

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE VIDRO CRISTAL DE NIÓBIO GUIADO POR
INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL**

Maurício Lima Souza

**São Carlos-SP
2022**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE VIDRO CRISTAL DE NIÓBIO GUIADO POR
INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL**

Maurício Lima Souza

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto

Coorientadora: Dra. Gisele Guimarães dos Santos

Agência Financiadora: CAPES – Processo: 88887.494636/2020-00

São Carlos-SP

2022

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família e amigos que direta ou indiretamente tornaram possível trilhar mais esta etapa da minha vida.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Física pela UFSCar (2018)



Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Maurício Lima Souza, realizada em 27/05/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto (UFSCar)

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues (UFSCar)

Prof. Dr. Daniel Roberto Cassar (CNPEM)

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio incondicional durante toda a minha vida e em especial nesta desafiadora etapa da minha vida. Agradeço ao meu pai, Martins, e minha mãe, Ana, pelo suporte financeiro e emocional. Em especial, agradeço ao meu irmão, Maykon, pelo apoio profissional, financeiro, emocional e motivacional.

Ao professor Edgar por me ter dado a oportunidade de me juntar ao seu excelente grupo. Pela sua disponibilidade em atender às minhas solicitações para discussões, sejam elas relativas ao trabalho ou a assuntos burocráticos.

À Gisele Guimarães, pelo excelente trabalho de coorientação. Suas contribuições foram vitais para a realização e conclusão deste trabalho. Desde a orientação sobre os ensaios experimentais, passando pela discussão dos resultados, escrita e organização da dissertação e ainda pelo cuidado e interesse na minha condição relativa ao cenário pandêmico que vivemos nos últimos dois anos.

A todos os integrantes do grupo LaMaV, os quais sempre se dispuseram a ajudar quando solicitados. Em especial, agradeço a Laís Dantas, Rafael Bonacin e Ricardo Lancelotti pelo auxílio na realização de ensaios experimentais e pelas discussões agregadoras.

Ao técnico do LaMaV, José Rodrigues, pela disponibilidade e pela fusão dos vidros desenvolvidos neste trabalho.

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa de estudos, processo nº 88887.494636/2020-00

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

Este trabalho também foi realizado com o apoio da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM.

RESUMO

Utensílios contendo chumbo em sua composição vêm sendo utilizados há séculos, mas a necessidade de reduzir a exposição a esse metal tem incentivado a busca por novos materiais livres deste. Redes neurais artificiais (RNA) auxiliadas pelo uso de algoritmos genéticos (AG) foram utilizadas neste trabalho como ferramenta no desenvolvimento de novas composições de vidros cristais contendo nióbio no lugar de chumbo. Fixando parâmetros, tais como índice de refração, n_d ($\geq 1,55$), temperatura de transição vítrea, T_g (≤ 570 °C), número de Abbe, v_d (≤ 47) e a quantidade do óxido formador de rede SiO_2 (≥ 60 mol%), obtivemos dezenas de possíveis composições. As mais viáveis (oito, no total) foram selecionadas para síntese e caracterização. Os vidros foram preparados por fusão dos reagentes (~ 1500 °C) e os índices de refração, temperatura de transição vítrea, solubilidade química e microdureza (Vickers) foram medidos e comparados aos valores de um vidro cristal livre de chumbo comercial. Os valores de v_d foram apenas estimados (preditos) utilizando RNA. Os valores de n_d e T_g preditos pela RNA foram satisfatoriamente condizentes com os valores determinados experimentalmente. Dentre os vidros preparados, cinco apresentaram valores de n_d semelhantes ou superiores à amostra comercial e destes, quatro apresentam T_g 's equivalentes ao valor medido para a amostra comercial, embora ligeiramente superiores. Estes vidros apresentaram alto grau de transparência e ausência de cor, com índices de refração entre 1,558 e 1,634, temperatura de transição vítrea entre 522 e 650 °C, valores preditos de número de Abbe entre 40,9 e 54,4, baixa solubilidade química, e microdurezas equivalentes à da amostra comercial.

Palavras-chave: vidro cristal livre de chumbo; inteligência artificial; machine learning; nióbio.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF NIOBIUM CRYSTAL GLASS GUIDED BY ARTIFICIAL INTELLIGENCE

Utensils containing lead have been used for centuries, but the need to reduce exposure to this metal has encouraged the search for lead-free materials. Artificial neural networks (ANN) were used in this work as a tool in the development of new crystal glasses containing niobium instead of lead. Fixing certain parameters, such as refractive index, n_d (≥ 1.55), glass transition temperature, T_g (≤ 570 °C), Abbe number, v_d (≤ 47), and the amount of the network-forming oxide SiO_2 (≥ 60 mol%), tens of possible compositions were obtained. The most viable (eight, in total) were selected for synthesis and characterization. The glasses were prepared by melting the reagent mixtures (~ 1500 °C), and the refractive indices, glass transition temperature, chemical durability, and microhardness Vickers were estimated and compared to the values of a commercial lead-free crystal glass. The v_d values were only predicted established by the ANN. The values of n_d and T_g predicted by the ANN were satisfactorily consistent with the experimental values measured. Among the prepared glasses, five presented values to n_d similar or superior to the commercial sample and four of these presented T_g 's values just slightly higher than the commercial sample. All these glasses had a high degree of transparency and absence of color, with refractive indices between 1.558 and 1.634, glass transition temperature between 522 and 650 °C, and predicted Abbe number values between 40.9 and 54.4, low chemical solubility, and microhardness equivalent to the commercial sample.

Keywords: lead-free crystal glass; artificial intelligence; machine learning; niobium.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
3 REVISÃO DA LITARATURA	7
3.1 Lixiviação de chumbo de <i>Lead Crystal Glasses</i>.....	8
3.2 Atacando o problema de lixiviação de chumbo	11
3.3 Presença do óxido de nióbio (Nb_2O_5) em <i>Lead-free Crystals</i>.....	12
3.4 Uso de inteligência artificial para resolução de problemas práticos.....	13
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
4.1 Obtenção das composições dos vidros (machine learning).....	17
4.2 Fusão dos vidros.....	22
4.3 Differential Scanning Calorimetric – DSC (ou, Calorimetria de Varredura Diferencial).....	23
4.4 Determinação do índice de refração (n_d).....	23
4.5 Solubilidade Química	23
4.6 Microdureza (Vickers hardness – H_v)	24
4.7 Medidas de DRX	25
4.8 Medida de FRX.....	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1 Obtenção e seleção de composições químicas	27
5.1.1 Composições C1 e C2	30
5.1.2 Composição 3.....	31
5.1.3 Composição C4.....	32
5.1.4 Composição C5.....	33

5.1.5 Composições C6, C7 e C8.....	345
5.2 Differential Scanning Calorimetric (DSC) e Difractometria de Raios X (DRX)	37
5.3 Solubilidade química.....	39
5.4 Dureza (Testes Vickers).....	40
5.5 Considerações finais	41
6 Conclusões.....	43
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	45
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 4.1 - Parâmetros (constraints/restrições) usadas na operação realizada pelo algoritmo genético. Elementos com travessão (–) não foram utilizados na busca da composição em questão. Elementos não especificados não receberam restrições especiais. Cx denota a composição resultante do número x de 1 a 8.18	
Tabela 5.1 - Apresentação das oito composições vítreas selecionadas dentre dezenas de composições sugeridas pelo software e apresentação da composição química do vidro comercial utilizado como amostra padrão.....	28
Tabela 5.2 - Valores preditos e experimentais de n_d , T_g e v_d da amostra comercial.....	29
Tabela 5.3 - Valores preditos de n_d , T_g e v_d das amostras C1 e C2.....	30
Tabela 5.4 - Valores preditos e experimentais de n_d , T_g e v_d para a composição C3.....	32
Tabela 5.5 - Valores preditos e experimentais de n_d , T_g e v_d para a composição C4.....	32
Tabela 5.6 - Valores preditos e experimentais de n_d , T_g e v_d para a composição C5.....	34
Tabela 5.7 - Valores preditos e experimentais de n_d , T_g e v_d para as composições C6, C7 e C8.....	35
Tabela 5.8 - Valores de solubilidade química obtidos para os vidros C4-C8 e para a amostra comercial.....	40
Tabela 5.9 – Valores de dureza (microdureza Vickers) obtidos para os vidros C4-C8 e para a amostra comercial.....	40

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1 - Representação esquemática do script do software GLAS, utilizado neste trabalho	19
Figura 5.1 - Imagens dos vidros fundidos C1-C4.....	29
Figura 5.2 - Imagens dos vidros fundidos C4-C8 e do vidro comercial.....	30
Figura 5.3 - Curva de Difractometria de Raios X obtida para o vidro C2.....	31
Figura 5.4 - Apresentação dos valores preditos e experimentais do índice de refração (n_d) dos vidros fundidos em função do teor de Nb_2O_5	36
Figura 5.5 - Apresentação dos valores preditos do número de Abbe (v_d) dos vidros fundidos em função do teor de Nb_2O_5	36
Figura 5.6 - Apresentação dos valores preditos e experimentais da temperatura de transição vítrea (T_g) dos vidros fundidos em função do teor de Nb_2O_5	37
Figura 5.7 - Curvas de DSC dos vidros C4-C8 e determinação das T_g 's dos mesmos.....	38
Figura 5.8 - Curvas de DRX dos vidros C4-C8.....	38

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AG: Algoritmo Genético

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

DRX: Difractometria de raios X

DSC: *Differential Scanning Calorimetry*

FRX: Fluorescência de raios X

IA: Inteligência Artificial

IRRS: *Infra Red Reflective Spectroscopy*

ISO: *International Organization for Standardization*

ML: Machine Learning

n_d : índice de refração medida através radiação emitida por uma lâmpada de Hélio, linha-d (He-d, 587,6 nm)

RNA: Rede Neural Artificial

Tg: temperatura de transição vítrea (°C)

1 INTRODUÇÃO

O vidro é um dos materiais mais antigos conhecidos pela humanidade, e seu uso data de mais de três mil anos [1]. Apesar de poder ser encontrado na natureza, a utilização do vidro no cotidiano humano se deve ao domínio e produção artificial do mesmo. A indústria/mercado do vidro atua nos mais variados setores como: construção civil, automobilístico, movelaria, vidraçarias, etc. Dentre os vários segmentos de aplicação do vidro, os vidros domésticos (louças de mesa, copos, xícaras, e objetos de decoração) sempre estiveram presentes em nosso cotidiano. De fato, o uso doméstico foi por muito tempo a exclusiva aplicação dos vidros produzidos pelo ser humano.

Os vidros cristais, ou *crystal glasses*, são também conhecidos como vidros cristais de chumbo (*lead crystal glasses*) devido ao alto teor de óxido de chumbo (24-30 wt% PbO) nessas composições, que é o principal responsável pelo intenso brilho que caracterizam estes materiais [2]. O fator estético fez com que tais composições vítreas logo fossem aplicadas no desenvolvimento de artigos domésticos de luxo, tais como taças, vasos, etc. Vale ressaltar que o termo “cristal” utilizado neste contexto faz apenas uma alusão ao alto brilho apresentado por estes vidros em comparação ao brilho apresentado por jóias preciosas, que são materiais conhecidamente cristalinos, ou simplesmente cristais. As principais características utilizadas na classificação dos vidros cristais de chumbo são a presença de um teor mínimo de 24 %wt de PbO e índice de refração (n_d) igual ou superior a 1.54 ($n_d \geq 1.54$), como definido na Europa pela Directive 69/493/EEC (“Council Directive of 15 December 1969 on the approximation of the laws of the Member States relating to crystal glass”).

Apesar do sucesso destes vidros se dever à presença do chumbo em sua composição [2], há anos têm sido empreendidos esforços com o intuito de desenvolver composições livres deste metal. Os danos à saúde devido a exposição e contaminação por chumbo têm sido uma preocupação da comunidade ao longo das últimas décadas, tanto durante os processos de produção de artigos com chumbo nas fábricas [3,4] quanto durante seu manuseio diário pelas pessoas [5–8]. De fato, hoje em dia já são encontrados no mercado produtos livres de chumbo com características semelhantes aos

materiais que apresentam este elemento em sua composição. Entretanto, a retirada de Pb da composição de um vidro cristal de chumbo é um desafio, visto que, além do benefício estético, o chumbo também é responsável por outras importantes propriedades do material, tais como diminuição da temperatura de fusão, diminuição da temperatura de transição vítrea e maior facilidade de corte e polimento no ato da obtenção de peças artísticas, com a possibilidade de obtenção de vidros transparentes e incolores [2]. Devido a todas essas vantagens, a obtenção de vidros cristais sem chumbo se torna uma tarefa complexa uma vez que não há um único elemento, ou óxido, que forneça o mesmo conjunto de benefícios. Isto faz com que uma maior quantidade de elementos e seus óxidos sejam incorporados às composições vítreas em conjunto, a fim de substituir o chumbo e ainda manter todas as propriedades e características relevantes de um vidro cristal.

Apesar de possível, a obtenção de uma composição vítrea para o preparo de um vidro cristal sem chumbo por meio de tentativa e erro é um método altamente improdutivo, podendo tomar muito tempo, esforço e recursos financeiros. Considerando-se os múltiplos possíveis componentes de uma composição vítrea, bem como as inúmeras possíveis concentrações destes componentes, um conjunto enorme de composições precisam ser formuladas. Uma vez formulada uma composição, e o vidro resultante preparado, suas propriedades precisariam ser verificadas experimentalmente, podendo ou não apresentar valores satisfatórios.

Diante desse desafio, uma ferramenta em particular tem sido cada vez mais frequentemente explorada: a aplicação da técnica de *machine learning* (ML), em particular através das chamadas redes neurais artificiais (RNA) [9–11]. Através do treinamento e uso apropriado das RNAs em conjunto com algoritmos genéticos (AG), composições de materiais vítreos podem ser fornecidas e desenvolvidas partindo-se de condições previamente estabelecidas baseadas em resultados disponíveis na literatura. A exemplo do desenvolvimento de materiais vítreos, as RNAs têm sido aplicadas na 1) previsão das propriedades de uma dada composição vítrea proposta pelo pesquisador, ou seja, a partir de uma composição proposta a RNA calcula/estima o valor de uma determinada

propriedade para a qual a RNA foi treinada. Apesar de ser uma metodologia bastante útil no desenvolvimento tecnológico de novos materiais esse procedimento ainda requer um esforço enorme do pesquisador uma vez que o número de composições possíveis de serem propostas é gigantesca, além de poder serem necessárias um grande número de composições propostas até encontrar uma que apresente uma propriedade, ou conjunto de propriedades, que atenda às necessidades investigadas e 2) a operação inversa, ou seja, buscar composições vítreas baseadas em valores de propriedades de interesse fornecidas pelo usuário. Este último procedimento pode ser obtidos através da combinação das RNA's e certos algoritmos – por exemplo, algoritmo genético (AG) [11,12].

Em termos de desenvolvimento de vidros cristais sem chumbo, o caminho 2 se mostra como uma boa estratégia para a execução desta tarefa, visto que o número de composições e concentrações possíveis dos componentes dentro de uma significativa gama de óxidos disponíveis tornaria a exploração por tentativa e erro improdutiva. Desta forma, o uso de redes neurais artificiais para a busca por composições vítreas no desenvolvimento de vidros cristais otimizaria o tempo e a obtenção desses materiais.

Neste trabalho, é proposto o desenvolvimento de vidros cristais livres de chumbo e tendo o nióbio como seu principal substituto. Para este estudo foi utilizado o software GLAS desenvolvido no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pelo Dr. Daniel Cassar et al. para procurar possíveis composições candidatas considerando o índice de refração (n_d) desejado, a temperatura de transição vítrea (T_g) e os valores do número de Abbe (v_d). Este software fornece uma estrutura para o uso de algoritmos genéticos no projeto inverso de materiais. Para a predição, utilizamos os modelos treinados induzidos por redes neurais relatados num trabalho anterior de Dr. Daniel et al [12]. O índice de refração expressa o grau de desvio sofrido pela onda eletromagnética incidente sobre o material ao atravessá-lo, sendo que quanto maior for o desvio da onda em relação ao seu trajeto original ao percorrer o material, maior será o valor do índice de refração. Já o número de Abbe expressa a dispersão da onda eletromagnética em seus comprimentos de

onda constituintes, ou seja, a exemplo da luz visível, há a dispersão/separação das cores (comprimentos de onda) constituinte, em que um menor número de Abbe significa uma maior dispersão da luz. Com respeito a T_g , a temperatura de transição vítrea expressa a temperatura a partir da qual o líquido super-resfriado “congela”, ou seja, cessa seu movimento translacional (altíssima viscosidade) mantendo-se a estrutura do líquido super-resfriado e assim alcançando o chamado estado vítreo [13]. Tais propriedades são de fundamental importância para vidros cristais, já que n_d e v_d estão diretamente relacionados ao brilho apresentado por tais materiais, e uma baixa T_g pode indicar menor custo energético na sua produção.

Além dos valores de T_g e n_d , medidas de microdureza (Vickers) e de solubilidade química (em solução de ácido acético 4% vol.) foram realizadas. Dureza e solubilidade química são também importantes propriedades para os vidros cristais, uma vez que tais materiais não devem apresentar uma dureza muito elevada de modo a facilitar cortes e polimentos no ato da obtenção das peças trabalhadas e polidas. Entretanto, a dureza deve ser suficientemente alta para dificultar processos de deformação (marcas, riscos etc.) ao longo de sua vida útil. Uma boa solubilidade química implica que suas características visuais, como o brilho, mantenham-se mesmo quando esses materiais forem submetidos a sua utilização cotidiana e/ou processos de limpeza. Além dos vidros desenvolvidos neste trabalho, uma amostra comercial de vidro cristal sem chumbo foi caracterizada experimentalmente em termos de n_d , T_g , dureza e solubilidade química, e teve o seu valor de v_d calculado (predito) a partir de sua composição química obtida via fluorescência de raios-x (FRX), visando comparar nossas composições com um produto já estabelecido no mercado.

Os vidros cristais livre de chumbo desenvolvidos neste trabalho são vidros óxidos silicatos baseado em nióbio. Além do nióbio ser conhecido por atuar nas propriedades ópticas (como índice de refração [14,15]), é também abundante no Brasil.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo desenvolver vidros cristais sem chumbo e com nióbio como fonte principal das modulações das propriedades ópticas, com potencial para o desenvolvimento comercial. Assim, os vidros estudados são do tipo silicatos de nióbio. Os vidros aqui desenvolvidos têm por meta apresentar qualidade igual ou superior aos vidros cristais sem chumbo reportados na literatura e até aqueles encontrados no mercado atualmente. Propriedades como índice de refração (n_d), número de Abbe (v_d), temperatura de transição vítrea (T_g), dureza e solubilidade química foram investigadas a fim de se caracterizar comparativamente os novos materiais. Estes vidros deverão ainda ser transparentes e incolores. Tais propriedades serão igualmente investigadas em uma amostra comercial e comparadas àquelas dos vidros aqui desenvolvidos. As composições mais viáveis serão obtidas em laboratório, caracterizadas e os valores das propriedades de interesse (n_d , T_g , v_d , etc) serão comparados com os da amostra comercial.

3 REVISÃO DA LITARATURA

Vidros são materiais não-cristalinos, fora do equilíbrio termodinâmico (relaxam continuamente), que apresentam o fenômeno de transição vítrea [13]. Estima-se que mais de 400.000 composições de vidros, incluindo mais de 268.000 vidros óxidos já foram desenvolvidas nos últimos 5.000 anos (<https://github.com/epam/SciGlass>).

Um dos primeiros a produzir vidros "*lead crystal*" transparentes em escala industrial foi o inglês George Ravenscroft em 1674, o qual utilizava teores de PbO entre 24 e 36% em peso [16]. Devido ao brilho semelhante aos dos cristais verdadeiros (pedras preciosas, por exemplo), os vidros "*lead crystal*" têm como principal aplicação artigos de mesa/bar e decorativos de luxo, tais como taças, copos, jarros, decantadores, semi-jóias, esculturas e adornos em geral, sempre primando por excelente transparência e brilho. É um material relativamente fácil de ser processado, o que é de grande importância para o desenvolvimento desses itens decorativos, uma vez que, com várias técnicas de corte, pode-se imprimir belas formas anguladas ao produto final, que frequentemente exploram o seu alto índice de refração e dispersão para aumentar o brilho.

O mercado entende e define *lead crystal* a partir, principalmente, da descrição apresentada na Diretiva Europeia N° 69/493 de 15-12-1969 [17], que é o maior e mais antigo mercado neste seguimento. Segundo o exposto neste documento, um *lead crystal* deve conter um mínimo de 24 % em peso de PbO em sua composição e um índice de refração $n_d \geq 1,545$. O alto teor de chumbo presente nos *lead crystals* é responsável pelo alto índice de refração, diminuição da sua temperatura de trabalho e viscosidade [2,18].

O índice de refração é responsável pelo brilho emitido por estes vidros ao serem atingidos por luz visível, onde valores de 1,58 são obtidos em *lead crystals* com ~30% em peso de PbO [19]. Vale observar que outra interessante característica viabilizada pela presença do chumbo e baixos teores de metais de transição nestes vidros especiais é a sua transparência, que, em conjunto com um alto índice de refração, despertam o interesse e justificam a sua aplicação na produção de artigos decorativos.

A diminuição da temperatura de trabalho, bem como da temperatura de fusão, é outra importante característica destes produtos no que diz respeito à indústria devido ao menor custo energético e maior facilidade de trabalho em razão das temperaturas relativamente baixas durante os diversos processos de produção das peças. Isto ocorre porque o PbO, assim como SiO₂, também pode ser um formador de rede quando em grande quantidade, porém com temperatura de fusão bem mais baixa que a do SiO₂. O SiO₂ apresenta temperatura de fusão de 1710 °C enquanto o PbO possui temperatura de fusão de apenas 886 °C. E como mencionado anteriormente, a concentração mínima de PbO em *lead crystal glasses* é de 24 % em peso, favorecendo assim a redução da temperatura *liquidus* da mistura dos componentes geradores do vidro.

A viscosidade de um material varia consideravelmente com a temperatura, sendo o que valor da viscosidade diminui com o aumento da temperatura. O chumbo presente nos *lead crystals* reduz sua viscosidade, tornando-os mais “longos” (menor variação da viscosidade com a temperatura) em comparação a outros vidros. Esta característica é de grande relevância do ponto de vista prático na produção destes vidros [2].

3.1 Lixiviação de chumbo de *Lead Crystal Glasses*

Apesar do inquestionável sucesso dos *lead crystal glasses*, a própria presença do chumbo nestes produtos despertou preocupação da comunidade científica, uma vez que a toxicidade do chumbo há muito é conhecida. Desta forma, um crescente esforço dessa comunidade e do setor industrial vem sendo realizado para diminuir ou mesmo eliminar a presença de chumbo em materiais e componentes tecnológicos de amplo acesso pelo público. A preocupação com a presença do chumbo em certos itens não apenas está relacionada ao seu uso rotineiro, mas também aos prejuízos ambientais decorrentes do descarte incorreto.

Vários estudos foram realizados nas últimas décadas com intuito de avaliar a possibilidade da ocorrência de processos de lixiviação de Pb de certos artigos *lead crystals* e a conseqüentemente intoxicação por Pb por parte dos usuários

destes utensílios [20–30]. O principal objetivo desses estudos era avaliar a estabilidade química destes produtos quando expostos à diferentes meios e substâncias. Assim, o processo de lixiviação de chumbo foi investigado em função da temperatura e do tempo de exposição à meios constituídos por diferentes substâncias, tais como ácidos, álcoois e água. Nestes estudos foi verificado a dependência da quantidade de chumbo, dentre outros íons, lixiviado e o pH da solução utilizada (quanto menor o pH, maior a quantidade de chumbo lixiviado). Também foi verificado a dependência da quantidade de chumbo lixiviado e a concentração alcoólica na solução aquosa utilizada no experimento (quanto maior o teor alcoólico, maior a quantidade de chumbo lixiviado) e a dependência temporal do processo de lixiviação com a raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$). Também foi verificado que a maior parte da lixiviação do chumbo ocorre nos primeiros minutos (~5 min.) do tempo de experimento (~50%, em estudos de 24h, por exemplo). Embora existam ainda questionamentos a respeito da quantidade de chumbo lixiviado e seu potencial efeito sobre a saúde dos consumidores, estes estudos trouxeram evidências de que tais produtos (vidros cristais à base de chumbo) são potenciais fontes de contaminação por chumbo.

Um importante trabalho desenvolvido por Graziano e Brum, e publicado na renomada revista científica “The Lancet” no início da década de 90 [7], evidenciou o processo de lixiviação de Pb em decantadores e vidros de cristal (*lead crystal*). O estudo apontou que este processo seria potencialmente uma nociva fonte de intoxicação por Pb. Basicamente, os estudos realizados pelos autores comparavam o aumento da concentração de Pb (concentração padrão de 98 µg/L) presente em vinhos armazenados em decantadores com 0% de Pb (*non-crystal decanter*), e aqueles compostos por 24% e 32% em peso de PbO (*crystal decanters*) por um período de 4 meses. Para decantadores compostos por 24% e 32% em peso de PbO foram verificados, respectivamente, concentrações de 2162 e 5331 µg/l após esses 4 meses. Por outro lado, não foi verificado aumento na concentração de Pb no decantador sem chumbo. Também, neste trabalho, foram verificados processos de lixiviação de Pb em taças de cristal de vinho que, embora em menores concentrações, ocorriam dentro de minutos.

Num trabalho posterior desenvolvido por Seddon e Whall [30], os resultados obtidos por Graziano e Brum [7] foram investigados e confirmados. Foram verificados processos de lixiviação de Pb em *lead crystal wine glass* à temperatura ambiente contendo vinho com teor alcoólico de 15%. Os autores também investigaram os mecanismos de liberação de chumbo de vidros silicatos de chumbo. Para tal, foram realizados testes rápidos de solubilidade química em solução alcoólica (não especificada) de *lead silicate glasses* com alto teor de chumbo (~54 %massa de PbO), e mantido à temperatura constante de 50 ± 1 °C. Além do acompanhamento da quantidade de chumbo liberado na solução, foram realizados testes de espectroscopia por reflexão de infravermelho (IRRS, do inglês Infra Red Reflective Spectroscopy) para o monitoramento da superfície do vidro. Foi constatado que a liberação de chumbo variava (diminuía) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$), o que, segundo os autores, sugere um processo de liberação controlado por difusão. Este resultado comumente indica a formação de uma camada na superfície de vidro silicato (*silicate glass*) durante o processo de corrosão através do qual as espécies se difundem. Os resultados obtidos do IRRS corroboraram o entendimento dos resultados prévios e indicaram ainda a formação de uma camada tipo-sílica na superfície do *lead crystal glass*. Foi concluído que esta camada agia, aparentemente, para proteger e inibir parcialmente a liberação de chumbo.

Numa tentativa de analisar o processo de lixiviação de chumbo em artigos do tipo *lead crystal* em condições típicas do seu uso, Susan C. [25] analisou esses produtos segundo teste padrão estipulado por agências internacionais (AOAC 1995, ASTM 1995). A investigação realizou testes com vinho e ácido acético durante um período de 24 h (1440 min) à temperatura ambiente, além de 20°C para vinho. Não houve variação apreciável da quantidade de chumbo lixiviado em relação às diferentes temperaturas trabalhadas. Além disso, foi verificado que a quantidade de chumbo liberada nas soluções no primeiro minuto de contato destas com o *lead crystal* foi de, aproximadamente, 50% do total de chumbo lixiviado durante 30 minutos de experimento e que por volta de 30% do total de chumbo liberado durante 1440 minutos (24h) ocorreu no primeiro minuto de contato. Tais observações foram constatadas para ambas as soluções.

3.2 Atacando o problema de lixiviação de chumbo

Diversos estudos já demonstraram que o processo de lixiviação do chumbo em *lead crystals* pode ser diminuído por meio de repetidos ataques químicos à essas superfícies antes do seu uso [25,29–31]. Diante dos resultados obtidos e da necessidade de inibir completamente a lixiviação, vários outros estudos publicados e patenteados apresentaram propostas do tratamento da superfície dos *lead crystals* como estratégia para inibir a lixiviação de chumbo [20,27,32,33]. Tais tratamentos consistiam, basicamente, no revestimento interno dos produtos por uma substância não tóxica, geralmente em altas temperaturas. Alguns consistiam em aplicar uma camada micrométrica de um vidro livre de chumbo [20], outros aplicavam um revestimento através da deposição de substâncias sólidas contida no gás formado no interior do produto ou mesmo inseridos na forma de pó e polidos quimicamente [21]. Outros descrevem o tratamento da superfície interna do produto através da extração prévia do chumbo das camadas mais superficiais e o posterior preenchimento dos interstícios, antes ocupados pelo chumbo, por um cátion não-tóxico [33].

Embora todos esses estudos tenham demonstrado que os processos investigados foram eficazes em diminuir a liberação do chumbo, eles não discutem o possível impacto destes tratamentos sobre as propriedades de interesse desses materiais como, por exemplo, o brilho e transparência. Além disso, do ponto de vista industrial, esses processos acabam não sendo tão satisfatórios uma vez que demandam uma série de novas etapas no processo produtivo. Ainda assim, mesmo em baixas concentrações (0,48 $\mu\text{mol/l}$), chumbo pode a longo prazo provocar problemas de saúde, devido ao seu acúmulo [3–5,34,35].

Esse cenário indica claramente que a substituição total do chumbo por elementos não-tóxicos continua sendo a opção mais segura e que o desenvolvimento de vidros tipo cristal livre de chumbo, os chamados *lead-free crystal glasses*, é altamente relevante. Nas últimas décadas, pesquisas envolvendo “*lead-free crystal glasses*” resultaram em artigos e principalmente patentes [36–49], o que expressa o interesse em não apenas diminuir, mas eliminar elementos tóxicos. Os artigos científicos e tecnológicos sobre *lead*

crystal glasses trazem estudos sobre composições químicas, processos de lixiviação de chumbo, procedimentos para redução de lixiviação de chumbo, tratamento de resíduos rico em chumbo, provenientes dos processos de fabricação destes objetos. Dentre estes temas, estudos sobre a lixiviação de chumbo representa a sua grande maioria.

Existe uma grande variedade nas composições químicas elaboradas e os respectivos efeitos sobre as propriedades químicas-físicas observadas nesses materiais (patentes). As primeiras combinações propostas para a substituição do chumbo baseavam-se principalmente no bário (Ba) em combinações com outros elementos (Ti e Zn, principalmente) [37,38,38,39,43–48]. A adição do bário é associada ao aumento da densidade e do índice de refração dos materiais preparados.

Porém a presença do bário também tem sido evitada na composição dos *lead-free crystals* devido ao seu caráter tóxico. Apesar de até o momento não haver uma legislação específica para o controle e presença do bário nestes produtos, alguns trabalhos têm demonstrado interesse em propor composições químicas para a produção de *lead-free crystal* sem a presença do bário [40,42,50].

Alguns trabalhos [37,45,46] apresentaram composições (com e sem bário) com índice de refração de $\sim 1,52$ e temperaturas *liquidus* de aproximadamente $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, que são valores modestos ainda em comparação aos *lead crystals*, que podem apresentar um índice de refração $\geq 1,54$ e temperatura *liquidus* $\leq 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3 Presença do óxido de nióbio (Nb_2O_5) em Lead-free Crystals

Embora o número de composições de *lead-free crystal glasses* contendo nióbio (óxido de nióbio, Nb_2O_5) ainda seja pequena frente às demais composições propostas ao longo do último século, sua utilização tem ganhado importância. A adição de nióbio tem sido apontada como favorecedor da resistência à solarização (surgimento de cor devido à exposição aos raios solares), do aumento do índice de refração e da resistência química[49,51,52].

Na United States Patent N° 5434111A [45] é proposto um “*lead and barium-free crystal glass*”, contendo Nb_2O_5 , indicado para a produção de vidros e artigos domésticos contendo um índice de refração (n_d) acima de 1,52 e uma densidade de pelo menos $2,45 \text{ g/cm}^3$, além de alta resistência hidrolítica e boa resistência à solarização.

Na patente Cooperation Treaty (PCT) n° 96/18586 [48] é apontada como primeira reivindicação (*claim 1*) uma faixa de combinações de óxidos que atinge valores de parâmetros comparáveis aos dos *lead crystal glasses*, com densidade acima de $2,9 \text{ g/cm}^3$ e índice de refração maior que 1,545, nas quais o chumbo é substituído por uma mistura de zinco, bário, lantânio, nióbio e bismuto, com um conteúdo total destes elementos de 26% a 33% em peso, sendo que a quantidade dos demais elementos deve estar entre 4% a 14% desconsiderando-se o óxido de zinco.

Na patente Cooperation Treaty (PCT) n° 2004/063108 A1 [49] é apresentada uma composição química contendo nióbio de um vidro para a produção de *lead-free crystals* com densidade maior que $2,4 \text{ g/cm}^3$, índice de refração de pelo menos 1,51, e alta resistência ao ataque químico.

A patente Office of Industrial Property (Czech Republic) n° 303117B6 [40] relata a invenção de *crystal glass* sem chumbo e incolor (*lead-free crystal glass*) contendo óxidos de lantânio e nióbio, com um índice de refração acima de 1,54 e uma densidade de pelo menos $2,58 \text{ g/cm}^3$, com disponibilidade para a produção manual de vidros utilitários de alta qualidade em dispositivos de fusão a gás ou elétricos. Além disso, o invento propõe um *crystal glass* livre de bário, ou seja, um *lead- and barium-free crystal glass*.

No geral, as propriedades obtidas pelos vidros cristais contendo nióbio são bastantes promissoras, porém ainda há espaço para se buscar melhores resultados, além de garantir a combinação de boas propriedades relevantes para estes materiais (índice de refração, número de Abbe (pouquíssimo estudado), temperatura de fusão e de transição vítrea, baixa solubilidade química, etc.).

3.4 Uso de inteligência artificial para resolução de problemas práticos

O grande desafio imposto para a substituição do chumbo presente nos *lead crystal glasses* se deve ao fato desse elemento ser responsável por várias das principais propriedades físicas e químicas relevantes para a produção e aplicação destes produtos, como mencionado anteriormente. Dessa forma, faz-se necessário uma combinação de vários outros elementos para que haja a manutenção, ou mesmo melhoria, dessas propriedades relevantes (alto índice de refração, baixo número de Abbe - alta dispersão cromática, baixa solubilidade química, boa transparência e ausência de cor, dureza controlada, alta fusibilidade e vitrificabilidade) [2]. Desta forma, se torna extremamente difícil a busca por tais combinações através da “tentativa e erro”, uma vez que esse processo demandaria uma quantidade enorme de recursos humanos e financeiros além de, obviamente tempo.

No intuito de contornar tal obstáculo, uma nova proposta de obtenção de composições favoráveis à substituição do chumbo (não limitado a este) foi desenvolvida pelo nosso laboratório e parceiros [12]. Tal proposta refere-se ao emprego de algoritmos computacionais através da técnica de inteligência artificial (IA) denominada “*machine learning*”. Com o auxílio de técnicas computacionais, uma série de composições vítreas com potencial de apresentar combinações desejadas de propriedades de interesse podem ser geradas e analisadas previamente, permitindo assim direcionar recursos de maneira muito mais eficiente. O uso de IA se mostra não apenas como uma alternativa, mas também como uma poderosa ferramenta para o *design* de novos materiais. Naturalmente, recursos humanos e financeiros ainda são de suma importância, porém com o direcionamento dado por esta ferramenta, os custos e o tempo necessários podem ser drasticamente reduzidos.

Uma das técnicas de *machine learning* são as chamadas redes neurais artificiais, inspiradas nas redes neurais biológicas. Essas redes neurais são responsáveis pelos cruzamentos de informações que proporcionam a capacidade de adaptar, aprender, organizar e reter conhecimento. As redes neurais artificiais são modelos computacionais responsáveis pelo processamento, cruzamento e armazenamento de informações, com um notável poder de identificação de padrões que podem estar contidos nos dados

analisados [11]. As redes neurais artificiais, utilizadas para prever os valores das composições vítreas a serem obtidas neste trabalho [12], foram treinadas através do fornecimento de dezenas de milhares de dados de composições vítreas e suas respectivas propriedades de interesse reportadas na literatura (<https://github.com/epam/SciGlass>).

Outro importante conceito relacionado a *machine learning* e implementado no software GLAS é o de Algoritmo Genético (AG). Tal ferramentado opera em conjunto com as RNAs na seleção das melhores composições dentre a vasta gama de composições analisadas. Através de restrições pertinentes no desenvolvimento dos vidros desejados, o AG possibilita e otimiza o processo de cruzamento de dados (teores de óxidos específicos e propriedades, por exemplo) das composições analisadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Obtenção das composições dos vidros (machine learning).

Todas as composições estimadas neste estudo foram obtidas utilizando o software GLAS, desenvolvido pelo Dr. Daniel R. Cassar e colaboradores, que foi aplicado e mais detalhadamente descrito em um trabalho prévio [12]. Dr. Cassar desenvolveu um script de fácil configuração que utiliza a estrutura de busca e modelos preditivos do GLAS. Tal script permite configurar diversos parâmetros de busca para o design inverso de materiais. Este trabalho utiliza uma versão deste script que pode ser executada na plataforma Google Colab, que é capaz de executar códigos em Python na nuvem, utilizando o processamento de servidores do Google. O software GLAS fornece composições vítreas com base em um intervalo de valores de índice de refração, temperatura de transição vítrea e número de Abbe (dispersão da luz) previamente fornecidos. Adicionalmente, é possível estabelecer os óxidos que poderão estar presentes nas composições, além de ser possível estabelecer um intervalo em %mol com que cada óxido selecionado pode estar presente na composição final, dentre outros controles possíveis.

Como anteriormente mencionado, os parâmetros fundamentais utilizados para guiar o software na busca das composições desejadas foram o índice de refração (n_d), temperatura de transição vítrea (T_g), número de Abbe (v_d), o teor de óxido de nióbio ($Nb_2O_5 \leq 9$ %mol), e a quantidade de SiO_2 (≥ 60 %mol). De todas as composições obtidas pelo uso de RNAs, oito foram escolhidas para o processo de fusão e obtenção dos vidros. Os vidros 1, 2, 3 e 4 foram inicialmente obtidos sem a imposição de um valor desejado da temperatura de transição vítrea máxima, enquanto para os vidros 5, 6, 7 e 8 estabeleceu-se tanto os valores de índice de refração (mínimo de 1,55), quanto os valores de temperatura de transição vítrea (máximo de 570 °C). Em relação a v_d , esta propriedade foi fixada com um valor máximo de 47, exceto para o vidro 5 (para o qual buscou-se uma composição com um teor de Nb_2O_5 menor que 1 %mol). O software não encontrou nenhuma composição que atendesse simultaneamente aos requisitos de $Nb_2O_5 \leq 1$ %mol e $v_d \leq 47$ (demais condições expressas anteriormente presente). Com isso, simulações foram realizadas permitindo-se valores de v_d

acima de 47, resultando na composição C5. Adicionalmente, foi imposto ao software uma quantidade mínima de SiO_2 (≥ 60 %mol), aos vidros desejados, para aumentar as chances de sucesso na vitrificação, já que SiO_2 é um óxido formador de rede. Todos esses parâmetros de partida estão listados na Tabela 4.1, incluindo os óxidos considerados em cada busca:

Tabela 4.1 – Parâmetros (constraints/restrições) usadas na operação realizada pelo algoritmo genético. Elementos com travessão (–) não foram utilizados na busca da composição em questão. Elementos não especificados não receberam restrições especiais. Cx denota a composição resultante do número x de 1 a 8.

Parâmetros	C1	C2	C3	C4	C5	C6-C8
n_d	≥ 1.55	≥ 1.55	≥ 1.55	≥ 1.55	≥ 1.55	≥ 1.55
v_d	≤ 47	≤ 47	≤ 47	≤ 47	≤ 55	≤ 47
T_g (°C)					≤ 570	≤ 570
Al_2O_3						
B_2O_3	≤ 4	≤ 4				—
CaO						
K_2O						
La_2O_3					—	
Li_2O						
MgO						
Na_2O						
Nb_2O_5	≤ 9	≤ 9	≤ 9	≤ 9	≤ 1	$\geq 1; \leq 3$
P_2O_5	≤ 4	≤ 4	—	—	—	—
Sb_2O_3			≤ 2	—		≤ 1
SiO_2			≥ 60	≥ 60	≥ 60	≥ 60
SrO						
TiO_2			—	—		≤ 1
ZnO						
ZrO_2				—	—	—

Formadores de rede (≥ 60)	SiO ₂ - P ₂ O ₅ - B ₂ O ₃	SiO ₂ - P ₂ O ₅ - B ₂ O ₃	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
----------------------------------	--	--	------------------	------------------	------------------	------------------

O código utilizado é dividido em quatro seções principais definidas como: Desing, Constraints, Searcher e Report (Figura 4.1). A Figura 4.1 é uma descrição da função de cada seção na busca dos vidros desejados.

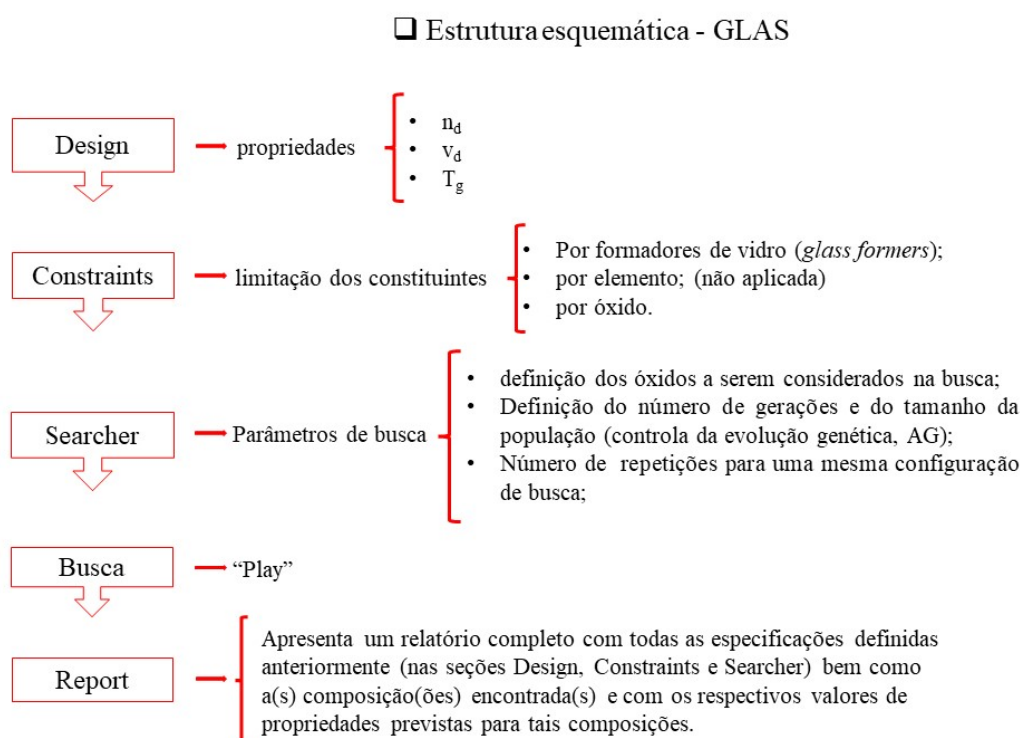


Figura 4.1 – Representação esquemática do script do software GLAS utilizado neste trabalho.

Na seção *Design* são definidas as propriedades que serão utilizadas na otimização da busca de composições vítreas almejadas por este trabalho. Cinco propriedades são de interesse deste trabalho, sendo elas índice de refração (n_d), temperatura de transição vítrea (T_g), número de Abbe (v_d), dureza e solubilidade química. Porém, obter composições capazes de gerar vidros que apresentem simultaneamente valores desejáveis deste conjunto de propriedades seria extremamente de difícil. Desta forma, seria de grande relevância partir de composições para as quais já se soubesse ser capaz de gerar vidros que

apresentem valores desejáveis de uma ou mais destas propriedades. Esta é a relevância da aplicação do software GLAS neste trabalho, o qual foi treinado para poder fornecer composições vítreas capazes de gerar vidros que apresentem valores de n_d , T_g e v_d previamente estabelecidos. Vale destacar que estas três propriedades foram simultaneamente aplicadas em todas as buscas realizados durante este trabalho.

Ainda na seção *Design* é possível estabelecer valores máximos e mínimos para cada uma das três propriedades utilizadas na busca. Por fim, um último refino de busca presente nesta seção do software é o objetivo atribuído a uma propriedade específica. Neste ponto é possível optar por resultados que favoreçam a maximização ou minimização do valor permitido (valor máximo e mínimo atribuído a uma propriedade) para cada uma das propriedades. Por exemplo, maiores valores de n_d são, em geral, desejáveis e, portanto, composições com chance de fornecer maiores valores de n_d são priorizadas. Por outro lado, baixos valores de T_g e v_d são, em geral, desejados. Neste trabalho são buscadas composições vítreas objetivando a maximização de n_d e minimização de T_g e v_d .

Na seção *Constraints* é possível estabelecer a concentração dos óxidos que poderão compor a composição final fornecida pelo software (se encontrada, naturalmente). Nesta seção são estabelecidos os óxidos responsáveis pela formação da fase vítrea do vidro, ou seja, são estabelecidos os *glass formers*. Ainda, é possível estabelecer a fração mínima de *glass formers* presentes no vidro. Neste trabalho, o único óxido escolhido para atuar como *glass former* foi o SiO_2 , para o qual foi estabelecido um teor mínimo de 60 %mol. Além dos óxidos formadores de vidro, é possível estabelecer nesta seção um intervalo de concentração permitido para os óxidos pertencentes ao domínio dos compostos óxidos selecionados para compor as buscas (definidos na seção *Searcher*). Um exemplo desta ação aplicada durante o desenvolvimento do trabalho durante uma das várias buscas realizadas foi a restrição do teor de Sb_2O_3 , onde o mesmo podia variar de 0 %mol a 1 %mol. Uma outra forma de atuar sobre a concentração dos componentes do vidro buscado é atuando na concentração

direto do elemento, e não apenas do seu óxido. No entanto, esta funcionalidade não foi explorada nas buscas conduzidas neste estudo.

Na seção *Searcher* é definido o domínio dos compostos passíveis de compor uma eventual composição encontrada pelo software. Também nesta seção é possível atuar sobre a evolução genética através do número de gerações e do tamanho da população. O tamanho da população aplicada ao longo do estudo foi único e igual a 400. Este número representa a quantidade de composições geradas randomicamente pelo software e que serão objetos alvo da ação dos algoritmos genéticos na seleção e evolução destas composições, ou indivíduos, dando origem a uma nova população, ou geração. A cada ciclo de aplicação dos algoritmos genéticos e fazendo uso dos objetos de otimização (valores de propriedades aplicadas, *Design*) uma nova geração é formada dando origem a uma nova população. Tal processo se repetirá de acordo com o número de gerações fornecida ao software nesta seção (*Searcher*). O número de gerações aplicada neste trabalho foram de 2000 (duas mil). Este número foi proposto apenas qualitativamente, julgando ser um número expressivo de gerações, mas que não necessita de um intervalo de tempo significativamente longo para concluir uma busca. Após a obtenção da geração de número 2 mil, a população representante desta geração poderá ou não conter uma composição que atenda às exigências do projeto proposto. Ou pode até mesmo conter mais de uma composição desejável. Contudo, é importante salientar que mesmo que o GLAS não encontre uma composição para uma dada configuração, isto não implica que a mesma não exista. Da mesma forma, mesmo para composições existentes não há garantia de que o GLAS encontraria as mesmas apenas por aplicar as condições que a princípio deveriam levar a estas composições. Este fato se deve à aleatoriedade da formação da primeira população, obtida de maneira completamente randômica, e pelo próprio processo evolutivo das gerações seguintes. Dito isto, uma outra configuração que podemos realizar na seção *Searcher* é definir o número de repetições que podemos aplicar para uma mesma configuração de busca, o que pode melhorar as chances de obter uma composição satisfatória. Uma vez configurada cada uma das seções, o software está pronto para iniciar a busca (seção *Busca*).

Concluído todo o processo de busca, o software possibilita a obtenção do relatório (report, Figura 4.1) completo das configurações aplicadas em cada seção do código, através do comando *Report* (seção *Report*). Além de obter o resultado busca, ou seja, a composição e suas propriedades calculadas/preditas. É importante destacar que sempre uma, ou mais, composição é reportada, independente destas atenderem ou não aos requisitos da configuração aplicada.

4.2 Fusão dos vidros

Para produzir os vidros, os seguintes reagentes com pureza $\geq 99\%$ foram utilizados: SiO_2 (Zetazil 4, Vitrovita), Nb_2O_5 grau ótico (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM), NaNO_3 (Sigma Aldrich), KCO_3 (Sigma Aldrich), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), Al_2O_3 (Almatis), La_2O_3 (Alfa Aesar) LiNO_3 (Oregon), MgO (Sigma Aldrich), Sb_2O_3 (Vetec), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, TiO_2 (Sigma Aldrich), ZnO (Synth), ZrO_2 (Alfa Aesar), B_2O_3 (Sigma Aldrich) e P_2O_5 (Sigma Aldrich). Os reagentes foram pesados e misturados em moinho de jarros durante 12 h com rotação de 195 rpm visando obter cerca de 100 g de cada vidro. As misturas foram colocadas em cadinho de platina e fundidas a temperatura de ~ 1500 °C durante 3h, para todos os vidros. Durante esse período, O líquido viscoso foi três vezes vertido em placa metálica, quebrado e refundido para aumentar a homogeneidade da mistura. A mistura foi então mantida na temperatura máxima de fusão (~ 1500) durante mais 4h, e colocada em moldes de grafite dos quais resultaram amostras com dimensões de aproximadamente 2,95 x 1,28 x 1,28 cm. As peças vítreas obtidas foram recozidas à ~ 40 °C abaixo de suas respectivas temperaturas de transição vítrea (Os valores preditos de T_g foram utilizados para a proposição das temperaturas de recozimento) para a eliminação de tensões residuais e a eficiência deste processo foi observado através de um polarizador (ESSILOR). Todos os vidros recozidos através deste processo apresentaram satisfatória eliminação de tensões residuais.

4.3 Differential Scanning Calorimetric – DSC (ou, Calorimetria de Varredura Diferencial).

As temperaturas de transição vítrea (T_g) de todos os vidros foram obtidas através de medidas de calorimetria de varredura diferencial (CVD), ou *differential scanning calorimetric* (DSC), usando um equipamento NETZSCH STA 449C *thermal analyser*. Para tal, amostras de 20-35 mg foram selecionadas e colocadas em cadinho de platina em ar, partindo da temperatura ambiente até uma temperatura de 850 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹.

4.4 Determinação do índice de refração (n_d)

As medidas de índice de refração (n_d) foram realizadas em refratômetro PR2 Pulfrich utilizando lâmpada de Hélio linha d (He-d), com comprimento de onda (λ) de 587,6 nm. Para tal, amostras em forma de paralelepípedo de cada composição estudada foram preparadas de maneira a apresentar pelo menos duas superfícies adjacentes formando um ângulo de 90° entre si. À essas duas faces de cada amostra, foram submetidas a polimentos ópticos. As amostras foram inicialmente submetidas a polimento com o auxílio de lixas de granulação 150, 220, 320, 400, 500, 600 e 1200 mesh, seguido do polimento em tecido de veludo com auxílio de uma politriz manual (Mille), fazendo-se uso de solução de óxido de cério.

Os valores de índice de refração foram obtidos de acordo com o manual do equipamento, o qual fornece o valor do índice de refração de acordo com a lâmpada, linha utilizada (comprimento de onda) e o respectivo ângulo observado.

4.5 Solubilidade Química

A solubilidade química dos vidros foi determinada através de testes de perda de massa (perda de massa por área, $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$) de acordo com a norma ISSO 6872:2008 (Dentistry – ceramic materials). Originalmente, a norma é destinada à materiais cerâmicos aplicados a itens dentários, contudo, consideramos apropriado usá-la no presente estudo. Apesar do material estudado neste trabalho ser vítreo, com algumas particularidades em relação às

cerâmicas ou vitrocerâmicas, ainda assim é um material cerâmico, além disso a solução proposta por esta norma é a solução de ácido acético 3% vol., que, como vimos anteriormente, é bastante utilizada nos estudos de solubilidade química no processo de lixiviação do chumbo em amostras lead crystal glass (vidro cristal de chumbo). Também, não há uma norma específica para o estudo de solubilidade química de materiais tipo vidro cristal (ou, crystal glass). As dimensões e massas das amostras foram inicialmente medidas e, em seguida, as amostras foram imersas em solução de ácido acético 4% vol. durante ~16h. Após esse período, a massa das amostras foi novamente medida e a perda de massa foi determinada. Respeitando a ISO 6872 em relação à área total mínima sujeita ao ataque químico ($30 \pm 0,5 \text{ cm}^2$), várias amostras foram obtidas para cada vidro. Vale mencionar que a norma não especifica a aplicação do procedimento em uma amostra única, mas que haja uma área mínima de exposição do material analisado à solução. As áreas obtidas para os vidros analisados neste estudo (incluindo a amostra comercial) foram de 31,2 – 35,7 cm^2 .

4.6 Microdureza (Vickers hardness – H_v)

Amostras das composições estudadas foram submetidas a testes de dureza Vickers através de um microdurômetro (Model-FM-7E, Future-tech Corporation, Tokyo, Japan) equipado com um indentador Vickers (pirâmide de base quadrada). As amostras foram cortadas de maneira que suas faces paralelas estivessem planas e alinhadas, e a uma das faces foi aplicado polimento óptico, como previamente descrito na seção 3.4.

Os testes foram realizados com carga de 200gf, equivalente a aproximadamente 1,96 N, durante 15s (umidade ambiente de ~ 34%). O processo foi feito de acordo com a norma ASTM C1327-15. Seis endentações foram feitas em cada amostra sob essas mesmas condições. A H_v foi calculada através da equação 4.1:

$$H_v = (0,102) * (1,8544) \frac{F}{d^2} \quad (4.1)$$

onde, H_v é a dureza Vickers (HV, adimensional), F é a carga aplicada (N) e d é o comprimento médio das diagonais da indentação (mm). O valor de H_v fornecido pela equação (4.1) em unidades de GPa é obtido como segue (equação 4.2):

$$H_v = (0,0018544) \frac{F}{d^2} \quad (4.2)$$

4.7 Medidas de DRX

Os vidros preparados neste trabalho foram analisados por difração de raios X utilizando um equipamento Rigaku modelo Ultima IV e um Bruker modelo D8 Advance. Ambos difratômetros são equipados com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418 \text{ \AA}$). Os experimentos foram realizados em amostras bulk usando um passo de 0,02 entre 10° e 90° (2θ).

4.8 Medida de FRX

A amostra comercial utilizada neste trabalho foi analisada por fluorescência de raios X utilizando um equipamento Rigaku modelo ZSX Primus II. As análises são de caráter semi-quantitativo. O experimento foi realizado em amostras bulk usando um passo de 0,020 entre 5° e 90° .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente trabalho, os valores de n_d e T_g preditos pelo GLAS para as composições selecionadas foram verificados experimentalmente para a caracterização dos vidros. Devido às limitações experimentais, medidas de número de Abbe (v_d) não puderam ser realizadas. Contudo, os valores preditos de v_d auxiliam na escolha das composições para as quais os valores de n_d e T_g estejam em acordo com os dados, tanto preditos, quanto medidos (experimentais).

5.1 Obtenção e seleção de composições químicas

O design das composições químicas para os vidros foi executado com o auxílio do código GLAS. Os parâmetros gerais de partida utilizados estão listados na Tabela 4.1. Dentre as várias composições obtidas, oito foram selecionadas para serem fundidas e caracterizadas; essas composições são apresentadas na Tabela 5.1. Os valores preditos para o índice de refração (n_d), temperatura de transição vítrea (T_g) e número de Abbe destes vidros também estão listados na Tabela 5.1. O aspecto visual dos vidros obtidos dessas composições pode ser visto nas Figuras 5.1 e 5.2. A composição química da amostra comercial (C_c), obtida através de medidas de fluorescência de Raios-X (medida semi-quantitativa), também é apresentada na Tabela 5.1. Na Tabela 5.2 são apresentados os valores calculados/preditos e experimentais de n_d e T_g da amostra comercial, bem como o seu valor calculado/preditos de v_d .

Tabela 5.1 - Composições químicas dos vidros sintetizados (C1 – C8) e do vidro comercial (Cc), e suas propriedades calculadas/teóricas. Valores em %mol.

Óxidos	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	Cc
Al₂O₃	--	1,33	--	0,73	--	--	--	--	2,31
B₂O₃	3,03	0,67	--	--	--	--	--	--	--
CaO	3,03	0,67	--	--	6,94	--	0,61	--	4,91
K₂O	--	1,33	7,84	7,30	2,08	6,54	6,06	3,03	1,58
La₂O₃	--	--	--	--	--	1,31	1,21	1,21	--
Li₂O	3,03	4,00	--	--	2,78	0,65	0,61	0,61	--
MgO	--	--	4,58	4,38	2,78	--	0,61	--	--
Na₂O	--	0,67	4,58	4,38	7,64	9,80	12,12	17,58	13,18
Nb₂O₅	3,03	5,33	5,23	7,30	0,69	2,61	2,42	1,82	--
P₂O₅	--	2,00	--	--	--	--	--	--	--
Sb₂O₃	21,21	2,00	1,31	--	--	0,65	0,61	0,61	--
SiO₂	66,67	57,33	60,13	60,58	68,07	65,36	60,61	59,98	66,58
SrO	--	2,00	9,80	10,22	6,94	5,23	3,64	3,03	--
TiO₂	--	--	--	--	0,69	0,65	--	0,61	--
ZnO	--	20,67	4,58	5,11	1,39	7,19	11,52	11,52	9,72
ZrO₂	--	2,00	1,96	--	--	--	--	--	1,71
n_d	1,727	1,670	1,640	1,640	1,562	1,597	1,600	1,592	1,55
T_g (°C)	462	571	615	632	508	542	531	525	552
v_d	30,01	38,71	41,50	40,89	54,39	46,55	46,44	46,48	56

Tabela 5.2 - Propriedades calculadas e experimentais da amostra comercial.

Composição /propriedade	n_d		T_g (°C)		v_d
	Predito	Exp.	Predito	Exp.	Predito
Cc*	1.55	1.559	552	520	56

*Os valores preditos/calculados de n_d , v_d e T_g do vidro comercial foram obtidos a partir da composição do mesmo obtida via FRX e apresentada na Tabela 5.1.

**Figura 5.1** - Imagens dos vidros 1, 2, 3 e 4



Figura 5.2 - Imagens de amostras dos vidros 4, 5, 6, 7 e 8 e do vidro comercial (Cc).

5.1.1 Composições C1 e C2

A Tabela 5.3 mostra os valores preditos de n_d , T_g , e v_d das composições C1 e C2. A composição C1 foi previamente descrita em um trabalho recente publicado por nosso grupo em que o código GLAS foi detalhadamente apresentado [12]. Porém, neste trabalho citado, o vidro foi fundido a partir da composição C1 com a substituição do Nb_2O_5 por La_2O_3 devido à falta do óxido de nióbio durante a realização dos procedimentos laboratoriais. Neste trabalho, a C1 foi utilizada como referência e ponto de partida no presente estudo.

Tabela 5.3 - Valores preditos de n_d , T_g , e v_d para as composições C1 e C2.

Medidas experimentais destes vidros não foram realizadas.

Composição /propriedade	n_d		T_g (°C)		v_d
	Predito	Exp.	Predito	Exp.	Predito
C1	1,727	--	462	--	30,01
C2	1,670	--	571	--	38,71

C1 e C2 não tiveram seus valores de n_d e T_g determinados pois os vidros resultantes destas composições não produziram materiais ausentes de cor e/ou transparentes (Figura 5.1), que são características indispensáveis para o material final desejado. C1 apresentou coloração âmbar, o que pode ser relacionado à presença de uma elevada quantidade de Sb_2O_3 [53]. Por sua vez, C2 resultou em um vidro opaco devido à separação de fases líquidas sofrida pelo mesmo, já que uma análise de difração de raios-x não apresentou picos de difração (Figura 5.3). A presença de separação de fases é um fenômeno comum em vidros e que não pode ser previsto pela versão atual do GLAS.

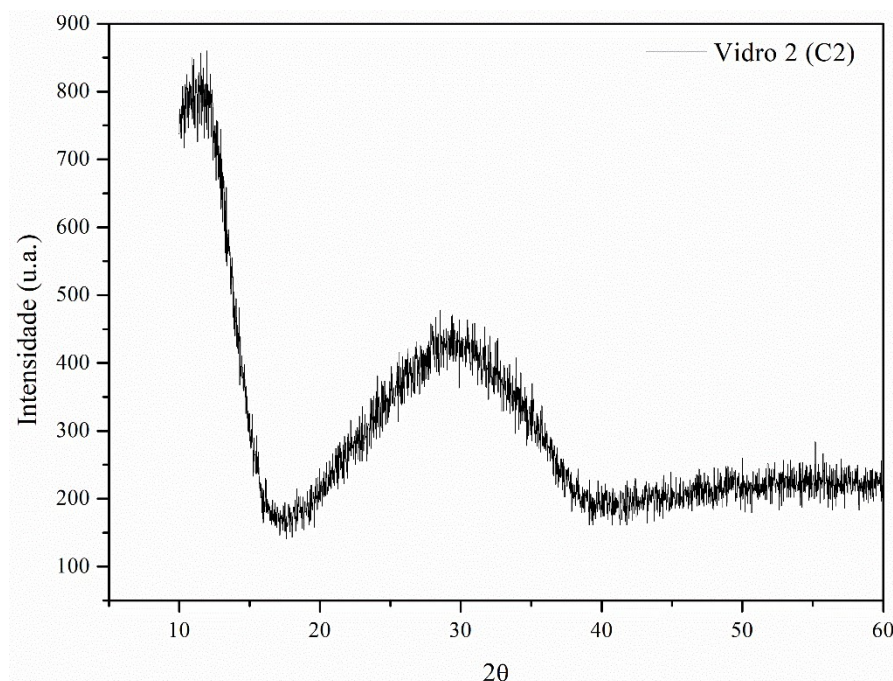


Figura 5.3 - Difratomia de Raios X do vidro 2 (C2).

5.1.2 Composição C3

A Tabela 5.4 mostra os valores preditos para n_d , T_g e v_d e os valores experimentais para n_d e T_g da composição C3.

Tabela 5.4 - Valores preditos e experimentais de n_d e T_g , e valores preditos de v_d para a composição C3.

Composição /propriedade	n_d		T_g (°C)		v_d
	Predito	Exp.	Predito	Exp.	Predito
C3	1.640	--	615	615	41.50

Para contornar os problemas observados nos vidros C1 e C2, a saber, cor escura e separação de fases, respectivamente, o *design* de uma terceira composição (C3) utilizando o GLAS foi realizado. Para C3 limitou-se a quantidade de Sb_2O_3 a valores ≤ 2 %mol, além da quantidade total de reagentes (vidros com no máximo 11 óxidos). A composição C3 também pode ser verificada na Tabela 5.1. O vidro obtido a partir de C3, apesar de ter apresentado um alto grau de transparência, é levemente amarelado, como pode ser visto na Figura 5.1. A tentativa de estimar o valor de n_d de C3 foi inviabilizada devido a um possível processo de absorção da luz no comprimento de onda do feixe utilizado (linha He-d, 587,6 nm), visto que a linha de refração pôde ser observada quando utilizados outros comprimentos de onda. Por outro lado, o valor de T_g foi estimado em 615 °C, o que está em excelente concordância com o valor previsto pelo software, como pode ser visto na Tabela 5.4.

5.1.3 Composição C4

A Tabela 5.5 mostra os valores preditos para n_d , T_g e v_d e os valores experimentais para n_d e T_g da composição C4.

Tabela 5.5 - Valores preditos e experimentais de n_d e T_g , e valores preditos de v_d para a composição C4

Composição /propriedade	n_d		T_g (°C)		v_d
	Predito	Exp.	Predito	Exp.	Predito
C4	1.640	1.634	632	650	40.89

Considerando os resultados de C3 e buscando prevenir o aparecimento de cor, evitou-se a inserção de elementos capazes de prover tal característica durante a simulação das composições no software para uma composição seguinte. Assim, exceto por Nb e Zn, todos os demais elementos de transição, incluindo o Sb, foram evitados em C4. Estes elementos podem gerar óxidos (M-O), entre outras espécies (M-L), com intensa transferência de carga de ligantes (L) como oxigênio para o íon metálico (L→M) ou do íon metálico para o ligante (M→L) e assim absorver fortemente em comprimentos de ondas na região do ultravioleta ou do espectro visível [54]. Embora essas transferências de carga (M→L) normalmente não resultem em coloração nos vidros, o aumento da concentração de cátions de metais de transição pode favorecer a proximidade entre os mesmos e a transferência de carga entre esses centros metálicos ($M^{n+} \rightarrow M^{n+1}$, por exemplo). Transferência de carga dessa natureza podem facilmente resultar em bandas de absorção na região do espectro visível da luz e no surgimento de cor nos vidros [54].

O vidro 4 apresentou transparência e ausência de cor (Figura 5.1) como esperado, e os valores experimentais de n_d e T_g apresentaram ótima concordância com os valores preditos (Tabela 5.5). Embora o vidro 4 tenha apresentado um valor de n_d excelente e bem superior ao da amostra comercial analisada (ver Tabela 5.1 e Tabela 5.2), o valor T_g de aproximadamente 650 °C está acima de um valor ideal, considerando o valor de T_g do vidro comercial de referência, que é de 520 °C. Tentando diminuir os valores de T_g , decidimos fixar este parâmetro durante as simulações seguintes ao mesmo tempo que metais de transição específicos foram evitados, tal como o zircônio. A exclusão do zircônio relaciona-se com o fato deste ser conhecido por proporcionar um significativo aumento do índice de refração dos vidros [55], o que poderia não evidenciar o efeito da adição do nióbio nos vidros estudados em termos desta propriedade. A partir destas restrições, a composição C5 foi então sugerida pelo software.

5.1.4 Composição C5

A Tabela 5.6 mostra os valores preditos para n_d , T_g e v_d e os valores experimentais para n_d e T_g da composição C5.

Tabela 5.6 - Valores preditos e experimentais de n_d e T_g , e valores preditos de v_d para a composição C5.

Composição /propriedade	n_d		T_g (°C)		v_d
	Predito	Exp.	Predito	Exp.	Predito
C5	1,562	1,558	508	538	54,39

Na simulação de C5, o teor de $Nb_2O_5 \leq 1$ %mol foi intencionalmente fixado a fim de se testar a possibilidade de se obter um vidro com as propriedades e características desejadas considerando essa limitação de Nb_2O_5 (visando reduzir o custo). Os óxidos Sb_2O_5 e o TiO_2 também tiveram suas quantidades limitadas em ≤ 1 %mol. Estas condições poderiam ser suficientes para evitar coloração do vidro resultante proveniente de um eventual processo de redução dos óxidos Sb_2O_5 e TiO_2 , como sugere as características observadas em C3 e C1 (C1 com cor âmbar e alto teor de Sb_2O_5 e C3 incolor com baixo teor de Sb_2O_3). Entretanto, durante as buscas por uma composição com teor de nióbio abaixo de 1 %mol não foram obtidos resultados que atendessem à imposição de um valor máximo de 47 para o número de Abbe (v_d), de maneira que este valor foi trabalhado até resultar na composição 5 (C5) que atendia aos requisitos de n_d e T_g impostos. A composição C5 foi então fundida e obteve-se um vidro transparente e sem cor (Figura 5.2), com valores de n_d e T_g em concordância com valores preditos (Tabela 5.6). Ainda, em comparação a C4 (Tabela 5.5), a composição C5 resultou em um vidro com valor de T_g bem mais baixo, de aproximadamente 538 °C. Por outro lado, o valor de n_d se mostrou bem abaixo do valor obtido pelo vidro 4, que continha um valor bem superior de Nb_2O_5 (7,30%mol em C4 e 0,69%mol em C5).

5.1.5 Composições C6, C7 e C8

A Tabela 5.7 mostra os valores preditos para n_d , T_g e v_d e os valores experimentais para n_d e T_g das composições C6, C7 e C8.

Tabela 5.7 - Valores preditos e experimentais de n_d e T_g , e valores preditos de v_d para as composições C6, C7 e C8.

Composição /propriedade	n_d		T_g (°C)		v_d
	Predito	Exp.	Predito	Exp.	Predito
C6		1,588	542	553	46,55
C7	1,600	1,593	531	537	46,44
C8	1,592	1,587	525	522	46,48

Com base nos bons resultados obtidos com os vidros C4 e C5, foram investigadas mais três composições que apresentassem características específicas, tais como: $n_d \geq 1,55$; $T_g \leq 570$ °C; $v_d \leq 47$; teores de Sb_2O_3 e $TiO_2 \leq 1$ %mol; teor de $SiO_2 \geq 60$ %mol; teor de Nb_2O_5 entre 1 e 3 %mol, além da ausência de ZrO_2 . Como resultado, foram obtidas as composições C6, C7 e C8 (Tabela 5.1). Os vidros C6, C7 e C8 se mostraram transparentes e incolores, e com valores de n_d e T_g medidos experimentalmente em ótima concordância com os valores preditos pelo software (Tabela 5.7).

As Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 mostram como os valores preditos e medidos de n_d , os valores preditos de v_d e os valores preditos e medidos de T_g variam com o Nb_2O_5 %mol:

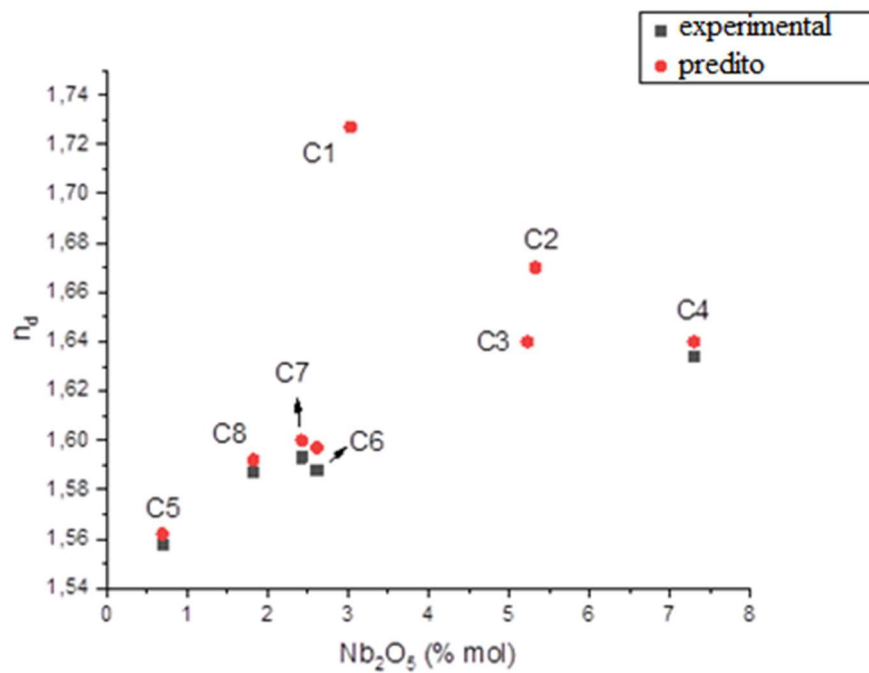


Figura 5.4 - Valores de n_d preditos e experimentais em função da quantidade de Nb_2O_5 (%mol).

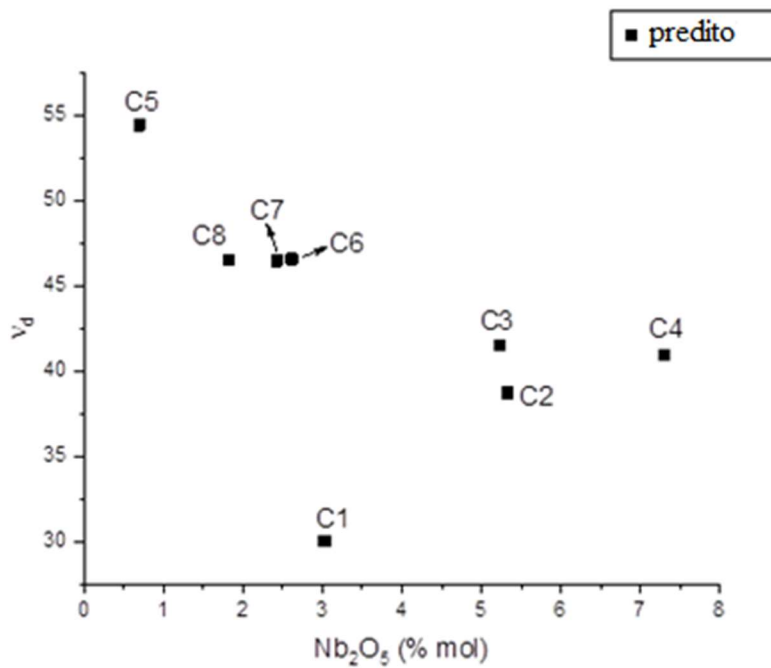


Figura 5.5 - Valores de v_d preditos em função da quantidade de Nb_2O_5 (%mol).

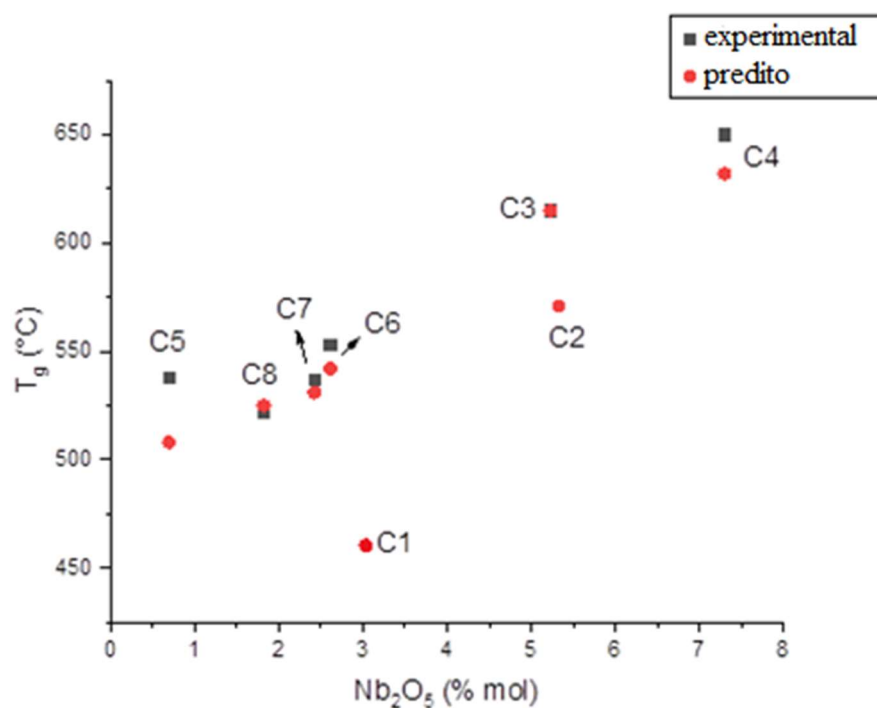


Figura 5.6 - Valores de T_g preditos e experimentais em função da quantidade de Nb_2O_5 (%mol).

Considerando os resultados e características apresentadas pelos vidros de C4 à C8, podemos verificar que, de maneira geral, maiores concentrações de nióbio, ou óxido de nióbio (Nb_2O_5), favorecem a obtenção de vidros com maiores valores de n_d e menores valores de v_d (maior dispersão da luz). Ou seja, é possível verificar que o nióbio favorece as propriedades ópticas relevantes para os vidros cristais, conferindo a estes materiais maior brilho.

5.2 Differential Scanning Calorimetric (DSC) e Difratomia de Raios X (DRX)

As medidas a seguir foram realizadas com o intuito de identificar temperaturas importantes para cada composição, como T_g , mas também verificar a presença de picos de cristalização e fases cristalinas. As Figuras 5.7

e 5.8 apresentam a curva de DSC e os difratogramas de raios-x para as composições C4-C8, respectivamente:

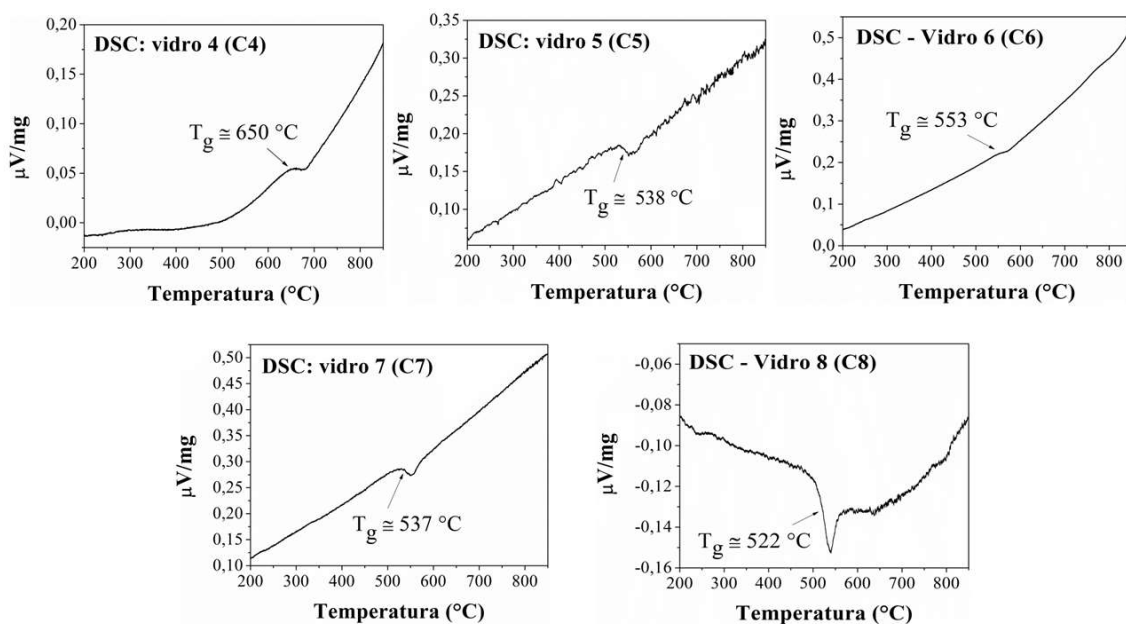


Figura 5.7 - Curvas de DSC dos vidros C4-C8.

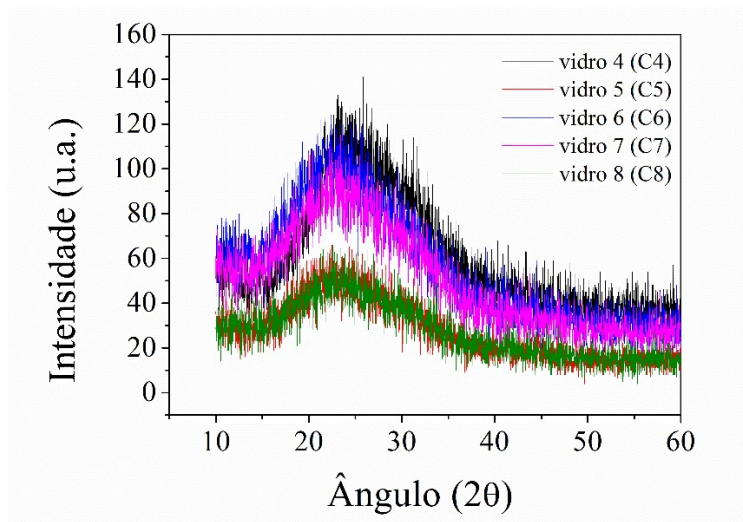


Figura 5.8 - Difratogramas de raios X dos vidros C4-C8.

As curvas de DSC demonstram que apenas C4 originou um vidro com valor de T_g que se afastou mais consideravelmente do valor ideal estabelecido

(520 °C, amostra comercial). Adicionalmente, a ausência de picos de difração nas análises de DRX confirmam que os vidros C4-C8 não apresentam fases cristalinas.

5.3 Solubilidade química

Além de características como transparência, ausência de cor, alto índice de refração, baixo número de Abbe (alta dispersão cromática) e temperatura de transição vítrea relativamente baixa serem fundamentais para os vidros cristais, a solubilidade química e dureza destes vidros também são propriedades relevantes pois permitem maior qualidade e valor agregado aos produtos finais. Em relação a dureza, tais materiais devem ser resistentes para que não quebrem ou riscuem com facilidade, porém devem possuir uma dureza que permita trabalhar as peças dando forma a estas peças atrás de cortes e polimentos. Em relação à solubilidade química, o material não deve ser suscetível a ataques químicos durante o seu uso e eventuais processos de limpeza com produtos químicos e água, devido a perda da sua beleza, em especial seu brilho devido a possível ataque a sua superfície e, conseqüentemente, perda do seu polimento.

Como os vidros C4 - C8 apresentaram características e propriedades satisfatórias e desejáveis para vidros cristal, eles foram submetidos a testes de solubilidade química e dureza de acordo com as normas ISO 6872:2008 e ASTM C1327-15, respectivamente.

Os valores de solubilidade química obtidos para os vidros C4 à C8 se mantiverem bem abaixo do limite máximo aceitável proposto pela norma aplicada, de 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Os valores obtidos para os nossos vidros variaram entre 3.4 – 13.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, sendo que o vidro comercial apresentou um valor de 2.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Tabela 5.8). Além dos bons valores obtidos, os vidros não apresentaram alteração da superfície polida, ou seja, visualmente não houve perda da qualidade do brilho dos vidros.

Tabela 5.8 - Valores de solubilidade química dos vidros incolores fundidos e da amostra comercial.

Composição	Solubilidade química ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
<i>Vidro comercial</i>	2,6
C4	4,9
C5	3,4
C6	4,9
C7	13,9
C8	8,1

5.4 Dureza (Testes Vickers)

Os testes de microdureza Vickers apresentaram valores similares para todos os vidros estudados, inclusive quando comparado ao vidro comercial analisado. Estes resultados são apresentados na Tabela 5.9:

Tabela 5.9 - Valores de Dureza (microdureza Vickers) dos vidros incolores fundidos e da amostra comercial.

Composição	Dureza (GPa)
<i>Vidro comercial</i>	6,2 \pm 0,1
C4	6,2 \pm 0,2
C5	6,1 \pm 0,1
C6	6,1 \pm 0,2
C7	6,0 \pm 0,1
C8	5,9 \pm 0,1

A similaridade dos valores de dureza, incluindo o da amostra comercial, demonstra que os vidros estudados neste trabalho apresentam as propriedades necessárias para a obtenção de utensílios com boa durabilidade, mas também boa resistência mecânica.

5.5 Considerações finais

De modo geral, o objetivo de desenvolver os vidros cristais de nióbio sem chumbo com características e propriedades semelhantes ou superiores aos vidros cristais sem chumbo reportados na literatura e mesmo naqueles já encontrados no mercado foi obtido com sucesso. Ainda, o desempenho da aplicação da IA, através do software GLAS, na busca de composições vítreas para o desenvolvimento dos vidros cristais de nióbio foi satisfatório, fornecendo composições com ótima concordância entre dados preditos e dados experimentais das amostras obtidas de tais composições.

Os vidros cristais de nióbio desenvolvidos neste trabalho apresentam teores de 0,69–7,30 %mol de Nb_2O_5 . Dos oito vidros fundidos cinco apresentaram, além de valores de n_d , T_g e v_d (valor de v_d apenas predito) satisfatórios, transparência e ausência de cor. Que são características indispensáveis para estes materiais. Os outros três vidros apresentaram presença de cor e opacidade. Destes, dois apresentaram coloração amarelada as quais podem ser atribuídas à presença de elementos de transição e/ou do semimetal Sb em quantidade favorável a tal situação, e o outro apresentou separação de fases, completamente opaco e com tonalidade branca. Estes três vidros são resultados importantes no que diz respeito à necessidade de atenção ao limite e função da aplicação do software (IA) na busca de composições, que é a de servir como guia no desenvolvimento de vidros cujo conjunto de propriedades destes são exigidas, permitindo explorar composições com algumas destas propriedades conhecidas antecipadamente e assim aumentando as chances de sucesso em obter uma composição ideal, otimizando os esforços implementados ao longo da pesquisa.

Como forma de verificar a viabilidade e qualidade dos vidros cristais de nióbio desenvolvidos neste trabalho como verdadeiros vidros cristais sem chumbo, uma amostra comercial de uma grande empresa de relevância no mercado destes materiais foi obtida e caracterizada. As propriedades, e seus

valores, desta amostra comercial foram utilizadas como parâmetro. Além das propriedades n_d , T_g e v_d (apenas predito), medidas de dureza (microdureza Vickers) e solubilidade química foram realizadas tanto da amostra comercial quanto dos cinco vidros cristais de nióbio que apresentaram transparência e ausência de cor. De maneira geral, os vidros cristais de nióbio apresentaram valores de n_d superiores ao da amostra comercial, com exceção da amostra com um teor de 0,69 %mol de Nb_2O_5 que apresentou um valor praticamente igual ao do vidro comercial (1,558 e 1,559, respectivamente). As demais amostras apresentaram valores de n_d de 1,587-1,634. Em relação a T_g , quatro das cinco amostras apresentaram temperaturas relativamente próximas a da amostra comercial, porém mais altas. Enquanto a amostra comercial apresentou uma T_g de 520 °C, quatro dos vidros cristais de nióbio apresentaram uma T_g de 525-542 °C. Um quinto vidro cristal de nióbio, com teor de 7,30 %mol de Nb_2O_5 , apresentou uma T_g de 650 °C, porém apresentando o maior valor de n_d obtido, de 1,634. Já em relação aos valores preditos de v_d os cinco vidros cristais de nióbio apresentaram valores menores que o da amostra comercial (com v_d de 40,89 - 54,39 e 56, respectivamente).

Após a caracterização desses cinco vidros cristais de nióbio e da amostra comercial em termos de n_d , v_d e T_g , foram obtidas as medidas de dureza e solubilidade química das mesmas. Os valores de dureza obtidos para todas as amostras foram praticamente os mesmos, inclusive o da amostra comercial, apresentando um valor médio de dureza de 6.1 GPa. Isto indica a viabilidade dos vidros cristais de nióbio para uma eventual aplicação no mercado em termos de dureza, considerando o sucesso já obtido pela amostra comercial. Já em termos de solubilidade química, os valores apresentados pelos vidros cristais de nióbio foram maiores que os da amostra comercial o que indica, numericamente, uma maior solubilidade química. Após o teste de solubilidade química em solução de ácido acético 4% vol., os valores obtidos foram 3,36-13,03 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ para os vidros cristais de nióbio e 2,56 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Apesar dessa maior perda de massa, a norma aplicada estabelece como satisfatório uma durabilidade de até 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

6 CONCLUSÕES

Vidros cristais livre de chumbo e contendo nióbio foram produzidos com sucesso com o auxílio do software GLAS, o qual utiliza um algoritmo genético (GA) guiado por modelos preditivos (composição x propriedades) induzidos por Machine Learning (RNA, neste caso). Cinco importantes propriedades foram consideradas no desenvolvimento destes materiais, sendo quatro delas medidas experimentalmente e uma calculada (preditos): índice de refração (n_d), temperatura de transição vítrea (T_g), dureza (microdureza), solubilidade química e número de Abbe (v_d), respectivamente.

Os valores preditos de n_d e T_g foram verificados experimentalmente e apresentaram ótima concordância entre si. Tais resultados (além dos valores preditos de v_d) indicaram o potencial dessas composições para as demais caracterizações dos vidros fundidos, otimizando o tempo, uso de reagentes e gasto energético para produção destes materiais. Dos 8 vidros fundidos neste estudo, 5 apresentaram valores satisfatórios de n_d (entre 1,558 e 1,634), T_g (entre 650 °C e 522 °C) e valores preditos de v_d (entre 40,89 e 54,39). Com tais resultados, estes cinco vidros (C4 – C8) foram submetidos a testes de dureza Vickers e solubilidade química, que também apresentaram resultados satisfatórios.

Os valores das propriedades apresentadas pelos vidros cristais desenvolvidos neste trabalho foram comparados àqueles apresentados por um vidro cristal sem chumbo comercial. Em termos das propriedades analisadas (n_d , T_g , dureza e solubilidade química), os vidros desenvolvidos neste trabalho apresentaram valores semelhantes ou melhores que os da amostra comercial, sinalizando seu potencial em uma possível aplicação. Em particular, os valores de índice de refração apresentados pela maioria dos nossos vidros foram superiores àquele apresentado pelo vidro comercial (de 1,588 – 1,634 para os nossos vidros e de 1,559 para a amostra comercial).

Foi possível ainda constatar o favorecimento das propriedades ópticas dos vidros pela presença do nióbio, tanto pelos resultados experimentais de índice de refração (n_d) quanto pelos resultados preditos de número de Abbe (v_d). De modo geral, um maior teor de nióbio implicou em maiores valores de n_d e

menores valores de v_d (maior dispersão). Tais características implicam em um maior brilho, o que é desejado para estes materiais.

Os bons resultados alcançados neste trabalho nos permitem verificar o potencial da aplicação de inteligência artificial na solução de problemas tecnocientíficos. Em particular, os resultados permitiram verificar a qualidade preditiva do software GLAS, com um satisfatório grau de concordância entre dados preditos e experimentais. Ainda, tais bons resultados alcançados neste trabalho indicam claramente a viabilidade de desenvolvimento de vidros cristal de nióbio com propriedades promissoras, comparáveis ou mesmo superiores aos vidros cristais sem chumbo disponíveis atualmente.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho focou na viabilidade de obter vidros cristais de nióbio que apresentassem propriedades semelhantes ou superiores a vidros cristais sem chumbo reportados na literatura e aqueles encontrados já no mercado. Não havendo uma análise criteriosa do efeito da concentração de óxido de nióbio (Nb_2O_5) sobre as propriedades dos vidros cristais de nióbio. Assim, como uma sugestão para trabalhos futuros, um estudo sistemático da influência do **teor** de Nb_2O_5 sobre as propriedades relevantes para vidros cristais, incluindo a chamada *glass-forming ability* (GFA), pode ser realizado. Em particular sobre as propriedades de índice de refração (n_d), número de Abbe (v_d), temperatura de transição vítrea (T_g), dureza, solubilidade química e GFA.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SHORTLAND, A. J.; DEGRYSE, P. Ancient Glass, Late Bronze Age. In: **Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2021. v. lp. 1249–1259.
- [2] HYNES, M. J.; JONSON, B. Lead, glass and the environment. **Chemical Society Reviews**, v. 26, n. 2, p. 133–146, 1997.
- [3] DOROSZKO, A. et al. Risk of cardiovascular diseases in lead-exposed workers of crystal glassworks. Part II. Lead impact on the cardiovascular system based on ultrasound assessment of carotid arteries, electrocardiograms and ankle-brachial index]. **Medycyna Pracy**, v. 59, n. 5, p. 355–363, 1 Jan. 2008.
- [4] GORBUNOV, B. et al. Evaluation of the Airborne Particles Fraction Responsible for Adverse Health Effects. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 13, n. 6, p. 1678–1692, 2013.
- [5] GRAZIANO, J. H. et al. A human in vivo model for the determination of lead bioavailability using stable isotope dilution. **Environmental Health Perspectives**, v. 104, n. 2, p. 176–179, Feb. 1996.
- [6] GRAZIANO, J. H.; SLAVKOVIC, V.; BLUM, C. B. Lead Crystal: An Important Potential Source of Lead Exposure. **Chemical Speciation & Bioavailability**, v. 3, n. 3–4, p. 81–85, 1 Dec. 1991.
- [7] GRAZIANO, J. H.; BLUM, C. B. Lead exposure from lead crystal. **Lead exposure from lead crystal**, v. 337, n. 8734, p. 141–142, 1991.
- [8] LECANUET, G. et al. Mechanism of alteration of the surface of lead crystal glass in contact with food: A chemical study of the surface layer. **Applied Surface Science**, v. 580, p. 152281, 1 Apr. 2022.
- [9] FU, Z. et al. A Review of Performance Prediction Based on Machine Learning in Materials Science. **Nanomaterials**, v. 12, n. 17, p. 2957, Jan. 2022.
- [10] CHAN, C. H.; SUN, M.; HUANG, B. Application of machine learning for advanced material prediction and design. **EcoMat**, v. 4, n. 4, p. e12194, Jul. 2022.
- [11] DING, S. et al. Evolutionary artificial neural networks: a review. **Artificial Intelligence Review**, v. 39, n. 3, p. 251–260, 1 Mar. 2013.
- [12] CASSAR, D. R.; SANTOS, G. G.; ZANOTTO, E. D. Designing optical glasses by machine learning coupled with a genetic algorithm. **Ceramics International**, v. 47, n. 8, p. 10555–10564, Apr. 2021.

- [13] ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490–495, 1 Sep. 2017.
- [14] ALEKSEEV, R. O. et al. Multicomponent Optical Glasses with High Refractive Index. **Glass and Ceramics**, v. 78, n. 1–2, p. 3–7, May 2021.
- [15] SAMUNEVA, B.; KRALCHEV, ST.; DIMITROV, V. Structure and optical properties of niobium silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 129, n. 1, p. 54–63, 2 Mar. 1991.
- [16] GNESIN, G. G. Revisiting the History of Materials Science Glass, Glaze, and Enamel over the Millennia. I. Glass. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 54, n. 9, p. 624–630, 1 Jan. 2016.
- [17] The National Archives, Richmond Kew. **Council Directive 69/493/EEC**. Legislation.gov.UK. Disponível em: https://www.legislation.gov.uk/eudr/1969/493/pdfs/eudr_19690493_adopted_en.pdf
- [18] DUNGWORTH, D.; BRAIN, C. Late 17th-Century Crystal Glass: An Analytical Investigation. **Journal of Glass Studies**, v. 51, p. 111–137, 2009.
- [19] KORENSKY, J.; SAZAVOVA, K.; VAVRENA, J. High-lead Content Glass. Titular: Korensky et al. US 20120129680A1. Depósito: 24 mai. 2012
- [20] VIDAL, J. P.; CHETANEAU, B.; CANTAGREL, R. Use of Modified Crystal Decanters With No Lead Migration for Cognac Storage. **Journal of Food Protection**, v. 55, n. 10, p. 806–807, 1 Oct. 1992.
- [21] RYBARIKOVA, L. et al. Surface treatment of lead glasses for reducing the leaching of lead. **Ceramics - Silikaty**, v. 45, n. 1, p. 31–34, 2001.
- [22] GUADAGNINO, E. et al. Co-operative study on the release of lead from crystalware. **Packaging Technology and Science**, v. 11, n. 2, p. 45–57, 1998.
- [23] AHMED, A. A.; YOUSSEF, I. M. Dissolution of lead crystal glass (24% PbO) in aqueous solutions of ethyl and methyl alcohols. **Glass Technology**, v. 37, n. 1, p. 21–28, 1996.
- [24] AHMED, A. A.; YOUSSEF, I. M. Interaction between lead crystal glass (24 % PbO) and acetic acid. **Glass Science and Technology**, v. 70, n. 6, p. 173–185, 1997.
- [25] HIGHT, S. C. Lead migration from lead crystal wine glasses. **Food Additives and Contaminants**, v. 13, n. 7, p. 747–765, Oct. 1996.

- [26] AHMED, A. A.; YOUSSEF, I. M. Reactions between water and lead crystal glass (24% PbO). **Glass Technology**, v. 38, n. 1, p. 30–38, 1997.
- [27] RYBARIKOVA, L.; NEMECEK, K. Reduction of lead leaching from lead crystal glass. **Ceramics - Silikaty**, v. 37, n. 4, p. 193–197, 1993.
- [28] ANGELI, F. et al. Structure and Chemical Durability of Lead Crystal Glass. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 21, p. 11549–11558, 1 Nov. 2016.
- [29] GUADAGNINO, E. et al. Surface analysis of 24% lead crystal glass articles: correlation with lead release. **Glass Technology**, v. 43, n. 2, p. 63–69, 2002.
- [30] SEDDON, A. B.; WHALL, M. E. The extraction of lead from lead crystalware. **Glass Technology**, v.34, n. 2, p. 71-73, 1993.
- [31] SMITH, J. E. Atomic absorption study of lead release from lead crystal: Computer-assisted data analysis. **Science of The Total Environment**, v. 3, n. 4, p. 313–321, 1975.
- [32] DEICHMANN, K. J.; GREIWE, K.; SCHOTTNER, GERHARD, KRON, J.; SCHOTTNER, G. **Method for reducing the lead release of lead crystal glass**. Titular: Fraunhofer-Gesellschaft Zur Forderung der Angewandten Forschung E.V., Germany. US 5952044A. Depósito: 2 jan. 1997.
- [33] DALTON, D. A.; PLATTS, L. **Lead crystal glassware and a process for its manufacture**. Titular: The British Glass Manufacturers Confederation, Northumberland Road Sheffield S102UA(GB). EP 0546783A1. Depósito: 7 dez. 1992.
- [34] MANGAS, S.; VISVANATHAN, R.; ALPHEN, M. VAN. Lead poisoning from homemade wine: a case study. **Environmental Health Perspectives**, v. 109, n. 4, p. 433–435, Apr. 2001.
- [35] LANPHEAR, B. P. et al. Low-Level Environmental Lead Exposure and Children's Intellectual Function: An International Pooled Analysis. **Environmental Health Perspectives**, v. 113, n. 7, p. 894–899, Jul. 2005.
- [36] DARARUTANA, P. et al. Lead-Free High Refractive Index Glasses Produced from Local Raw Materials. **Advanced Materials Research**, v. 39–40, p. 257–260, 1 Apr. 2008.
- [37] KVETA, R.; NISOU, J. **lead-free crystal glass**. Titular: Preciosa a.s., Jablonec and Nisou, CZ. CZ 281030B6. Depósito: 4 ago. 1994.
- [38] EVANS, P. A.; HARRISON, P. **Unleaded transparente vitreous glass composition and articles**. Titular: Weber, Thomas. PCT WO 94/18134. Depósito: 11 fev. 1994.

[39] HARES, G. B.; MILLER, R. A.; TIETZ, L. A. **Lead-free fine crystal glassware**. Titular: Corning Incorporated, Corning, N.Y. US005270269A. Depósito: 8 jun. 1992.

[40] JAROSLAV, K. *et al.* **Lead- and barium-free crystal glass containing lanthanum and niobium oxides**. Titular: Vysoka Skola Chemiko-Technologicka v Praze, CZ. CZ 303117B6. Depósito: 30 mar. 2011.

[41] SASEK, L.; RADA, M. **Lead-free crystal glass**. Titular: Vysoka Skola Chemicko-Technologicka Ustav Skala A Keramiky; [CZ/CZ], Technicka 5, 166 28 Prague (CS). WO 92/19559-A1. Depósito: 6 mai 1992.

[42] CLEMENT, M.; BRIX, P.; GASCHLER, L. **Lead- and barium-free crystal glass having high optical transmission**. Titular: Schott Glaswerke, 56122 Mainz, Germany. US 5434111A. Depósito: 12 abr. 1993.43.

[43] Jaroslav, H. **Lead-free crystal glass**. Titular: ORNELA. a. s., Zásada, CZ. CZ 278912B6. Depósito: 13 mai. 1992.

[44] OGATA, H.; KOMIYA, H.; INABA, S. **Lead-free glass composition having properties similar to lead crystal glass**. Titular: Toyo Glass Company Limited, Tokyo, Japan. US005376597A. Depósito: 20 out. 1993.

[45] CLEMENT, M.; BRIX, P.; GASCHLER, L. **Lead-free crystal glass having solarisation resistance**. Titular: Schott Glaswerke. Patentschrift DE 4309701 C1. Depósito: 25 mar. 1993.

[46] RADA, M.; SASEK, L. **Lead-free crystal glass with refractive index higher than 1,52**. Titular: Vysoka Skola Chemicko-Technologicka Ustav Skala A. Keramiky; [CZ/CZ], Technicka 1905/5, 166 28 Prague 6 (CZ). WO 95/13993. Depósito: 26 nov. 1993.

[47] COMTE, M. "Lead-free glasses exhibiting characteristics of crystal." Titular: Corning Incorporated, US. CA 2137122. Depósito: 1 dez. 1994.

[48] BOSCHI, G.; PALOSCHI, F. **Vitrifiable mixture for quality glasses**. Titular: Cristalleria Artistica La Piana S.P.A. [IT/IT]; Via Senesa, Loalita atarelli, I-53034 Colle Val d'Elsa (IT). WO 96/18586. Depósito: 11 dez. 1995.

[49] PEREIRA, A. T. *et al.* **Glass compositions for the production of lead-free crystals**. Titular: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração [BR/BR]; Rua Pequetita, 111, Vila Olímpia, 04552-902 São Paulo-Sp (BR). WO 2004/063108 A1. Depósito: 12 dez. 2003.

- [50] SAVA, B. A. et al. Structure of ecological lead free silicate glasses. **Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications**, v. 3, n. 2009, p. 435–438, 25 May 2009.
- [51] BRUZIQUESI, C. G. O. et al. Nióbio: Um elemento químico estratégico para o Brasil. **Química Nova**, v. 42, p. 1184–1188, 14 Feb. 2020.
- [52] LOPES, J. 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.
- [53] CHEN, T.-Y. et al. Composition-structure-property effects of antimony in soda-lime-silica glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 544, p. 120184, 15 Sep. 2020.
- [54] MONCKE, D.; EHRT, D. Charge transfer transitions in glasses - Attempt of a systematic review. **Optical Materials: X**, v. 12, p. 100092, 2021.
- [55] KARELL, R.; CHROMČÍKOVÁ, M.; LIŠKA, M. Structure and Properties of Selected Zirconia Silicate Glasses. **Advanced Materials Research**, v. 39–40, p. 173–176, 2008.