o ângulo de 65° o valor da reflectância começou entre 10% e 13%, já no ângulo de 70° começou entre 7% e 13% dependendo dos pontos medidos para cada ângulo. O valor máximo da reflectância no ângulo de 65° acontece na faixa do visível com valor de 33% entre 450 e 550 nm, para o ângulo de 70° o valor encontrado reduziu e foi de $\approx 31\%$ e para o ângulo de 75° foi de $\approx 33\%$. Em seguida, esses valores se mantiveram praticamente constantes na faixa do visível para os três ângulos mencionados. Já na faixa do Infravermelho, tanto para o ângulo de 65° quanto para o ângulo de 70° , a reflectância ficou entre 23% e 30% dependendo do ponto. A reflectância da luz não polarizada PS no ângulo de 75° , pode ser observada na Figura 5.37. Na faixa do Ultravioleta a reflectância começou entre 9% e 16% aumentou até $\approx 30\%$ no ponto 5. Posteriormente, na faixa do visível o valor aumentou um pouco mais e ficou praticamente constante em 32% para esse mesmo ponto. Em seguida, na faixa do Infravermelho o valor se manteve praticamente constante por toda a faixa. Entretanto picos e vales pequenos foram observados assim como nas outras medidas.

As Figuras 5.38, 5.39 e 5.40 demonstram a quantidade de luz que passou pelo vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal pela luz de incidência

máxima em função do comprimento de onda em (nm) no ângulo de 90° . Estas medidas foram realizadas em 5 pontos diferentes do vidro, para demonstrar que a superfície da amostra era uniforme. Os valores da transmitância da componente P (T_p), como podem ser vistos na Figura 5.38, foram nulos por toda a faixa do Ultravioleta e no início da faixa do visível. Começou a transmitir 1% da luz em 550 nm, posteriormente a transmitância aumentou e foi máxima entre 705 e 725 nm dependendo de cada ponto avaliado, o valor encontrado ficou entre $\approx 15\%$ no ponto 2 e 30% nos pontos 1 e 3.

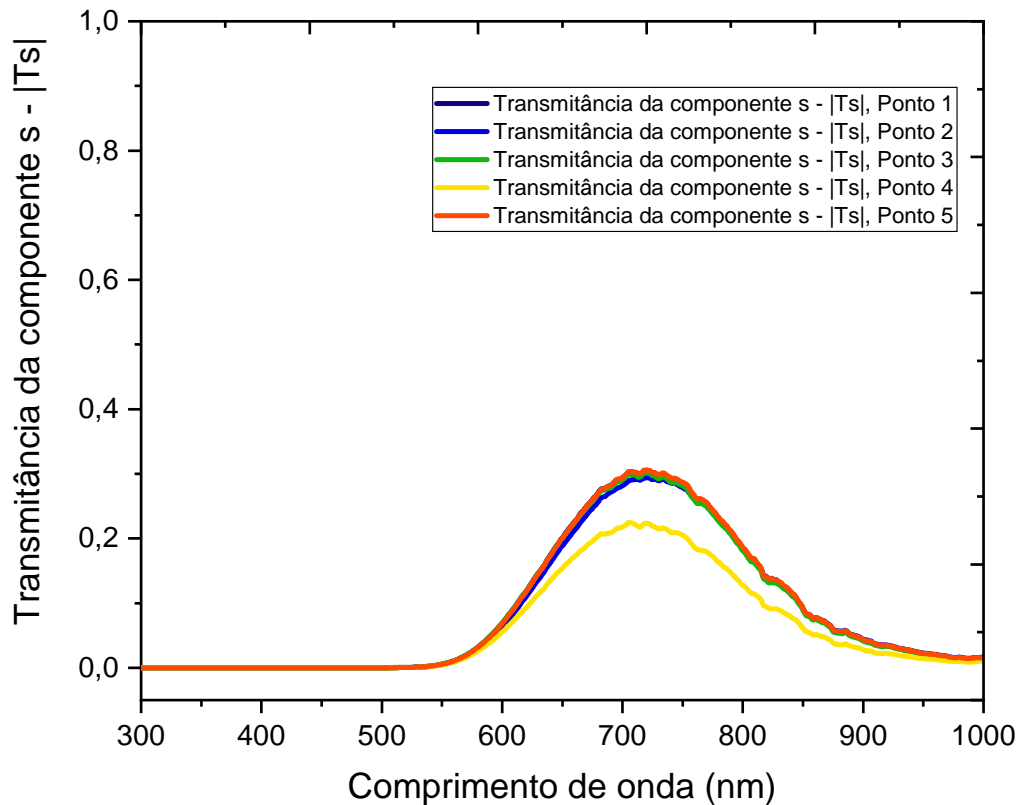
Figura 5.38: Medida em 5 pontos da Transmitância na componente P em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal.



Fonte: A autora

Após este valor máximo, a transmitância reduziu na faixa do visível e permaneceu diminuindo na faixa do Infravermelho (750 à 1000 nm) até ficar próximo de zero. Um comportamento similar obtido da transmitância na componente P, foi observado para a transmitância da componente S (T_s) como mostra a Figura 5.39. Na faixa do Ultravioleta e no início da faixa do visível a transmitância foi nula. Entretanto para todos os pontos medidos só começou a transmitir $\approx 1\%$ em 560 nm, em seguida a transmitância aumentou e torna-se máxima em 720 nm com o valor de $\approx 23\%$ no ponto 4 e de $\approx 30\%$ nos outros pontos.

Figura 5.39: Medida em 5 pontos da Transmitância na componente S em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal.

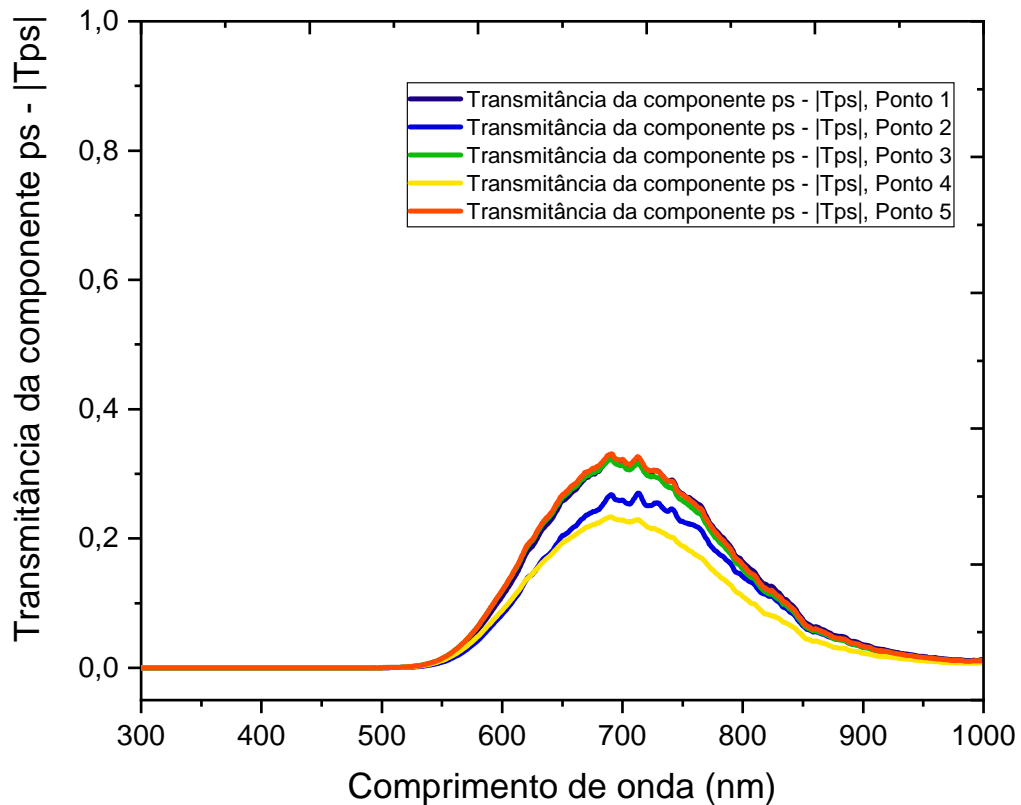


Fonte: A autora

Logo após, a transmitância reduziu pelo final da faixa do visível e por toda a faixa do Infravermelho (750 à 1000 nm), chegando a valores bem próximos de zero entre 950 e 1000 nm.

Os valores da transmitância da luz não polarizada PS (T_{ps}), observado na Figura 5.40 na faixa do Ultravioleta e até 550 nm da faixa do visível foram iguais a zero, passando a transmitir $\approx 1\%$ em 560 nm, importante destacar que foi o mesmo comportamento obtido na componente S. O valor da transmitância aumentou e uma pequena diferença entre os máximos nos pontos medidos foi observada. A transmitância máxima nos pontos 1,3 e 5 foi de $\approx 33\%$ em 690 nm, já para o ponto 2 foi $\approx 27\%$ e para o ponto 4 $\approx 23\%$. Em seguida, a transmitância reduziu pela faixa restante do visível e permaneceu reduzindo pela faixa do Infravermelho.

Figura 5.40: Medida em 5 pontos da Transmitância da luz não polarizada PS em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal.



Fonte: A autora

Na faixa do Infravermelho, a redução da transmitância variou entre 18% e 26% no comprimento de onda 755 nm e se aproximou de zero ao chegar em 1000 nm em todos os pontos.

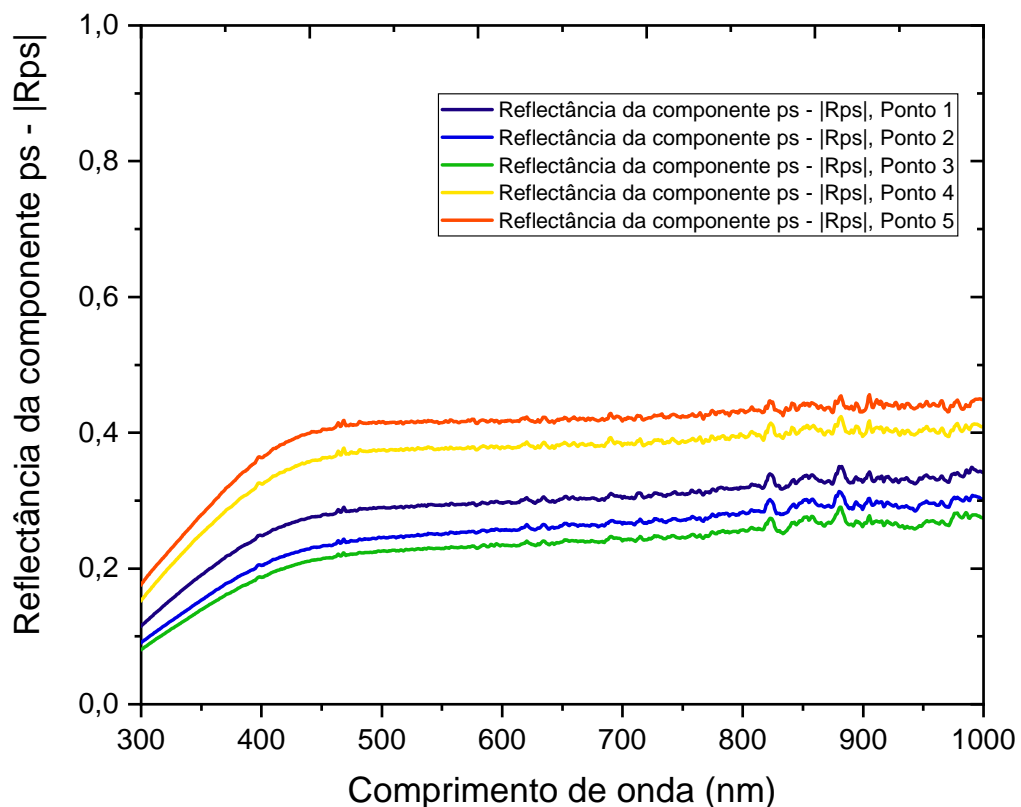
A relação entre a quantidade de luz que refletiu na amostra pela luz de incidência máxima em função do comprimento de onda em (nm), na componente PS e no ângulo de 75° , para o vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal, pode ser observada na Figura 5.41. Essas medidas foram realizadas em cinco pontos distintos da amostra, novamente com o objetivo de garantir uma uniformidade da superfície para os ângulos 65° , 70° e 75° e nas componentes P (R_p), S (R_s) e na luz não polarizada PS (R_{ps}).

Para a componente P, o valor da reflectância foi menor que 25% no ângulo de 65° em toda faixa do comprimento de onda, sendo máxima em 400 nm e em seguida reduziu para $\approx 9\%$ em todos os pontos medidos. Para o ângulo de 70° a reflectância aumentou na faixa do Ultravioleta, a reflectância começou em 11% e aumentou até 28% no início da faixa do visível. Posteriormente, a reflectância desta amostra reduziu e ficou entre $\approx 18\%$ e 25% dependendo do ponto medido. Já na faixa do Infravermelho a reflectância ficou entre $\approx 17\%$ e 23%. Similiar a medida realizada no ângulo de 70° , para a medida realizada no

ângulo de 75° , a reflectância na faixa do Ultravioleta começou \approx entre 6% e 11%. Na faixa do visível e na faixa do Infravermelho a reflectância permaneceu praticamente constante.

Na componente S, para os 3 ângulos medidos, a reflectância foi superior a encontrada na componente P. No ângulo de 65° , a reflectância começou entre \approx 6% e 12% e aumentou na faixa do Ultravioleta chegando ao valor de \approx 30% no final desta faixa para o ponto 5, nos outros pontos a reflectância variou entre 17% e 28%. Já na faixa do visível esse valor aumentou para 37% no ponto 5. Em seguida, continuou aumentando por toda a faixa do Infravermelho chegando em \approx 43%. Porém mais uma vez apresentou picos e vales, na faixa do Infravermelho, que não foram tão pequenos se comparado com medidas anteriores. O mesmo comportamento obtido no ângulo anterior, se repetiu para os ângulos de 70° e 75° .

Figura 5.41: Medida em 5 pontos da Reflectância na componente PS em função do comprimento de onda no ângulo de 75° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal.



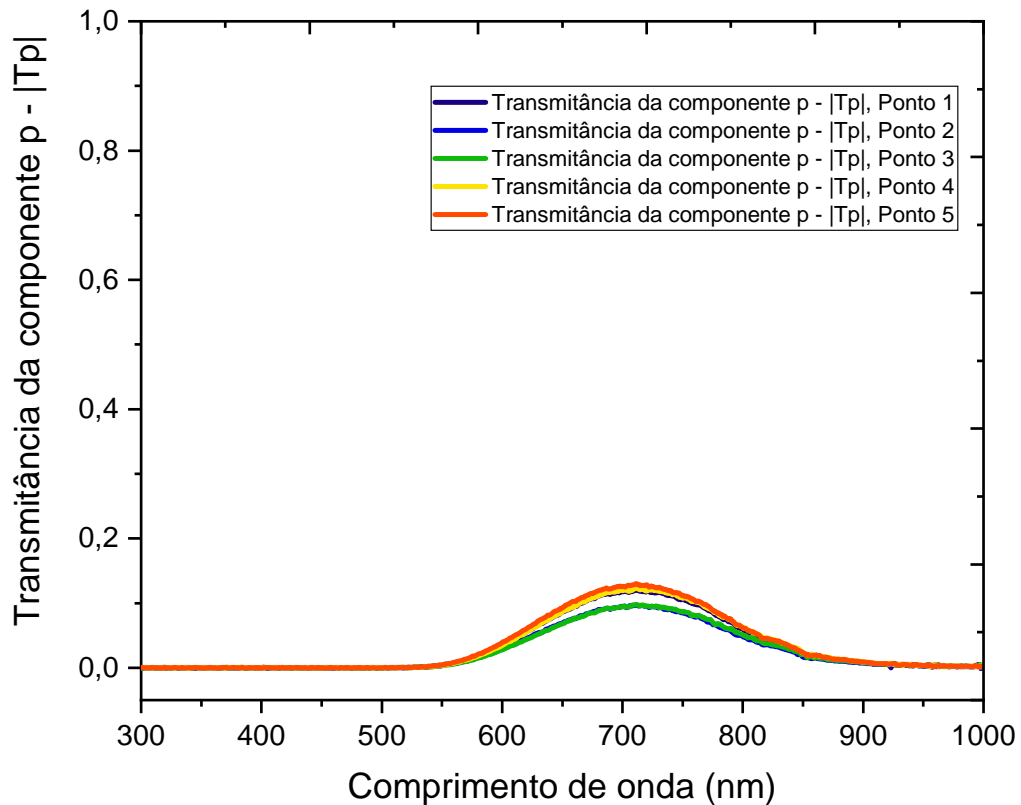
Fonte: A autora

Para a componente PS, as medidas realizadas nos três ângulos não mantiveram o mesmo formato da curva. Para o ângulo de 65° o valor da reflectância começou entre 8% e 15%, já no ângulo de 70° começou entre 5% e 8% dependendo dos pontos medidos para cada ângulo. O valor máximo da reflectância no ângulo de 65° acontece na faixa do visível com valor de 40% entre 450 e 550 nm, para o ângulo de 70° o valor encontrado reduziu e

foi de $\approx 27\%$ e para o ângulo de 75° foi de $\approx 41\%$ nos pontos com o maior valor encontrado em todos os ângulos. Em seguida, esses valores se mantiveram praticamente constantes na faixa do visível para os três ângulos mencionados. Já na faixa do Infravermelho, para o ângulo de 65° a reflectância ficou entre 25% e 36% , para o ângulo de 70° ficou entre 23% e 30% dependendo do ponto medido. Já a reflectância da componente PS no ângulo de 75° , pode ser observada na Figura 5.41. Na faixa do Ultravioleta a reflectância começou entre 8% e 18% aumentou até $\approx 40\%$ no ponto 5. Posteriormente, na faixa do visível o valor ficou praticamente constante em para este ponto mencionado. Depois, na faixa do Infravermelho o valor aumentou bem pouco, permanecendo constante em $\approx 43\%$. Notou-se novamente a presença de picos e vales pequenos como em outras outras medidas realizadas.

As Figuras 5.42, 5.43 e 5.44 apresentam a quantidade de luz que atravessou o vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal pela luz de incidência máxima em função do comprimento de onda em (nm) no ângulo de 90° . Assim como todas as outras medidas de transmitância dos vidros foram realizadas em 5 pontos diferentes como o objetivo de confirmar a uniformidade superficial. Os valores da transmitância da componente P (T_p) foram nulos por toda a faixa do Ultravioleta e no início da faixa do visível, como podem ser vistos na Figura 5.42. Começou a transmitir 1% da luz em 570 nm, logo em seguida a transmitância aumentou e foi máxima em 715 nm para todos os pontos medidos. O valor máximo da transmitância foi de $\approx 10\%$ nos pontos 2 e 3 e $\approx 13\%$ nos outros pontos.

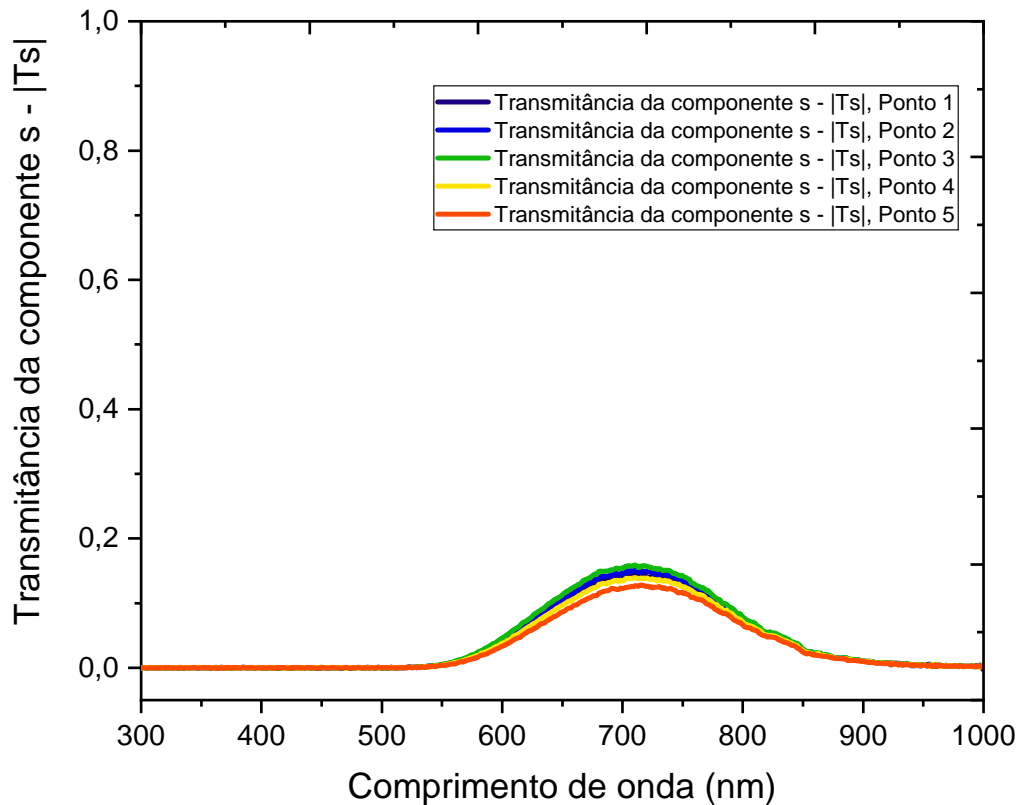
Figura 5.42: Medida em 5 pontos da Transmitância na componente P em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal.



Fonte: A autora

A seguir, a transmitância reduziu no final da faixa do visível e permaneceu com o mesmo comportamento na faixa do Infravermelho (750 à 1000 nm) até se aproximar de zero em 1000 nm. O mesmo comportamento obtido da transmitância na componente P, foi encontrado para a transmitância da componente S (T_s) e pode ser visualizado na Figura 5.43. A transmitância foi nula desde a faixa do Ultravioleta até o início da faixa do visível. Todos os pontos medidos começaram a transmitir $\approx 1\%$ em 560 nm, logo após este comprimento de onda a transmitância aumentou foi máxima em ≈ 720 nm com o valor de $\approx 15\%$ nos pontos 1 e 3 e variou entre 12% e 14% nos outros pontos.

Figura 5.43: Medida em 5 pontos da Transmitância na componente S em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal.

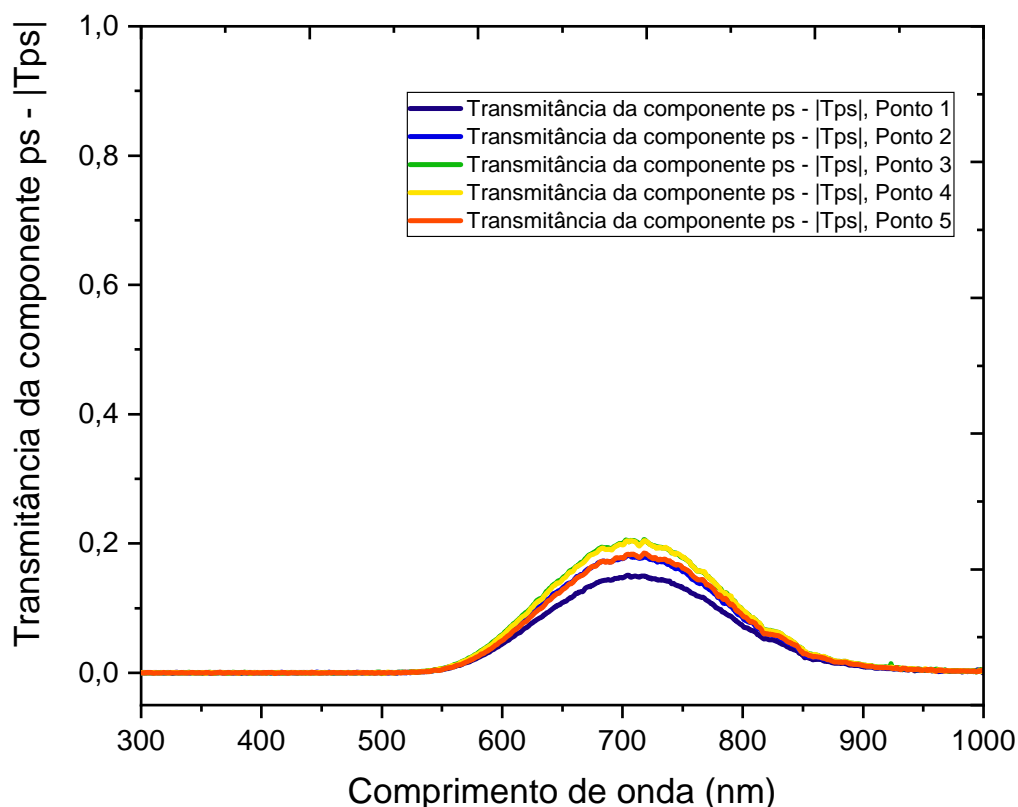


Fonte: A autora

Em seguida, reduziu pelo final da faixa do visível e por toda a faixa do Infravermelho (750 à 1000 nm), chegando a valores bem próximos de zero entre 950 e 1000 nm para todos os pontos medidos.

Já a Figura 5.44, mostra os resultados obtidos da transmitância na componente PS (T_{ps}). Na faixa do Ultravioleta e até 550 nm da faixa do visível a transmitância encontrada foi nula. Passou a transmitir $\approx 1\%$ em 560 nm. O valor da transmitância aumentou e novamente uma pequena diferença entre os máximos dos pontos medidos foi observada. A transmitância máxima nos pontos 3 e 4 foi de $\approx 20\%$ em 710 nm, de $\approx 18\%$ nos pontos 2 e 4 e para o ponto 1 $\approx 15\%$. Logo após este máximo observado, a transmitância reduziu pela faixa restante do visível e permaneceu diminuindo pela faixa do Infravermelho.

Figura 5.44: Medida em 5 pontos da Transmitância na componente PS em função do comprimento de onda no ângulo de 90° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal.



Fonte: A autora

Por fim, na faixa do Infravermelho, a redução da transmitância variou entre 12% e 17% no comprimento de onda 755 nm e se aproximou de zero ao chegar em 1000 nm em todos os pontos medidos.

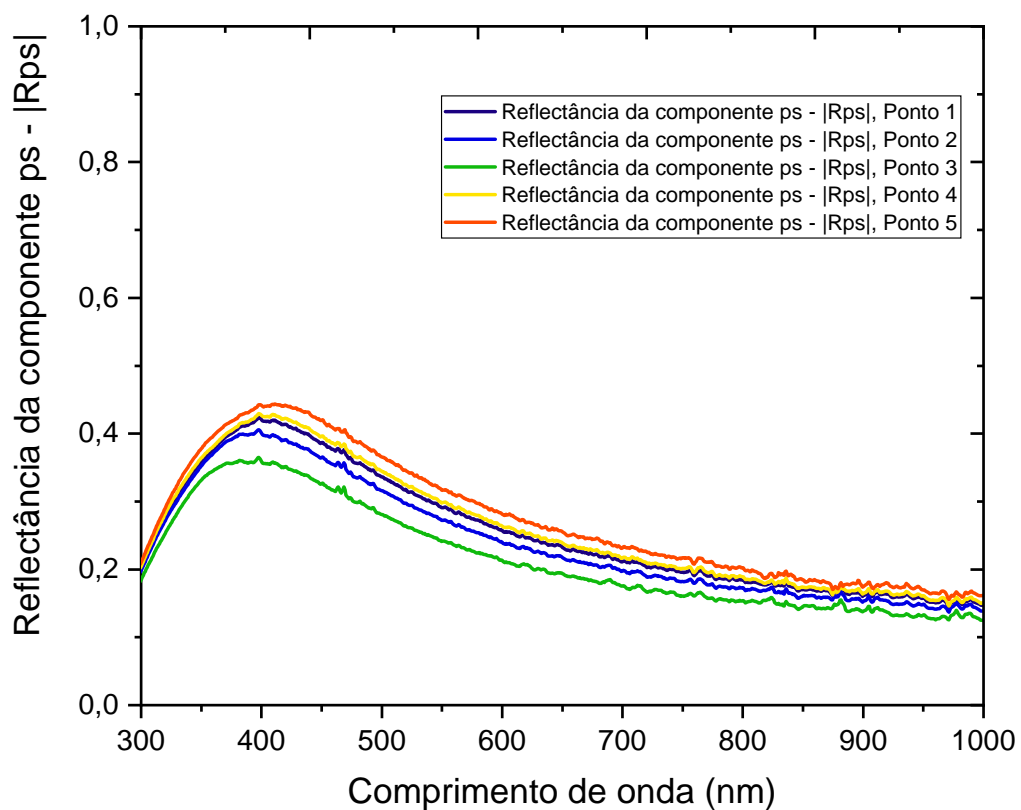
Para o vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal a relação entre a quantidade de luz que refletiu na amostra pela luz de incidência máxima em função do comprimento de onda em (nm), na componente PS e no ângulo de 75° pode ser vista na Figura 5.45. A reflectância desse vidro foram realizadas em cinco pontos distintos da amostra, afim de garantir a uniformidade da superfície para os ângulos 65° , 70° e 75° e nas componentes P (R_p), S (R_s) e PS (R_{ps}).

Para a componente P, o valor da reflectância foi muito pequena \approx zero por todas as faixas de comprimento de onda, desde o Ultravioleta até o Infravermelho. O mesmo formato do gráfico obtido no ângulo de 65° , foi observado no ângulo de 70° , entretanto a reflectância aumentou um pouco para \approx 8% em 400 nm. Em seguida este valor foi reduzindo na faixa do visível e na faixa do Infravermelho, chegando em 2% em 1000 nm. Para a medida realizada no ângulo de 75° , novamente observou-se o mesmo comportamento que no ângulo de 70° . Porém, a reflectância aumentou um pouco para \approx 16% em 400 nm. Em seguida este valor foi reduzindo na faixa do visível e na faixa do Infravermelho, chegando

em 6% em 1000 nm. Essas medidas foram bem próximas entre os pontos medidos.

O mesmo formato de gráfico que foi observado na componente P repetiu em todos os ângulos medidos na componente S. No ângulo de 65° os valores encontrados nos 5 pontos medidos começaram em $\approx 20\%$ e aumentaram na faixa do Ultravioleta chegando ao valor de $\approx 38\%$ no final desta faixa para o ponto 5, nos outros pontos a reflectância variou entre 24% e 35%. Já na faixa do visível esse valor reduziu em todos os pontos medidos. Em seguida, continua reduzindo por toda a faixa do Infravermelho, com valores entre $\approx 9\%$ e 14% em 1000 nm. O mesmo comportamento obtido no ângulo anterior, foi observado nos ângulos de 70° e 75°, mas com valores superiores aos encontrados no ângulo de 65°. Para o ângulo de 70° os valores foram mais próximos, porém para o ângulo de 75° foram maiores. "No ângulo de 75° os valores encontrados começaram entre $\approx 33\%$ e 44%. Depois, a reflectância aumentou consideravelmente na faixa do Ultravioleta e ao chegar no comprimento de onda de 400 nm o valor obtido foi de $\approx 87\%$ para o ponto 5, nos outros pontos a reflectância variou entre 57% e 83%. Já na faixa do visível esse valor reduziu em todos os pontos medidos. Em seguida, a reflectância continua reduzindo por toda a faixa do Infravermelho, com valores entre $\approx 20\%$ e 19% em 1000 nm.

Figura 5.45: Medida em 5 pontos da Reflectância da luz não polarizada componente PS em função do comprimento de onda no ângulo de 75° do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal.



Fonte: A autora

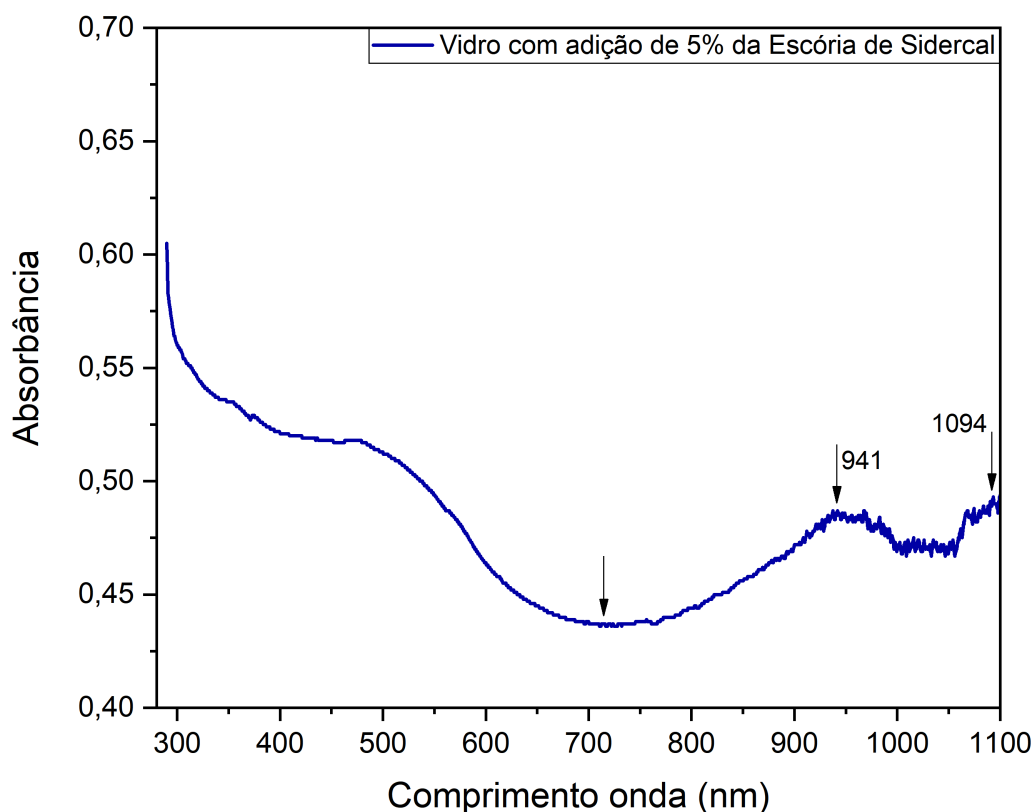
Na componente PS, as medidas realizadas nos três ângulos mantiveram o mesmo formato da curva, as quais foram muito parecidas com as reflectâncias obtidas nas componentes P e S para este vidro estudado. Para o ângulo de 65° o valor da reflectância começou em 7%, já no ângulo de 70° começou 15%. O valor máximo da reflectância no ângulo de 65° acontece na faixa do visível com valor de 16% entre 405 e 450 nm, para o ângulo de 70° o valor encontrado aumentou e foi de $\approx 33\%$ e para o ângulo de 75° foi de $\approx 45\%$. Em seguida, esses valores reduziram nos três ângulos medidos até a faixa do Infravermelho. No comprimento de onda de 1000 nm, para o ângulo de 65° o valor da reflectância foi de 5% e para o ângulo de 70° foi de 12% em todos os pontos. A reflectância da componente PS no ângulo de 75° , pode ser observada na Figura 5.45. Na faixa do Ultravioleta a reflectância começou em 20% e aumentou até 43% em 390 nm. Posteriormente, na faixa do visível o valor reduziu de 42% em 450 nm até 23% em 700 nm. Em seguida, a reflectância continua diminuindo pela faixa do Infravermelho e foi de $\approx 16\%$ em 1000 nm.

5.3.6 Avaliação da Absorbância por meio da Espectrometria UV-vis

As Figuras 5.46, 5.47 e 5.48 mostram respectivamente os espectros UV-Vis dos vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de 5%, 10% e 15% de escória de Sidercal em função do comprimento de onda em (nm). Para esses três gráficos não foi necessário utilizar escalas diferentes para demonstrar a mesma medida, pois foi possível extrair as informações necessárias com apenas uma escala.

Observa-se que o vidro com 5% de escória de Sidercal absorveu na faixa do Ultravioleta. Uma outra característica percebida foi que essa amostra absorveu em todo o espectro visível o que justifica a sua colocação puxada para o marrom [106].

Figura 5.46: Espectro UV-Vis do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal. No gráfico, a primeira seta a esquerda mostra o local que ocorreu uma menor absorção da luz e a segunda e terceira setas representam uma pequena absorção nos comprimentos de onda específicos em 941 e 1094 nm na faixa do Infravermelho.

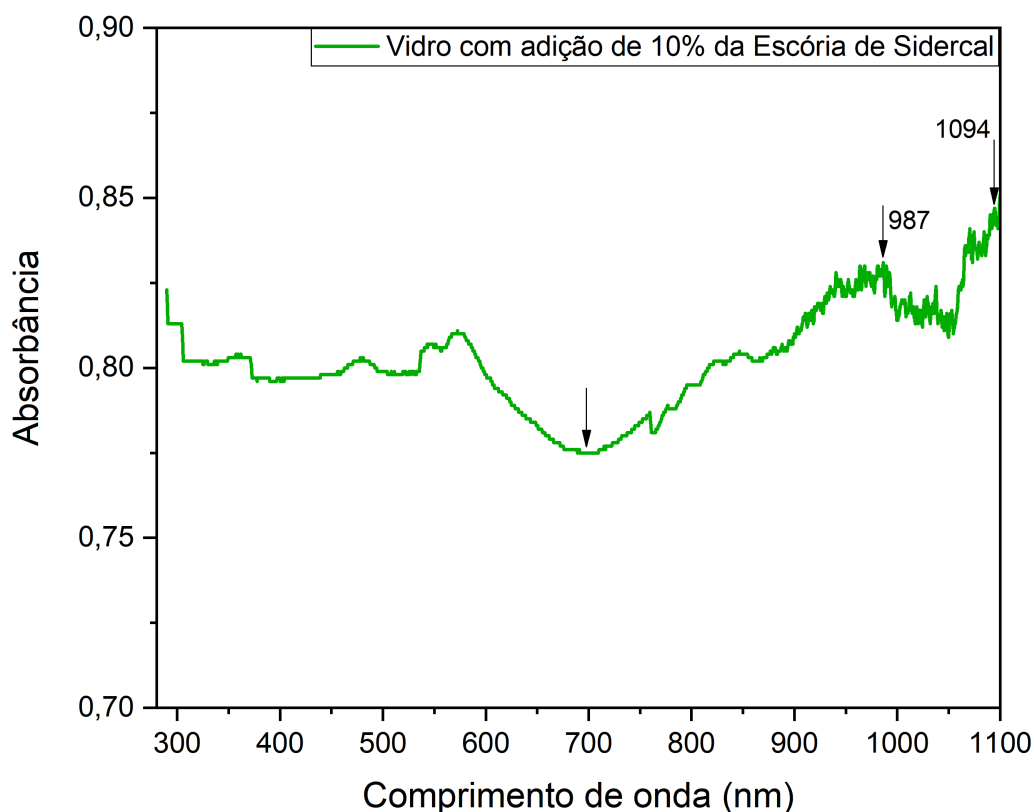


Fonte: A autora

Indicada no gráfico, a primeira seta entre 700 e 750 nm, foi o local que o vidro menos absorveu luz, sendo possível correlacionar com a medida de transmitância, já que nesta faixa foi onde o vidro transmitiu mais luz. Após a faixa do visível, notou-se uma absorção na faixa do Infravermelho, principalmente em dois comprimentos de onda específicos (941 e 1094 nm) destacados no gráfico.

Um comportamento similar foi observado para o vidro com adição de 10% de escória de Sidercal. Na faixa do Ultravioleta este vidro absorveu luz e por todo o espectro visível, o que mais uma vez justifica a coloração puxada para o marrom [106]. Novamente é aceitável relacionar as medidas de absorbância e de transmitância. Pois, o local assinalado pela primeira seta na Figura 5.47, demonstrou uma menor absorção deste vidro, e ao ser comparado com a medida de transmitância o inverso ocorreu.

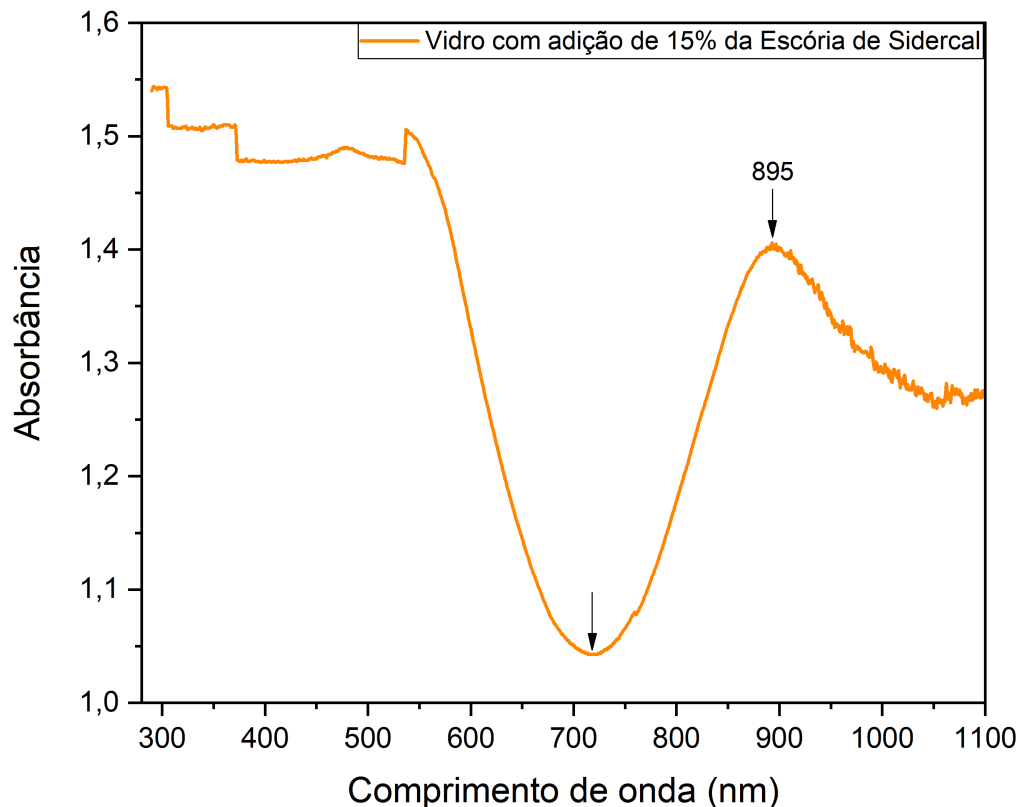
Figura 5.47: Espectro UV-Vis do vidro Fosfato Alcalino de Níobio com adição de 10% de escória de Sidercal. No gráfico, a primeira seta a esquerda mostra o local que ocorreu uma menor absorção da luz e a segunda e terceira setas representam uma absorção nos comprimentos de onda específicos em 987 e 1094 nm na faixa do Infravermelho.



Fonte: A autora

Já na faixa do Infravermelho, o vidro absorveu luz principalmente em dois comprimentos de onda específicos (987 e 1094 nm), os quais foram destacados no gráfico. É importante destacar a presença de quedas sucessivas na faixa do Ultravioleta, na Figura 5.47 e ainda mais visível na Figura 5.48, as quais estão relacionadas com uma falha do equipamento. O espectro UV-Vis para o vidro com adição de 15% de escória demonstrou uma absorção na faixa do Ultravioleta e por toda a faixa do visível, mais uma vez justificando a coloração marrom do vidro [106]. Notou-se perfeitamente a presença de um vale, assinalado pela primeira seta. Este local marcado apresentou a menor absorção deste vidro e ao ser comparado com a medida de transmitância foi o local com maior transmitância. Sendo assim, novamente foi possível relacionar essas medidas.

Figura 5.48: Espectro UV-Vis do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal. No gráfico, a primeira seta a esquerda mostra o local que ocorreu uma menor absorção da luz e a segunda seta mostra uma absorção em 987 e 895 nm na faixa do Infravermelho.



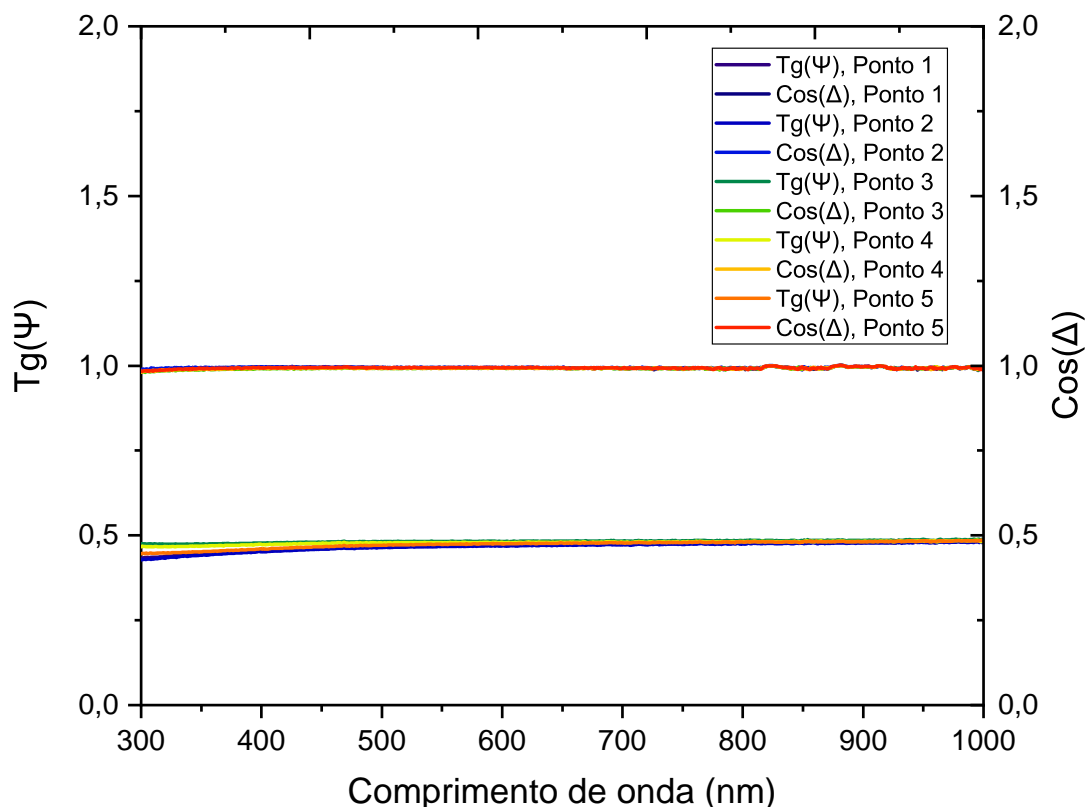
Fonte: A autora

Na faixa do Infravermelho a absorbância aumentou e possui um máximo em 895 nm. Ao comparar com a medida de transmitância, essa faixa apresentou uma redução na transmitância.

5.3.7 Parâmetros Elipsométricos e as análises das propriedades ópticas extraídas

Quando a luz interage com o material, ocorre a mudança do estado de polarização sendo possível extrair os parâmetros elipsométricos $tg(\psi)$ e $cos(\Delta)$ em função do comprimento de onda em (nm). As medidas desses parâmetros foram realizadas em 5 pontos distintos de cada amostra avaliada. Estes parâmetros foram obtidos para os vidros com adição de 5%, 10% e 15% de escória de Sidercal nos ângulos de 65°, 70° e 75°. Nas Figuras 5.49, 5.51 e 5.53 podem ser visualizadas as medidas desses parâmetros no ângulo de 75°. Como os resultados obtidos foram similares para os ângulos de 65° e 70°, ambos não serão aqui apresentados.

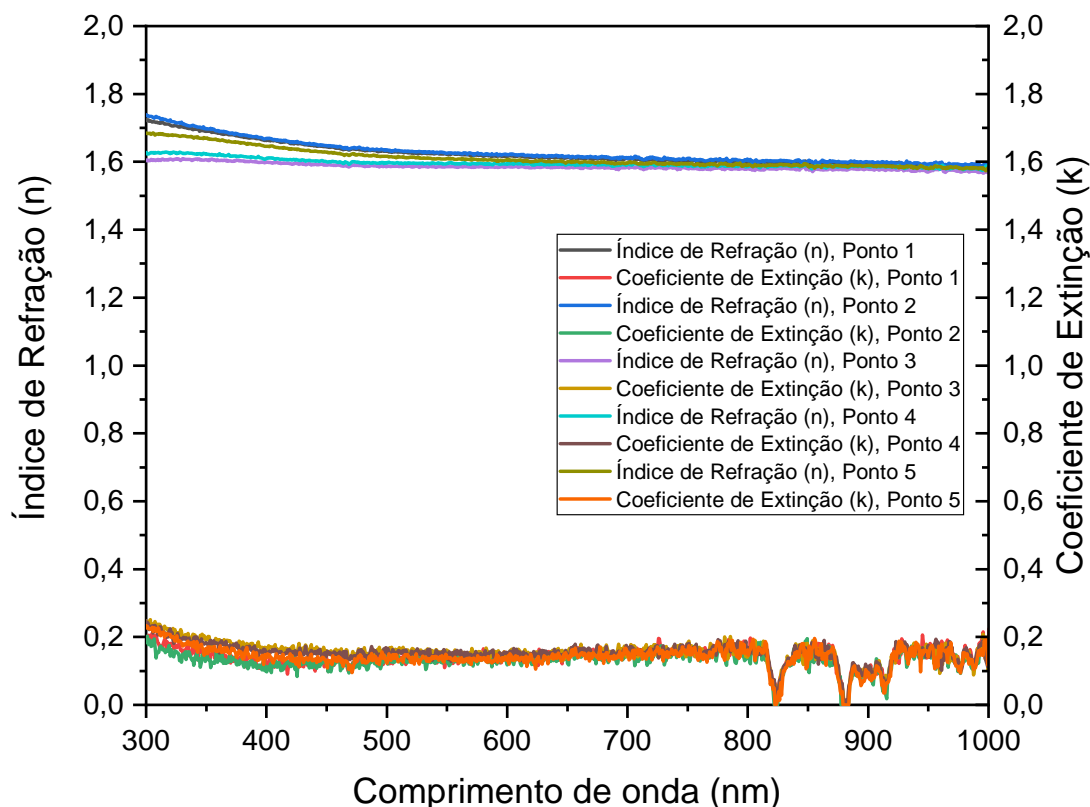
Figura 5.49: Parâmetros elipsométricos do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal no ângulo de 75° . Parâmetros elipsométricos: eixo y esquerdo $tg(\psi)$; eixo y direito $\cos(\Delta)$ em função do comprimento de onda em (nm).



Fonte: A autora

O vidro com 5% de escória de Sidercal, apresentou o parâmetro $\cos(\Delta)$ de aproximadamente 1 por toda a faixa do comprimento de onda para os ângulos de 65° , 70° e 75° . A $tg(\psi)$ sofreu alteração no valor ao aumentar o ângulo medido, porém foi praticamente constante por toda a faixa do comprimento de onda. No ângulo de 65° a $tg(\psi) \approx 0,2$, no de 70° a $tg(\psi) \approx 0,3$ e para o ângulo de 75° a $tg(\psi) \approx 0,4$ aumentando para 0,5 na faixa do Infravermelho.

Posteriormente, os parâmetros elipsométricos medidos foram modelados com o objetivo de extrair o índice de refração e o coeficiente de extinção em função do comprimento de onda em (nm). A Figura 5.50 apresenta o resultado destas propriedades ópticas para o vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal em 5 pontos distintos da amostra e no ângulo de 75° . Devido a baixa rugosidade presente neste vidro, o modelo Bulk foi utilizado. A modelagem também foi realizada nos ângulos de 65° e 70° e devido a similaridade presente nos resultados, estes não serão apresentados.

Figura 5.50: Índice de refração e Coeficiente de Extinção do vidro com 5% de escória de Sidercal no ângulo de 75° .

Fonte: A autora

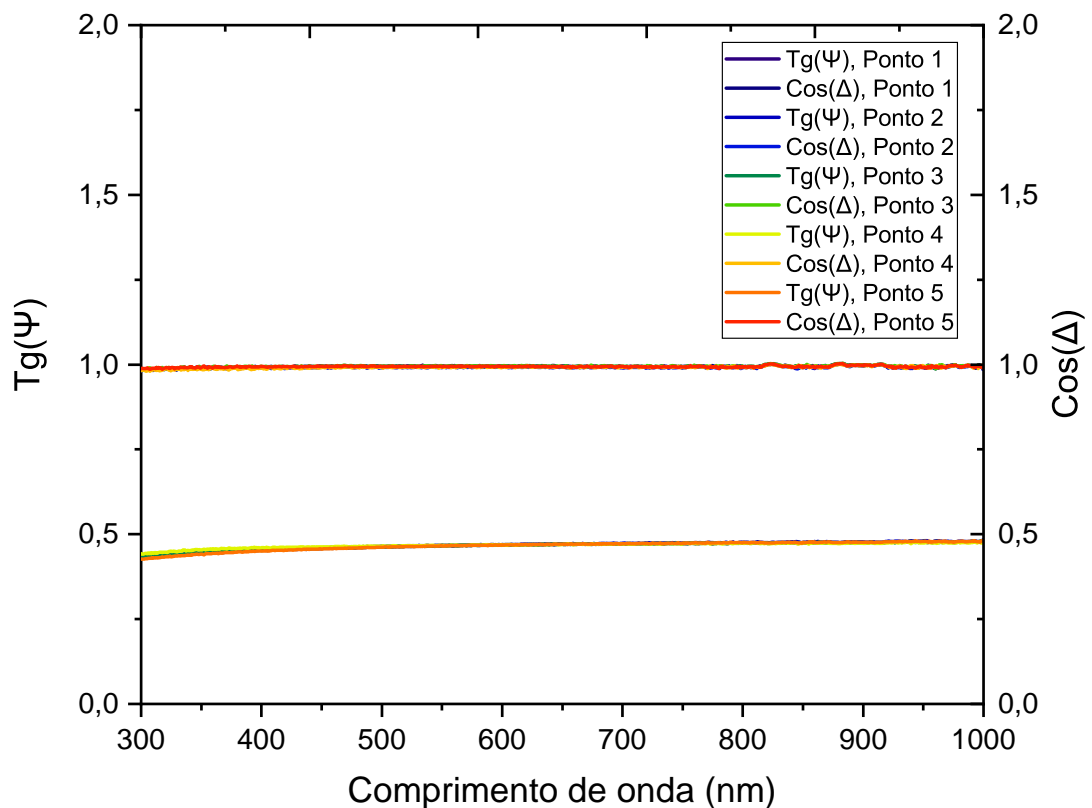
Na faixa do Ultravioleta o índice de refração foi diferente em cada ponto medido, na maioria desses pontos o n foi $\approx 1,7$. Já na faixa do visível esse valor se aproximou de $n \approx 1,6$ e se manteve praticamente contante na faixa do Infravermelho. As únicas alterações do índice de refração observadas foram na faixa do Ultravioleta e entre os pontos medidos nos ângulos de 65° , 70° e 75° . A composição da amostra interfere diretamente no valor desta propriedade óptica, devido os óxidos presentes na amostra. Na literatura encontra-se trabalhos que obtiveram o valor do índice de refração de $n \approx 1,75$, quando a composição possui cerca de 35% de massa de Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) [22].

O coeficiente de extinção foi praticamente o mesmo em todos os pontos medidos e o valor de ambos foi próximo de zero em todos os ângulos analisados. Na faixa do Infravermelho, observam-se vales em valores específicos, os quais estão relacionados ao espectro da Lâmpada de Xenônio utilizada na medida. Isto ocorreu devido ao fim da vida útil desta lâmpada, mas isto não descredibiliza as medidas realizadas pelo Elipsômetro.

Na Figura 5.51, observam-se os parâmetros elipsométricos obtidos para o vidro com adição de 10% de escória de Sidercal no ângulo de 75° . Mais uma vez o parâmetro $\cos(\Delta)$ encontrado foi de aproximadamente 1 em toda a faixa do comprimento de onda e para todos os ângulos medidos. Já para a $\text{tg}(\psi)$ ocorreu alteração no valor ao variar o ângulo medido, entretanto o mesmo se manteve praticamente constante por toda a faixa do

comprimento de onda. Para o ângulo de 65° a $tg(\psi)$ foi $\approx 0,2$, para o de 70° a $tg(\psi)$ foi $\approx 0,3$ e para o ângulo de 75° a $tg(\psi)$ foi $\approx 0,4$ e aumentou para $0,48$ no fim da faixa do Infravermelho.

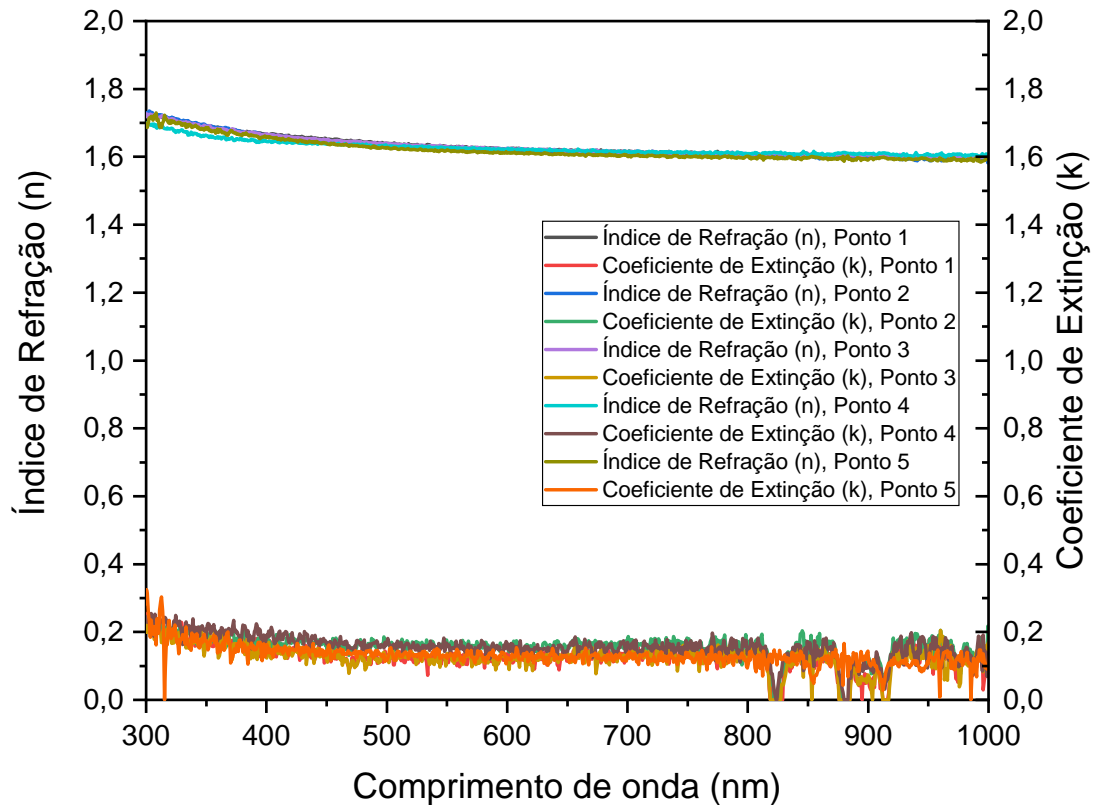
Figura 5.51: Parâmetros elipsométricos do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal no ângulo de 75° . Parâmetros elipsométricos: eixo y esquerdo $tg(\psi)$; eixo y direito $cos(\Delta)$ em função do comprimento de onda em (nm).



Fonte: A autora

O índice de refração e o coeficiente de extinção do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal foram extraídos a partir da modelagem dos parâmetros elipsométricos discutidos anteriormente. Estas propriedades ópticas podem ser vistas na Figura 5.52. Novamente foram realizadas as medidas em 5 pontos diferentes da amostra nos ângulos de 65° , 70° e 75° . Devido a similaridade encontrada nestes ângulos citados, apenas foi apresentado o resultado para o ângulo de 75° .

Figura 5.52: Índice de refração e Coeficiente de Extinção do vidro com 10% de escória de Sidercal no ângulo de 75° .



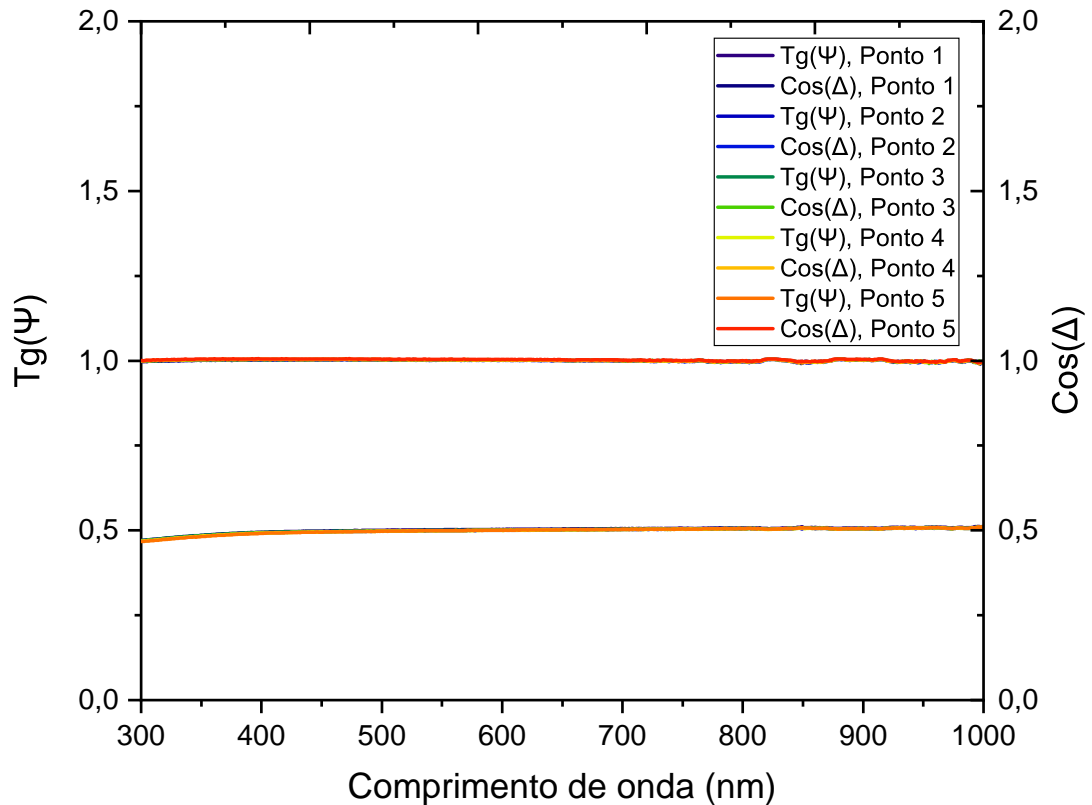
Fonte: A autora

O índice de refração obtido nos 5 pontos para este vidro, não sofreram oscilações consideráveis, observou-se que na faixa do Ultravioleta foi de $n \approx 1,7$, na faixa do visível esse valor reduz e se mantém constante com $n \approx 1,6$ e na faixa do Infravermelho este valor do índice de refração observado na faixa do visível permaneceu. Novamente, existe uma relação entre a composição da amostra e o índice de refração deste vidro.

O coeficiente de extinção presente em todos os pontos e ângulos analisados foi próximo de zero. Mais uma vez foi observado vales em valores específicos na faixa do Infravermelho. O ponto 5 apresentou estes vales deslocados dos outros pontos medidos, entretanto ambas as medidas sugerem que estes vales ocorreram devido o fim da vida útil da Lâmpada de Xenônio utilizada. Mas, isto não implica em uma desconfiança dos resultados obtidos.

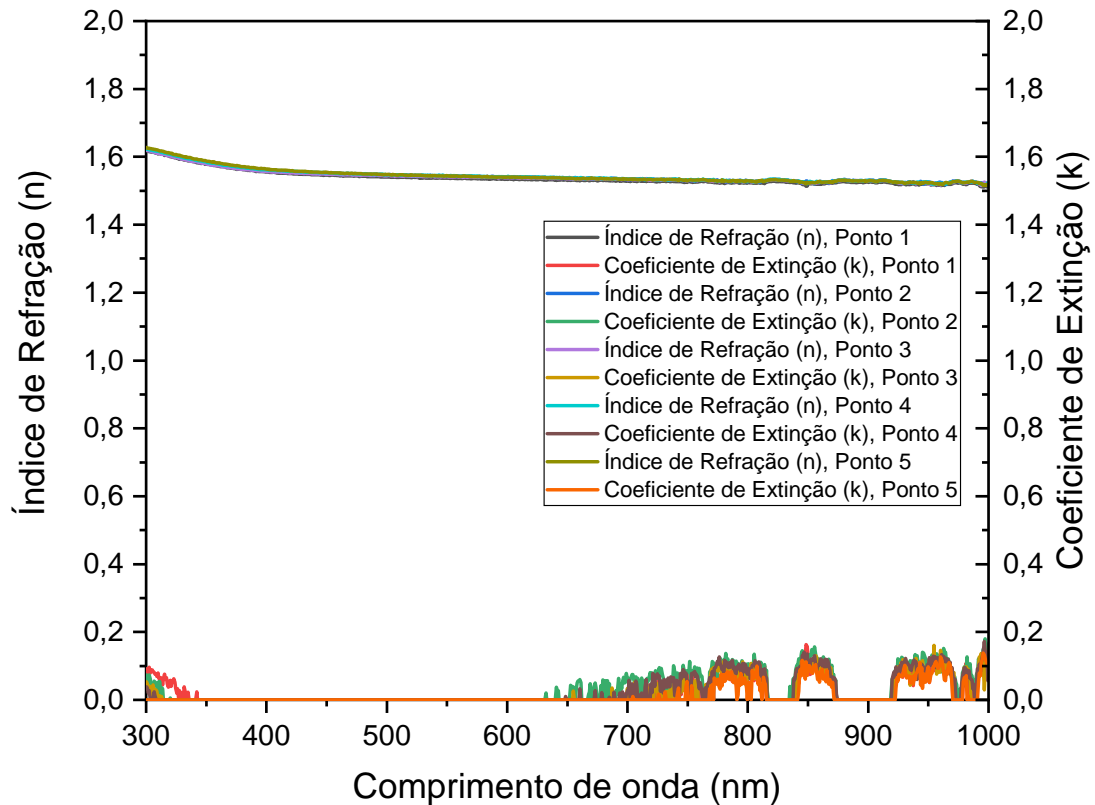
Na Figura 5.53, os parâmetros elipsométricos do vidro com adição de 15% de escória de Sidercal, podem ser verificados. Novamente o parâmetro $\cos(\Delta)$ encontrado foi aproximadamente 1 em toda a faixa do comprimento de onda e para todos os ângulos medidos. E mais uma vez a $\text{tg}(\psi)$ sofreu alteração no valor ao modificar o ângulo medido, mas se manteve praticamente constante por toda a faixa do comprimento de onda em cada ângulo utilizado. Para o ângulo de 65° a $\text{tg}(\psi)$ foi de $\approx 0,2$, para o de 70° a $\text{tg}(\psi)$ foi de $\approx 0,3$ e para o ângulo de 75° a $\text{tg}(\psi)$ encontrada foi $\approx 0,5$ por toda a faixa do comprimento de onda.

Figura 5.53: Parâmetros elipsométricos do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal no ângulo de 75°. Parâmetros elipsométricos: eixo y esquerdo $\text{tg}(\psi)$; eixo y direito $\text{cos}(\Delta)$ em função do comprimento de onda em (nm).



Fonte: A autora

A Figura 5.54 apresenta o resultado do índice de refração (n) e do coeficiente de extinção (k) para o vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de escória de Sidercal em função do comprimento de onda em (nm) em 5 pontos distintos da amostra no ângulo de 75°. Como já foi mencionado, essas propriedades ópticas foram obtidas de forma indireta a partir de uma modelagem computacional. Assim como para todos os vidros estudados, utilizou o modelo Bulk para encontrar esses resultados. A modelagem também foi feita para os ângulos de 65° e 70° e devido a similaridade presente nos resultados, os mesmos não serão apresentados.

Figura 5.54: Índice de refração e Coeficiente de Extinção do vidro com 15% de escória de Sidercal no ângulo de 75° .

Fonte: A autora

Para este vidro, o índice de refração na faixa do Ultravioleta é de $\approx 1,6$ e reduziu na faixa do visível para $n \approx 1,55$. Já na faixa do Infravermelho foi de $n \approx 1,5$. Novamente os valores não sofreram oscilações consideráveis entre os pontos medidos e nos respectivos ângulos. Como o vidro com adição de 15% de escória Sidercal possui apenas 25% de massa de Pentóxido de Nióbio, essa composição interferiu diretamente no valor do índice de refração e foi menor se comparado com os vidros com adição de 5% e 10% da mesma escória, como esperado pela literatura [107].

O coeficiente de extinção para este vidro foi próximo de zero em todos os ângulos e apresentaram o menor valor se comparado com os vidros com escória de Sidercal já mencionados. Também, foi possível observar vales em valores específicos na faixa do Infravermelho como nos outros resultados apresentados, referentes ao espectro da Lâmpada de Xenônio por estar chegando ao fim a sua vida útil.

5.3.8 Avaliação da microdureza dos vidros através da técnica de Ultramicrodureza

A Tabela 5.19 descreve a medida da Dureza Vickers e dos Módulos de Elasticidade em 5 pontos distintos do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de Escória

de Sidercal.

Tabela 5.19: Medida da Dureza Vickers e do Módulo de Elasticidade do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 5% de escória de Sidercal.

Medidas	Dureza Vickers (HV)	Módulo de Elasticidade ($\times 10^4$)(N/mm ²)
M1	496,405	7,7390
M2	549,101	8,0880
M3	475,572	7,6290
M4	471,606	7,6990
M5	460,522	7,6710
Média	490 ± 40	$7,7 \pm 0,2$

Para este vidro, a média da Dureza Vickers e o erro da medida encontrado foi de (490 ± 40) HV, que equivale à 4,805 GPa, valor este próximo da literatura para vidros nióbiofosfatos [105]. Enquanto que a medida do módulo de elasticidade para este vidro foi de $(7,7 \pm 0,2)$ N/mm².

A Tabela 5.20 descreve a medida da Dureza Vickers e dos Módulos de Elasticidade em 5 pontos distintos do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de Escória de Sidercal. A média da Dureza Vickers e o erro da medida encontrado foi de (540 ± 20) HV, que equivale à 5,296 GPa, valor este próximo da literatura para vidros nióbiofosfatos [105]. E a medida do módulo de elasticidade para este vidro foi de $(9,3 \pm 0,5)$ N/mm².

Tabela 5.20: Medida da Dureza Vickers e do Módulo de Elasticidade do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 10% de escória de Sidercal.

Medidas	Dureza Vickers (HV)	Módulo de Elasticidade ($\times 10^4$)(N/mm ²)
M1	527,842	8,7550
M2	551,494	9,8870
M3	545,808	9,6290
M4	514,520	8,9810
M5	559,765	9,3690
Média	540 ± 20	$9,3 \pm 0,5$

Já a Tabela 5.21 descreve a medida da Dureza Vickers e dos Módulos de Elasticidade em 5 pontos distintos do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de Escória de Sidercal. A média da Dureza Vickers e o erro da medida encontrado foi de (400 ± 20) HV, que equivale à 3,923 GPa, valor este próximo da literatura para vidros nióbiofosfatos [105]. E a medida do módulo de elasticidade para este vidro foi de $(5,6 \pm 0,3)$ N/mm².

Tabela 5.21: Medida da Dureza Vickers e do Módulo de Elasticidade do vidro Fosfato Alcalino de Nióbio com adição de 15% de escória de Sidercal.

Medidas	Dureza Vickers (HV)	Módulo de Elasticidade ($\times 10^4$)(N/mm ²)
M1	369,152	5,4070
M2	417,122	5,9040
M3	380,420	5,7860
M4	403,295	5,6960
M5	369,861	5,3120
Média	400 \pm 20	5,6 \pm 0,3

As características medidas foram alteradas conforme mudava a composição química. Na Literatura, Sene (2004), mostrou que tanto a dureza quanto o módulo de elasticidade aumentavam à medida que a quantidade de Nb_2O_5 presente na amostra aumentava. Entretanto para o vidro com adição de 10% de escória de Sidercal mesmo contendo 30% de Nb_2O_5 , ou seja 5% a menos que o vidro com 5% de escória de Sidercal, representado na Tabela 5.19 tanto o valor da dureza quanto o módulo de elasticidade foram maiores. Já no vidro com 15% de escória e 25% de Nb_2O_5 o comportamento previsto por Sene (2004) voltou a acontecer [105].

5.3.9 Comparação das caracterizações dos Vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de escória de Sidercal

Como as amostras com 5%, 10% e 15% de escória de Sidercal apresentaram uma transparência que pudesse ser medida a transmitância e a reflectância, o tratamento superficial foi realizado em todas e as técnicas aplicadas para caracterizá-las foram empregues. A Difração de Raios-X comprovou uma amorficidade para todas essas amostras, sendo observado a presença do halo amorfo. Foram encontradas as temperaturas de transição vítrea característica de cada amostra. Portanto, foi possível afirmar que as três amostras produzidas com escória de Sidercal são vidros.

A temperatura de transição vítrea foi menor para o vidro com adição de 15% de escória de Sidercal, entretanto foi maior no vidro com adição de 10% de escória de Sidercal. Como a taxa de resfriamento para ambas ocorreu de forma igual, isto não influenciou nos resultados obtidos. Talvez a justificativa deste fato esteja relacionado com a redução do Pentóxido de Nióbio, o qual reduz a $[T_g]$. Entretanto esta interferência não foi observada no vidro com adição de 10% de escória de Sidercal. Talvez pelo fato que ao reduzir apenas 5% de (Nb_2O_5) os óxidos presentes na escória não deixam a temperatura de transição vítrea reduzir. Entretanto, não é possível afirmar qual elemento químico proporcionou esta redução ou manteve a $[T_g]$, pois ambas são alteradas simultaneamente. A composição elementar dos vidros foram analisadas através da técnica LIBS, observou-se uma similaridade em todas as amostras e notou-se um aumento da intensidade das linhas espectrais dos elementos que continham na escória ao aumentá-la na composição.

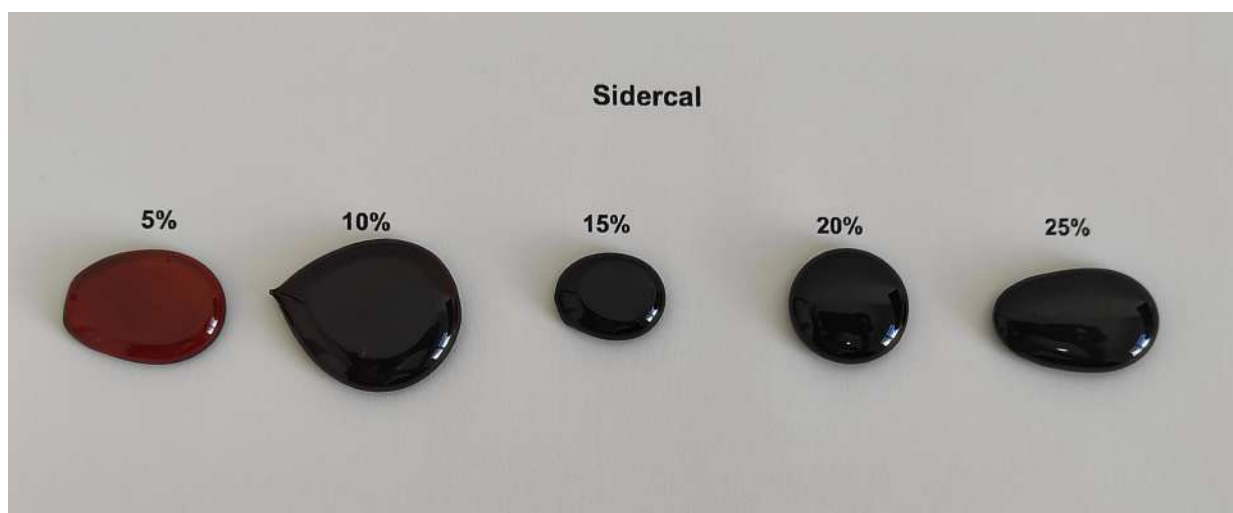
A rugosidade superficial encontrada nos três vidros foi micrométrica, portanto gerou uma boa confiabilidade dos resultados obtidos nas medidas ópticas. A presença de certas imperfeições observadas em cada *overview* estão relacionadas com o tratamento manual realizado nas superfícies das amostras. A transmitância foi praticamente a mesma em todos os pontos medidos nos vidros com adição de 5%, 10% e 15% de escória de Sidercal. Para o vidro com 5% de escória de Sidercal apenas o ponto 2 apresentou um valor da transmitância nas componentes S e PS superiores aos encontrados nos outros pontos. Para o vidro com 10% de escória de Sidercal o ponto 2 apresentou a transmitância na componente P menor que nos outros pontos, já na componente S foi no ponto 3 que aconteceu. Para o vidro com adição de 15% de escória de Sidercal os valores das transmitâncias obtidos nos 5 pontos distintos foram bem próximos.

É importante destacar a similaridade entre as medidas de transmitância e de absorvância obtidas nos 3 vidros, porém cada vidro apresentou uma intensidade diferente. Entretanto, isto não quer dizer que um vidro transmitiu ou absorveu mais do que outro, já que a espessura de cada amostra é diferente. Assim como também não é possível afirmar que um vidro refletiu mais que o outro. Os parâmetros elipsométricos e o coeficiente de extinção foram similares para ambos. O índice de refração do vidro com adição de 15% de escória de Sidercal foi o menor encontrado. Essa redução sugere uma associação com a porcentagem peso utilizada de Pentóxido de Nióbio neste vidro. Uma característica observada foi o escurecimento das cores dos vidros diante do aumento da porcentagem peso da escória Sidercal utilizada. A dureza e o módulo de elasticidade dos vidros com adição de escórias de Sidercal foram analisados e somente o vidro com 10% de escória não respeitou o decréscimo dos valores ao reduzir a quantidade em massa de Nb_2O_5 , como previsto na literatura.

5.3.10 Síntese dos Vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de 20 e 25% de escória de Sidercal

Assim como já mencionado a escória não é totalmente reutilizada e a busca por novas aplicações deste coproduto podem proporcionar o controle dos resíduos sólidos excedentes. Sendo assim, aumentar a porcentagem de escória presente nos vidros sempre foi interessante de forma a maximizar o reuso deste material e avaliar as propriedades geradas.

Figura 5.55: Vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com adição de 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de escória Sidercal.



Fonte: A autora

Na Figura 5.55, é possível observar amostras sintetizadas com 20% e 25% de escória na matriz vítrea. Entretanto, não foram realizadas as caracterizações dos mesmos. Porém essas amostras possuem uma característica aparente de vidro, deste modo sugerem que ambas são vidros e que foi possível produzi-los com uma porcentagem maior.

5.4 Comparação dos vidros produzidos com escórias diferentes

As propriedades ópticas dos vidros produzidos com adição de escórias diferentes demonstraram características distintas. As quais podem estar relacionadas com a composição dos coprodutos e também podem ser ocasionadas pela diferença da espessura entre os vidros sintetizados. Não é possível afirmar que um vidro transmitiu, refletiu ou absorveu mais do que outro nem para as amostras sintetizadas com a mesma escória, tão pouco para aquelas que utilizaram outro coproduto, já que a espessura delas interferem nessas medidas. Pode-se afirmar que a coloração de cada vidro está relacionado com a oxidação do metal presente nos óxidos modificadores da escória. No caso das escórias de Alto-Forno e Siderita foi obtida a cor amarelada que pode estar relacionada com a pequena concentração do óxido de ferro de valência Fe^{+3} que proporciona a coloração marrom-amarelado [47]. E a cor marrom avermelhada dos vidros com adição de escória Sidercal com a presença dos óxidos de ferro em maior concentração associado ao óxido de manganês de valência Mn^{+4} que proporciona a cor preto [47]. É importante destacar que

assim como nos vidros com adição de Sidercal, os vidros com adição de Siderita ficaram com a cor mais escura ao adicionar as escórias.

Conclusão

A partir dos objetivos listados e dos resultados produzidos, o presente trabalho foi capaz de gerar um embasamento na discussão destes novos materiais. Foram obtidas 9 amostras por meio do seguinte domínio vítreo $60(NaPO_3)_6 - (40 - x)Nb_2O_5 - xT$ com $x = 5, 10$ e 15 em % peso e T as escórias de Alto-Forno Granulada, Siderita ou Dry-Pit e Sidercal KR. Este trabalho foi pioneiro na utilização dos coprodutos da siderúrgica ArcelorMittal na fabricação de amostras vítreas. Sendo assim, foi possível afirmar que as escórias desta empresa foram reaproveitadas e transformadas em vidros Fosfatos Alacinos de Nióbio, com a possibilidade de uma nova vertente de reutilização.

A produção destes vidros, a partir da escória da ArcelorMittal, abre diversas portas para esta empresa. Já que é possível estudar novas composições com o objetivo de solucionar o problema do excesso deste coproduto. Além da redução dos problemas causados pelo excesso deste coproduto, também está diretamente ligada as diretrizes jurídicas que estabelecem o gerenciamento de resíduos sólidos que seriam descartados. Ainda poderia causar um efeito monetário para essa empresa siderúrgica de forma que o que sobrou da produção do aço, que geralmente precisa ser armazenado e além de ocupar espaço não geram lucros para a empresa, poderiam ser reaproveitadas e aplicados na produção de um novo material com vasta aplicabilidade e versatilidade.

Do ponto de vista monetário a empresa muitas das vezes precisa armazenar esse excedente em lugares distintos, como por exemplo em galpões o que provoca a perda de espaço para o armazenamento do aço, sendo necessário construir novos locais para o depósito ou até mesmo alugar espaços para esta finalidade. Além da questão que essa sobra apenas ocupa espaço e não gera lucro para a empresa, caso estivessem sendo vendidos poderiam produzir novos produtos, aumentando o lucro da companhia. As caracterizações realizadas proporcionaram um estudo abrangente das amostras produzidas, que facilitou a compreensão do comportamento de cada vidro produzido. Através da técnica de Difração de Raios-X foi observado que das 9 amostras produzidas, 8 delas possuem um comportamento não cristalino com a presença do halo amorfo. Apenas a amostra com 15% de escória de Alto-Forno apresentou um pico bem definido, o que sugere o início de uma característica cristalina. Sendo assim, ficou comprovado que as 8 amostras analisadas são materiais amorfos, isto quer dizer que os átomos presente na rede estrutural possuem uma desordem devido não apresentarem picos definidos.

Destas 8 amostras amorfas, apenas 6 delas foram enviadas para a análise de Calorimetria Exploratória Diferencial. Essa escolha priorizou as amostras que visivelmente eram transparentes por completo, foram elas: amostra com adição de 5% de escória de Alto-Forno, com adição de 5% e 10% de escória de Siderita e com adição de 5%, 10% e 15% de escória Sidercal. Todas apresentaram a temperatura de transição vítreo $[T_g]$, as quais foram diferentes para cada composição produzida. Esta técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial associada com a técnica de Difração de Raios-X confirmaram que estas 6 amostras são definidas como vidros.

A técnica de Espectroscopia de Ruptura Induzida por Laser, foi capaz de determinar a composição química elementar utilizada nas 9 amostras, confirmando os elementos químicos utilizados na síntese. Devido a falta do gás argônio na realização das medidas, apenas as linhas espectrais do Oxigênio não puderam ser consideradas devido o meio conter esse elemento.

Algumas caracterizações exigiam que as superfícies dos vidros fossem planas, sendo assim essas amostras foram tratadas a partir do lixamento e de um polimento. A técnica de Microscopia Confocal confirmou que este tratamento superficial foi realizado e que as rugosidades foram obtidas. Isto garantiu uma confiabilidade nos resultados de fotometria e elipsometria, além de ser uma condição necessária para realização das medidas de Ultramicr dureza.

A partir da técnica de Elipsometria Espectroscópica, na opção de fotometria, a transmitância e a reflectância foram obtidas, mudanças significativas ao variar as escórias foram encontradas. A absorvância dos vidros foi obtida, a partir da técnica de Espectrometria UV-Vis, a qual demonstrou com êxito os comprimentos de onda que ocorreram a absorção da luz e foi capaz de associar com a coloração presente nos vidros sintetizados. Como a composição estudada, observada em outros trabalhos, sem a presença do elemento teste é branca e transparente, pode-se afirmar que a cor presente nos vidros está associada com a oxirredução dos elementos químicos que as escórias contém. Além disso, foi possível observar que as medidas de transmitância e absorvância geradas são complementares. Não foi possível afirmar qual vidro transmitiu ou absorveu mais luz, já que os mesmos possuíam espessuras diferentes e isso contribui na alteração dos resultados.

Já na opção de elipsometria, a técnica de Elipsometria Espectroscópica mediu os parâmetros elipsométricos $\text{tg}(\psi)$ e $\text{cos}(\Delta)$ e a partir de uma modelagem computacional, a qual utilizou o modelo do tipo Bulk, o índice de refração e o coeficiente de extinção de cada amostra foram extraídos. Estas propriedades ópticas extraídas estão diretamente relacionadas com as composições químicas dos vidros. É importante destacar que com o aumento da % de escória aplicada na composição, proporcionou o escurecimento dos vidros. Por fim, as propriedades mecânicas dos 6 vidros foram obtidas através da técnica de Ultramicr dureza, os parâmetros encontrados foram a dureza Vickers e o módulo de elasticidade.

Portanto, características importantes foram estudadas diante das técnicas utilizadas nos vidros produzidos, de modo que os objetivos propostos foram alcançados com excelência. Espera-se que este trabalho contribua na evolução acadêmica aumentando o conhecimento desses vidros produzidos, auxiliando socialmente a fim de reduzir os problemas ambientais gerados pelas escórias que não são reutilizadas e até economicamente buscando uma nova vertente para esse coproduto.

Referências Bibliográficas

- [1] HAMBURGER, Ernest W. O que é física. Brasiliense, 1992.
- [2] PRADO DA SILVA, Marcelo Henrique et al. In vitro assessment of new niobium phosphate glasses and glass ceramics. In: Key Engineering Materials. Trans Tech Publications Ltd, 2008. p. 229-232.
- [3] LOPES, Joao Henrique et al. Effect of niobium oxide on the structure and properties of melt-derived bioactive glasses. Journal of the American Ceramic Society, v. 97, n. 12, p. 3843-3852, 2014.
- [4] RAMBO, C. R. et al. Manufacturing of porous niobium phosphate glasses. Journal of non-crystalline solids, v. 352, n. 32-35, p. 3739-3743, 2006.
- [5] MORSE, David L.; EVENSON, Jeffrey W. Welcome to the Glass Age. International Journal of Applied Glass Science, v. 7, n. 4, p. 409-412, 2016.
- [6] 2022: the UN International Year Of Glass Disponível em: <<https://www.iyog2022.org/>>. Acesso em: 24 de abril de 2022.
- [7] 2022 - Ano Internacional do vidro. Abividro, 4 de ago. de 2021. Disponível em: <<https://abividro.org.br/2021/08/04/2022-ano-internacional-do-vidro/>>. Acesso em: 24 de abril de 2022.
- [8] ZANOTTO, Edgar D.; MAURO, John C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 471, p. 490-495, 2017.
- [9] História do Aço. Disponível em: <<https://acobrasil.org.br/site/historia-do-aco/>>. Acesso em: 11 de maio de 2022.
- [10] ZETTERMANN, Leila Ferreira. Caracterização da escória de aço inoxidável com vistas a seu reaproveitamento no processo de produção do aço. 2001.
- [11] OLIVEIRA, Bianca Stephanie et al. Avaliação do potencial do reaproveitamento da escória de aciaria LD como agregado siderúrgico. Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental, v. 7, n. 2, p. 206-229, 2018.
- [12] MENEZES, João Orlando Rodrigues de; CUNHA, Osvaldo Galvão Caldas da; LIMA, Igor de Abreu. Oportunidade de produção de aço em Mato Grosso do Sul. Rem: Revista Escola de Minas, v. 60, n. 3, 2007.
- [13] SILVA, Camila Ferreira da. Projeto, Síntese e Caracterização de novos vidros com adição de escória de aciaria. 2018. Tese de Mestrado. Universidade Federal Fluminense.

- [14] GUO, Jianlong; BAO, Yanping; WANG, Min. Steel slag in China: Treatment, recycling, and management. *Waste management*, v. 78, p. 318-330, 2018.
- [15] JIANG, Yi et al. Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete—A review. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 136, p. 187-197, 2018.
- [16] ArcelorMittal Brasil obtém melhor resultado de sua história. 29 de abr. de 2022. Disponível em: <<https://brasil.arcelormittal.com/sala-imprensa/noticias/brasil/arcelormittal-brasil-obtem-melhor-resultado-de-sua-historia>>. Acesso em: 11 de maio de 2022.
- [17] PRADO, Renato de Mello et al. Resposta de mudas de goiabeira à aplicação de escória de siderurgia como corretivo de acidez do solo. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 25, n. 1, p. 160-163, 2003.
- [18] Informação fornecida pelo Centro de Pesquisa da empresa ArcelorMittal, Nocy Oliveira da Silveira, em 18 nov. de 2020.
- [19] ÂNGULO, Sérgio Cirelli; ZORDAN, Sérgio Edurado; JOHN, Vanderley Moacyr. Desenvolvimento sustentável e a reciclagem de resíduos na construção civil. São Paulo: SP, 2001.
- [20] FREDERICCI, C.; ZANOTTO, E. D.; ZIEMATH, E. C. Crystallization mechanism and properties of a blast furnace slag glass. *Journal of non-crystalline solids*, v. 273, n. 1-3, p. 64-75, 2000.
- [21] FERREIRA, Eduardo Bellini; ZANOTTO, Edgar Dutra; SCUDELLER, Luis Augusto Marconi. Nano vitrocerâmica de escória de aciaria. *Química Nova*, v. 25, n. 5, p. 731-735, 2002.
- [22] ARAUJO, Munique Eva Paiva de. Síntese e Caracterização de Vidros Fosfatos Alcalinos de Nióbio com Adição de Escórias. 2019. Graduação. Universidade Federal Fluminense.
- [23] SANTOS, Denimara Dias dos. Síntese e Caracterização de Vidros Nb-Fosfato e Fosfo-Silicatos por Elipsometria Espectroscópica. 2018. Graduação. Universidade Federal Fluminense.
- [24] Silva, Camila Ferreira da; Santos, Denimara Dias dos; Araujo, Munique Eva Paiva de; Reis, Raphael Midea Cuccovia Vasconcelos; Ferreira, Elivelton Alves; Silva, Ladário da. MELHORIA DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE VIDRO SINTETIZADO COM ESCÓRIA DE DISTRIBUIDOR , p. 2724-2734. In: 73º Congresso Anual da ABM, São Paulo, 2018.
- [25] VERNÈ, Enrica, et al. Surface characterization of silver-doped bioactive glass. *Biomaterials*, v. 26, n. 25, p. 5111-5119, 2005.
- [26] MIOLA, Marta et al. Tellurium: a new active element for innovative multifunctional bioactive glasses. *Materials Science and Engineering: C*, v. 123, p. 111957, 2021.
- [27] HARRIS, WILLIE. X-ray Diffraction Techniques. *Methods of Soil Analysis: Mineralogical methods. Part 5*, v. 9, p. 81, 2008.

- [28] MARCONDES, Lia Mara et al. High niobium oxide content in germanate glasses: Thermal, structural, and optical properties. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 101, n. 1, p. 220-230, 2018.
- [29] GABBOTT, Paul (Ed.). *Principles and applications of thermal analysis*. John Wiley e Sons, 2008.
- [30] HAI, Ran et al. Comparative study on self-absorption of laser-induced tungsten plasma in air and in argon. *Optics express*, v. 27, n. 3, p. 2509-2520, 2019.
- [31] FARIAS, Eliel Eleuterio; BORGES, Fábio de Oliveira;CAVALCANTI, Gildo de Holanda. *Espectroscopia Atômica Plasma e Laser com Aplicações*. Editora da Universidade Federal de Roraima.
- [32] RENZELLI, Marco; BEMPORAD, Edoardo. *Characterization of Thin Films Using High Definition Confocal Microscopy*. Science Lab, 2014.
- [33] (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG). *DIN 4768 Determination of Surface Roughness Ra, Rz, R Max, With Electric Stylus Instruments*. Deutsches Institut für Normung E.V. (DIN), 1990
- [34] ASPNES, D. E. Spectroscopic ellipsometry—past, present, and future. *Thin Solid Films*, v.571, p. 334-344, 2014.
- [35] FUJIWARA, H. *SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY: Principles and Applications*. 2a. ed. Tóquio, Japão: John Willey e Sons, Ltd, v. único, 2007
- [36] NGO, Dien et al. Spectroscopic ellipsometry study of thickness and porosity of the alteration layer formed on international simple glass surface in aqueous corrosion conditions. *npj Materials Degradation*, v. 2, n. 1, p. 20, 2018.
- [37] NG, Tuck Wah; TAY, Arthur; WANG, Yuheng. Spot focus size effect in spectroscopic ellipsometry of thin films. *Optics Communications*, v. 282, n. 2, p. 172-176, 2009.
- [38] GONÇALVES, Débora; IRENE, Eugene A. Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry. *Química Nova*, v. 25, n. 5, p. 794-800, 2002.
- [39] BREGADIOLLI, Bruna A. et al. Preparação de vidros e vitrocerâmicas de óxidos de metais pesados contendo prata: propriedades ópticas, estruturais e eletroquímicas. *Química Nova*, v. 35, n. 4, p. 755-761, 2012.
- [40] Shimadzu dynamic ultra-micro hardness tester DUH-211/ DUH-211S Instruction manual, Shimadzu Corporation, Japan, 2009
- [41] NAVARRO, José María Fernández. El vidrio. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=4GsNCPQRaTwCprintsec=copyright&hl=esv=onepage>> Acesso em: 06 jun. 2022.
- [42] MENDOZA, Valentina Gacha et al. Preparação e caracterização de vidros foto-termo-refrativos no sistema GeO₂-LaF₃. 2021.

- [43] AKERMAN, Mauro. Natureza, estrutura e propriedades do vidro. Publicação técnica. Centro técnico de elaboração do vidro. Saint-Gobain, Vidros-Brasil, p. 16, 2000.
- [44] DONALD, Ian W. Waste immobilization in glass and ceramic based hosts: radioactive, toxic and hazardous wastes. John Wiley e Sons, 2010.
- [45] ARANHA, Norberto et al. Vidros niobofosfatos: preparação, caracterização e propriedades. 1994.
- [46] SHELBY, J.E. Introduction to Glass Science and Technology. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997.
- [47] ALVEZ, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. Cadernos Temáticos. Química Nova na Escola, p. 13-24, 2001.
- [48] BÜCHNER, Christin et al. The atomic structure of two-dimensional silica. In: Non-contact Atomic Force Microscopy. Springer, Cham, 2015. p. 327-353.
- [49] ZACHARIASEN, William Houlder. The atomic arrangement in glass. Journal of the American Chemical Society, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, 1932.
- [50] YAMANE, Masayuki; ASAHARA, Yoshiyuki. Glasses for photonics. Cambridge University Press, 2000.
- [51] GABBOTT, Paul (Ed.). Principles and applications of thermal analysis. John Wiley e Sons, 2008.
- [52] FARACO, Thales Alves et al. Estudo das propriedades térmicas, ópticas e estruturais de vidros fosfato de silício dopados com érbio e prata para aplicação em telecomunicação. 2015.
- [53] VIEIRA, Heveline et al. Avaliação da cristalização e durabilidade química de vidros niobofosfatos visando à imobilização de rejeitos radioativos. Diss. Mestrado, IPEN/USP, 2008.
- [54] SANZ, Carolina Kaminski et al. Niobo-phosphate bioactive glass films produced by pulsed laser deposition on titanium surfaces for improved cell adhesion. Ceramics International, v. 45, n. 14, p. 18052-18058, 2019.
- [55] FLAMBARD, Alexandrine et al. Structure and nonlinear optical properties of sodium–niobium phosphate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 354, n. 30, p. 3540-3547, 2008.
- [56] A Siderurgia em números 2022, Instituto Aço Brasil, maio de 2022. Disponível em: < https://acobrasil.org.br/site/wp-content/uploads/2022/05/AcoBrasil_Minuarianuario2022.pdf >. Acesso em: 25 de maio de 2022.
- [57] Relatório de sustentabilidade 2020, Instituto Aço Brasil. Disponível em: < <https://acobrasil.org.br/relatoriodesustentabilidade/assets/pdf/PDF-2020-Relatorio-Aco-Brasil-COMPLETO.pdf> >. Acesso em: 25 de maio de 2022.

- [58] BALTAZAR, Rodrigo Pinheiro. Caracterização do fator expansão de uma escória de aciaria em diferentes processos de cura para uso em pavimentação. 2001.
- [59] SCHUMACHER, Aécio Guilherme. Estudo de viabilidade do uso de agregados si-redúrgicos para execução de revestimento primário em estradas vicinais com baixo volume de tráfego. 2020.
- [60] HALLIDAY, D., Fundamentos de Física v.4, 8ª ed.
- [61] DA CRUZ SILVA, Boniek Venceslau; MARTINS, André Ferrer Pinto. A experiência de Young: A pedra da roseta da natureza da luz? The Young's experience: The roseta stone for the nature of light?.
- [62] NUSSENZVEIG, H. Moysés. Curso de Física Básica 4: Ótica, relatividade, física quântica. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 2014.
- [63] CHESMAN, Carlos. Física moderna experimental e aplicada. Editora Livraria da Física, 2004.
- [64] EISBERG, Robert; RESNICK, Robert. Física Quântica, Editora Campos. Rio de Janeiro, 1988.
- [65] KEISER, Gerd. Optical fiber communications. Wiley Encyclopedia of Telecommunications, 2003.
- [66] BLEICHER, Lucas; SASAKI, José Marcos. Introdução à difração de raios-X em cristais. Universidade Federal do Ceará, p. 1-20, 2000.
- [67] NAPOLITANO, Hamilton B. et al. Análise da difração dos Raios X. Revista Processos Químicos, v. 1, n. 1, p. 35-45, 2007.
- [68] SILVA, Boniek Venceslau da Cruz; MARTINS, André Ferrer Pinto. A experiência de Young: a pedra da roseta da natureza da luz. Anais do XI EPEF, Curitiba, p. 1-12, 2008.
- [69] TIPLER, Paul Allen; MOSCA, Gene. Física para cientistas e engenheiros. Vol. 2: eletricidade e magnetismo, óptica . Grupo Gen-LTC, 2000.
- [70] ZANDONÁ, Tainara Gabrieli et al. Difração de raios X—Uma revisão bibliográfica acerca das aplicações desta técnica na medicina. 2021.
- [71] DA SILVA, Renato F. A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais. Revista Processos Químicos, v. 14, n. 27, p. 73-82, 2020.
- [72] CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. Materials science and engineering: an introduction. New York: Wiley, 2018.
- [73] GOBBO, Luciano de Andrade. Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [74] LEVER, Trevor et al. ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014). Pure and Applied Chemistry, v. 86, n. 4, p. 545-553, 2014.

- [75] BERNAL, Cláudia et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais-DSC. *Química Nova*, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.
- [76] DE ARAUJO, Eudes Borges. Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 19, n. 3, 1997.
- [77] CARNEIRO, Deborah Deah Assis. Utilização da técnica CF-LIBS para análises espectrográficas em ligas metálicas. 2018. Mestrado. Universidade Federal de Roraima.
- [78] ROCHA, Suellen Farias. Análise revisada e extendida de valores de probabilidade de transição usando plasmas gerado por laser. 2018. Mestrado. Universidade Federal de Roraima.
- [79] ZORBA, V. et al. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Applications of. 2017.
- [80] FARIAS, Eliel Eleuterio; Borges, Fábio de Oliveira; CAVALCANTI, Gildo de Holanda. Espectroscopia atômica plasma e laser com aplicações. Vol. Único. Editora da Universidade Federal de Roraima, 2016.
- [81] MUSAZZI, Sergio; PERINI, Umberto. Laser-induced breakdown spectroscopy. Springer Series in Optical Sciences, v. 182, 2014.
- [82] Banco de dados de espectros atômicos. Disponível em: < <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> >. Acesso em: 3 de junho de 2022.
- [83] SILVA, Alessandro Alves da. Efeitos topográficos em espectros RBS. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [84] VERA, María Laura et al. Influence of the electrolyte concentration on the smooth TiO₂ anodic coatings on Ti-6Al-4V. *Coatings*, v. 7, n. 3, p. 39, 2017.
- [85] RENZELLI, M. BEMPORAD, Edoardo Characterization of Thin Films Using High Definition Confocal Microscopy. Science Lab, 2014.
- [86] ARTIGAS, R. 3D Measuring Microscope Combines Confocal and Interferometry Techniques: A Marriage of Two Technologies. Science Lab, 2008.
- [87] PIACENTINI, João J. et al. Introdução ao laboratório de física. 2th edição, Florianópolis, SC, Editora da UFSC, 2001.
- [88] DRUDE, Paul. *Lehrbuch der optik*. S. Hirzel, 1900.
- [89] VEDAM, K. Spectroscopic ellipsometry: a historical overview. *Thin solid films*, v. 313, p. 1-9, 1998.
- [90] CSERMELY, Zoltan; HORVATH, Zoltan; HANYECZ, Istvan; LASZLO, Lugosi. SEA User's Reference Manual, 2012

- [91] THOMAS, Olivier; BURGESS, Christopher (Ed.). UV-visible spectrophotometry of water and wastewater. Elsevier, 2017.
- [92] PERKAMPUS, Heinz-Helmut. UV-VIS Spectroscopy and its Applications. Springer Science Business Media, 2013.
- [93] JUNIOR, Ernesto Massaroppi; DE CARVALHO, Jonas. ELEMENTOS DE MÁQUINAS (SEM 0241).
- [94] HUGUENIN, José Augusto de Oliveira. TÓPICOS DE CARACTERIZAÇÕES I. UFF 2021.
- [95] Elementos Orgânicos de máquinas I AT-096. M.Sc. Alan Sulato de Andrade. Universidade Federal do Paraná. Curso de Engenharia Industrial Madeireira.
- [96] ALVES, Yuri de Melo et al. Estudo das propriedades mecânicas de interface aplicadas em revestimentos espessos obtidos por aspersão térmica. 2011.
- [97] KRELLING, Anael. Propriedades Mecânicas dos Materiais. Instituto Federal de Santa Catarina.
- [98] OLIVER, Warren Carl; PHARR, George Mathews. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Journal of materials research, v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.
- [99] SILVA JR, Wellington Azevedo; FRANCO JR, Adonias Ribeiro. Proposta de uma metodologia para a determinação de dureza Vickers em nano durometro SHIMADZU MODELO DUH 211S.
- [100] CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. Materials science and engineering: an introduction. New York: Wiley, Tenth edition, p. 106-110, 2018.
- [101] Site Visitado no dia 03.11.2021 <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/br/produtos-solucoes/calorimetria-exploratoria-diferencial/dsc-404-f3-pegasus/>
- [102] SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. Principles of instrumental analysis. Cengage learning, Seventh edition 2017.
- [103] BENYOUNOUSSY, S.; BIH, L.; EL BOUARI, A. Influence of niobium oxide content on the structural features of silver phosphate glasses and their corresponding glass-ceramics. Materials Today: Proceedings, v. 37, p. 3889-3893, 2021.
- [104] RAZUM, Marta et al. Transport of potassium ions in niobium phosphate glasses. Journal of the American Ceramic Society, v. 104, n. 9, p. 4669-4678, 2021.
- [105] SENE, F. F.; MARTINELLI, J. R.; GOMES, L. Synthesis and characterization of niobium phosphate glasses containing barium and potassium. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 348, p. 30-37, 2004.
- [106] Introdução aos Métodos Espectroquímicos. Disciplina da USP, capítulo 24. Acesso em: 08 jun. 2022. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4275860/mod_resource/content/1/Skoog-cap.2024.pdf>

-
- [107] FLAMBARD, Alexandrine et al. Structure and nonlinear optical properties of sodium–niobium phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, n. 30, p. 3540-3547, 2008.
- [108] NAVARRO, J. M. F.; EL VIDREO, Consejo Superior de Investigaciones. Cientificas, Fundación Centro Nacional del Vidrio. Madrid, Espana, 1991.
- [109] MIURA, T. et al. Universal hardness and elastic recovery in Vickers nanoindentation of copper phosphate and silicate glasses. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, n. 3, p. 409-416, 2003.