

**Felippe Navarro**

**Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**

**Elaboração de Material Didático para a  
disciplina “Tecnologia dos Vidros”**

Trabalho apresentado à Escola Politécnica  
para obtenção do título de graduação  
em Engenharia

São Paulo  
2002

# Sumário

<b>1</b>	<b>Apresentação</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Introdução</b>	<b>3</b>
2.1	O Quartzo e Suas Lendas Mágicas	3
2.2	A Origem Geológica do Quartzo	6
2.3	A História do Vidro	7
2.4	A História da Indústria do Vidro no Brasil	15
2.5	Histórico dos Processos de Obtenção do Vidro	18
2.6	Bibliografia	25
<b>3</b>	<b>Fundamentos</b>	<b>26</b>
3.1	Definição	26
3.2	Microestrutura	29
3.2.1	Sílica Cristalina	29
3.2.2	Sílica Amorfa	30
3.3	Tratamento químico-estrutural	31
3.3.1	Constante de Madelung	31
3.3.2	Regras de Pauling	34
3.3.3	As regras de Zacharisen	39
3.4	Tratamento termodinâmico e cinético	43
3.4.1	Germinação ou nucleação	44
3.4.2	Crescimento em temperaturas inferiores à de fusão	46
3.4.3	Condições de vitrificação	46
3.4.4	Transição vítrea	47
3.5	Formação	48
3.6	Propriedades	49
3.7	Bibliografia	50
<b>4</b>	<b>VITRO-CERÂMICOS</b>	<b>51</b>
4.1	Considerações gerais	51

	II
4.2 Fundamentos teóricos	53
4.2.1 Nucleação	53
4.2.2 Cinética	56
4.3 Propriedades	58
4.4 Aplicações	60
4.5 Bibliografia	60
<b>5 Processamento</b>	<b>61</b>
5.1 Composição	61
5.2 Matéria - Prima	66
5.3 Reações químicas	68
5.4 Métodos de fabricação	70
5.4.1 Fusão	70
5.4.2 Conformação ou Moldagem	72
5.4.3 Recozimento	81
5.4.4 Acabamento	82
5.5 Fabricação de Vidros Especiais	82
5.5.1 Vidro de Silica Fundida	82
5.5.2 Vycor	83
5.5.3 Vidros de Segurança	84
5.5.4 Vidro Óptico	86
5.6 Bibliografia	87
<b>6 Viscosidade</b>	<b>88</b>
6.1 Introdução	88
6.2 Métodos de Medida de Viscosidade	89
6.2.1 Viscosímetro de Queda	89
6.2.2 Viscosímetro de Rotação	90
6.2.3 Medida do Ponto de Afundamento	91
6.2.4 Viscosímetro de Alongamento de Fibra	91
6.2.5 Métodos Diversos baseados na Deformação dos Sólidos	92
6.3 Pontos de Referência	94
6.4 Dependência com a Temperatura – Modelo Microscópico	96

6.5	Variação da Viscosidade com a Composição Química	99
6.6	Bibliografia	105
<b>7</b>	<b>Cor em Vidros</b>	<b>106</b>
7.1	Introdução	106
7.2	Causas da cor em vidros	108
7.2.1	Cor em vidros pela presença de campos ligantes	108
7.2.2	Transferência de carga	113
7.2.3	Materiais dispersos nos vidros	117
7.2.4	Centros de cor	120
7.2.5	Espalhamento	125
7.3	Aplicações	126
7.3.1	Vidros, Vidrados e Esmaltes	126
7.3.2	Vidros “Rubi”	128
7.3.3	Vidros fotossensíveis	131
7.3.4	Vidros fotocrômicos	132
7.3.5	Filtros de cores	134
7.4	Bibliografia	135

# Sumário de Figuras

FIGURA 2-1 COLÔNIA DE CRISTAIS DE QUARTZO	3
FIGURA 2-2 AMULETO DE QUARTZO	3
FIGURA 2-3 CRISTAL DE QUARTZO VERMELHO	4
FIGURA 2-4 GRANDE CRISTAL DE ROCHA DE QUARTZO.	7
FIGURA 2-5 VASOS ROMANOS FABRICADOS PELA TÉCNICA DE FRAGMENTAÇÃO DO NÚCLEO	8
FIGURA 2-6 CONFECÇÃO DE UM VASILHAME PELO MÉTODO DE SOPRO.	9
FIGURA 2-7 ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO MEDIEVAL DE PRODUÇÃO DE VASILHAMES PELO MÉTODO DE SOPRO	10
FIGURA 2-8 - PEÇAS DE VIDRO MEDIEVAIS UTILIZADAS PARA DECORAÇÃO.	11
FIGURA 2-9 EXEMPLO DE APLICAÇÃO DO VIDRO EM ESTRUTURA.	12
FIGURA 2-10 EXEMPLO DE FORMAS COMPLEXAS E DELGADAS QUE PODEM SER FEITAS COM VIDROS	14
FIGURA 2-11 TUBOS DE VIDRO: PERMITEM A CONFECÇÃO DE TERMÔMETROS E A EXECUÇÃO DE ENSAIOS COM GASES E LÍQUIDOS	18
FIGURA 2-12 VITRAL DA CATEDRAL DE NOTRE - DAME	21
FIGURA 2-13 EXEMPLO DE VIDRO ESTRUTURAL NO MUSEU DO LOUVRE EM PARIS, NA FRANÇA	22
FIGURA 2-14 PROCESSO DE CONFORMAÇÃO POR FITA, TAMBÉM CONHECIDO POR PROCESSO FLOAT	24
FIGURA 2-15 O PROCESSO PRESS, BLOW AND BLOW E FOTO DE UMA GOTA QUE IRÁ FORMAR UMA FIBRA ÓPTICA	25
FIGURA 3-1	29
FIGURA 3-2	30
FIGURA 3-3	31
FIGURA 3-4 CONTRIBUIÇÃO DAS FORÇAS DE ATRAÇÃO E REPULSÃO ELETROSTÁTICA PARA A ENERIA DE LIGAÇÃO	32
FIGURA 3-5 ESQUEMA DA ESTRUTURA DE UM VIDRO DE SÍLICA CONTENDO SÓDIO E CÁLCIO COMO MODIFICADORES DE REDE	37
FIGURA 3-6 RELAÇÃO ENTRE O SILÍCIO E O OXIGÊNIO PARA A FORMAÇÃO DOS SILICATOS	38
FIGURA 3-7 MODELO MOSTRANDO A MODIFICAÇÃO FEITA NA REDE COM INTRODUÇÃO DE UM MODIFICADOR.	43

FIGURA 3-8 -GRÁFICO MOSTRANDO AS REGIÕES DE DOMÍNIO DE CRESCIMENTO DE CRISTAL E NUCLEAÇÃO, ALÉM DA REGIÃO ONDE PODE OCORRER A CRISTALIZAÇÃO.	47
FIGURA 4-1 ESQUEMA DO DIAGRAMA DE TEMPO-TEMPERATURA REQUERIDA PARA A PRODUÇÃO DE VITRO-CERÂMICAS.	51
FIGURA 5-1 FLUXOGRAMA DE FABRICAÇÃO DE VIDRO PLANO	69
FIGURA 5-2 SEÇÃO RETA DE UM FORNO - TANQUE DE VIDRO, MOSTRANDO AS CÂMARAS DE REGENERAÇÃO	71
FIGURA 5-3 FLUXOGRAMA PICTÓRICO DE UM PROCESSO FOURCAULT MODIFICADO PARA FABRICAÇÃO DE VIDROS PLANOS. NESTA VARIANTE, O VIDRO É ESTIRADO CONTINUAMENTE NA VERTICAL, MEDIANTE ROLETES, PASSANDO PELO FORNO DE RECOZIMENTO ATÉ UMA CORTADEIRA AUTOMÁTICA.	73
FIGURA 5-4 FLUXO PICTÓRICO DO ESMERILHAMENTO GEMINADO (FACE E VERSO), SEGUIDO PELO CORTE E POLIMENTOS, DE VIDRO PLANO. O ESMERILHAMENTO GEMINADO É FEITO POR DISCOS DE FERRO COM 3,4M DE DIÂMETRO, USANDO-SE UMA SUSPENSÃO ABRASIVA DE AREIA SILICOSA.	75
FIGURA 5-5 FOTOGRAFIA DO ESMERILHAMENTO GEMINADO DE UMA FITA DE VIDRO PLANO COM 300 CM DE LARGURA. SÃO VISÍVEIS SOMENTE OS ESMERILHAMENTOS DE TOPO. A FOLHA DE VIDRO É APENAS PERCEPTÍVEL NO FUNDO, À ESQUERDA.	76
FIGURA 5-6 FLUXOGRAMA DO PROCESSO CONTÍNUO DE FABRICAÇÃO DE VIDRO PLANO MEDIANTE FLUTUAÇÃO	76
FIGURA 5-7 FOTOGRAFIA DA SEÇÃO DO BANHO DE FLUTUAÇÃO PILKINGTON, ONDE SE FORMA UMA FITA DE VIDRO COM 250CM DE LARGURA, MEDIANTE O PROCESSO DE FLUTUAÇÃO DA PILKINGTON BROS., NA USINA DE ST. HELENS, EM LANCASHIRE, INGLATERRA. AS TEMPERATURAS DE OPERAÇÃO DA SEÇÃO DE FUNDIÇÃO ESTÃO ENTRE 1.500 E 1.200°C.	77
FIGURA 5-8 FLUXOGRAMA PICTÓRICO DA FABRICAÇÃO DE UM VIDRO ARAMADO E DE FANTASIA	78
FIGURA 5-9 FABRICAÇÃO AUTOMÁTICA DE GARRAFAS NUMA MÁQUINA	80
FIGURA 6-1 GRÁFICO DO ALONGAMENTO DA FIBRA VS A TEMPERATURA, INDICANDO COMO SE DETERMINA A TEMPERATURA DE TENSÃO E A DE RECOZIMENTO	92
FIGURA 6-2 MÉTODOS DE MEDIÇÃO DE VISCOSIDADE: A) VISCOSÍMETRO DE QUEDA COM A ESFERA LIVRE; B) ESFERA EQUILIBRADA; C)VISCOSÍMETRO DE ROTAÇÃO; D)MEDIDA DO PONTO DE AFUNDAMENTO; E) ALONGAMENTO DE FIBRA LIVRE; F)	

ALONGAMENTO DE FIBRA ACOPLADA A PESO; G) MEDIDA DE DEFORMAÇÃO DE SÓLIDO; H) PENETRÔMETRO; I) TORÇÃO DE UM TUBO.	94
FIGURA 6-3 VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE DE UM VIDRO INDUSTRIAL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. SÃO INDICADOS OS PONTOS DE REFERÊNCIA E AS DIFERENTES OPERAÇÕES TÉRMICAS APLICÁVEIS.	96
FIGURA 6-4 ESCOAMENTO VISCOSO NO PROCESSO TERMICAMENTE ATIVADO	97
FIGURA 6-5 VALORES COMPARATIVOS PARA A VISCOSIDADE DE DIFERENTES VIDROS: 1) $\text{SiO}_2$ ; 2) VIDRO SÍLICO-SÓDIO-CÁLCIO; 3) $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 4) $\text{As}_2\text{O}_3$ ; 5) $\text{KNO}_3\text{-Ca(NO}_3)_2$ ; 6) SE; 7) GLYCEROL	99
FIGURA 6-6 (A) CURVAS DE ISOVISCOSIDADE PARA A SUBSTITUIÇÃO DE $\text{SiO}_2$ POR $\text{Na}_2\text{O}$ ( ) E POR $\text{K}_2\text{O}$ ( - - - ); (B) CURVAS DE ISOVISCOSIDADE PARA A SUBSTITUIÇÃO DE $\text{Na}_2\text{O}$ POR $\text{K}_2\text{O}$ (VIDRO BASE 85% $\text{SiO}_2$ , 15% $\text{Na}_2\text{O}$ ); (C) CURVAS DE ISOVISCOSIDADE PARA A SUBSTITUIÇÃO DE $\text{SiO}_2$ POR $\text{MgO}$ ( ) E POR $\text{CaO}$ ( - - - ); (D) CURVAS DE ISOVISCOSIDADE PARA A SUBSTITUIÇÃO DE $\text{SiO}_2$ POR $\text{ZnO}$ ( ) E POR $\text{BaO}$ ( - - - ); (E) CURVAS DE ISOVISCOSIDADE PARA A SUBSTITUIÇÃO DO $\text{SiO}_2$ POR $\text{PbO}$ ( ) E POR $\text{B}_2\text{O}_3$ ( - - - ); (F) CURVAS DE ISOVISCOSIDADE PARA A SUBSTITUIÇÃO DO $\text{SiO}_2$ POR $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ( ) E POR $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( - - - )	104
FIGURA 7-1 RUBI	109
FIGURA 7-2 DIAGRAMA DE ORGEL PARA O $\text{Cr}^{3+}$ PARA UM CAMPO OCTAÉDRICO DISTORCIDO (A), OS NÍVEIS DE ENERGIA E TRANSIÇÕES NO RUBI (B), E O ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO RUBI (C)	110
FIGURA 7-3 CURVA DE TRANSMISSÃO PARA UM VIDRO COM ÍONS $\text{Nd}^{3+}$	112
FIGURA 7-4 SAFIRA	114
FIGURA 7-5 MAGNETITA	115
FIGURA 7-6 REFLETIVIDADES DE ALGUNS METAIS	118
FIGURA 7-7 VARIAÇÃO DE CORES EM FUNÇÃO DO TAMANHO DO GAP	119
FIGURA 7-8 CORES OBTIDAS POR CRISTAIS MISTOS DE $\text{CdS}$ – $\text{CdSe}$	119
FIGURA 7-9 CENTROS DE COR EM UM CRISTAL IÔNICO	120
FIGURA 7-10 FORMAÇÃO DE CENTRO F PELA TEORIA DAS BANDAS	121
FIGURA 7-11 ESTRUTURA ESQUEMÁTICA DO QUARTZO (A) E FORMAÇÃO DE UM CENTRO DE COR NA AMETISTA (B)	123
FIGURA 7-12 VIDRO “AMETISTA” DO DESERTO	124
FIGURA 7-13 ANTIGO VASO DE VIDRO DA REPÚBLICA CHECA. VERMELHO COLORIDO COM OURO E AMARELO COM PRATA	129

FIGURA 7-14 ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE VIDROS RUBI DE OURO E AMARELO  
DE PRATA

# Sumário de Tabelas

TABELA 2-I CONSTATANTE DE MADELUNG PARA ALGUMAS ESTRUTURAS CRISTALINAS COMUNS .....	33
TABELA 2-II FORMADORES E MODIFICADORES DE REDE.....	41
TABELA 4-I COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE VIDROS TÍPICOS (EM PORCENTAGEM) .....	63
TABELA 4-II PROPRIEDADES COMPARADAS DOS VIDROS.....	83
TABELA 5-I TABELA COM OS PONTOS DE REFERÊNCIA DE UM VIDRO COMUM .....	95
TABELA 5-II – INFLUÊNCIA DA PORCENTAGEM DE ALUMINA NA TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO .....	102
TABELA 6-I CORES FORMADAS POR ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO EM VIDROS PELO EFEITO DE CAMPOS LIGANTES.....	111
TABELA 6-II CORES CAUSADAS POR ÍONS DE TERRAS RARAS EM VIDROS .....	113
TABELA 6-III CORANTES USADOS EM VIDROS, VIDRADOS E ESMALTES.....	128
TABELA 6-IV COMPOSIÇÃO (EM PORCENTAGEM EM PESO) DE VIDROS FOTOCRÔMICOS CONTENDO HALETOS DE PRATA .....	133

# 1 Apresentação

Este trabalho surgiu com a expectativa de criar um material didático para a disciplina PMT-509, tecnologia de vidros, ministrada pelo professor Douglas Gouvea, no curso de graduação de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo . O grande motivo, que despertou o interesse de sua realização, foi a escassez de livros técnicos escritos em português no assunto “vidros”.

Hoje a disciplina é optativa para os alunos do curso de engenharia de materiais, passando a ser obrigatória a partir de 2003. Ministrada desde 1999, com o objetivo de apresentar uma noção básica sobre vidros, iniciando com a história até chegarmos nos métodos de produção.

Todos os anos a classe é dividida em grupos de duas ou três pessoas, sendo que cada grupo deve escrever um trabalho, todos relacionados a vidro. Diversos temas já foram abordados, no início os tópicos ficavam restritos à parte fundamental, enquanto, atualmente, estão sendo desenvolvidos trabalhos ligados à tecnologia do vidro.

Estes trabalhos foram o ponto de partida para o trabalho de formatura. Devido à grande quantidade de assuntos, inicialmente tínhamos como meta editar material base para a confecção de um livro com dois volumes, divididos da seguinte maneira:

## Volume 1

1. Histórico do Vidro;
2. Fundamentos;
3. Recristalização;
4. Viscosidade;
5. Fabricação do Vidro;
6. Cor em Vidros.

1. Processo Float;
2. Vidro Laminado;
3. Vidro Ótico;
4. Fibra de Vidro;
5. Fibra Óptica;
6. Blindagem;
7. Reciclagem.

No decorrer do ano foi constatada a complexidade do trabalho, então resolvemos nos restringir ao primeiro volume, já a segunda parte foi deixada para um próximo aluno que tenha interesse em desenvolver seu trabalho de formatura nesta área.

O método de trabalho consistia em ler os trabalhos feitos pelos alunos da disciplina PMT-509, visando padronizar, retirar as informações desnecessárias e acrescentar pontos não abordados por eles, tudo isso com constantes discussões com o professor orientador. A única dificuldade encontrada foi levantar a bibliografia dos trabalhos que não a possuíam.

Agora, fazendo uma análise crítica do trabalho, podemos verificar sua importância ao fazer uma busca nas bibliotecas da USP, um dos maiores acervos da América Latina. Procurando pela palavra tecnologia de vidros, encontraremos apenas dois livros escritos em português.

Além disso, se todos os professores se utilizassem deste método, teríamos acesso a um grande acervo de material em nossa língua, sem detrimento em relação à qualidade, e não mais dependeríamos, exclusivamente, dos livros importados que, apesar da qualidade, possuem um preço elevado, o que dificulta a fácil aquisição de tal material pela biblioteca de uma universidade pública.

## 2 Introdução

### 2.1 O Quartzo e Suas Lendas Mágicas

“Os raros cristais e o quartzo fundido encontrados na natureza apresentavam aquela qualidade mágica que permitia ao homem ver através dos corpos sólidos”. Não é por acaso, que o quartzo muito cedo assumiu uma posição única na imaginação popular.



**Figura 2-1** Colônia de cristais de quartzo

Foi em 1675 que George Ravenscroft inventou o vidro - sílex, também chamado cristal, o primeiro vidro a custos baixos caracterizado pelo brilho, pela transparência e pelo alto índice de refração. Foi obtido da fusão de sílex com adição de óxidos de chumbo. Até essa época os vidros eram produzidos a partir de areias, fundamentalmente óxido de silício, mesma substância básica que constitui o quartzo, mas com elevado nível de impurezas. A essas areias impuras eram adicionados óxidos de cálcio para estabilização e soda para homogeneizar a fusão. Também eram adicionados certos óxidos metálicos para coloração.



**Figura 2-2** Amuleto de quartzo

É claro que os vidros convencionais foram progressivamente tornados mais transparentes através de esforços de purificação. No século XIII já existiam óculos e se produziam lentes côncavas rudimentares. Todavia, esses corpos que se deixavam atravessar por imagens eram restritos a uma pequena elite. Somente com a indústria de Veneza, no século XV, começaram a tornar-se acessíveis à população objetos de vidro verdadeiramente transparentes. Podemos compreender as crenças que giram em torno de objetos com formas puramente geométricas, tais como pirâmides e esferas de cristal.

Aristóteles racionalizava: “Esta pedra, colocada sobre o peito de um homem embriagado, dissipa imediatamente seu estado, atraindo para ela mesma os vapores do vinho”. Referia-se à ametista, variedade de quartzo cristalino de coloração entre púrpura e violeta.



**Figura 2-3** Cristal de quartzo vermelho

Ágata é outra forma de quartzo (fundamentalmente calcedônia, um agregado de microcristais com relativa porosidade, entremeados de camadas de quartzo cristalino) que apresentava para os antigos, propriedades mágicas. Assírios, babilônios e caldeus a usavam como talismã. Os egípcios esculpiam essas pedras na forma de seus escaravelhos sagrados. Os muçulmanos pulverizavam a ágata e a tomavam com suco de maçã para curar a loucura. Em Creta a variedade local era usada contra venenos, na Índia para melhorar a visão e em praticamente todo o mundo antigo, era considerada extremamente eficiente para espantar demônios, principalmente quando triturada e misturada com água. Aliás, em algumas línguas e dialetos é chamada pedra da água. Esta identificação entre a ágata e a água confere à pedra as mesmas

qualidades de limpeza e purificação. No Brasil a ágata é usada principalmente para a confecção de cinzeiros que servem como atração para turistas.

A calcedônia, sílica translúcida, principalmente em sua variedade vermelha devido à inclusão de óxidos de ferro, tem uma longa história mística. Na Antigüidade era chamada de sangue cristalizado ou pedra de Santiago. A crença era de que o sangue dos mártires cristãos era petrificado, e estas pedras serviam como amuletos poderosos contra hemorragias e envenenamento. Na Roma Antiga, mulheres ofereciam tais pedras aos deuses em troca de várias formas de benesses. Muçulmanos gravavam frases do Corão. Em muitas outras culturas a calcedônia vermelha era associada ao fogo, ao sol e à fertilidade.

A opala é uma forma de quartzo hidratado e vitrificado com uma imensa variedade de cores iridescentes. Reúne o glorioso rubro do rubi, a suavidade apaziguadora da esmeralda e o esplendor púrpuro da ametista. Representa o universo, o firmamento, mas paradoxalmente foi chamada lágrima da lua. Mas é a Índia que nos oferece a versão mais verossímil sobre a gênese desta pedra de excelsa beleza. Brahma, para demonstrar sua superioridade, cria uma mulher maravilhosa. Vishnu e Shiva por ela se enamoram. Para evitar uma guerra fratricida Brahma a transforma em preciosa gema. Vishnu lhe outorga então o azul de sua devoção serena e Shiva os tons vermelhos de sua arrasadora paixão. A mulher se chamava Opala. Na Idade Média se acreditava que a posse de uma dessas pedras poderia tornar seu protetor invisível.

O jaspe é uma outra variedade semi - amorfa de quartzo, com diversas possíveis inclusões, tais como hematita, é opaco e vermelho - alaranjado ou marrom - bege. Era muito importante para os gregos para atrair chuvas, curava desordens intestinais e muito eficaz para a dentadura. O jaspe alaranjado era para os egípcios identificado com o sangue de Ísis e sua influência era decisiva na sexta hora do dia.

Foi na Babilônia, entretanto, que o jaspe se relacionou com o nascimento, mito que foi transferido para o mundo greco-romano. Na Idade Média servia também para prevenir hemorragias e na Islândia foi usado contra feitiços e bruxas.

Existe uma forma de jaspe ainda mais poderosa, o heliótropo. Translúcido esverdeado com manchas de jaspe vermelho alternando com

quartzo calcedônico é também uma gema de excelsa beleza. Tão belo que eclipsa o Sol. Em um tratado de feitiçaria da Idade Média há uma receita infalível que combina um morcego vampiro sobre um heliótropo para conclamar as forças demoníacas e confere ao possuidor da pedra grande ascendência sobre incubos e súcubos, ou seja, aqueles diabretes, machos e fêmeas, capazes de relações sexuais com os mortais. O heliótropo é a pedra por excelência da magia negra, mas, por outro lado, também atua como poderosos amuleto protegendo seu possuidor contra malefícios por outros lançados. O iacinto é um quartzo cristalino de coloração avermelhada translúcida. Excelente para proteção contra pragas.

Tratados de ocultismo mencionam outras gemas com poderes mágicos além do quartzo. São também considerados como poderosos o diamante, a safira, o rubi, a turquesa, a turmalina, o lápis - lazúli, o jade, a granada, a esmeralda, o crisoberilo e a água - marinha.

## **2.2 A Origem Geológica do Quartzo**

O quartzo é composto de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), que constitui uma associação dos dois elementos mais abundantes na crosta terrestre: oxigênio e silício. A massa da crosta terrestre é composta por 59% em peso de sílica, que é o principal componente de 95% das rochas conhecidas. O quartzo é o mineral mais abundante e de maior importância econômica dentre todas as formas cristalinas de sílica, constituindo grande parte das rochas vulcânicas ácidas e muitas das rochas metamórficas e sedimentares.

As rochas vulcânicas que resultaram da solidificação de materiais silicosos fundidos são produtos do lançamento de lava na superfície, posteriormente endurecida em camadas ou de explosões de gases que expõem fragmentos através de aberturas na superfície. As rochas sedimentares são compostas de fragmentos derivados de rochas preexistentes ou de materiais precipitados de uma solução ou de produtos orgânicos. As rochas metamórficas derivavam das rochas vulcânicas ou de rochas sedimentares, sob condições que acarretaram mudanças na composição, textura e estrutura interna.

O quartzo é um mineral resistente ao intemperismo e muito comum nas camadas sedimentares, formando os arenitos e, nas rochas metamorfoseadas,

formando os quartzitos. A areia é produto da desagregação do quartzo.

Arenito é a rocha formada pela aglomeração dos grãos de areia. O quartzito é uma rocha de composição semelhante ao arenito que sofreu metamorfismo, resultando numa agregação de partículas através de um ligante cristalino.



**Figura 2-4** Grande cristal de rocha de quartzo.

### **2.3 A História do Vidro**

Como no caso de muitos outros materiais de uso comum da nossa civilização moderna, a descoberta do vidro é muito obscura. O vidro é um dos materiais mais antigos de utilização humana, aparecendo em achados arqueológicos de muitas civilizações. Inicialmente na forma de obsidiana, usada para a confecção de instrumentos cortantes e pontas de flechas e de lanças em tempos pré-históricos. Suas características de dureza e forma de fratura (conchoidal) tornam este vidro natural um excelente material para a fabricação de tais instrumentos. A obsidiana é uma rocha vulcânica vítrea formada pelo rápido resfriamento da lava viscosa com alto conteúdo de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e outros óxidos que lhe conferem cor preta, vermelha ou verde. O valor deste material é atestado pelo fato de ser utilizado pelos arqueólogos para reconstituir antigas rotas de comércio com extensão de até milhares de quilômetros.

Os objetos de vidros mais antigos feitos pelo homem foram descobertos no Egito e são datados de aproximadamente 3000 a.C. Contudo, métodos de fabricação de vidros já haviam sido descobertos na Mesopotâmia, aproximadamente em 4500 a.C.

Este vidro consistia essencialmente de uma composição de  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$ , próxima daquela que é usada nos vidros industriais modernos. Ele era

obtido pela fusão conjunta de areia com cinzas de plantas marinhas ou de minerais como o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). No extremo Oriente, há registro de que, independentemente dos vidros mesopotâmicos e egípcios, vidros contendo óxidos de chumbo foram manufaturados.

O uso do vidro, como um material em si, foi precedido pela utilização de esmaltes em cerâmicas. As origens desta descoberta permanecem desconhecidas. O historiador romano Plínio relatou a possibilidade de uma vitrificação acidental da areia pela reação de blocos de trona (mineral alcalino rico em sódio) numa lareira egípcia primitiva, usada por mercadores para cozinhar. Platão, também relatou o conhecimento da fabricação de artefatos de vidro por parte dos habitantes do lendário continente de Atlântida. Os soldados atlantes, segundo Platão, utilizavam adornos de vidro, como parte das suas armaduras (o que ajudaria a aparar os golpes de espadas e lanças) e artefatos perfurantes, semelhantes a punhais, como parte de seu arsenal. De qualquer modo, tem sido aceita a idéia de que é mais provável que os primeiros vidros fossem escória da metalurgia do cobre, como atestam as análises feitas nos moldes metalúrgicos de várias civilizações.



**Figura 2-5** Vasos romanos fabricados pela técnica de fragmentação do núcleo

O vidro foi inicialmente usado em peças talhadas de colares e outras jóias (os olhos de múmias eram feitos de obsidiana ou de falsas gemas de vidro). As falsas gemas de vidro, fabricadas pelos egípcios, possuíam bela feitura artesanal e significativa beleza. A dificuldade de sua produção fez com que esses vidros fossem considerados objetos preciosos, principalmente devido às suas colorações, motivos entre os quais, ocorriam as profanações das tumbas dos faraós. Recipientes de vidro foram feitos durante o reinado de Touthmosis

III (século XV a.C.). Eles foram obtidos pela formação de um núcleo de areia coberto com sais de potássio, e então, vitrificados superficialmente. Após o resfriamento, o núcleo era removido por fragmentação, deixando a superfície interna áspera. A indústria de vidro floresceu no Egito até meados do século XII a.C. e em seguida na Síria e Mesopotâmia até o século IX a.C.



**Figura 2-6** Confeção de um vasilhame pelo método de sopro.

Os produtos de vidro eram distribuídos pelos fenícios. Centros produtores de vidro apareceram em Chipre, Rodas e Grécia, na península italiana (por volta de 900 a.C.) e na região ao redor de Veneza (500 a.C.). As técnicas de fabricação consistiam em formar vasos a partir de bastões de vidro (muitas vezes multicoloridos) ao redor de um núcleo central de areia, sendo fundidos conjuntamente. Peças de vidro também foram usadas para obter mosaicos azulejados através de sinterização por uma técnica denominada “millefiori”.

Após a sua conquista por Alexandre, o Grande, a Mesopotâmia declinou e a cidade egípcia de Alexandria tornou-se predominante. Novas técnicas foram importadas da Itália por volta do ano de 100 a.C. e os sírios estabeleceram novos empreendimentos manufatureiros no início da era cristã.

O método do sopro foi inventado na Fenícia (por volta de 50 a.C.) e certamente revolucionou as técnicas de conformação do material, eliminando o uso de um núcleo central. Este método demonstrou-se tão simples que facilitou a fabricação de recipientes finos e transparentes. Este desenvolvimento técnico estimulou a arte em vidro, que se expandiu da Pérsia para todo o restante do Oriente. No mundo ocidental, a existência do Império Romano veio a contribuir

para o estabelecimento de centros produtores de vidro; sopradores de vidro sírios e alexandrinos trabalhavam em Roma e nas províncias de Saône e Rhine (províncias romanas localizadas aproximadamente onde hoje é a Alemanha); a arte então alcançou a Espanha, Países Baixos, Gália e Bretanha. Os preços dos vidros foram reduzidos consideravelmente, tanto que o uso de recipientes de vidro "soprado" tornou-se popular. O vidro plano para janelas envidraçadas era praticamente desconhecido, embora escavações da cidade de Pompéia tenham revelado algumas amostras datadas do início da nossa era (Cristã).



**Figura 2-7** Ilustração do processo medieval de produção de vasilhames pelo método de sopro

Depois do declínio do Império Romano, os refugiados trouxeram a arte do sopro do vidro para a área ao redor de Gênova, e então, expandiram-na por toda a Europa. As técnicas dificilmente mudaram até o século XI. As cinzas de plantas marinhas, contendo sódio, foram trocadas por aquelas de plantas terrestres contendo potássio.

A arte de colorir vidro foi estimulada pela Igreja (que até então possuía o vidro na forma descolorida). A importância de Veneza, como centro produtor de vidro, aumentou invariavelmente a partir do século X em diante. Murano (cidade vizinha à Veneza), tornou-se um amplo centro produtor onde o cristal veneziano era feito. O comércio com o Império Bizantino permaneceu até a queda de Constantinopla; o interesse então, voltou-se para o mundo ocidental e, até o final do século XVII, Veneza foi dominante no mundo do vidro. Novas composições, cores, técnicas de fabricação e habilidades artísticas foram desenvolvidas. Os venezianos adicionaram o manganês, na forma do mineral

conhecido como Pirolusita, para oxidar impurezas de ferro no vidro, clareando-o por remover a coloração verde ou marrom, causada pelo estado reduzido do ferro (processo conhecido como descoloração). Adicionando chumbo, borato e mais soda (óxido de sódio – NaO) ao vidro, aumentaram a faixa de temperatura de modelagem, tornando-se capazes de produzir formas mais intrincadas e finas. Também desenvolveram vidros coloridos com aditivos especiais. Para manter a exclusividade de seu conhecimento e também o monopólio, chegaram a proibir a emigração de seus técnicos. Somente no século XV, o uso de vidro de janela tornou-se geral. Até o século XVI, não se fabricava vidro na Alemanha ou na Inglaterra. Alguns grupos que trabalhavam inicialmente em Lorraine e na Normandia (na França), foram deslocados para a Inglaterra, onde os grandes fornos de carvão vegetal (hulha) foram introduzidos no século XVII.



**Figura 2-8 - Peças de vidro medievais utilizadas para decoração.**

O livro *Arte Vetraria* de Neri, publicado em Pisa em 1612 fornecia uma visão geral do conhecimento do vidro disponível naquela época e foi traduzido para vários idiomas. Na mesma época, na Boêmia, “vidros cristais” foram desenvolvidos, cujas peças tinham um brilho particular devido ao alto nível de óxido de chumbo adicionado, assim como o cristal veneziano.

Na França, a produção de vidro passou a ser estatal no século XVI. Henrique IV conferiu direito exclusivo (de permanência de 10 a 30 anos) aos italianos que fossem admitidos para fabricar vidro em várias cidades tais como Paris, Rouen, Orleans e Nevers. Começando em 1665, Colbert fundou uma indústria de vidro centralizada através da criação de uma indústria de vidro plano, feito a partir de cilindros, para produzir os espelhos do Palácio de Versalhes. A fábrica Saint-Gobain, criada na iniciativa de Colbert para deter o

monopólio veneziano, tornou-se a *Manufacture Royale des Glaces de France* (Fábrica Real dos Espelhos da França) em 1693 e, ainda hoje, junto com as principais vidrarias européias e americanas, é uma potência na área. As fábricas de vidro, nos Estados Unidos, foram fundadas em 1608, em Jamestown, Virgínia, e em 1639, em Salem, Massachusetts. A França, então, ultrapassou Veneza como país exportador de espelhos. As fábricas Baccarat (produção de vidro cristal) foram fundadas em 1765.

Pelo final do século XVIII, uma revolução industrial tomou lugar, decorrente das descobertas químicas baseadas na substituição de alcalinos naturais por sódio de sais marinhos, obtidos primeiro pela técnica Leblanc, depois em 1863 através do processo Solvay.

Deslandes (Saint-Gobain Co.), mostrou a importância da adição de pedras calcárias ao vidro para fornecer durabilidade química. Esta adição foi necessária devido às cinzas naturais, as quais forneciam parte do calcário, terem sido substituídas por alcalinos puros provenientes da indústria química.



**Figura 2-9** Exemplo de aplicação do vidro em estrutura.

Durante mais de três séculos a partir destas datas, os processos eram praticamente todos manuais e empíricos. Do ponto de vista químico, a única melhoria durante este período limitou-se à purificação das matérias-primas e a um aumento da economia de combustível dos fornos utilizados. Entretanto, certamente foram estabelecidas algumas relações entre a composição química

dos vidros e as respectivas propriedades ópticas e físicas no seu todo.

Porém, a indústria anterior a 1900 era uma arte, com fórmulas secretas cuidadosamente guardadas e processos empíricos de manufatura baseados primordialmente na experiência.

Juntamente com as melhorias tecnológicas, uma melhor compreensão das propriedades físicas e químicas do vidro emergiu devido originalmente ao uso dos vidros ópticos. Lentes de vidro já eram conhecidas pelos gregos que, passaram o seu conhecimento para o mundo árabe. Os óculos foram feitos em 1280 na Itália e as primeiras lentes de telescópio foram modeladas na Itália e na Holanda por volta de 1590 (os telescópios de Galileu e Kepler datam de 1609 e 1610 respectivamente). Até o fim do século XVIII, os vidros ópticos eram tratados como um subproduto das indústrias normais de vidro; o vidro utilizado para este propósito posterior era tido como de baixa qualidade. Uma melhoria definitiva foi obtida no final do século XVIII por Guinand na Suíça, o qual introduziu a agitação do vidro para assegurar boa homogeneidade. Trabalhando junto com Fraunhofer, ele ampliou a faixa de vidros Flint e Crown (vidros com altos e baixos teores de chumbo, respectivamente). Uma diversificação da produção de vidros tomou lugar pela introdução sistemática de  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$  e um número extenso de outros óxidos graças à colaboração de Abbe, Schott e Zeiss na Alemanha, na Universidade de Jena, por volta de 1875. Novos vidros puderam, então, ser produzidos e, dentro de um período de 10 anos, o progresso foi espetacular. Zeiss manteve um monopólio no campo óptico, em particular para os microscópios até a época da Primeira Guerra Mundial.

Pelo final do século XIX, os processos de produção mecanizada foram introduzidos. A invenção de procedimentos de extração de vidro contínuo para vidros de janela tão satisfatórios quanto à produção de chapas de vidro (vidros planos) foram seguidas pela introdução da fundição contínua na superfície de um banho de estanho fundido, em fornos de atmosfera inerte ou redutora, que permite a produção contínua e rápida de vidros de grandes dimensões com alta qualidade óptica. Começando deste período em frente, Parra - Mantois na França, os irmãos Chance na Grã-Bretanha e Bausch & Lomb nos Estados Unidos desenvolveram uma indústria competitiva.

Em 1914, foi desenvolvido na Bélgica o processo Fourcault de fabricação contínua de folhas de vidro. Durante os 50 anos seguintes, os

engenheiros e cientistas efetuaram modificações no processo de fabricação da folha, visando a reduzir a distorção óptica, característica dos vidros de janela, e a baixar o custo de produção do vidro plano esmerilhado e polido. Estes esforços levaram ao estágio mais moderno da tecnologia de produção do vidro plano. Na base de conceitos patenteados nos Estados Unidos, em 1902 e 1905, um grupo de pesquisa da Inglaterra aperfeiçoou o processo da chapa flutuante. Em apenas 10 anos, a folha de vidro obtida por flutuação quase que eliminou a chapa obtida por outros processos e invadiu significativamente o mercado de vidro de janela.



**Figura 2-10** Exemplo de formas complexas e delgadas que podem ser feitas com vidros

Em número crescente, cientistas e engenheiros começaram a participar dos esforços no setor, e novos produtos apareceram em consequência de pesquisas intensas. Inventaram-se máquinas automáticas para a produção de garrafas, de bulbos de lâmpadas etc. Por volta de 1917, Adams e Williamson resolveram os problemas de recozimento. Por isto, a indústria moderna de vidro é um campo muito especializado, onde se empregam todas as ferramentas da ciência moderna e da engenharia na produção, no controle e no desenvolvimento de muitos dos seus produtos.

Desta maneira, a aproximação científica foi progressivamente introduzida. A medição sistemática das propriedades físicas de vários vidros foi iniciada por volta de 1920 na Grã-Bretanha, no Departamento de Tecnologia de Vidro na Universidade de Sheffield. Como resultado, uma pequena mas constante generalização do conceito de vidro tomou lugar e o termo vidro

começou a ser aplicado para definir um sólido não-cristalino no geral, não apenas um vidro de óxido. Os estudos de Tammann em 1930 confirmaram este ponto de vista através do direcionamento da pesquisa rumo a uma compreensão geral do estado vítreo como um estado de agregação da matéria. As aproximações, que foram inicialmente de natureza puramente fenomenológica, foram então lentamente direcionadas rumo a mais e mais estudos estruturais.

Durante a Segunda Guerra Mundial, foram feitos grandes progressos em vidros ópticos, utilizando fluoretos e elementos de terras raras, produzindo excelentes vidros. Juntamente com estes, nasciam os primeiros filtros ópticos tecnológicos. Estes trabalhos foram muito ampliados pelo conhecimento dos princípios da química dos cristais e muito se deve a Eastman Kodak Company pelo seu desenvolvimento. Com esses novos vidros foi possível projetar lentes para objetivas de máquinas fotográficas mais simples e melhor corrigidas, como jamais foi possível.

Somente após a Segunda Guerra Mundial observou-se uma forte interação entre a pesquisa científica e a tecnologia do vidro. De fato, o período de 1950-60 pode ser considerado como o período de florescimento da verdadeira ciência do vidro. Todos os métodos modernos em física e química têm sido, desde então, sucessivamente aplicados ao estudo do vidro e o empenho nesta direção foi intensificado, como se pode ver através dos numerosos trabalhos técnicos e científicos emitidos constantemente por diferentes laboratórios e centros de pesquisa em toda parte do mundo.

## **2.4 A História da Indústria do Vidro no Brasil**

A primeira indústria de vidro brasileira começou a ser construída em 1808 na Bahia. Seus primeiros produtos chegaram ao mercado em 1812. A fábrica passou por diversas dificuldades devido à concorrência das importações, sofreu diversas sabotagens por parte dos importadores.

A fábrica fechou (suas instalações foram destruídas na época da independência), sendo reaberta somente em 1825 com o nome de Real Fábrica de Vidros da Bahia.

A partir desta data algumas outras pequenas indústrias surgiram, mas com pouca relevância para a história. Passados 70 anos da fundação da Real Fábrica de Vidros da Bahia surge a empresa Prado & Jordão, que se tornaria a maior vidraria brasileira.

Em 1895 nasce a Prado & Jordão, da união de Antônio da Silva Prado, advogado de 56 anos pertencente a uma família tradicional e que já tinha sido deputado, chefe do Partido Conservador, ministro da Agricultura, senador, ministro dos Estrangeiros e deputado constituinte em 1890, e Elias Fausto Pacheco Jordão, engenheiro civil formado em Cornell, Estados Unidos, pertencia a uma família de fazendeiros de café.

A empresa havia iniciado em 1892 a exploração de turfa, carvão encontrado em terrenos que cobriam 33 mil metros quadrados da Água Branca à Freguesia do Ó, na várzea do Tiete em São Paulo, lugar que era conhecido como Sítio do Mandy de Baixo ou Olaria velha dos Pereiras. Porém um fato inusitado mudou seu destino, jazidas de areia de cor e qualidades ideais para a manufatura do vidro branco foram descobertas no terreno e juntamente com a construção de um pequeno forno primitivo, passou-se a produzir vidro plano em suas instalações.

Em 1895 iniciou-se a montagem de um forno maior e mais apropriado para a Prado & Jordão. Devido à falta de conhecimento sobre o assunto e ao preconceito do consumidor com relação ao produto nacional, em 1896 deixam de produzir vidros planos e passam para a garrafaria. A indústria brasileira de cervejas estava em pleno desenvolvimento, com a presença de quatro grandes: Antárctica, Brahma, Bavária e Teutônia. Com a introdução de leis protecionistas, por volta de 1898, passa a ser a fornecedora de garrafas para todas as cervejarias.

Com a morte de Elias Fausto Pacheco Jordão, em 1901, Antônio Prado comprou a parte dos herdeiros de Jordão e alterou o nome da vidraria para Fábrica de Vidros Santa Marina, em homenagem a uma de suas filhas, falecida.

A Santa Marina, até 1941, apesar de algumas dificuldades, se manteve sem problemas como a maior empresa de vidro do Brasil. Com a segunda guerra mundial ela associou-se à Companhia Vidreira Nacional (Covibra), criando a Companhia Paulista de Vidro Plano (CPVP), cuja planta foi erguida ao lado da Santa Marina, para suprir a falta das importações européias. Mais

tarde, a CVPV receberia participação acionária da americana Pittsburg Plate Glass e da Vicry, de São Vicente em São Paulo, transformando-se na Indústria Paulista do Vidro Plano, que introduziria o processo Pittsburg de fabricação, de avançada tecnologia.

Nas duas décadas seguintes (40 e 50) diversas mudanças aconteceram:

- Desenvolveu-se o Colorex;
- A Indústria Paulista de Vidro Plano passou a se denominar Indústrias Reunidas Vidrobrás LTDA;
- A marca SM é lançada em artigos de laboratórios;
- A Vidrobrás adquire o controle acionário da Vidro Nacional S.A. e da Inversa, ambas fábricas de vidro plano liso, a primeira sediada em Mauá e a segunda em Porto Ferreira; além da Vidrosa, de fibras de vidro; da Vidplan, do Uruguai; e da Vifosa – Vidraria Industrial Figueiras – Oliveira, de Canoas, Rio Grande do Sul, que fabricava embalagens e isoladores de vidro de alta tensão;
- Fundou-se a Vasoflex, para as embalagens de matérias plásticas;
- Iniciou-se a produção de vidro borossilicato em cores e do vidro sealed beam para faróis de veículos.

Contudo, a maior das mudanças se deu em 1960, quando a Compagnie de Saint-Gobain adquiriu o controle da Fábrica de Vidros Santa Marina, trazendo avanço tecnológico e o conhecimento de uma empresa com 300 anos de atuação na área.

A Saint-Gobain chega e em 1974 ela constituiu a Cebrace, empresa destinada à produção de vidro plano pelo processo float, que entrou em operação em 1981. Anteriormente, esse produto era obtido pelo desbaste e polimento das lâminas de vidro, processo que aumentava em demasia o custo do produto. A introdução deste processo gerou uma economia de 25 milhões de dólares em divisas para o Brasil.

Já em 1976 cria-se a Santa Susana, para a pesquisa, prospecção e exploração de matérias-primas para a indústria vidreira.

Atualmente a Saint-Gobain no Brasil possui mais de 20 empresas, atuando em diversos seguimentos, com 46 unidades industriais em todo território nacional e possuindo um efetivo de 11.000 funcionários.

Comprovando a vontade demonstrada em 1960 em designar grande quantidade de investimentos na América Latina.

## 2.5 Histórico dos Processos de Obtenção do Vidro

Poucos eventos anteriores ao século XVII merecem alguma discussão detalhada sobre o que é o processo de fabricação do vidro, pois, antes deste período as ciências, como física e química, eram muito primitivas para poder ajudar de forma quantitativa a entender um processo de alta temperatura como o que temos em questão. Cabe lembrar que na maioria das vezes os avanços tecnológicos, até o século XVII, eram conseguidos muito mais na tentativa e erro do que com métodos científicos.



**Figura 2-11** Tubos de vidro: permitem a confecção de termômetros e a execução de ensaios com gases e líquidos

Uma grande parte da evolução científica é devida à fabricação de utensílios feitos de vidro. Devido à sua resistência química, desde os tempos medievais, os equipamentos de laboratório dos alquimistas já eram de vidro. Cabe ressaltar que vidros de alta resistência química e choque térmico (vidro de boro) são invenções deste século. Algumas utilizações de utensílios feitos de vidro que ajudaram no avanço da ciência são:

- Utilização de lentes de vidro em telescópios - uso feito por Galileu em seu trabalho sobre o movimento dos planetas;
- Utilização de lentes, prismas e espelhos, feita por Isaac Newton em seus trabalhos sobre óptica;
- Utilização de balões, tubos, e outros, por Boyle e Charles em seus trabalhos sobre as propriedades dos gases;
- Confeção de termômetros, barômetros e microscópios.

A primeira modificação documentada no processo de fabricação do vidro aconteceu por volta de 1670. Nesta época as matérias-primas para a produção de vidro eram a areia e um fluxo básico obtido das cinzas das plantas ou algas. A modificação consistia em lixiviar as cinzas para extrair a solução básica e depois concentrá-la por evaporação. Isto fazia que o ponto de fusão do vidro fosse mais baixo, porém diminuía muito a resistência química do vidro. Ravenscroft resolveu o problema da resistência química adicionando óxido de chumbo à mistura. Esta foi a primeira modificação que se baseava na mudança da matéria-prima para atingir uma propriedade final definida: a resistência química.

Isaac Newton, em seu trabalho sobre óptica, trabalhou extensivamente com as propriedades dos vidros. Foi a primeira pessoa a apresentar hipóteses sobre as propriedades e meios para testar os vidros. Devido ao atrasado estado da produção de vidro, que levava à baixa qualidade deste produto; Newton foi obrigado a criar o telescópio astronômico de reflexão. Este telescópio utiliza espelhos para aumentar a distância focal das lentes, já que não era possível fabricar lentes com esta característica. Até esta época, as propriedades do vidro que poderiam ser facilmente medidas eram a densidade e o índice de refração.

Os produtores de vidro desta época tinham poucos meios para controlar a qualidade de sua matéria-prima, o que conduzia à produção de vidros com propriedades muito diferentes. Para controlar a qualidade do fluxo básico eles dependiam do sabor. Os diferentes sais de sódio, potássio, e outros têm sabores diferentes. Em um texto da época pode-se ler: "... o mais amargo é o melhor para fazer vidro". Para controlar a qualidade da sílica era utilizado um outro método descrito no mesmo texto: "... qualquer rocha esbranquiçada que não seja dissolvida em ácido, nem afetada por fogo e que solte uma faísca

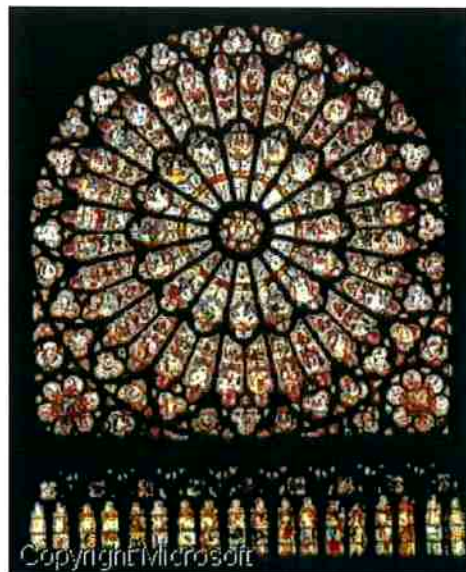
quando atingida por uma lâmina de aço é boa para a produção de vidro". As razões para estes métodos tão rudimentares serem utilizados são claras, não existiam métodos e nem aparelhagem para fazer outro tipo de análise.

No século XVIII a produção de vidros planos começou a se popularizar tanto pela transparência, quanto pelo isolamento térmico proporcionado pelo vidro. Isso permitia que o vidro fosse um ótimo material para ser utilizado em janelas. Existiam dois métodos predominantes para a produção de vidro plano: o processo Crown e o processo do cilindro.

O processo Crown consistia em pegar uma grande gota de vidro e prendê-la ao bastão de sopro. O bastão era girado, e a força centrífuga abria a gota. Este processo gerava um disco aproximadamente circular com uma superfície bastante lisa. Sua maior desvantagem era que a parte próxima ao bastão de sopro ficava levemente cônica, o que impossibilitava seu uso para algumas aplicações.

O processo do cilindro era executado por partes. Primeiro era soprado um cilindro utilizando o bastão de sopro. Depois, o cilindro era aquecido e aberto sobre uma superfície quente e plana. Era utilizada uma barra para abrir o cilindro. Este processo podia fornecer painéis maiores que o processo Crown, contudo, sua superfície era muito menos lisa, pois dependia da perícia de quem abrisse o cilindro e das condições de superfície da barra e do plano de apoio do cilindro. Este processo era mais utilizado para a confecção de painéis, mosaicos e janelas; enquanto o outro para a fabricação de espelhos e lentes.

No século XIX, Joseph Fraunhofer se destacou por sua imensa contribuição para a óptica astronômica. Especialmente seus trabalhos sobre difração, análise de espectros e confecção de telescópios. Ele foi o primeiro a padronizar um teste de resistência química baseado na resistência do vidro ao ácido sulfúrico.



**Figura 2-12** Vitral da Catedral de Notre - Dame

Faraday chegou a trabalhar alguns anos com vidros, principalmente no que hoje chamaríamos de controle de qualidade. Porém, seus estudos não foram aproveitados pelos produtores de vidro. Pois este controle aumentava muito o custo de produção o que encarecia muito o vidro que já era muito taxado, além de ser complexo para a época.

William Vernon Harcourt, em 1844, foi o primeiro a tentar relacionar as propriedades dos vidros com os elementos presentes. Ele utilizou treze novos elementos, nunca antes utilizados: Li, Be, Mg, F, Ti, V, Mo, U, Cr, Ni, Cd, Sb, Al; além de conseguir produzir quantidades razoáveis de vidros de titanato, borato e fosfato.

Com a explosão científica a partir do meio do século XIX surgiu a necessidade de uma melhor aparelhagem. Neste ramo trabalhavam Abbe, Schott e Carl Zeiss (um nome influente neste meio até hoje). Estes homens conseguiram uma grande melhoria na qualidade de muitos instrumentos ópticos, principalmente microscópios e lentes fotográficas.

Esta explosão científica trouxe uma melhoria nas indústrias de base, possibilitando avanços em áreas onde a produção em larga escala era necessária para viabilizar economicamente um empreendimento. Estes avanços vieram na forma de máquinas mais eficientes e precisas, e na exploração de uma nova forma de energia: a eletricidade.

Um forno em forma de tanque, que utilizava um processo regenerativo de aquecimento foi idealizado pelos irmãos Siemens. Este forno possibilitava a produção em larga escala de vidro fundido, e ao mesmo tempo economizava combustível por ser regenerativo. Outro importante avanço foi a introdução de moldes metálicos para a produção de vasilhames. Isto propiciou a mecanização e diminuição do preço dos artigos de vidro, popularizando-os.

O primeiro processo mecânico a aparecer foi o “Press and Blow”. Ele consiste em colocar uma gota de vidro no molde e pressioná-la a fim de lhe dar aderência ao molde e um núcleo oco. Em seguida sopras-se a gota para que ela preencha o molde. Um avanço neste método foi a utilização de dois moldes, um para a forma inicial na hora de prensar, e um para a forma final, quando há o sopro. Isto possibilitava trocas de molde sem parar a linha de produção inteiramente.



**Figura 2-13** Exemplo de vidro estrutural no museu do Louvre em Paris, na França

Logo no princípio do século XX, vários cientistas estudaram sistemas cerâmicos e reações de fusão vítrea. Isto propiciou muitos avanços nas propriedades dos vidros. O rápido avanço científico disponibilizou vários elementos químicos. Estes elementos logo foram testados para ver que tipo de propriedades forneciam ao vidro. Novas áreas de estudo foram abertas: vidros inorgânicos de haletos, vidros metálicos e vidros orgânicos.

Um dos maiores avanços para a compreensão das propriedades mecânicas dos vidros foi feito por Griffith, em 1920. Ele descobriu que o fator que controla a fratura frágil em materiais pouco tenaz, como o vidro, são os

defeitos de superfície. A difração de raios X permitiu a visualização da estrutura do vidro. Zachariasen mostrou que era possível fazer um arranjo atômico com boa ordenação de curta distância, que, contudo, não mantinha a ordenação de longa distância necessária para caracterizar um cristal.

Foi necessária uma rápida evolução do controle da composição no caso da viabilização de vidros para a selagem de lâmpadas e vidros que conseguissem controlar a emissão de raios X de um televisor. Eletrônica do estado sólido e microeletrônica tinham ainda outros requerimentos, como propriedades elétricas, magnéticas e mecânicas. Um laboratório de grande importância nesta área foi, e é, o da General Electric Company.

A crescente utilização do vidro como componente estrutural em arquitetura e na indústria automobilística levou ao aumento da produção dos vidros planos. O método de produção continuava praticamente o mesmo, baseado no processo do cilindro. Porém, era possível produzir cilindros maiores e de melhor qualidade superficial quando abertos.

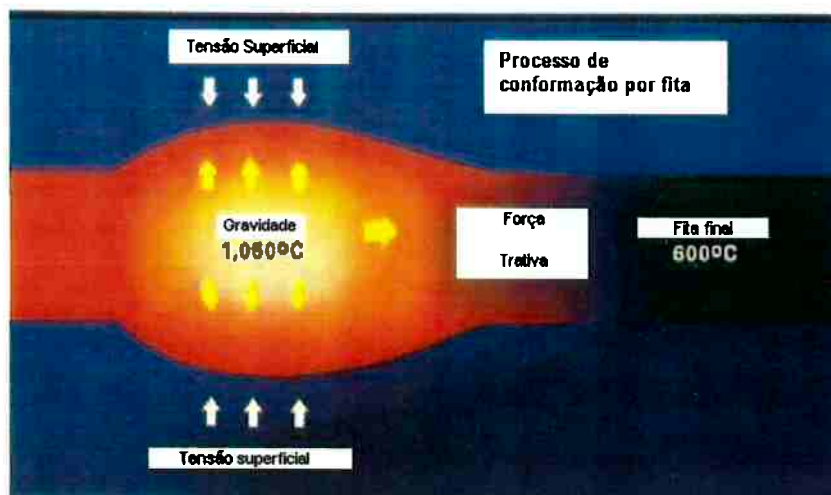
Após a primeira guerra mundial, a Inglaterra e os EUA notaram o quanto sua produção de vidros planos era precária e lenta. Começou-se, então, uma corrida para encontrar um processo que pudesse produzir vidro plano mais rapidamente e de melhor qualidade que o processo do cilindro.

Nos anos 30, Pilkington desenvolveu um processo que se assemelha à laminação de aços. O método consistia em derramar vidro fundido entre dois cilindros que giravam e produziam uma lâmina de vidro. Este processo era o predominante até os anos 50, quando foi inventado o processo Float.

O processo Float foi idealizado após muita consideração científica. Ele leva em conta conhecimentos de troca de calor entre fluidos, forças de tensão superficial, entre outras. Este método consiste em derramar vidro fundido sobre um tanque que contém estanho líquido. Devido às forças de tensão superficial e à transferência de calor o vidro sai bastante sólido e plano do outro lado do tanque.

A mecanização possibilitou a produção cada vez maior de vasilhames. As máquinas mais antigas puxavam a gota para dentro de si fazendo vácuo, o que gerava uma cicatriz onde o vidro tinha que ser cortado. Com o avanço da tecnologia, as máquinas passaram a ser alimentadas por cima, acabando com o problema da cicatriz. Com a invenção da tampa de rosca o método de produção de vasilhames tornou-se obsoleto, pois a rosca tinha que ser

esculpida. Logo foi inventado um novo método de produção, o “Press, Blow and Blow”. Este método consiste em prensar a gota para fazer a rosca, soprar para pré - conformar e depois soprar de novo para preencher o molde. Este é o método utilizado até hoje.

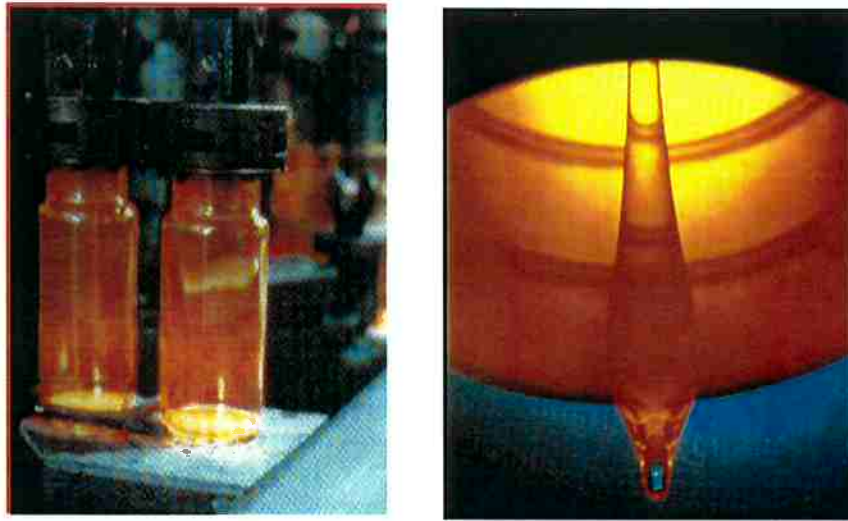


**Figura 2-14** Processo de conformação por flita, também conhecido por processo Float

Avanços tecnológicos mais recentes não são facilmente perceptíveis. Eles incluem precisão dimensional, aumento da qualidade e homogeneidade de vidros ópticos, diminuição da densidade, etc. Um avanço claro é a produção do Borossilicato (Pyrex), um vidro de grande resistência ao choque térmico e excelente resistência química. Outro é a invenção de lentes fotossensíveis e policromáticas. Na última década os maiores avanços se encontram nas áreas de isolamento térmico e transmissão de sinal. Na área de isolamento foi criado o Vycor, um borossilicato que é lixiviado com ácido deixando uma estrutura de bolhas. É um excelente isolante térmico e tem baixíssima densidade. Na área de transmissão de sinal estão as fibras ópticas e os vidros de haletos, estes últimos têm uma baixíssima perda de sinal.

O estudo das técnicas de produção de vidros levou a compreensão da fabricação de vidros metálicos. Foi notado que o que deixa o material com estrutura amorfa, entre outros fatores, é a taxa de resfriamento. Técnicas idealizadas para vidros, porém inviabilizadas devido à fragilidade do vidro, puderam ser utilizadas para a produção de vidros metálicos, um destes casos é o “Melt Spinning”. Vidros metálicos não têm uma utilização prática muito bem definida ainda. Porém, para fazer um supercondutor é necessário atingir uma

certa estrutura cristalográfica. E esta estrutura é mais facilmente atingível a partir de um vidro metálico.



**Figura 2-15** O processo Press, Blow and Blow e foto de uma gota que irá formar uma fibra óptica

## 2.6 Bibliografia

1. Brandão, L.I., Fialdini, R., **“Santa Marina - Um futuro Transparente 100 anos”**, DBA,1996.
2. Haynes,E.B., **“Glass through the ages”**, Penguin, Harmondsworth,1970

### 3 Fundamentos

#### 3.1 Definição

A palavra “*vidro*” tem vários significados, em português assim como em outros idiomas. “*Vidro*” significa um objeto e o material que constitui esse objeto. Nos idiomas anglo - saxões, *glass* (inglês) e *glas* (alemão) significam um copo de vidro e o vidro em si; os idiomas de raiz eslava, *steklò* (russo), *sklar* (tcheco) também apresentam essa dualidade de significado. Nos idiomas latinos, vidro deriva do latim *vitrum* ou *vitreum*, vocábulos que significam o material e o objeto, e cuja origem provavelmente seja *videre*.

Segundo os dicionários, vidro significa, em primeira acepção, “substância dura, frágil, comumente transparente, de brilho especial, insolúvel em quase todos os meios conhecidos e fusível a elevada temperatura, formado pela combinação de sílica com soda e pequenas quantidades de outras bases, e fabricada em fornos”; em segunda acepção, “qualquer peça ou vaso de vidro”. O mesmo sucede com o francês *verre*, o italiano *vetro* e o espanhol *vidrio*.

Costuma-se ainda usar o termo vidro para designar muitas substâncias amorfas. Entre os físicos, vidro significa uma estrutura, ou melhor, a ausência de uma estrutura ordenada. Atualmente, conhecem-se muitas substâncias que formam estruturas “vítreas” e cuja composição química nada tem a ver com a que comumente ou comercialmente é denominado vidro. O uso freqüente das expressões “material amorfo” e “material vítreo” como sinônimas, além de ser tecnicamente incorreto, costuma provocar confusões nas especificações. Em primeiro lugar, porque os vidros nem sempre são materiais amorfos; podendo formar fases vítreas ou cristalinas; em segundo lugar porque nem todos os materiais amorfos são vítreos. A tendência atual, portanto, é denominar a todos estes materiais, vítreos ou amorfos, sólidos não cristalinos.

Outro vocábulo que costuma gerar divergências de significado é “*cristal*”; que por vezes é entendido como uma qualidade especial do vidro e por outras como um tipo diferente de material. A responsabilidade de tal confusão remonta a ninguém menos que Plínio, o Velho. Em sua *História Natural*, Plínio relata que os sírios eram capazes de fabricar um vidro tão perfeito e incolor que se assemelhava ao cristal de rocha (quartzo transparente natural). Então, todo

vidro de alta qualidade foi denominado "*cristal*", tal como fizeram os vidreiros de Murano quando, durante a época do Renascimento, fabricaram belas peças talhadas de vidro incolor, de extraordinária transparência e brilho.

Atualmente, "cristal" é uma denominação comercial que se aplica tão indiscriminadamente, que perdeu seu significado técnico. O que se denomina popularmente cristal, é vidro, porém em algum nível especial de qualidade.

Nesse ponto ocorre uma notável contradição ocasionada pela linguagem cotidiana, nada é mais oposto a um vidro que um cristal. Afinal, sendo um material não cristalino, como pode ser ele tomado por um cristal? A única explicação plausível é a que a terminologia científica não obteve sucesso em modificar os hábitos da linguagem comum.

Os vidros não podem ser definidos por sua composição química. Isso porque existem inúmeras combinações de elementos/compostos que podem gerar vidros, variando qualitativa e quantitativamente a composição. Houve uma época em que se pensava ser o vidro um composto químico; hoje se sabe que sua composição pode variar dentro de amplos limites. Mais que isso, pode-se inclusive obter duas substâncias com a mesma composição química, porém uma cristalina e outra vítrea, alterando muito suas propriedades.

Diagramas de fase tampouco são eficientes para especificar os vidros, pois correspondem a sistemas em equilíbrio termodinâmico, enquanto os vidros representam fases metaestáveis, embora não apresentem reações internas significativas em temperatura ambiente. Também as propriedades ópticas, mecânicas, elétricas ou químicas, isoladamente, não são capazes de caracterizar um vidro. Por outro lado, um espectro de difração de raios X poderá orientar a resposta, caso detecte-se uma estrutura não cristalina é provável que se trate de um vidro.

Do ponto de vista físico, o vidro pode ser definido como um líquido sub-resfriado, rígido, sem ponto de fusão definido, com uma viscosidade suficientemente elevada (maior que  $10^{13}$  Poise) para impedir a cristalização. Do ponto de vista químico, o vidro é o resultado da união de óxidos inorgânicos não-voláteis resultantes da decomposição e da fusão de compostos alcalinos e alcalinos-terrosos, de areia e de outras substâncias, com o que se forma um produto final com uma estrutura atômica ao acaso. O vidro é um produto completamente vitrificado, ou pelo menos um produto com um teor relativamente pequeno de material cristalino em suspensão.

A melhor definição dos vidros advém da tecnologia, ou seja, da descrição de seu processo de fabricação, como se define a maior parte dos outros materiais com aplicações tecnológicas. Assim, é uma definição tecnológica a mais aceita atualmente, dado que o termo vidro possui uma origem empírica e não científica, e diz que:

“Os vidros são materiais que se obtém por resfriamento rápido de uma massa fundida, impedindo sua cristalização”.

Mesmo esta definição possui alguns inconvenientes, implica que para saber se um determinado material é um vidro deveríamos conhecer como ele é produzido, o que nem sempre é possível. Além disso, não inclui certos tipos especiais de vidros, obtidos por outras técnicas (deposição de fase vapor, sol-gel). Contudo, estas exceções correspondem a vidros muito especiais, não invalidando a definição dada e que possui grandes virtudes: relaciona o produto com o processo de fabricação, não liga o caráter vítreo de um material com sua composição química nem com determinadas propriedades; implica que os vidros possuem uma estrutura essencialmente não cristalina; e destaca que o vidro é um material sólido.

Não há uma linha bem definida entre vidros e cerâmicos: os cerâmicos contêm fases vítreas que auxiliam a união entre seus grãos, mas podem prejudicar suas propriedades; os vidros podem conter fases cristalinas indesejáveis (devitrificação), ou fases cristalinas geradas propositadamente para conferir determinadas características desejáveis, como no caso dos vitro-cerâmicos e opalescentes.

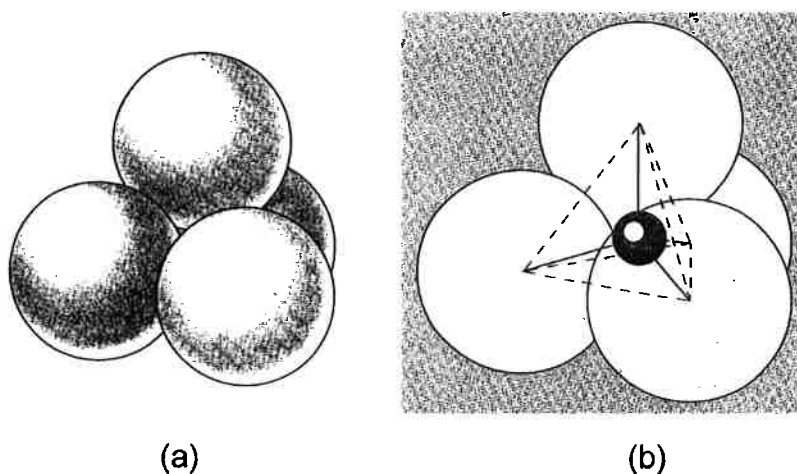
Segundo a definição que foi expressa, os vidros não são materiais cerâmicos no sentido estrito da palavra. Na prática, toda a tecnologia de fornos de alta temperatura, por uma parte, e a conveniência por outra, fazem com que ambos os materiais estejam estreitamente aparentados. Muitos autores consideram, por esta razão, os vidros como tipos particulares de materiais cerâmicos, caracterizados por uma estrutura essencialmente não cristalina.

### 3.2 Microestrutura

Os dois elementos químicos mais abundantes na crosta terrestre são o Oxigênio (47%) e o Silício (27%). Desta maneira, não é muito surpreendente achar esses elementos em um dos materiais mais comuns encontrados naturalmente: os silicatos, que são encontrados na areia, por exemplo. É com esse material que criaremos uma motivação para entender a estrutura dos vidros.

#### 3.2.1 Sílica Cristalina

O átomo de silício possui quatro elétrons mais externos, enquanto que o oxigênio precisa de dois deles para completar a “Regra do Octeto”. Desta maneira, eles podem formar o  $\text{SiO}_2$ , que devido a uma significativa diferença de eletronegatividade (Si 1,9; O 3,5), as ligações apresentam um caráter iônico, mas predominantemente covalente.

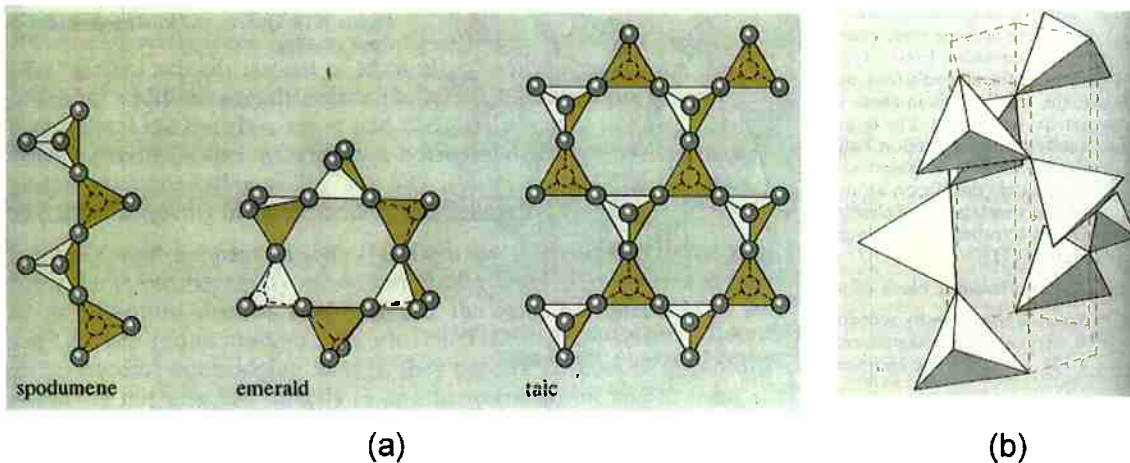


**Figura 3-1** (a) Arranjo dos átomos de oxigênio para formar o tetraedro de  $\text{SiO}_4$ .  
(b) Detalhe mostrando o átomo de Si no interstício. —

Assim, quatro átomos de oxigênio cercam o átomo de silício em busca de seus elétrons mais externos, dando como resultado uma molécula de estrutura tetraédrica em que os átomos de oxigênio ocupam o vértice deste, enquanto que o átomo de silício, muito menor que o de oxigênio, ocupa o interstício que existe entre estes, o que pode ser visto na Figura 3-1 acima.

Desta maneira, para formarmos um volume deste material basta repetirmos esta molécula no espaço várias vezes. Como seria feito o empilhamento das repetições desta molécula?

Se notarmos bem, são possíveis vários arranjos destes átomos no espaço. Então pode-se dizer que encontraremos vários materiais na natureza que apesar de ter a mesma estrutura básica (tetraedro de  $\text{SiO}_4$ ), terão estes mesmos arranjos de forma diferente um do outro – com composição  $\text{SiO}_2$ , fato de que um oxigênio é compartilhado com dois tetraedros – Figura 3-2 (a). O quartzo, uma forma de baixa temperatura da sílica, pode ser visualizado em termos desse tetraedro imaginado-se duas cadeias destes entrelaçadas no espaço – Figura 3-2 (b).



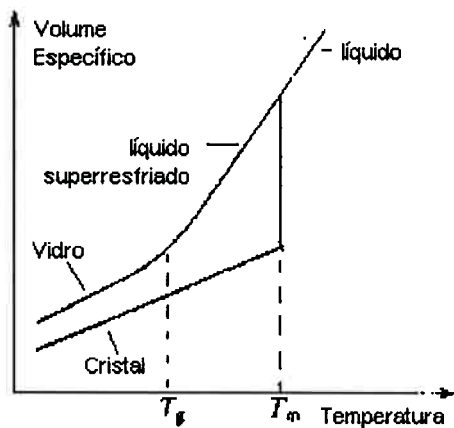
**Figura 3-2** (a) As várias formas que os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  podem se arranjar no espaço.  
(b) O arranjo espacial dos tetraedros de  $\text{SiO}_4$  no quartzo.

### 3.2.2 Sílica Amorfa

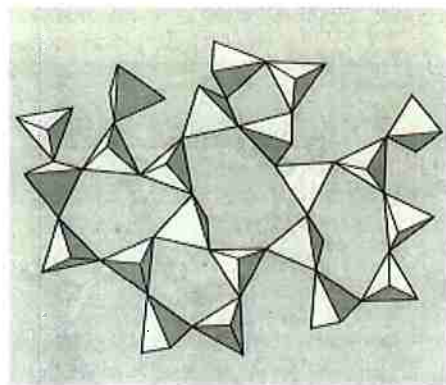
Considere o aquecimento da sílica cristalina. Quando o ponto de fusão é alcançado (1983 K), ela se transforma em líquido, causando uma abrupta variação de volume. Agora, se a resfriarmos com uma taxa moderada, este volume contrai, mas a temperatura de fusão é ultrapassada sem que nenhum cristal tenha se formado: o líquido está super-resfriado. Continuando o resfriamento, é atingida a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ , que será vista mais a frente), onde a inclinação da reta da Figura 3-3 (a) sofre mudança na sua inclinação e o vidro se forma – a sílica amorfa. Ela tem propriedades mecânicas de um sólido e estrutura molecular de um líquido. A ordem de longa

distância da sílica cristalina é perdida e forma-se uma rede desordenada, onde os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  estão ligados entre si, mas sem uma ordem definida.

Mas o que faz a forma vítrea aparecer tão fácil neste tipo de material? E numa forma mais genérica, porque certos materiais vitrificam mais facilmente que outros? Para responder tal pergunta, teremos que entender algumas teorias específicas que se aplicam a diferentes materiais e que muitas vezes não têm ligação uma com a outra. De uma forma geral, existem dois tipos de tratamento: o do ponto de vista estrutural e de ligação química e o termodinâmico e cinético (taxa de resfriamento, mobilidade molecular no líquido e nucleação de um cristal numa forma complexa). Os dois tratamentos serão abordados nos próximos itens.



(a)



(b)

**Figura 3-3** (a) Uma curva esquemática mostrando a variação de volume específico, para uma mesma unidade de massa, com a temperatura, considerando primeiro o aquecimento (cristal) e Super-resfriamento do líquido (vidro);  
(b) A rede amorfa do vidro formada pelos tetraedros de  $\text{SiO}_4$

### 3.3 Tratamento químico-estrutural

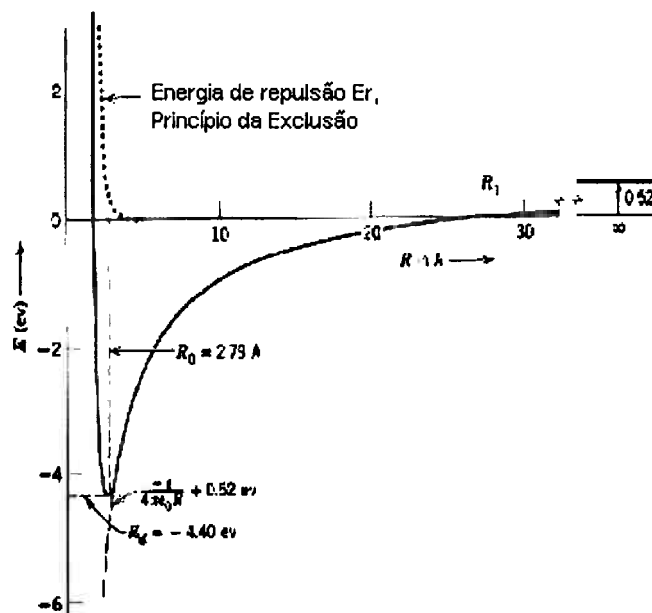
#### 3.3.1 Constante de Madelung

Considere a seguinte questão: por que um cristal iônico é obtido em detrimento do mesmo número de moléculas isoladas? A constante Madelung é

uma definição precisa da energia de uma estrutura cristalina particular relativa ao mesmo número de moléculas isoladas.

Iniciando com cátions e ânions ao invés de átomos neutros, tem-se que a energia de ligação entre um par formado por um cátion e um ânion pode ser descrita por dois termos: um é a atração coulômbica que é a base para a ligação em primeiro lugar, e a segunda é a repulsão devido ao princípio de exclusão de Pauli, que se torna mais forte em função da redução na distância de separação entre as duas partículas. Entre duas cargas  $Z_1e$  e  $Z_2e$ , sendo  $e$  a carga elétrica, essa energia de interação assume a seguinte forma:

- Sendo  $\epsilon_0$  a permissividade do espaço livre,  $B_y$  uma constante empírica,  $R_y$  a separação interatômica, e o expoente  $n$  assumindo um valor de  $\approx 10$ . Para ligações de atração existe uma separação de equilíbrio  $R_0$  dada pela soma dos raios do cátion e do ânion nos quais a energia total é um mínimo, a qual será denotada de  $E_d$ .



**Figura 3-4** Contribuição das forças de atração e repulsão eletrostática para a energia de ligação

Na figura acima, observa-se a contribuição da atração e repulsão eletrostática devido à exclusão de Pauli para a energia de ligação, onde  $R$  é a separação do íon. A energia zero refere-se aos átomos neutros. Na separação infinita, a energia é aquela para a formação de íons individuais a partir de

átomos neutros. Por exemplo, para o KCl a energia de ionização para formar o  $K^+$  e a afinidade eletrônica para o  $Cl^-$  juntos total é +0,52 eV.

Considere agora um cristal composto de um número  $N$  de tais átomos. Como pares separados a energia total seria de  $NE_0$ . Para o cristal formar-se e estabilizar-se sua energia deve ser menor que  $NE_0$ . A energia de interação do cristal é obtida através da soma das interações de cada um dos  $2N$  íons no cristal, usando a equação acima, como cada íon no cristal (e dividindo por dois para evitar a contagem dupla das interações entre os íons  $i$  e  $j$ ). A soma inclui as interações entre íons de carga semelhantes para as quais a energia é repulsiva tanto quanto aquelas de cargas opostas para as quais há atração. Isso pode ser descrito segundo uma equação de dois termos:

O termo  $\alpha$  é a constante de Madelung e representa a energia eletrostática do cristal em relação à energia do mesmo número de moléculas isoladas. A soma das interações repulsivas de curto alcance estão definidas no termo  $C$ .

A constante de Madelung é uma medida da magnitude da estabilização eletrostática, e para cristais estáveis, tem um valor muito maior que a unidade, sendo que cada estrutura possui uma constante diferente. A energia eletrostática dos cristais pode ser substancialmente menor que a correspondente para os pares simples de íons. Também se pode verificar que as diferenças entre as estruturas são relativamente pequenas. Quando a diferença de energia entre dois tipos de estruturas diferentes de mesma estequiometria é pequena, freqüentemente temos polimorfismo, em que um composto simples pode comportar mais de uma estrutura.

**Tabela 3-I** Constante de Madelung para algumas estruturas cristalinas comuns

Tipo de estrutura	$\alpha$
Rocksalt	1,748
Cloreto de cézio	1,763
Zincoblenda	1,638
Wurtzita	1,641
Fluorita	2,519
Corundum	4,040

### 3.3.2 Regras de Pauling

As regras de Pauling são um conjunto de cinco proposições gerais, dadas em uma ordem aproximadamente decrescente de influência, que permite a compreensão de como as estruturas cristalinas conhecidas satisfazem os requisitos para a formação de cristais.

De outra forma, pode-se utilizá-las para prever a estrutura na qual um composto poderá se cristalizar. As regras de Pauling são baseadas na estabilidade geométrica de empacotamento para íons de diferentes tamanhos, combinados com simples argumentos de estabilidade eletrostática. Esses argumentos geométricos tratam os íons como esferas rígidas, o que não deixa de ser um modelo ultra-simplificado. Entretanto, embora os raios iônicos (como são definidos os espaçamentos interatômicos) variem de composto para composto, eles tendem a variar mais significativamente com o estado de valência do íon e o número dos íons vizinhos mais próximos de carga oposta. Assim, para os propósitos presentes, pode-se considerar o raio atômico constante para um estado de valência particular e um número de coordenação com os vizinhos mais próximos. No geral, o tamanho dos íons aumenta à medida que a valência diminui (quando da adição de elétrons) e também aumenta à medida que o número de vizinhos mais próximos aumenta.

#### Regra 1

A primeira regra de Pauling afirma que cada cátion será coordenado por um poliedro de ânions cujo número de íons é determinado pelos tamanhos relativos do cátion e do ânion. Quando os ânions formam um poliedro regular, há um único tamanho característico para os interstícios se os ânions (assumidos esféricos) estiverem em contato.

Portanto, pode-se determinar a partir da razão radial cátion/ânion,  $r_c/r_a$ , o maior poliedro para o qual o cátion pode estar completamente presente no interstício. Essa é então a estrutura local mais provável de se formar. Quando a razão radial é menor que esse valor crítico geometricamente determinado, o menor valor de coordenação seguinte tornar-se-á o preferido (deve-se lembrar, entretanto, que um diferente raio efetivo aplica-se quando o número de coordenação sofre mudança). Embora o que tenha sido dito anteriormente

refira-se aos cátions que são menores que os ânions, existem alguns compostos importantes para quais ocorre o contrário. Nesses casos, pode-se aplicar o mesmo princípio utilizando um poliedro de coordenação catiônica como unidade estrutural, e usar a razão radial ânion/cátion para determinar os possíveis números de coordenação ao redor dos ânions. A fluorita exemplifica essa estrutura.

## **Regra 2**

Esta regra garante que os poliedros básicos de coordenação estejam arranjados em três dimensões de modo a preservar a neutralidade local. A energia de ligação “cátion-ânion” é definida como a valência do íon dividida por seu número de coordenação. Assim, isso pode ser obtido quando a soma das energias de ligação que alcançam o íon é igual a zero. Um exemplo seria o caso do MgO em que cada átomo de oxigênio deve ser coordenado por 6 íons  $Mg^{2+}$ , pois,  $6 \times (2/6) = 2$ . Esse cálculo da contribuição da energia de ligação para a neutralidade local da carga pode ser aplicada tanto em relação aos cátions como os ânions, e deve ser satisfeita para ambos. Na aplicação da segunda regra torna-se importante, portanto, compreender tanto a coordenação de cátions ao redor de cátions quanto os ânions ao redor dos ânions.

## **Regra 3**

Coordenações poliédricas preferem ligações em que se possam compartilhar cantos a arestas, e arestas ao invés de faces. Essa regra é simplesmente baseada no fato de que cátions preferem maximizar a distância de outros com o intuito de minimizar a repulsão eletrostática.

## **Regra 4**

Esta regra estabelece que a regra três torna-se mais importante quando o número de coordenação é pequeno ou a valência do cátion é grande. Isso também se baseia na eletrostática; a energia de repulsão entre um par de cátions é proporcional ao quadrado da carga e inversamente proporcional à sua separação.

## Regra 5

Estruturas simples freqüentemente têm a formação favorecida em relação a estruturas complicadas. Por exemplo, quando muitos cátions de tamanhos similares e valências idênticas são incorporadas num reticulado, eles freqüentemente ocupam os mesmos tipos de posições, mas são distribuídos aleatoriamente, formando uma solução sólida. À medida que os cátions tornam-se crescentemente dissimilares (e a temperatura é abaixada), há uma tendência a formar um arranjo ordenado ou “super-reticulado”. Finalmente, quando os cátions são suficientemente diferentes, eles podem formar diferentes tipos de coordenações, aumentando a complexidade da estrutura.

Em resumo, como se podem aplicar as regras de Pauling para deduzir uma estrutura desconhecida de um composto iônico? Se um cátion é menor que um ânion, o que normalmente ocorre, deduz-se que empacotamentos CFC ou HC de ânions irão ocorrer. A razão radial cátion/ânion auxiliará na decisão de quais posições intersticiais serão ocupadas, sendo que as mais comuns são as posições tetraédricas e octaédricas. Então, tendo em mente as razões das posições intersticiais para os átomos nas estruturas CFC e HC, examina-se a estequiometria dos compostos. Por exemplo, um óxido de um metal binário MO tem uma razão cátion para ânion 1:1. Assim, se uma coordenação octaédrica (CN=6) é preferível, pode-se deduzir que todas as posições octaédricas serão preenchidas uma vez que a razão das posições tetraédricas para átomos também é 1:1. Se a coordenação tetraédrica for preferencial (CN=4), então somente metade das posições tetraédricas precisam ser preenchidas já que a razão para as posições tetraédricas para átomos é 2:1. Essas posições tendem a ser ocupadas de modo a maximizar a separação catiônica, de acordo com as regras 3 e 4 de Pauling.

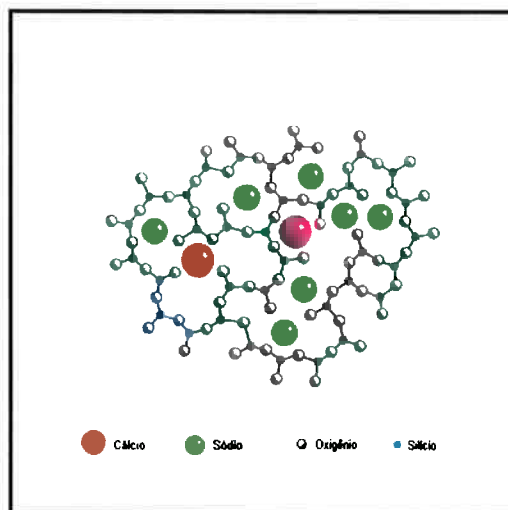
As ligações químicas da sílica têm caráter: 51% iônico e 49% covalente. O que gera uma ligação covalente direcional. Segundo as regras de Linus Pauling para as ligações químicas o tipo de ligação depende do tipo de ligação (iônica, covalente, metálica), da diferença de raio atômico entre os ligantes e da diferença de eletronegatividade.

Neste caso, o número de coordenação do átomo de silício é 4. Já os átomos de oxigênio tem coordenação 2, suprida por átomos de silício. Considerando a unidade sílica  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  podemos entender porque é formado o

tetraedro. Os átomos de oxigênio estão dispostos ao redor do átomo de silício, e todos possuem a mesma energia de ligação. As camadas eletrônicas externas do silício são  $3s^2$  e  $3p^2$ , que são estabilizadas pelas camadas eletrônicas do oxigênio formando quatro orbitais híbridos  $3sp^3$ . Isso possibilita que os átomos de oxigênio ocupem qualquer posição ao redor do átomo de silício. Como a posição de menor energia é aquela em que os átomos de oxigênio estão eqüidistantes a configuração ótima é a do tetraedro, mas por que os tetraedros se relacionam pelos vértices?

Isto ocorre porque cada oxigênio terá a coordenação de dois átomos de silício. Como os átomos de oxigênio estão nos vértices do tetraedro e os de silício no centro do tetraedro, cada unidade será ligada pelo vértice de oxigênio.

As ligações direcionais previnem a formação de estruturas compactas, possibilitando uma estrutura “aberta”, com muitas posições intersticiais. Como as unidades são pequenas (tetraedros) e as ligações pelos vértices, quando não totalmente satisfeitas, permitem diferentes configurações tridimensionais à estrutura, existe possibilidade de uma grande mobilidade.



**Figura 3-5** Esquema da estrutura de um vidro de sílica contendo sódio e cálcio como modificadores de rede

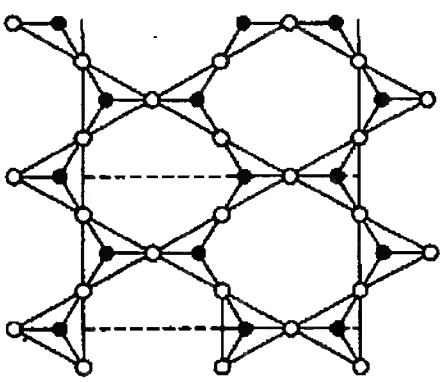
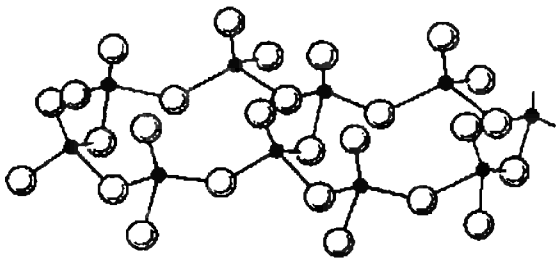
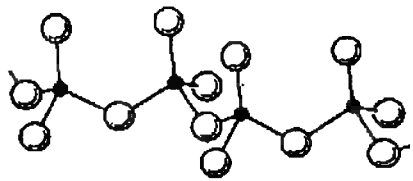
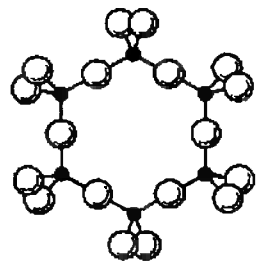
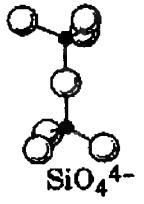
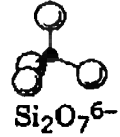
Razão Si/O	Grupos Silício - Oxigênio	Estrutura do Silicato	Exemplos
2		$\text{SiO}_2$ Tetraedros Interconectados	Quartzo, Tridimita, Cristobatita
2.5		$\text{Si}_4\text{O}_{10}$ Folhas	Talco, Mica Caolinita, Montmorilonita, Argilas, Vermiculita
2.75		$\text{Si}_4\text{O}_{11}$ Cadeias	Minerais Fibrosos, Asbestos
3		$\text{SiO}_3$ Cadeias ou Anéis	Piroxenos (cadeias)
			
3.5	 $\text{SiO}_4^{4-}$	$\text{Si}_2\text{O}_7$ Tetraedro com um oxigênio compartilhado	Pirossilicatos
4	 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	$\text{SiO}_4$ Tetraedro isolado	Ortossilicatos (forsterita, olivina)

Figura 3-6 Relação entre o silício e o oxigênio para a formação dos silicatos

Para verificar se um óxido pode ser formador de rede (condição necessária para que seja formador de vidro), pode-se utilizar as regras estabelecidas por Zacharisen. Estas regras são uma forma de generalizar o que está escrito nos quatro parágrafos acima.

- Cada oxigênio deve estar ligado, no máximo, a dois cátions. Esta condição obriga a unidade em questão a se relacionar com outras pelo vértice.
- O número de oxigênios cercado o cátion deve ser pequeno. Esta condição obriga a unidade a ter uma estrutura simples (tetraédrica, octaédrica, etc.), para poder ter mobilidade.
- O poliedro de oxigênio deve partilhar os cantos, e não os lados ou as arestas. Praticamente igual primeira proposição do ponto de vista químico.
- Pelo menos três lados do poliedro de oxigênio são compartilhados. Isto implica na possível mobilidade gerada por este tipo de rede, sem que haja a destruição total de estrutura cristalina.

Estas regras funcionam bem para  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ , que são formadores de rede. Para modificar esta rede, liberando algumas ligações dos vértices, são incluídos na composição do vidro alguns óxidos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos. Os cátions destes óxidos têm diâmetro e eletronegatividade muito maior que os dos óxidos formadores de rede. Estes dois fatores somados fazem que tais cátions capturem os elétrons dos oxigênios para si, quebrando as ligações entre os tetraedros, de tal forma que a estrutura fique amorfa.

### 3.3.3 As regras de Zacharisen

Em seus estudos sobre a estrutura do vidro, Zacharisen chegou a conclusão de que apesar da relação entre os raios catiônico e iônico estar sempre dentro da faixa correta ( $<0,4$ ) para o caso de ordenação tetraédrica, quando se tratava da formação de vidros de óxidos, esta era uma condição necessária, porém não suficiente, para ocasionar a formação de vidro (exemplo

é que muitos sólidos cristalinos com ordenação do tipo tetraédrica não são bons formadores de vidros). Sendo assim, ele enumerou uma série de regras, que são análogas as enumeradas por Pauling para tratar sobre estruturas cristalinas, visando possibilitar a determinação de quais compostos são capazes de formar redes contínuas randômicas (*continuous random networks*). Neta época os semicondutores amorfos e os vidros metálicos ainda estavam para serem descobertos e caracterizados. As regras enunciadas são:

- Cada átomo de oxigênio está ligado a, no máximo, dois cátions;
- Número de átomos de oxigênio ao redor do cátion deve ser pequeno, no máximo igual a quatro;
- A união entre os poliedros (tetraedros) se dá preferencialmente pelo vértice;
- No mínimo três vértices do poliedro (tetraedro) estão ligados.

Estas regras prevêm corretamente a formação de vidro para os óxidos  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ , entre outros. Estes óxidos são conhecidos como formadores de rede. Vidros obtidos exclusivamente a partir de formadores de rede apresentam aplicação limitada como, por exemplo, vidros puros de  $B_2O_3$  ( $T_g \approx 450^\circ C$ ) não são resistentes à água, e o vidro de  $SiO_2$  puro, apesar de apresentar elevada durabilidade química, para poder ser utilizado em elevadas temperaturas ( $\sim 1200^\circ C$ ) e apresentar resistência elevada à choques térmicos, deve ser processado a temperaturas superiores à  $1750^\circ C$ . A grande maioria dos vidros que apresentam utilização prática contém aditivos que têm como função principal proporcionar alterações no processamento e nas propriedades. Estes elementos adicionados são normalmente conhecidos como modificadores de rede (*network modifiers*) e intermediários (*intermediates*). A Tabela 3-II classifica diversos cátions de acordo com o seu papel.

Tabela 3-II Formadores e modificadores de rede

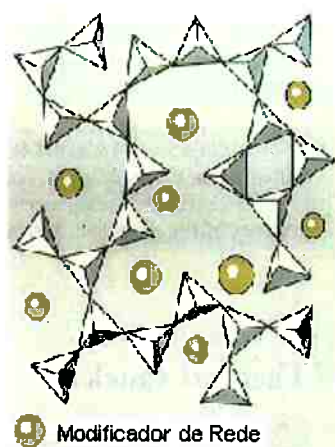
M em MO <sub>x</sub>	Valência	E.dissociação (kcal/mol)	Coordenação	Força de ligação (kcal/mol)
<b>Formadores de vidro</b>				
B	3	356	3	119
Si	4	424	4	106
Ge	4	431	4	108
Al	3	402 – 317	4	108
B	3	356	4	89
P	5	442	4	111 – 88
V	5	449	4	112 – 90
As	5	349	4	87 – 70
Sb	5	339	4	85 – 68
Zr	4	485	6	81
<b>Intermediários</b>				
Ti	4	435	6	73
Zn	2	144	2	72
Pb	2	145	2	73
Al	3	317 – 402	6	53 – 67
Th	4	516	8	64
Be	2	250	4	63
Zr	4	485	8	61
Cd	2	119	2	60
<b>Modificadores</b>				
Sc	3	362	6	60
La	3	406	7	58
Y	3	399	8	50
Sn	4	278	6	46
Ga	3	267	6	45
In	3	259	6	43
Th	4	516	12	43
Pb	4	232	6	39
Mg	2	222	6	37

Li	1	144	4	36
Pb	2	145	4	36
Zn	2	144	4	36
Ba	2	260	8	33
Ca	2	257	8	32
Sr	2	256	8	32
Cd	2	119	4	30
Na	1	120	6	20
Cd	2	119	6	20
K	1	115	9	13
Rb	1	115	10	12
Hg	2	68	6	11
Cs	1	114	12	10

O que acontece realmente ao adicionarmos modificadores de rede? Por exemplo, na adição de soda ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) à sílica, temos que a eletronegatividade do sódio é muito baixa (0,93), o sódio tende a “dar” seu elétron mais externo para o oxigênio; o óxido fica ionizado e adiciona oxigênio para a rede. O resultado disto é que alguns átomos de oxigênio tornam-se não-ligados, ocupando os vértices dos tetraedros de  $\text{SiO}_4$ . Assim, alguns tetraedros não estarão ligados diretamente a outros, “quebrando” a rede amorfa, formando vazios, para onde os átomos de sódio irão; estes promovem ligações iônicas com os tetraedros “desligados” (Figura 3-7). Conseqüentemente, quando soda é adicionada à sílica, algumas das ligações covalentes são substituídas por ligações iônicas de mais baixa energia, não-direcionais, reduzindo a viscosidade do líquido, possibilitando o trabalho com este a temperaturas mais baixas (tornado-se mais viável), pois também há a redução da  $T_g$ . Apesar dos óxidos alcalinos (elementos da família 1A da tabela periódica) serem modificadores bastante efetivos, o produto final obtido apresenta-se como não sendo quimicamente durável. No caso dos vidros de utilização mais corriqueira: janelas e frascos, por exemplo, a durabilidade é consideravelmente aumentada com a adição de  $\text{CaO}$  e a temperatura de processamento também reduzida. Vidros para embalagem e para janelas apresentam uma taxa O/Si entre 2,3 e 2,4;

revestimentos vítreos, uma taxa entre 2,25 e 2,75. Outros modificadores utilizados comumente são PbO, MgO, ZnO e BaO.

Intermediários, como o próprio nome diz, não são claramente nem modificadores ou formadores de rede e podem contribuir em parte para a formação da estrutura (rede). São geralmente cátions com valência superior aos álcalis e as terras raras, mas que não satisfazem as regras estipuladas por Zacharisen. Um dos intermediários mais interessante é o  $\text{Al}^{3+}$ , pelo fato de sua função estrutural depender da presença e da concentração de íons alcalinos. O íon  $\text{Al}^{3+}$  pode sempre substituir o íon  $\text{Si}^{4+}$ , desde que a neutralidade de cargas seja mantida com a presença adjacente de um íon alcalino. Quando a concentração do alumínio é inferior a do álcali, a substituição do  $\text{Si}^{4+}$  pelo par  $\text{Al}^{3+} + \text{Na}^{+}$  pode ocorrer, sendo que o álcali atua com seu papel modificador usual. Para taxas de Al/Na acima do ponto de equivalência ( $\text{Al/Na} = 1$ ), o  $\text{Al}^{3+}$  em excesso atua como modificador.



**Figura 3-7** Modelo mostrando a modificação feita na rede com introdução de um modificador.

### 3.4 Tratamento termodinâmico e cinético

O vidro, por este ponto de vista, corresponde a um equilíbrio metaestável condenado pela termodinâmica. Ele deve sua existência à cinética, a qual impede sua transformação para um estado cristalino, mais estável.

Perto de sua temperatura de fusão, materiais formadores de vidro, possuem valores de viscosidade muito altos ( $\approx 100 \text{ Nm}^{-2}\text{s}$ ), principalmente se

compararmos ao de um metal líquido ( $\approx 0,1 \text{ Nm}^{-2}\text{s}$ ). Isto acaba por fazer que a mobilidade do tetraedro de  $\text{SiO}_4$  seja baixíssima, mesmo estando o volume líquido. Pela baixa mobilidade, é difícil para o tetraedro estar no correto alinhamento para ocorrer a nucleação de um cristal; mesmo para taxas de resfriamento muito baixas, é possível não obter nenhum cristal. Com a continuação do resfriamento, a mobilidade diminui e a  $T_g$  é alcançada. Neste ponto, a mobilidade de movimento cooperativo (grande escala) das moléculas muda para uma vibração localizada, sendo esta inadequada para mudar rapidamente a estrutura do líquido (amorfa) para a do sólido (cristalina), tanto que não há contração de volume abrupta esperada, indicando tal acontecimento. Assim, é como se o líquido estivesse “congelado”.

Mais quais são realmente os fatores que fazem um material, ao invés de cristalizar, vitrificar-se? O que acontece neste momento de “escolha” para o líquido que vem se solidificando e pode seguir um dos “dois caminhos?” Veremos isso a seguir.

### 3.4.1 Germinação ou nucleação

Vamos começar considerando um líquido próximo a sua temperatura de fusão ( $T_f$ ). Em escala microscópica, existem flutuações térmicas, que são átomos nas posições correspondentes às que ocupariam num cristal. Este pequeno conjunto pode evoluir em dois aspectos: o de voltar ao líquido (dispersão) ou o de formar um núcleo cristalino. O que decidirá a favor de um lado ou de outro será a energia livre.

Considerando uma cristalização homogênea e um núcleo esférico de raio  $r$ , temos que para formar um conjunto é necessária uma variação de entalpia  $\Delta G$  com relação ao líquido:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \Delta G_s \quad \text{Equação 3-i}$$

Onde o primeiro termo é responsável pela formação de um núcleo (sendo  $\Delta G_v$  a diferença de energia livre entre um volume unitário de um líquido e de um sólido correspondente) e o segundo é responsável pela formação de uma

interface sólido-líquido ( $\Delta G_s$  a energia livre por unidade de superfície desta interface). Analisando a equação, temos que:

- Para  $r$  pequeno,  $r^2 > r^3 \Rightarrow \Delta G > 0 \Rightarrow$  núcleo se dissocia;
- Para  $r$  grande,  $r^3 \gg r^2 \Rightarrow \Delta G < 0 \Rightarrow$  núcleo cresce e cristaliza.

Estas duas condições implicam que existe um raio de núcleo abaixo do qual o núcleo se dissocia e não pode crescer. Este raio é conhecido como *raio crítico* ( $r_c$ ), e tem valor máximo quando:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial r} \right) = 0 \Rightarrow r_c = -2 \frac{\Delta G_s}{\Delta G_v} \quad \text{(Equação 3-ii)}$$

e a barreira termodinâmica assume valor:

$$\Delta G_{\max} = W = \frac{16}{3} \times \frac{(\Delta G_s)^2}{(\Delta G_v)^3} \quad \text{(Equação 3-iii)}$$

Mas a partir do momento em que se cria o sólido, a difusão toma um papel importante, pois dela dependerá o crescimento do núcleo. Assim temos que a velocidade de nucleação ( $I$ ) é proporcional à:

$$I \propto \exp\left(\frac{-W}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G'}{RT}\right) \quad \text{(Equação 3-iv)}$$

Sendo  $\Delta G'$  a energia de ativação da difusão. Então,  $I$  depende de dois fatores: um termodinâmico ( $W$ ) e outro cinético ( $\Delta G'$ ), que variam em sentidos opostos. Por exemplo, se a temperatura diminui, implica a queda de  $W$ , aumento de  $\Delta G'$  e de viscosidade, mostrando que  $I = f(T)$ .

### 3.4.2 Crescimento em temperaturas inferiores à de fusão ( $T < T_f$ )

Durante o crescimento do núcleo, observa-se o movimento de difusão em dois sentidos: o do líquido para o sólido ( $V_{ls}$ ) e do sólido para o líquido ( $V_{sl}$ ):

$$V_{ls} \propto \exp\left(\frac{-\Delta G'}{RT}\right) \quad \text{(Equação 3-v)}$$

e

$$V_{sl} \propto \exp\left(\frac{-\Delta G - \Delta G'}{RT}\right) \quad \text{(Equação 3-vi)}$$

Assim, pode-se determinar a velocidade de crescimento do núcleo:

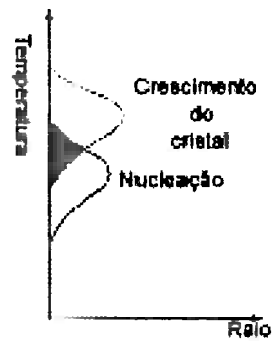
$$V \propto \exp\left(\frac{-\Delta G'}{RT}\right) \left(1 - \exp\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad \text{(Equação 3-vii)}$$

O termo 1 é o termo cinético que corresponde a barreira de ativação que um átomo do líquido deve ultrapassar para se fixar sobre o núcleo na posição que ocupará no cristal e 2 é o termo termodinâmico correspondente à diferença de entalpia livre entre o líquido e o sólido.

### 3.4.3 Condições de vitrificação

Desse modo, com as duas funções (velocidade de formação e de crescimento do núcleo) determinadas, podemos determinar em que condições há ou não nucleação, de acordo com o gráfico abaixo.

Assim, só há cristalização no domínio destacado, ou seja, para a haver a formação de vidro, basta estar fora desta região.



**Figura 3-8** -Gráfico mostrando as regiões de domínio de crescimento de cristal e nucleação, além da região onde pode ocorrer a cristalização.

### 3.4.4 Transição vítrea

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) se resume numa situação onde o líquido “prefere” tornar-se vidro ao invés de cristal, mas este estado envolve algumas funções termodinâmicas, como volume e a entalpia, que serão tratadas a seguir.

#### Tratamento termodinâmico

Durante a solidificação de um líquido, ocorre, na temperatura de fusão, uma forte variação de entalpia e/ou volume. Dessa maneira, para temperaturas abaixo da de fusão, o volume diminui fortemente, acima, o volume aumenta rapidamente.

Porém quando o líquido passa para o estado vítreo, não se observa tal descontinuidade: a curva do estado vítreo é uma simples extrapolação da curva do líquido. Assim, podemos dizer que:

### VIDRO = LÍQUIDO CONGELADO

Para se obter o cristal do material fundido, necessita-se uma taxa de resfriamento extremamente baixa até 0K. Assim temos um paradoxo termodinâmico, pois o volume (entalpia) do vidro é menor do que o volume (entalpia) do cristal.

Entre as temperaturas de fusão e transição vítrea, o que há é um líquido super-resfriado, abaixo desta última, tem-se uma estrutura em que possíveis rearranjos estruturais não são capazes de ocorrer numa escala de tempo viável, e a expansividade térmica, como outras propriedades tornam-se similares a de sólidos.

### **Tratamento cinético**

Ao contrário das variáveis vistas anteriormente, há outras que não variam brutalmente na transição vítrea; temos, como exemplo, a viscosidade. A transição vítrea sempre ocorre para uma viscosidade de  $\eta = 10^{13}$  Poises.

Como já se sabe, durante o resfriamento o movimento das moléculas (ou átomos) tornam-se mais lentos à medida que a temperatura diminui e a viscosidade aumenta de forma regular.

Imagine-se que abaixo da transição vítrea, os movimentos macroscópicos do conjunto são restritos e acontece o congelamento rápido e cooperativo dos movimentos locais.

### **3.5 Formação**

Fazer um material amorfo é impedir a cristalização do material que se está preparando. Logo, pelo menos teoricamente, qualquer material pode ser feito amorfo. Então, como tornar um material amorfo? A maneira mais fácil é impedir a cristalização de um líquido. Surge aqui um problema cinético, como este processo é de nucleação e crescimento, deve-se tentar impedir a nucleação. Nos óxidos isto é fácil, com uma taxa de resfriamento de 10 – 15 °C/mim consegue-se vitrificar a maioria dos óxidos formadores de vidro. Já os metais precisam de uma taxa de resfriamento de  $10^6$  °C/s para formarem vidros.

Outras maneiras de se obter vidro são:

- Condensação de vapor sobre um substrato frio (deposição química ou física de vapor); normalmente utilizado para filmes finos em eletrônica;

- Gelificação ou precipitação de uma fase cerâmica desordenada a partir de uma solução (método sol-gel);
- Irradiação ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc.) ou bombardeamento por íons. A formação da fase vítrea é obtida pela alta densidade de defeitos criados na estrutura.
- Por reação entre dois sólidos cristalinos, sem que haja a nucleação de uma nova fase cristalina (reações de amorfização no estado sólido).

### 3.6 Propriedades

Todo vidro de óxido tem uma alta dureza, alta temperatura de fusão e baixa condutividade elétrica a baixa temperatura, pois não há elétrons livres.

Como a ligação é direcional, a estrutura é pouco compacta; o que gera baixa densidade e baixo coeficiente de expansão térmica. Outro efeito desta característica da ligação, quando somada à distância entre os átomos ligantes, é a baixa condutividade térmica, pois o transporte de calor por condução não é tão efetivo quanto no caso dos metais.

A temperatura de transição vítrea é uma propriedade tecnológica muito importante. É ela que define a partir de quando um vidro pode ser considerado sólido ou líquido. É razoável associar esta temperatura com a taxa de rearranjo atômico na estrutura. Quando esta taxa é alta o vidro tem as propriedades parecidas com a de um líquido, quando esta taxa é baixa a estrutura amorfa congela e o material se comporta como um sólido. Na verdade esta temperatura não é um ponto fixo e sim uma certa faixa de temperatura.

Outra propriedade tecnológica importante é a temperatura de recozimento. Nesta temperatura o alívio das tensões residuais do vidro ocorre em 15 minutos. O alívio de tensões no vidro pode ocorrer praticamente em qualquer temperatura. Contudo, apenas a partir de uma certa temperatura o efeito é notável, e apenas em temperaturas próximas ou maiores que a de recozimento o efeito ocorre rápido o suficiente para que possa ser utilizado de maneira racional.

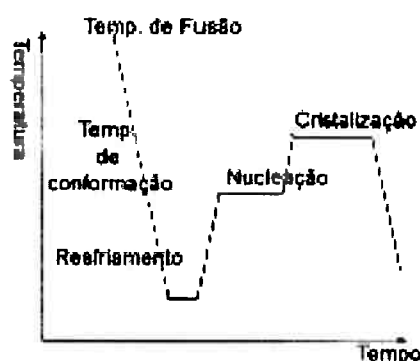
### 3.7 Bibliografia

1. Zarzycki, J., **“Les Verres et L'état Vitreux”**, Masson, Paris, 1982.
2. Doremus, R. H., **“Glass Science – Second Edition”**, Wiley-Interscience Publication, New York, 1994.

## 4 VITRO-CERÂMICOS

### 4.1 Considerações gerais

A produção em massa de peças de vidro fundido envolve uma gama de processos bastante eficientes. Seguindo o extenso desenvolvimento começado nas décadas de 1950 e 1960 pela Corning, Schott e outras companhias identificaram um grande número de composições que podiam ser cristalizadas após o processo de conformação. O tratamento térmico requerido para a nucleação e o crescimento do cristal é mostrado esquematicamente na Figura 4-1. Um importante passo é o abastecimento de grande número de núcleos cristalinos, que permite uma estrutura cristalina uniforme.



**Figura 4-1** Esquema do diagrama de tempo-temperatura requerida para a produção de vitro-cerâmicas.

Nas últimas décadas, os vidros cristalinos, também conhecidos como vitro-cerâmicas, têm gradualmente se estabelecido em uma grande variedade de aplicações domésticas e de engenharia. Isto pode ser explicado pela natureza do processo de produção do vidro cerâmico, que apresenta vantagens em relação a outros métodos de se produzir cerâmica.

O primeiro estágio no processo de produção do vidro cerâmico é produzir o vidro comum. O vidro é então convertido em uma cerâmica de granulometria fina por um tratamento térmico controlado de cristalização. Desse modo, no primeiro estágio, a já bem estabelecida tecnologia vidreira pode ser usada para a produção de componentes utilizando diversas técnicas,

tais como sopro, fundição, prensagem e laminação. Fornecendo uma rotina de produção contínua, rápida, de baixo custo e grande volume para geometrias complexas que são freqüentemente caras para obter através de processos cerâmicos convencionais como a prensagem de pó e sinterização.

As vitro-cerâmicas têm muitas outras vantagens. Sua microestrutura uniforme com grãos finos aleatoriamente distribuídos fornece propriedades altamente reprodutíveis. Freqüentemente a conversão de vidro em vidro cerâmico envolve somente pequenas mudanças globais de volume com baixa ou nenhuma porosidade, que faz que a resistência mecânica e as propriedades elétricas aumentem consideravelmente. A pequena mudança dimensional no processo é uma característica importante para muitas outras aplicações como, por exemplo, na área biomédica, particularmente nos campos dental e ortopédico com o desenvolvimento de próteses. Para estas aplicações, além da necessidade de se produzir geometrias bem definidas, também é necessário boa resistência mecânica e excelente biocompatibilidade, características do vidro cerâmico. Outro fator relevante é o estético, por exemplo, na produção de painéis transparentes. Nos próximos itens serão discutidas mais profundamente propriedades e aplicações.

Em geral, os constituintes das vitro-cerâmicas são baratos, sendo derivados de matéria-prima de baixo custo. As temperaturas de processo são freqüentemente entre 200°C e 800°C, menores que as requeridas para a produção de cerâmicas para engenharia como alumina e carbetos de silício. Além disso, devido à grande gama de formulações que podem ser usadas, as propriedades físicas podem ser ajustadas para satisfazer aplicações particulares.

Os processos de vitro-cerâmicas também possuem suas limitações. Somente podem ser usados para composições que formam vidros e que subseqüentemente se cristalizam de forma controlada, freqüentemente por meio de cristalização por toda a massa. Também pode ser impraticável se a composição for difícil de fundir, fazendo com que o custo do processo aumente.

## 4.2 Fundamentos teóricos

### 4.2.1 Nucleação

A nucleação nos vidros é predominantemente homogênea, ou seja, ocorre em locais aleatórios do líquido e não necessariamente nas superfícies.

O tamanho do núcleo crítico está intimamente relacionado com o super-resfriamento a que o vidro é submetido:

$$r_c = \gamma_{s/l} / \Delta G_{s/l} = \text{cte} / \Delta T \quad (\text{Equação 4-i})$$

sendo:

$r_c$  = raio do núcleo crítico, ou raio crítico;

$\Delta_{s/l}$  = energia de superfície entre sólido e líquido, por unidade de área

$\Delta G_{s/l}$  = diferença entre as energias livres do sólido e do líquido, por unidade de volume.

$\Delta T$  = super-resfriamento.

Quanto menor o raio crítico, mais fácil será a formação de núcleos, pois a partir de um certo tamanho, seu crescimento é termodinamicamente favorável, e este tamanho é dado pelo raio crítico. Assim, taxas de nucleação significativas podem ser obtidas com super-resfriamentos adequados. Apesar de termodinamicamente favorável, o fenômeno da nucleação e cristalização de vidros nem sempre é cineticamente favorável. Para contornar este problema, uma solução usada é baixar a temperatura do vidro para um nível no qual a taxa de nucleação seja satisfatória. Após a formação de uma certa quantidade de núcleos críticos, a temperatura é aumentada para um nível no qual o crescimento dos cristais seja suficientemente rápido e a taxa de nucleação seja insignificante para o prosseguimento do processo. A validade deste recurso depende de a maioria dos núcleos formados não se dissolverem após o aumento da temperatura. O que acontece é que durante os primeiros estágios do aumento de temperatura, os núcleos formados crescem até um tamanho maior do que o raio crítico na temperatura da segunda etapa do tratamento térmico que leva à cristalização.

Quanto mais próximas forem as composições do líquido e do sólido formado, maior será a taxa de nucleação.

Em certas condições em que a nucleação seja muito difícil, pode-se lançar mão de agentes nucleantes, que alteram o equilíbrio do sistema forçando a cristalização ou agem como sítios de nucleação heterogênea, no caso de grande dificuldade de ocorrência de nucleação homogênea.

#### **4.2.1.1 Agentes de nucleação**

Um agente de nucleação é um constituinte adicionado ao vidro que promove a nucleação e permite que o vidro cerâmico seja produzido. Muitos vidros apresentam nucleação sem a adição desses agentes, mas a maioria dos vitro-cerâmicos requerem esses agentes para desenvolverem micro-estruturas de grãos finos.

Partículas metálicas são um grupo importante de agentes de nucleação (Cu, Ag, Au, Pt). Compostos metálicos e um agente redutor, como o óxido de estanho, são adicionados à fornada do vidro, precipitados metálicos finos são formados tanto no resfriamento lento como no reaquecimento (a platina não necessita de agente redutor). As partículas metálicas agem como sítios de nucleação heterogênea para as fases cristalinas das vitro-cerâmicas. Para a nucleação heterogênea funcionar, a estrutura do metal e a estrutura do vidro cerâmico têm de ser bem próximas.

Um dos primeiros processos (1959) foi desenvolvido pela Corning, onde vidros fotossensíveis (baseados em óxido de lítio e sílica) com dióxido de cério, Cu e Ag (menos de 0,1% em peso). Depois de passar por radiação UV e subsequente tratamento térmico, cristais de metassilicato de lítio são formados nos sítios de nucleação heterogênea (os metais). Pode-se irradiar somente algumas regiões do vidro, fazendo que a cristalização ocorra apenas nelas. O ácido fluorídrico é utilizado para dissolver as regiões cristalinas, podendo obter diversas formas intrincadas, é o chamado *Fotoform*. Depois podemos cristalizar a peça obtida, conhecido como *Fotoceram*.

Vidros obtidos dessa forma são aplicados em dispositivos de controle pneumáticos e hidráulicos que requerem formas complicadas, guias para discos magnéticos, painéis planos para descarga de gás (formados por milhares de furos retangulares).

Óxidos de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , são utilizados como agente redutor para uma gama maior de composições, principalmente vidros de alumino-silicatos. São usados entre 2% e 20% em peso, daí o termo agente de nucleação não ser muito bom. Cada um deles funciona bem para uma composição específica, exemplos:

- $\text{TiO}_2$  para  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ;
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  para vidros de fosfato de cálcio.

Podem ser usados também óxidos de Va, Mo, W, Cr, Fe, fluoretos e sulfetos.

Para vidros compostos de  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (LAS), o  $\text{TiO}_2$ , o tratamento térmico leva a uma alta densidade de núcleos de  $\text{Al}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  precipitados, já para os constituídos de  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (MAS), o  $\text{TiO}_2$  leva à formação de  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ . Tanto no LAS como no MAS o  $\text{ZrO}_2$  nucleia  $\text{ZrO}_2$  cristalino.

A cristalização em sistemas de alumino-silicatos é complexa, mas sempre segue uma seqüência no tratamento térmico. Inicia-se com a separação da fase amorfa (menor que 100nm) e a formação de núcleos cristalinos primários (titanatos), neles a nucleação heterogênea é iniciada (composição do precipitado aproximadamente igual ao do vidro inicial com estrutura relacionada a um dos polimorfos da sílica). É uma fase cristalina metaestável, que dura por algumas horas a uma temperatura de 1000°C. Parar o processo aqui pode ser interessante para se obter propriedades únicas, como por exemplo:

- LAS com  $\text{TiO}_2$  em torno de 900°C produz uma fase metaestável de estrutura do quartzo com tamanho menor que 0,1 $\mu\text{m}$ , dando excelente transparência. Se a temperatura for de 950°C após algum tempo o quartzo se transforma em espodumeno. Ambos tem ultrabaixa expansão térmica (coeficiente menor que  $1,5 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), proporcionando resistência ao choque térmico, boa resistência química, superfície lisa, dura e resistente à abrasão. Podem ser usados em vidros para utensílios de cozinha, janelas resistentes ao calor, espelhos de telescópios.

A aplicação de 1% em mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$  em vidros a base de óxido de lítio e sílica aumenta a nucleação em 1000 vezes, pois diminui a energia de

superfície de interface, além disso, em vidros de  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  nucleia cristais de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .

Fluoretos reduzem a barreira cinética de nucleação. A água proveniente de atmosfera com vapor também diminui a barreira de nucleação, agindo assim como nucleante.

## **4.2.2 Cinética**

### **4.2.2.1 Cinética de cristalização**

No desenvolvimento de vidros cerâmicos, o estudo da cinética de cristalização tem um papel fundamental na sua formação e produção.

Podemos classificar o processo de cristalização em: cristalização isotérmica e cristalização não-isotérmica. Estes processos podem ser explicados através de duas teorias.

#### **Teoria de nucleação clássica**

Essa teoria descreve a distribuição de tamanho do núcleo cristalino e a taxa de crescimento do núcleo no processo de cristalização.

#### **Teoria de JMAK**

Através dessa teoria, é possível calcular a fração de volume cristalizado em termos da nucleação cristalina e da taxa de crescimento. O modelo fundamentado nesta teoria assume as seguintes hipóteses:

- Nucleação ocorre aleatoriamente;
- Nucleação ocorre a partir de um certo número de embriões;
- Taxa de crescimento é constante até ocorrer o choque entre as regiões de crescimento.

Basicamente, a teoria clássica de nucleação fornece parâmetros de entrada para a resolução da teoria de transformação cinética expressa pela JMAK.

Aplicando essas teorias para os processos de cristalização isotérmica e não-isotérmica obteve-se:

Processo de cristalização isotérmica:

$$\ln(1 - X(t))^{-1} = C.I.U^n \cdot \frac{t^{n+1}}{n+1} \quad \text{(Equação 4-ii)}$$

Onde:

U: Taxa de crescimento de cristal

I: Taxa de nucleação cristalina em regime permanente

C: Fator geométrico que depende da forma do cristal

n: Dimensionalidade do processo de cristalização

Para o modelo apresentado, assume-se que:

- I independe do tempo
- U independe do tamanho
- Nucleação ocorre aleatoriamente e uniformemente
- O crescimento é controlado nas interfaces

Processo de cristalização não-isotérmica:

$$\ln(1 - X(t))^{-1} = \left(\frac{4\pi}{3}\right) \int_0^t I(t') R^3(t:t') dt' \quad \text{(Equação 4-iii)}$$

Onde:

I: Taxa de nucleação cristalina em regime permanente

R(t:t'): Raio da partícula nos intervalos t a t'

Para o modelo apresentado, assume-se que:

- Nucleação em estado estacionário
- Taxa de crescimento que independe do tamanho
- Taxa de resfriamento constante

### 4.3 Propriedades

Resumidamente podemos dizer que existem dois tipos de vitro-cerâmicas, sendo que estas são comumente classificadas em materiais fotoquímicos usináveis ou trabalháveis (*photochemical machineable materials*) e vitro-cerâmicas de baixa expansão à base de alumino-silicatos (*low expansion aluminosilicate glass ceramics*). O intuito deste capítulo é apresentar uma visão geral das principais propriedades e aplicações deste conjunto de materiais e aprofundar um pouco mais estes tópicos para algumas aplicações específicas de interesse do grupo.

A resistência mecânica é uma propriedade importante e fundamental para a grande maioria das aplicações. Dentre as vitro-cerâmicas de maior importância comercial podemos destacar os sistemas contendo  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$  onde a principal fase é a cordierita ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ). Este tipo de material apresenta valores de resistência à flexão superiores a 350 MPa, ou seja, valores quase que quatro vezes maior que os apresentados por vidros e cerâmicas convencionais (em torno de 100 MPa). Algumas razões encontradas para a ocorrência deste fato são: microestrutura uniforme contendo grãos de tamanho reduzido, elevada cristalinidade, reduzida quantidade de poros e excelente resistência a danos superficiais. Estas características conduzem a elevada resistência mecânica pelo fato de limitarem o tamanho das trincas que possam se desenvolver e ocasionar a falha do componente.

As tensões internas, introduzidas durante a preparação da peça, decorrentes da diferença de coeficiente de expansão térmica existente entre a fase cristalina e a fase vítrea residual geram um problema crítico que não pode ser descartado. Por exemplo, quando a fase cristalina principal apresenta um coeficiente de expansão térmica inferior quando comparado ao da fase vítrea residual, a ocorrência de tensões residuais de tração no vidro conduz a uma redução da resistência mecânica. Já para o caso inverso, fase cristalina apresenta um coeficiente de expansão térmica superior quando comparado ao da fase vítrea, a ocorrência de tensões residuais de compressão possibilita a obtenção de materiais com maior resistência mecânica.

Recentemente (Beall, 1985; Smith, 1989) foram estudados e apresentados sistemas baseados em cadeias de silicatos que apresentaram tanto elevada resistência a flexão (em torno de 350 MPa) quanto ótima

tenacidade a fratura. Dentre esses materiais podemos dar destaque aos que têm como fases principais a enstatita ( $\text{MgSiO}_3$ ) e a fluorcanasita ( $\text{K}_2\text{Na}_4\text{Ca}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{F}_2$ ). A tenacidade destes materiais alcançou valores próximos de  $5.0 \text{ MPa m}^{1/2}$ , sendo que este valor é consideravelmente superior quando comparado ao da grande maioria das vitro-cerâmicas.

Alguns artigos apresentados em revistas falam sobre vitro-cerâmicas apresentando uma resistência mecânica ainda mais elevada devido à existência de uma camada delgada (aproximadamente 1mm de espessura) submetida à compressão sobre a superfície da peça. Um dos métodos para obtenção desta camada seria o processo conhecido como *ionic crowding*, que consiste basicamente de uma troca iônica entre a superfície da cerâmica e um sal fundido. Exemplos que podem ser apresentados são as trocas de íons  $\text{Li}^+$  da superfície cerâmica por íons  $\text{Na}^+$ , ou as substituições de dois íons  $\text{Li}^+$  por um íon  $\text{Mg}^{2+}$ . Note que os íons que fazem a substituição devem apresentar raio iônico superior ao raio iônico do íon substituído. Esta troca iônica pode também ocasionar a formação de uma nova fase cristalina sobre a superfície cerâmica, que proporciona um aumento do volume dando origem a uma camada comprimida.

Os processos de troca iônica ocorrem a temperaturas inferiores à necessária para que se tenha alívio de tensões por escoamento viscoso. Em alguns sistemas, por exemplo,  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , podemos ter a formação da camada superficial sob compressão sem que haja a ocorrência de troca iônica. A camada superficial possui uma fase cristalina diferente que tem sua formação devida ao tratamento térmico aplicado. Se esta fase apresentar coeficiente de expansão térmica inferior quando comparado com o de toda cerâmica restante, teremos a formação de uma camada onde estarão atuando tensões de compressão. Com a utilização desta técnica já foram alcançados valores de módulo de ruptura superiores a 1500 MPa.

Outra característica importante que algumas vitro-cerâmicas devem apresentar é a facilidade de retrabalho (usinagem) mecânico. Estes materiais podem ser trabalhados até que sejam alcançadas tolerâncias bem pequenas, sendo que esta característica é uma função da microestrutura composta de lâminas de mica facilmente sujeitas à clivagem, dispersas em uma matriz vítrea.

Não podemos esquecer que as vitro-cerâmicas também apresentam: elevada resistividade elétrica, boa resistência ao choque térmico e coeficientes de expansão compatíveis com o de muitos metais.

#### 4.4 Aplicações

As vitro-cerâmicas possuem uma gama muito ampla de aplicações, a seguir enumeramos algumas com suas respectivas utilizações.

- Transmissão de microondas elevada, boa resistência mecânica e resistência a choques térmicos são características de cerâmicas a base de cordierita que são utilizadas para fabricação de domos (*nose*) de foguetes.
- Vitro-cerâmicas apresentando elevada resistência ao desgaste e estabilidade química e obtidas a partir de basalto e resíduos (escória) de baixo custo têm sido desenvolvidas na Europa Ocidental e têm encontrado extensiva utilização no revestimento de pisos em edifícios onde o tráfego diário é elevado.
- Vitro-cerâmicas apresentando fases ferroelétricas têm aplicação como dielétricos de capacitores.

#### 4.5 Bibliografia

1. Chiang, Y.M, Birnie, Iii, Dunbar, P., Kingery, W.D., **“Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering”**, John Wiley, New York, 1997
2. Zarzycki, J., **“Les Verres et L’état Vitreux ”**, Masson, Paris, 1982.
3. Doremus, R. H., **“Glass Science – Second Edition”**, Wiley-Interscience Publication, New York, 1994.

## 5 Processamento

### 5.1 Composição

Apesar novas formulações para o vidro que apareceram nos últimos 30 anos, é bom salientar que a cal, a sílica e a soda ainda constituem cerca de 90% do vidro em todo o mundo, da mesma forma que há 2000 anos atrás. Não se deve concluir pela inexistência de mudanças importantes na composição durante este período. Ao contrário, observaram-se pequenas modificações nos ingredientes maiores e modificações grandes nos ingredientes menores. Os ingredientes principais são a areia, a cal e a barrilha ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), quaisquer outros materiais podem ser considerados ingredientes secundários, embora possam provocar efeitos de grande importância.

Os fatores mais importantes na fabricação do vidro são a viscosidade dos óxidos fundidos e a relação entre esta viscosidade e a composição. A Tabela 5-I apresenta a composição química de diversos vidros.

Os vidros comerciais incluem-se, em geral, em numerosas classes, tais como:

- 1) Sílica fundida ou sílica vítrosa: é o vidro feito em alta temperatura pela pirólise do tetracloreto de silício. É muito resistente térmica e quimicamente. O vidro Vycor, de alta sílica, tem algumas propriedades semelhantes à sílica fundida.
- 2) Silicatos alcalinos: vidros solúveis em água, usados apenas como soluções.
- 3) Vidro soda-cal. Este vidro tem uma ampla gama de aplicações em janelas, em armações transparentes e em toda espécie de vasos.
- 4) Vidros de chumbo: produto obtido a partir do óxido de chumbo, da sílica e álcalis usados para fins decorativos e ópticos.
- 5) Vidro de borossilicato: vidros de óxido de boro e sílica, usados em trabalhos ópticos e científicos e em certos objetos.
- 6) Cerâmica de vidro: para utensílios domésticos de cozer, servir e usar na geladeira.

- 7) Vidros de alumina e sílica: contêm 20% ou mais de alumina, e são destinados a temperaturas mais altas.
- 8) Fibra de vidro: usada em têxteis e como reforçador.
- 9) Vidros especiais. Vidro colorido; vidro opalescente ou translúcido; vidro de segurança, que inclui o vidro laminado e o vidro temperado; vidro fotossensível; e vidros especiais para uso químico e industrial.

A sílica fundida, às vezes denominada erroneamente vidro de quartzo, é o membro terminal da série de vidros de silicatos. Caracteriza-se pelo baixo coeficiente de expansão e pelo elevado ponto de amolecimento, o que lhe atribui grande resistência térmica e permite que seja usado além das faixas de temperatura dos outros vidros. Este vidro também é muito transparente à radiação ultravioleta.

Os silicatos alcalinos são os únicos vidros a dois componentes que têm importância comercial. Eles são solúveis em água, a areia e a barrilha são simplesmente fundidas e os produtos são os silicatos de sódio, cuja composição vai de  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  até  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ . A solução de silicato de sódio, conhecida também como vidro de água, é amplamente usada como adesivo de papel, na fabricação de caixas de papel ondulado. Outros usos incluem a proteção contra fogo e a preservação de ovos. As espécies com maior teor de álcali são utilizados na fabricação de detergentes e encorpadores de sabões.

O vidro soda-cal é o que se fabrica em maior quantidade, serve para a fabricação de vasos de todas as espécies, de vidros planos e vidros de automóvel, de cálices grossos e de louça de mesa. Houve uma melhoria geral na qualidade física de todos os vidros planos. As mudanças mais sensíveis foram: aumento da uniformidade da superfície plana e ausência de ondas e de tensões. A composição química, entretanto, pouco variou.

Os vidros de chumbo são de grande importância em trabalhos ópticos, em virtude do índice de refração elevado. Podem ser feitos com teores de chumbo tão elevados quanto 92% (densidade 8,0 / índice de refração 2,2). O brilho do vidro de boa qualidade “lapidado” deve-se ao seu alto teor de chumbo (Tabela 5-I). Grandes quantidades deste vidro são empregados na construção de bulbos e tubos de lâmpadas neons e em válvulas eletrônicas, graças à grande resistência elétrica do vidro. Este tipo de vidro também é conveniente para a proteção contra radiação.

**Tabela 5-I** Composição química de vidros típicos (em porcentagem)

TIPOS DE VIDRO	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PbO	SO <sub>3</sub>
Vidro egípcio de Tebas, 1.500 a.C.	67,8	-	4,4	-	-	4,0	2,3	13,7	2,3	-	1,0
Vidro de janela, Pompéia	69,4	-	3,5	1,1	-	7,2	-	17,3	-	-	-
Vidro de janela soprado, Alemanha, 1849	70,5	-	1,9	0,4	-	13,0	-	12,0	1,9	-	-
Vidros representativos de janela e de garrafas do século XI;	71,5	-	1,5	-	-	13,0	-	14,0	-	-	-
Vidro laminado	72,88	-	0,78		-	12,68	0,22	12,69	-	-	-
Folha de vidro de processo Fourcault, com 0,7% de BaO	72,9	-	0,7		-	7,9	2,8	15,0	-	-	-
Chapa polida com 0,18% de Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72,68	-	0,50	0,70	-	12,95	-	13,17	-	-	0,44
Vidraria	70-74	-	± 2	0,09	-	-	10-13	-	13-16	-	-
Vidro de bulbo de lâmpada elétrica	73,6	-	1,0	-	-	5,2	3,6	16,0	0,6	-	-
Vidro Jena, de lâmpião a gás	73,88	16,48	2,24		0,73	-	-	6,67	traços	-	-
Louça de cristal a cálcio	74,2	0,4	-	-	0,2	4,3	3,2	17,7	-	-	-
Louça de cristal a chumbo	67,2	-	-	-	0,5	0,9	-	9,5	7,1	14,8	-

Vidro de óculos, com 0,9% de Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69,04	0,25	-	-	-	12,07	-	5,95	11,75	-	-
Vidro Jena, para laboratório, com 10,9% ZnO, de 1911	64,7	10,6	4,2	-	-	0,6	-	7,8	0,3	-	-
Borossilicato (Pyrex)	80,5	12,9	2,2	-	-	-	-	3,8	0,4	-	-

Os vidros de borossilicato contêm usualmente cerca de 13 a 18% de  $B_2O_3$  e 80 a 87% de sílica: o coeficiente de expansão é baixo, a resistência ao choque térmico é elevada, a estabilidade química excelente e a resistência elétrica grande. O uso cada vez mais diversificado e intenso destes vidros revolucionou as idéias acerca das propriedades deste material. Entre as várias aplicações estão as travessas de cozinha, a vidraria de laboratório, tubulações, isoladores de alta-tensão e anéis de vedação. É possível que a peça mais famosa de vidro seja o disco de 200 polegadas do telescópio gigante de Monte Palomar.

Os vidros especiais incluem (1) vidros coloridos, (2) vidros opalescentes ou translúcidos, (3) vidros de sílica fundida ou vidro com alto teor de sílica, (4) vitro - cerâmico, (5) vidro de segurança: laminado ou temperado, (6) vidro fotossensível, (7) vidro óptico e (8) fibra de vidro. Sua fabricação será abordada mais adiante neste capítulo.

Embora durante muitos séculos o vidro colorido tenha sido usado apenas para decoração, na atualidade o vidro transparente e colorido são essências em empregos técnicos e científicos e podem ser produzidos em centenas de cores. Os vidros coloridos podem ser de três tipos:

- 1) A cor é provocada pela absorção de certas freqüências de luz por agentes em solução no vidro. Os agentes corantes incluídos neste grupo são os óxidos dos elementos de transição, especialmente os do primeiro grupo, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni e Cu. Esta classe pode ser subdividida no grupo em que a cor é devida à interação química das vizinhanças e no grupo em que a coloração é provocada por diferenças no estado de oxidação. Como exemplo do primeiro grupo, o NiO dissolvido no vidro de sódio e chumbo imprime-lhe a coloração castanha, mas num vidro de potássio provoca a coloração violeta-azulada clara. Nos vidros de potássio, os óxidos de cromo,  $Cr_2O_3$ , provocam colorações que vão do verde até o alaranjado;
- 2) A coloração é produzida por partículas coloidais precipitadas, num vidro inicialmente incolor, mediante tratamento térmico. O exemplo clássico é o da precipitação do ouro coloidal, que leva à formação do vidro rubi.
- 3) A coloração é produzida por partículas microscópicas ou um pouco maiores, que podem ter coloração própria, como os vermelhos de

selênio ( $\text{SeO}_2$ ) usados nos sinais luminosos de tráfego, em globos de lanternas etc., ou as partículas podem ser incolores, formando-se então opalinas.

Os vidros opalescentes ou translúcidos são límpidos quando líquidos, mas tornam-se opalescentes quando o vidro é moldado, em virtude da separação e suspensão de diminutas partículas, de vários tipos, tamanhos e densidades no meio transparente, que difundem a luz incidente.

Pode ser obtido pelo crescimento de cristais não-metálicos a partir de núcleos de partículas de prata desenvolvidas num vidro originalmente transparente e contendo prata. São empregados como elemento arquitetônico (venezianas de janelas), transmissão de comprimentos de onda específicos e para louça de mesa.

Os vidro de segurança, ou vidros laminados, podem ser definidos como uma estrutura composta por duas camadas de vidro compreendendo uma folha intermediária de resina de polivinil-butiral plastificada. Quando o vidro é quebrado, os fragmentos mantêm-se presos à película intermediária. Outro tipo de vidro de segurança é o temperado, que ao receber um golpe suficiente para parti-lo, desintegra-se em milhares de pequenos fragmentos sem os bordos cortantes usuais.

As fibras de vidro devem sua utilidade à espessura extremamente fina com que são feitas (muitas vezes da ordem de 0,0013 a 0,0005 cm). Podendo ser afiada, ou acamada, sendo constituinte de isolamentos, fitas, filtros de ar e uma grande variedade de outros produtos.

## **5.2 Matéria - Prima**

Grandes quantidades de areia de vidro são consumidas a cada ano na fabricação dos diversos tipos de vidro. Os fundentes desta sílica são a barrilha, o sulfato de sódio impuro, e o calcário ou a cal. Além disto, há um grande consumo de óxido de chumbo, de carbonato de potássio, de salitre, de bórax, de ácido bórico, de trióxido de arsênio, de feldspato e de fluorita, juntamente com uma grande variedade de óxidos metálicos, de carbonatos e de outros sais necessários para colorir o vidro. Nas operações de acabamento usam-se diversos produtos, como abrasivos e ácido fluorídrico.

A areia para manufatura do vidro deve ser quase que totalmente composta de quartzo puro. Em muitos casos é a localização da jazida de areia que determina a localização da fábrica de vidro. O teor de óxido de ferro não deve exceder a 0,45% na areia para vidro de mesa, ou a 0,015% para o vidro óptico, pois o óxido de ferro não tem efeito benéfico sobre a coloração.

O óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) provém principalmente da barrilha ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Outras fontes podem ser o bicarbonato de sódio, o sulfato de sódio e o nitrato de sódio. Este último é útil para oxidar o ferro e acelerar a fusão. As fontes importantes de cal ( $\text{CaO}$ ) são o calcário e a cal da dolomita calcinada ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ). Esta última introduz  $\text{MgO}$  no banho.

Os feldspatos têm fórmula geral  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ , onde  $\text{R}_2\text{O}$  representa o  $\text{Na}_2\text{O}$  ou o  $\text{K}_2\text{O}$  ou uma mistura dos dois. Os feldspatos têm muitas vantagens sobre a maioria dos outros materiais como fonte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pois são baratos, puros e fusíveis, além de serem constituídos inteiramente por óxidos formadores de vidro. Os feldspatos são também fonte de  $\text{Na}_2\text{O}$ , de  $\text{K}_2\text{O}$  e de  $\text{SiO}_2$ . O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  só é utilizado quando o custo é um item secundário. O teor de alumina serve para baixar o ponto de fusão do vidro e retardar a devitrificação.

O bórax, como ingrediente menor, fornece ao vidro o  $\text{Na}_2\text{O}$  e o óxido bórico. Embora seja raramente usado como vidro de janela ou vidro plano, o vidro de bórax é atualmente comum em certos tipos de vasos de vidro. Há também um vidro com alto teor de bórax, que tem um valor mais baixo de dispersão e um índice de refração mais elevado que qualquer vidro anteriormente conhecido, que é um vidro óptico valioso. Além do seu elevado valor como fundente, o bórax não só diminui o coeficiente de expansão, mas também aumenta a durabilidade química. O ácido bórico é usado em partidas que só precisam de pequeno teor de álcali. Seu preço é cerca de duas vezes o do bórax.

O sulfato de sódio é há muito tempo aceito como ingrediente secundário do vidro, além de outros sulfatos, como o de amônio ou o de bário, é encontrado freqüentemente em todos os tipos de vidro. Segundo se diz, o sulfato de sódio "remove a perniciosa espuma dos tanques de vidro" e usa-se carvão com os sulfatos para reduzi-los a sulfitos. O trióxido de arsênio pode ser adicionado para facilitar a remoção de bolhas. Os nitratos de sódio, ou de potássio, servem para oxidar o ferro e torná-lo menos notável no vidro

acabado. O nitrato de potássio ou o carbonato de potássio são empregados em muitos tipos de vidro para louça, decoração e vidro óptico.

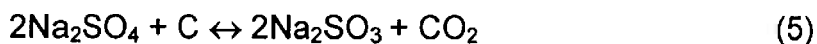
A sucata de vidro facilita a fusão, pode constituir uma pequena fração da carga, uns 10%, ou chegar até 80% da carga.

### 5.3 Reações químicas

As reações químicas envolvidas podem ser resumidas assim:



A última reação pode ocorrer como nas equações (4), (5) e (6):

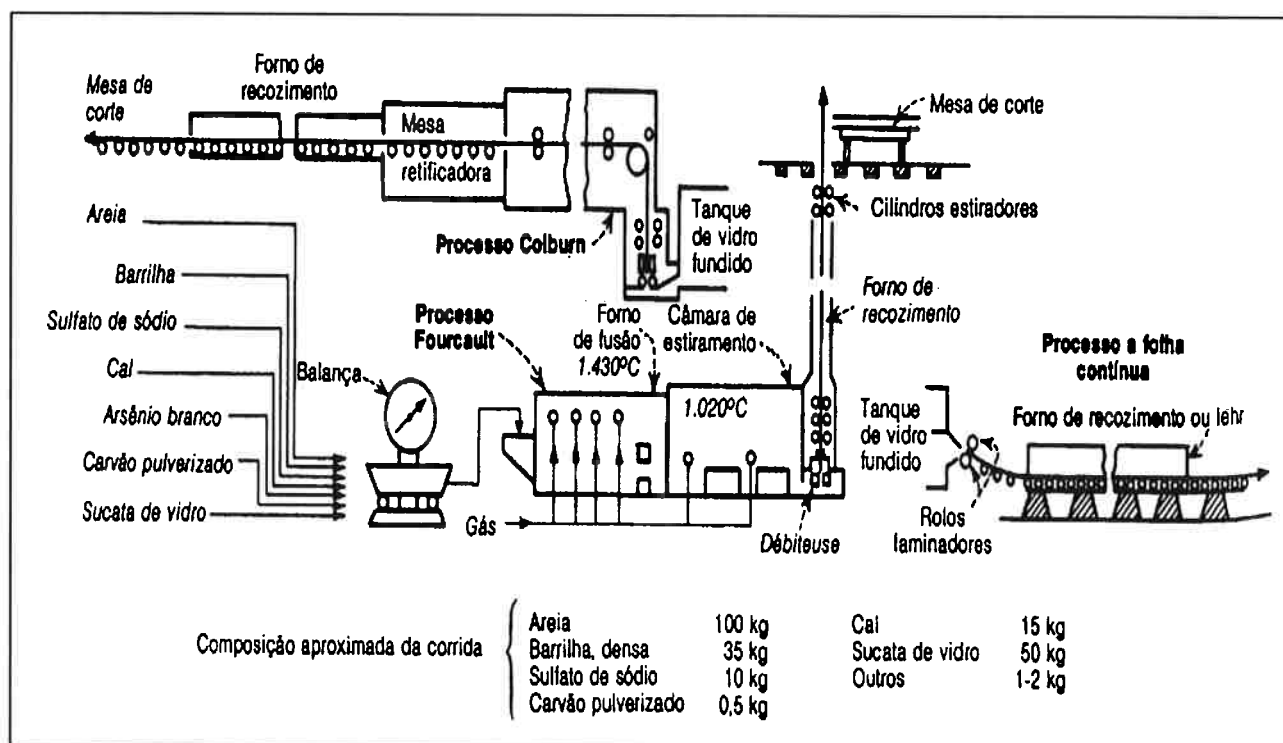


Deve-se observar que as razões  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  não são razões molares. A razão pode ser do tipo  $\text{Na}_2\text{O}/1,8\text{SiO}_2$ , por exemplo. No vidro comum de janela, as razões molares são aproximadamente 2 moles de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1 mol de  $\text{CaO}$  e 5 moles de  $\text{SiO}_2$ . Outros vidros variam amplamente (Tabela 5-I). No vidro não existe um composto químico, pois o material é essencialmente uma mistura sólida amorfa dos vários componentes ou um líquido sub-resfriado.

A sequência típica da fabricação pode ser dividida nas seguintes operações unitárias (Op) e conversões químicas (Cq) (ver Figura 5-1):

- Transporte das matérias primas para a usina (Op).
- Classificação de alguns materiais (Op).
- Depósito das matérias primas (Op).

- Transporte, pesagem e mistura das matérias primas e introdução da massa no forno (Op).
- Reações no forno, para formar o vidro (Cq).
- Queima de combustível para assegurar a temperatura necessária á formação do vidro (Cq).
- Economia de calor, por regeneração ou recuperação (Op).
- Moldagem dos produtos de vidro (Op).
- Recozimento dos produtos de vidro (Op).
- Acabamento dos produtos de vidro (Op).



**Figura 5-1** Fluxograma de fabricação de vidro plano

A realização destas etapas, nas modernas fábricas de vidro, é caracterizada pelo uso de máquinas de movimentação dos materiais que alimentam o equipamento de fabricação, automático e contínuo, o que contrasta com os métodos das fábricas antigas, baseados em pás e carrinhos de mão. Entretanto, apesar da modernização das fábricas, ainda se faz o carregamento manual de pequenos fornos, o que provoca a criação de uma atmosfera rica em pó. A tendência, porém, é efetivar o transporte e a mistura mecânica das partidas em sistemas tão fechados que não haja praticamente

emissão de poeira em qualquer estágio do manuseio das matérias primas ou do vidro.

## **5.4 Métodos de fabricação**

Os procedimentos de fabricação podem ser divididos (conforme Figura 5-1) em quatro fases: fusão, conformação ou moldagem, recozimento e acabamento.

### **5.4.1 Fusão**

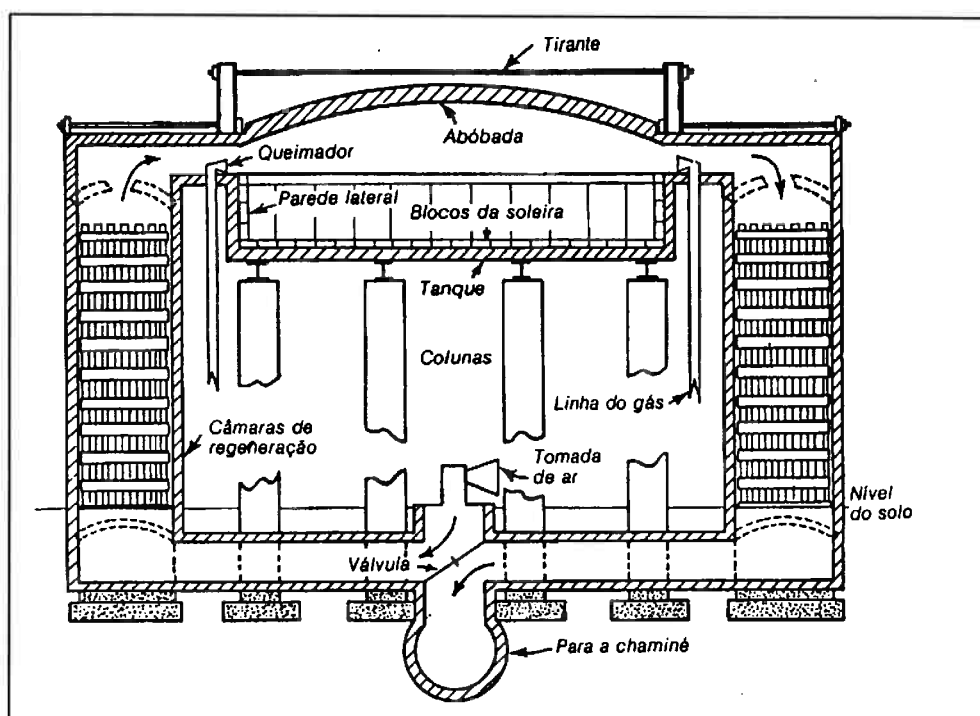
Os fornos de vidro podem ser classificados como fornos de cadinho ou fornos- tanque (Figura 5-2).

Os fornos de cadinho, com a capacidade aproximada de duas toneladas ou menos, são adotados na pequena produção de vidros especiais ou quando é essencial proteger o banho fundido da ação dos produtos de combustão. São empregados principalmente na produção de vidros óticos, vidro artístico e de vidro plano em chapa fundida. Os cadinhos são de argila especial ou de platina. É muito difícil fundir o vidro nestes vasos sem contaminar o produto ou fundir parcialmente o próprio vaso, exceto quando utilizado platina.

No forno-tanque (Figura 5-2), os materiais da partida são introduzidos por uma extremidade de um grande tanque construído em tijolos refratários; alguns tanques têm 38 m de altura por 2 m de largura por 1,5 m de profundidade, com capacidade para até 1400 toneladas de vidro fundido. O vidro se acumula numa massa líquida, sobre a qual incidem as chamas, alternadamente de cada lado. O vidro "refinado" é retirado pela extremidade oposta do tanque, em operação contínua. Neste tipo de forno, como no de cadinho, as paredes são gradualmente corroídas pela ação do vidro fundido. A qualidade do vidro e a duração do tanque dependem da qualidade dos tijolos da construção. Por esta razão, há grande interesse em torno dos refratários para fornos de vidro. Os pequenos fornos - tanque são denominados tanques diários e suprem uma demanda de 1 a 10 toneladas de vidro fundido por dia. São aquecidos eletricamente, ou a gás.

Os tipos anteriores são fornos regenerativos e operam em dois ciclos, com duas câmaras de regeneração. A fumaça de combustão, depois de

cederem calor ao vidro fundido durante a passagem pelo forno, descem por uma câmara recheada por um empilhamento cerâmico, conforme vemos na Figura 5-2. Uma boa parte do calor sensível dos gases é removido nas câmaras, a temperatura do empilhamento cerâmico chega a atingir  $1538^{\circ}\text{C}$  nas vizinhanças do forno e  $649^{\circ}\text{C}$  na região de saída. Simultaneamente, o ar é pré-aquecido ao passar pela outra câmara de regeneração previamente aquecida, para em seguida ser misturado com o gás combustível inflamado, resultando daí uma chama mais quente que a formada com um ar sem o pré-aquecimento. Em intervalos regulares de 20 a 30 minutos, o fluxo da mistura ar-gás ou o ciclo do gás é invertido, passando a entrada a ser feita pelo lado oposto, através do empilhamento cerâmico previamente aquecido e saindo através do empilhamento da primeira câmara, agora consideravelmente arrefecido. Mediante este princípio regenerativo economiza-se muito calor, além de se atingir temperaturas mais elevadas.



**Figura 5-2** Seção reta de um forno - tanque de vidro, mostrando as câmaras de regeneração

A temperatura de um forno que inicia a produção só pode ser elevada gradativamente em cada dia de acordo com a capacidade de os refratários suportarem a expansão. Uma vez aquecido a temperatura de pelo menos  $1204^{\circ}\text{C}$  é mantida o tempo todo. O custo da fusão é por volta de US\$ 6 por tonelada de vidro

A maior parte do calor é perdido em virtude da radiação do forno e uma quantidade muito menor é despreendida na fusão. Porém, se as paredes não perdessem calor por radiação, a temperatura ficaria tão elevada que o vidro fundido as dissolveria ou as corroeria muito mais rapidamente. Para reduzir a ação do vidro fundido são utilizados, freqüentemente, tubos de arrefecimento a água nas paredes do forno.

### **5.4.2 Conformação ou Moldagem**

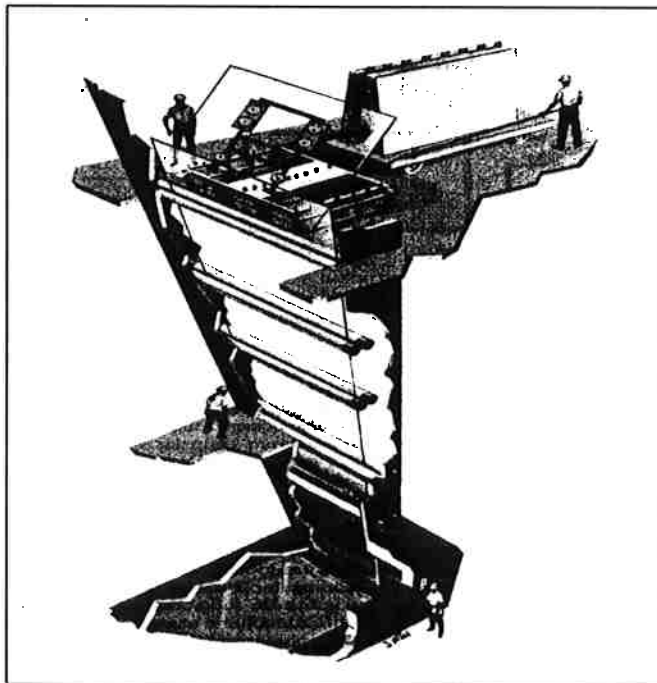
O vidro pode ser conformado à máquina ou modelado à mão. O principal fator a ser considerado na conformação mecânica é o modelo da máquina de vidro, que deve ser capaz de completar o objeto em alguns segundos. Durante este tempo relativamente curto, o vidro transforma-se de líquido viscoso em sólido. Por isso, não é difícil entender que os problemas operacionais a serem resolvidos, o escoamento do calor, a estabilidade dos metais e as tolerâncias nos mancais, são muito complicados. O êxito destas máquinas é um tributo excepcional ao engenheiro do vidro. Abaixo são descritos os processos de conformação utilizados para a produção de: vidro de janela, chapa de vidro, vidro por flutuação, garrafas, bulbos de lâmpada e tubos.

#### **5.4.2.1 Vidro de janela**

Durante muitos anos, o vidro de janela era fabricado por um processo manual muito difícil, em que se colhia uma gota de vidro na extremidade de uma cânula e a transformava, mediante sopro, num cilindro. As bases do cilindro eram então cortadas, a superfície cilíndrica era partida em duas, aquecida num forno e então planificada. Atualmente este processo manual foi inteiramente suplantado pelos processos contínuos, ou por suas modificações como o processo Fourcault e o processo Colburn, conforme os esquemas dos fluxogramas das Figura 5-1, Figura 5-3 e Figura 5-6.

No processo Fourcault, uma câmara de estiramento é preenchida pelo vidro de um tanque de fusão. O vidro é puxado do forno, na vertical, através de uma *débiteuse*, mediante uma máquina de estirar. A *débiteuse* é construída com tijolos refratários, com a forma de uma canoa tendo uma fenda central, por onde o vidro escoia continuamente para cima, quando o dispositivo está

parcialmente submerso. Uma barra metálica é mergulhada no vidro através da fenda ao mesmo tempo em que a *débiteuse* é imersa na massa, ela funciona como pega. O estiramento é iniciado simultaneamente com o escoamento do vidro. O vidro é continuamente puxado para cima, na forma de uma fita, na mesma velocidade com que flui através da fenda e sua superfície é arrefecida por serpentinas de água que lhe estão adjacentes. A fita, ainda deslocando-se verticalmente, é suportada mediante roletes de aço recobertos por amianto que passa por uma chaminé de recozimento (lehr) com 7,6m de comprimento. Ao sair do recozimento, o vidro é cortado em folhas do tamanho desejado que seguem para as etapas de lapidação e corte. Apresentado na Figura 5-1 e na Figura 5-3.



**Figura 5-3** Fluxograma pictórico de um processo Fourcault modificado para fabricação de vidros planos. Nesta variante, o vidro é estirado continuamente na vertical, mediante roletes, passando pelo forno de recozimento até uma cortadeira automática.

As PPG Industries operam um processo Fourcault modificado, que leva ao vidro Pennvernon. Conseguem-se folhas de vidro com 302 cm de largura e espessura de até 0,55cm, mediante a variação da velocidade de estiramento, que vai de 96cm/min, para as folhas simples, até 30cm/min, para as de 0,55cm. Neste processo, uma barra de estiramento submersa substitui a *débiteuse* flutuante controlando e dirigindo a folha. Depois de ser cortada, as folhas com

espessuras acima das simples recebem um segundo recozimento, num forno padrão de 36,6m.

Durante o ano de 1917, a Libbey - Owens - Ford Glass Co. começou a esticar folhas de vidro pelo processo Colburn. Neste processo, o estiramento se inicia verticalmente ao forno, como no Fourcault, mas depois de percorrer uma distância de 91cm, o vidro é aquecido e curvado sobre um rolete horizontal, sendo então movimentado para frente por barras de pega de uma correia transportadora. A folha move-se sobre uma mesa retificadora, através do forno de recozimento, com 200 roletes motrizes, e chega à mesa de corte.

#### **5.4.2.2 Chapa de vidro**

Entre 1922 e 1924, a Ford Motor Co. e as PPG Industries desenvolveram independentemente, um processo automático contínuo para laminar grosseiramente o vidro numa fita contínua (Figura 5-1). O vidro é fundido num grande forno contínuo, com mais ou menos 1000 toneladas de lastro. A matéria-prima entra por uma das extremidades do forno e o vidro fundido, a temperaturas em torno de 1593°C, passa pela zona de refino e sai pela extremidade oposta, num fluxo contínuo.

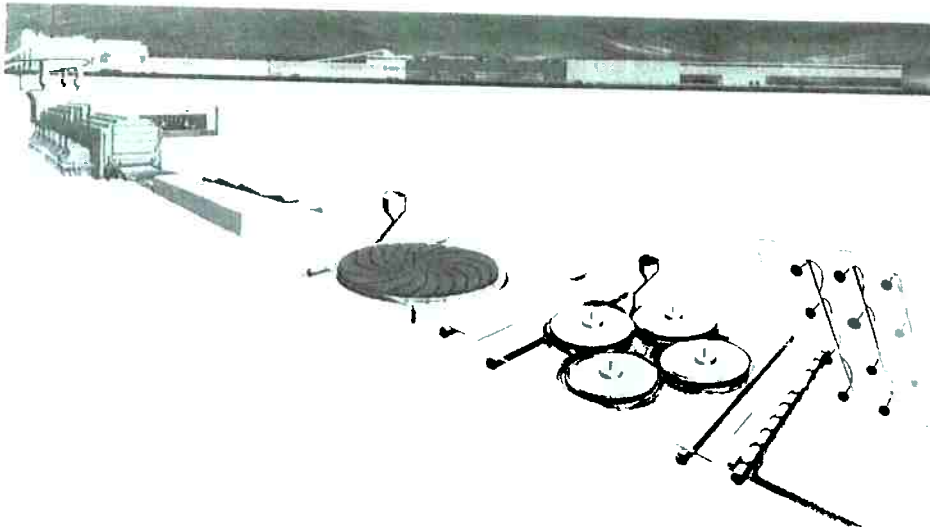
O vidro fundido escoar por uma ampla boca em refratário e passa entre dois rolos laminadores resfriados a água, o que lhe dá uma configuração em fita plástica. A fita de vidro é puxada para baixo com uma série de roletes menores, resfriados a água, que giram a uma velocidade superficial ligeiramente maior que a dos rolos laminadores. O efeito de tensionamento provocado pelas velocidades diferentes e a retração do vidro, à medida que esfria, retifica a fita quando ela entra no forno de recozimento. Depois de recozida, a fita pode ser cortada em folhas para o esmerilhamento e o polimento ou pode continuar o avanço automático por mais algumas dezenas de metros, segundo o processo mais moderno, sofrendo o recozimento, o esmerilhamento, o polimento e a inspeção para na sequência chegar às máquinas cortadeiras e ser reduzido a chapas comerciais (Figura 5-4 e Figura 5-5).

Os processos contínuos são de grande capacidade e adaptam-se especialmente à produção de vidros de espessura uniforme, com a composição conveniente às exigências da indústria de automóveis. Nestas máquinas não é

possível produzir pequenas partidas de chapas ou de vidro especial, que são operadas em cadinhos e fundidas mecanicamente por máquinas feitas sobretudo para este tipo de operação.

Uma importante melhoria técnica e econômica é a do polimento geminado da chapa de vidro. A fita que emerge dos rolos do forno - tanque, depois de passar por um lehr de 183m, é esmerilhada, simultaneamente, na face de cima e na de baixo. Em diversas fábricas, o polimento geminado segue-se ao esmerilhamento geminado. A fita é então cortada e inspecionada, obtendo-se uma chapa mais uniforme.

O vidro por flutuação, desenvolvido pela Pilkington Brothers, na Inglaterra, constitui uma melhoria fundamental na fabricação de folhas de vidro de alta qualidade. Uma fita de vidro, obtida por laminação, é posta a flutuar num banho de metal fundido, em atmosfera controlada.

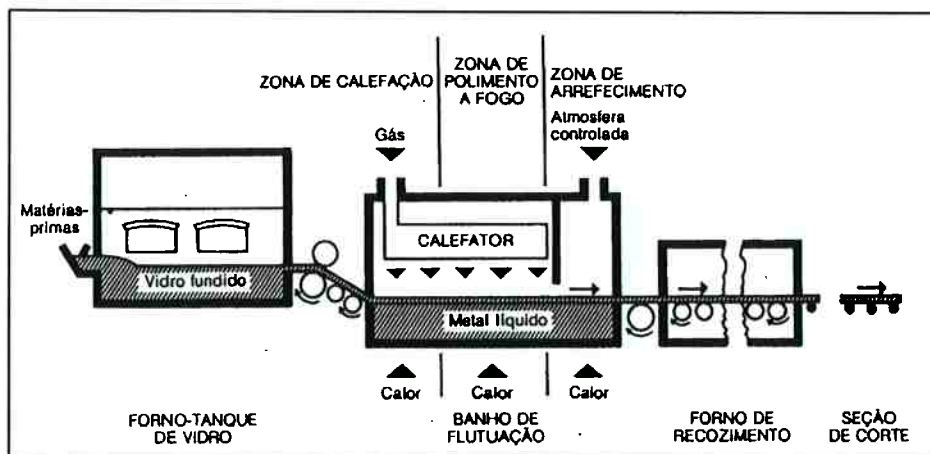


**Figura 5-4** Fluxo pictórico do esmerilhamento geminado (face e verso), seguido pelo corte e polimentos, de vidro plano. O esmerilhamento geminado é feito por discos de ferro com 3,4m der diâmetro, usando-se uma suspensão abrasiva de areia silicosa.

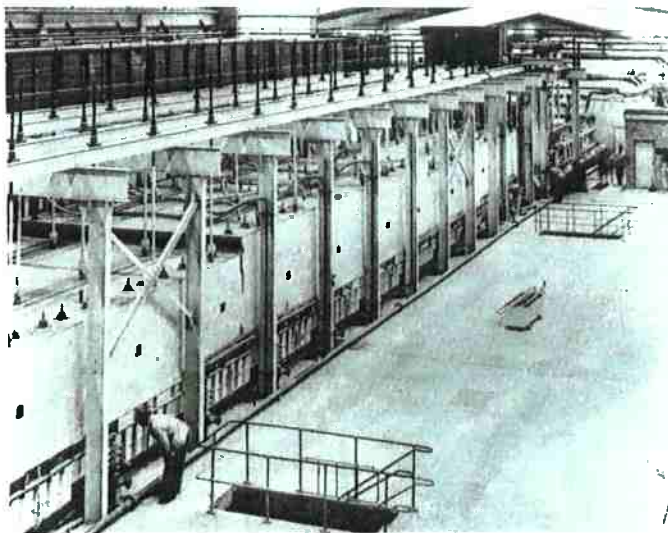


**Figura 5-5** Fotografia do esmerilhamento geminado de uma fita de vidro plano com 300 cm de largura. São visíveis somente os esmerilhamentos de topo. A folha de vidro é apenas perceptível no fundo, à esquerda.

Esta técnica de manter a superfície do vidro a uma temperatura elevada até que as irregularidades sejam eliminadas pelo escoamento é denominada polimento a fogo. A qualidade da superfície conseguida é tão próxima da que se obtém por esmerilhamento e polimento mecânico que o vidro por flutuação está substituindo a chapa de vidro polida em muitas aplicações. No processo da chapa flutuante, a espessura da folha vai de 0,25 a 2,5cm (Figura 5-6 e Figura 5-7).



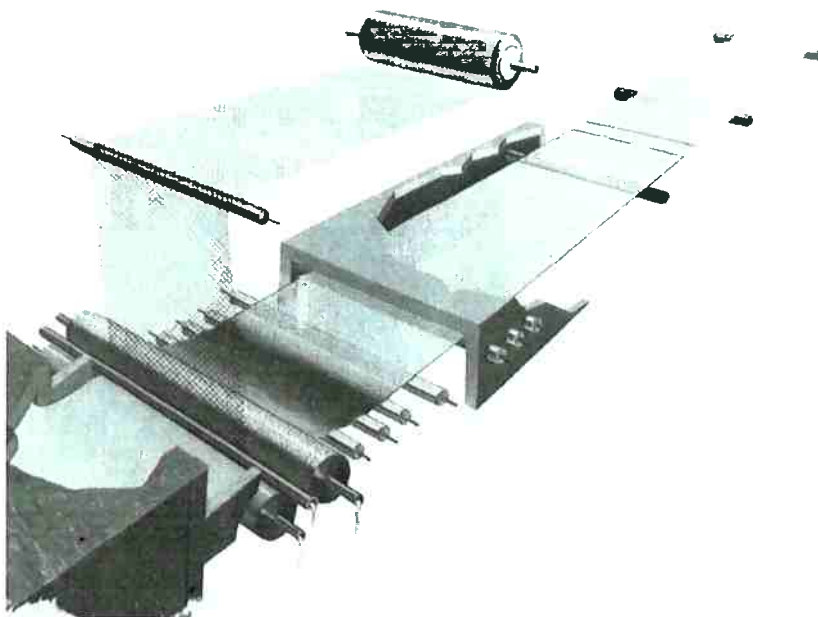
**Figura 5-6** Fluxograma do processo contínuo de fabricação de vidro plano mediante flutuação



**Figura 5-7** Fotografia da seção do banho de flutuação Pilkington, onde se forma uma fita de vidro com 250cm de largura, mediante o processo de flutuação da Pilkington Bros., na usina de St. Helens, em Lancashire, Inglaterra. As temperaturas de operação da seção de fundição estão entre 1.500 e 1.200°C.

#### **5.4.2.3 Vidro aramado e vidro fantasia**

Na fabricação do vidro fantasia, o vidro fundido corre pelo alvado do forno e passa entre os rolos laminadores metálicos, em cuja superfície foi gravado ou usinado um desenho. Os cilindros conformam a fita de vidro, imprimindo-lhe simultaneamente o desenho, numa só operação. Este tipo de vidro difunde a luz e assegura um certo grau de intimidade, o que o recomenda para uso em quartos, portas e cabines de chuveiro. Este vidro pode também ser reforçado por tela ou fio metálico, durante a etapa de formação, visando uma segurança especial, por exemplo, nas janelas próximas a saídas de emergência. Na Figura 5-8 são representados os dois procedimentos.



**Figura 5-8** Fluxograma pictórico da fabricação de um vidro aramado e de fantasia

#### 5.4.2.4 Vidro soprado

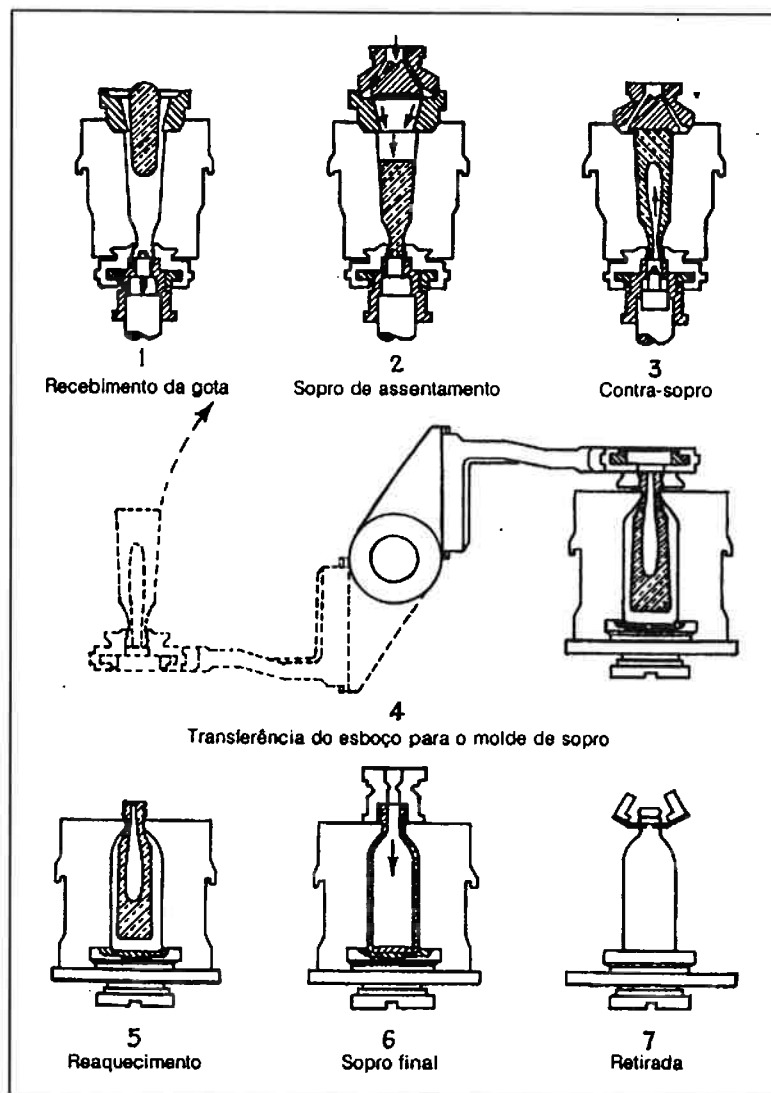
A arte de soprar o vidro é uma das mais antigas técnicas de conformação de vidros e até o século passado dependia somente da força do sopro humano para formar e modelar o vidro fundido. Entretanto, as demandas modernas de vidro soprado forçaram ao desenvolvimento de métodos mais rápidos e mais baratos de produção. A máquina de fabricar garrafas é apenas uma máquina de efetuar uma operação de fundição, que usa a pressão do ar para criar um oco interno. Diversos tipos de máquinas fabricam os esboços (*parisons*), que são as garrafas parcialmente moldadas. Uma delas é a de alimentação à sucção, adotada com algumas variações, na fabricação de bulbos e de copos de parede grossa. Outra é a alimentada a gota, que foi adotada na fabricação de toda espécie de louça prensada, soprada ou feita por uma combinação de prensagem e sopro.

Na máquina alimentada à sucção, o vidro contido numa cuba circular rasa, em rotação, é aspirado para os moldes. Então, o molde afasta-se da superfície do vidro, abre-se e deixa o esboço sustentado pelo pescoço. O molde da garrafa toma posição em torno do esboço e um jato de ar comprimido provoca a moldagem do vidro contra as paredes. O molde fica em torno da

garrafa até que seja realizada uma outra operação de pega. As operações são completamente automáticas, não são raras as velocidades de 60 unidades por minuto.

O alimentador a gotas constitui um dos mais importantes desenvolvimentos da fabricação automática de vidros. Nesta operação, o vidro fundido escoia do forno através de uma calha de colada, no final da qual há um orifício. O vidro, então, goteja pelo orifício e uma tesoura mecânica corta uma gota com o exato tamanho que se deseja. Esta gota é dirigida por um funil para o molde do esboço, que principia a conformação da garrafa numa posição invertida, conforme a Figura 5-9. Um pino, para moldar o pescoço, ascende em posição e uma outra peça desce do topo, feito o que o ar comprimido é admitido num sopro, que força o vidro a tomar a forma acabada do pescoço da garrafa. O molde é, por conseguinte fechado no topo (fundo da garrafa), o pino do gargalo é retirado e o ar é injetado, num contragolpe, através do gargalo já formado, para abrir uma cavidade no interior. O molde do esboço abre-se e o esboço tem sua posição invertida enquanto passa para a etapa seguinte, onde a garrafa é conformada de pé. O molde a sopro fecha-se em torno do esboço, que foi reaquecido durante um curto intervalo de tempo. Depois o ar é injetado, novamente, para o sopro final, que conforma, simultaneamente, as superfícies interna e externa da garrafa. O molde a sopro abre-se e a garrafa passa para o forno de recozimento.

As máquinas automáticas de fabricação de garrafas consistem, usualmente, em duas mesas circulares, conhecidas como as mesas dos esboços e a das garrafas. À medida que o vidro se movimenta ao longo da periferia das mesas, sucedem-se as diversas operações descritas acima. O movimento das mesas é controlado com ar comprimido, que opera pistões alternativos, as diversas operações são coordenadas com o movimento das peças mediante mecanismos de controle de tempo. Este dispositivo constitui uma das partes vitais e mais caras de todo o equipamento.



**Figura 5-9** Fabricação automática de garrafas numa máquina

#### 5.4.2.5 Bulbos de lâmpadas

A sopragem de um bulbo delgado é diferente da de uma garrafa, pois a forma e o tamanho do bulbo são determinados inicialmente pelo próprio jato de ar e não pelo molde.

O vidro fundido escoava por uma abertura anular no forno e passa entre dois cilindros resfriados a água; estes nódulos têm a posição coincidente com a de orifícios circulares de uma corrente transportadora horizontal, onde a fita se desloca. O próprio peso do vidro faz com que ele fique pendente nos orifícios. Pela parte inferior de cada orifício está um molde rotatório. Bocais sopradores de ar estão dirigidos contra a superfície da fita, um por cima de cada nódulo de vidro ou de cada orifício da corrente transportadora. À medida que a fita vai avançando, os bocais ejetam curtos sopros de ar, que formam uma bolha

preliminar. Na seqüência o molde giratório se eleva e um segundo golpe de ar, em pressão bastante menor que a do primeiro, injeta a bolha no molde e forma o bulbo. O molde abre-se e um pequeno martelo liberta o bulbo da fita. Assim cada bulbo cai sobre uma correia de amianto, que o transporta para a armação de suporte no forno de recozimento, onde fica com o pescoço para baixo entre duas réguas paralelas verticais, enquanto é recozido. O tempo total de todo o conjunto de operações, incluindo o recozimento, é de aproximadamente 8 minutos. Conseguem-se velocidades de fabricação de 2.000 bulbos por minuto.

Os bulbos de televisão podem ter, atualmente, até 68cm de diâmetro. A fabricação do bulbo de vidro era difícil até que se inventou a fundição centrífuga, que utiliza um molde giratório para conseguir uma espessura mais uniforme da parede. As partes de vidro são soldadas à chama de gás, à chama ou à eletricidade. Nos tubos de televisão à cores, o fósforo é aplicado à superfície interna do *écran*. Uma máscara perfurada é montada atrás para dirigir apropriadamente o feixe de elétrons. Neste caso, não se pode admitir a elevada temperatura envolvida na selagem, pois isto provocaria a deterioração do material fosforescente.

#### **5.4.2.6 Tubos de vidro**

No processo Vello, o vidro fundido escoar para um compartimento de estiragem, de onde cai na vertical através de um espaço anular em torno de uma haste giratória ou de um maçarico em que se mantém uma pressão de ar, para produzir um tubo com o diâmetro e espessura de paredes desejados.

#### **5.4.3 Recozimento**

Para reduzir a tensão residual é necessário recozer todos os objetos de vidro, seja os que foram fabricados mecanicamente, seja os fabricados manualmente. O recozimento envolve, resumidamente, duas operações: (1) manutenção da massa de vidro acima de uma certa temperatura crítica durante um tempo suficientemente dilatado para que as tensões internas sejam reduzidas graças ao escoamento plástico, ficando abaixo de um máximo

predeterminado e (2) resfriamento da massa até a temperatura ambiente, com lentidão suficiente para manter a tensão abaixo deste máximo.

O forno de recozimento (lehr) nada mais é que uma câmara aquecida, cuidadosamente projetada, onde a taxa de resfriamento pode ser controlada de modo a satisfazer às exigências anteriores. O estabelecimento das relações quantitativas entre a tensão e a birrefringência, provocada pelas tensões, permitiu que os tecnólogos de vidro projetassem vidros atendendo a certas condições de tensões mecânicas e térmicas. Com estes dados, os engenheiros construíram equipamentos de recozimento contínuo, com regulação automática de temperatura e circulação controlada, com o que se consegue melhor recozimento a um custo mais baixo do combustível e com menores perdas de produto.

#### **5.4.4 Acabamento**

Todos os tipos de vidro recozido devem sofrer algumas operações de acabamento que, embora relativamente simples, são muito importantes. Elas incluem a limpeza, o esmerilhamento, a lapidação, o despolimento, o esmaltamento, a graduação e a calibração. Cada tipo de vidro possui suas operações de acabamento, nem todas citadas acima são necessárias.

### **5.5 Fabricação de Vidros Especiais**

No coração dos tipos e das propriedades novas e aperfeiçoadas dos vidros, estão a pesquisa e o desenvolvimento. Esta seção ilustra alguns dos novos produtos de vidro que daí resultaram.

#### **5.5.1 Vidro de Sílica Fundida**

Vidro de sílica fundida, ou sílica vitrificada, é o vidro obtido pela fusão da sílica pura, mas estes produtos têm, usualmente, muitas bolhas e não são fáceis de fabricar em forma transparente. É fabricado moderadamente pela Corning mediante a pirólise do tetracloreto de carbono em fase vapor, em alta temperatura. Este processo se presta naturalmente a controles, os quais

permitem a obtenção do  $\text{SiO}_2$  puro. A sílica assim obtida está na forma de chapas ou de globos. A elevada temperatura da reação tende a expulsar os contaminantes indesejáveis, reduzindo as impurezas na sílica fundida numa proporção da ordem de 1 parte em 100 milhões. Este vidro de sílica tem propriedades notáveis (ver Tabela 5-II) e apresenta o menor coeficiente de absorção de ultra-sons entre todos os materiais. Em virtude da pequena expansão térmica é usado em espelhos de telescópios, por exemplo, no espelho de 156cm do U. S. Naval Observatory.

**Tabela 5-II** Propriedades comparadas dos vidros

	<b>Vidro comum</b>	<b>Borossilicato (Pyrex)</b>	<b>Vycor 96% de sílica</b>	<b>Sílica fundida</b>
<b>Ponto de amolecimento (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	696	820	1500	1427
<b>Ponto de recozimento (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	399	553	932	1074
<b>Ponto de deformação (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	475	510	857	988
<b>Temp. Máxima para uso (durante períodos limitados) (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>		500 – 550	999 – 1085	
<b>Dureza relativa</b>	2,47	2,23	2,18	2,07
<b>Coef. Expansão térmica (<math>^{\circ}\text{C}^{-1} \cdot 10^{-7}</math>)</b>	166	32	7,9	9,7

### 5.5.2 Vycor

Vycor (marca registrada da Corning), vidro composto de alta percentagem de sílica, constitui um avanço importante visando à produção de um vidro cuja composição e propriedades fossem próximas das da sílica. O produto foi conseguido graças ao abandono das limitações anteriores sobre a fusão e a conformação. O produto acabado contém aproximadamente 96% de sílica e 3% de óxido de boro, sendo o restante alumina e óxidos alcalinos. Vidros borossilicatos, com cerca de 75% de sílica são usados nos estágios iniciais do processo em que os vidros são fundidos e conformados. Depois do resfriamento são sujeitos a um tratamento térmico de recozimento, que acarreta a separação de duas fases distintas no vidro. Uma destas fases tem um teor tão elevado em óxidos de boro e em óxidos alcalinos que é facilmente

solúvel em soluções ácidas a quente, enquanto a outra fase é rica em sílica e, por isso, insolúvel nestes ácidos. O objeto de vidro fica imerso numa solução de ácido clorídrico a 10% (a 98°C), durante um tempo suficiente para possibilitar a lixiviação completa da fase solúvel. É completamente lavado para remover quaisquer traços desta fase, além de impurezas, e sujeito a um outro tratamento térmico, que visa a desidratar o corpo e converter a estrutura alveolada no vidro não poroso. Durante estes processos, o material de vidro sofre uma contração nas suas dimensões lineares, que pode chegar a 14% do seu tamanho original. A Tabela 5-II compara as propriedades do Vycor com as dos outros vidros. Este método de manufatura fornece um produto que pode ser aquecido ao vermelho-vivo e depois mergulhado em água gelada, não havendo quaisquer danos. Este vidro tem uma grande durabilidade química, é extremamente estável frente a todos os ácidos, exceto o fluorídrico, que o ataca mais lentamente que a outros vidros. A contração que sofre é proporcionalmente uniforme, de maneira que a forma original é conservada.

### 5.5.3 Vidros de Segurança

Os vidros de segurança podem ser classificados em dois grupos gerais: os vidros de segurança laminados e os vidros de segurança temperados. O vidro aramado também pode ser considerado um vidro de segurança (Figura 5-8).

O vidro de segurança laminado, que é de longe o mais amplamente usado nos Estados Unidos, é constituído por duas folhas delgadas de vidro, cada qual com cerca de 0,315cm, com uma folha de material plástico inquebrável entre elas. O plástico e o vidro são lavados e aplica-se um adesivo ao vidro (quando for preciso colar o plástico, o que nem sempre é necessário). O vidro e o plástico são comprimidos sob calor moderado, para selagem das bordas. O vidro é então submetido a temperaturas mais elevadas e a pressões hidráulicas numa autoclave, para que haja o contato íntimo entre o vidro e a folha intermediária, depois do que as bordas do sanduíche podem ser seladas mediante um composto resistente à água.

O vidro usado na fabricação de vidro de segurança laminado tem as mesmas propriedades físicas que o vidro comum, de modo que as características de segurança dependem completamente da capacidade de a

camada intermediária de plástico reter os fragmentos formados pela quebra acidental do vidro. O primeiro plástico usado comercialmente foi o nitrato de celulose, substituído depois pelo acetado de celulose. Nos dias de hoje, quase todo o vidro de segurança laminado usa resina de polivinil-butiral (PVB). Este plástico vinílico é mais elástico que o acetato de celulose, pois estica, sob tensões relativamente baixas, até o seu limite elástico, depois do que é necessária uma considerável tensão extra para provocar sua ruptura. Permanece límpido e incolor sob todas as condições de uso, não é afetado pela luz do sol e não precisa de adesivos ou de compostos resistentes à água durante a fabricação.

O vidro temperado é muito forte e resistente. É usado em portas e janelas de automóveis e em tubos. Possui elevadas tensões internas e, quando a superfície é partida, despedaça-se em muitos fragmentos. Sua fabricação envolve o recozimento térmico controlado, onde as tensões não uniformes no vidro são substituídas por tensões controladas e uniformes. Na verdade, este vidro está numa compressão muito elevada e numa tensão muito fraca.

O vaso, ou a folha de vidro, já formado para a têmpera ou o recozimento fortalecedor, é aquecido a uma temperatura logo abaixo do ponto de amolecimento (aproximadamente  $427^{\circ}\text{C}$ ), para então ser resfriado em sal fundido, ar ou óleo. Durante a têmpera, provoca-se um efeito de sanduíche, pois a parte externa do vidro resfria-se rapidamente e fica dura, enquanto o interior resfria-se mais lenta e continuamente, comprimindo-a, enquanto o interior desenvolve uma tensão compensadora, contribuindo para uma triplicação da resistência.

O Chemcor é um vidro fortalecido mediante método químico e tem uma resistência que vai de três a cinco vezes a resistência de vidros com têmpera física. Nele, ficam reduplicadas as tensões que mencionamos acima e provocadas mediante processos físicos (resfriamento controlado). Consegue-se o efeito pela troca iônica na superfície externa do vidro através da imersão de um vidro de sódio num banho de sal de lítio fundido, com o que se consegue um vidro de lítio, na superfície, e um outro de sódio, no interior. Esta substituição de metais alcalinos resulta num produto com a superfície em compressão, pois o vidro de lítio tem um menor coeficiente de expansão e, por isso, contrai-se menos no resfriamento que o vidro de sódio interno. Este vidro assim temperado pode ser dobrado e torcido. Não quebra tão facilmente

quanto um vidro comum e os ensaios indicam que a louça vendida sob a marca Centura, fabricada mediante têmpera química, é mais leve e três vezes mais forte que a louça comum.

#### **5.5.4 Vidro Óptico**

O vidro óptico inclui apenas aqueles vidros com elevada homogeneidade e especial composição, que têm características ópticas predeterminadas e suficientemente exatas para possibilitar seu emprego em instrumentos científicos. O vidro de óculos e o vidro de espelhos comuns não se incluem nesta categoria. O vidro óptico deve preencher certos requerimentos rígidos:

- 1) Sua composição deve assegurar as propriedades desejadas;
- 2) A mistura da partida do vidro deve produzi-lo com viscosidade suficientemente baixa;
- 3) O vidro não deve se devitrificar, mesmo quando sujeito a um demorado recozimento;
- 4) O produto deve ser tão incolor quanto possível, sem o uso de agente descorante;
- 5) O vidro deve ser livre de bolhas e de estrias;
- 6) As propriedades no esmerilhamento e no polimento devem ser vantajosas;
- 7) Deve ser capaz de resistir à ação da atmosfera e de manter íntegra a sua superfície depois de longa utilização sob quaisquer condições climáticas.

Na fusão de vidro óptico usam-se cadinhos de platina reutilizáveis, onde a corrosão ou a contaminação são nulas, obtendo-se às vezes até 90% de vidro óptico de primeira categoria. Na Corning Glass Works estão sendo usados pequenos fornos - tanque com revestimento de platina, para a fusão contínua do vidro óptico. O processo, em essência, consiste na fusão da partida num forno com a forma de um T mediante eletrodos imersos na massa de vidro líquido. Depois de refinado e agitado, o vidro está pronto para dar o produto de qualidade óptica e oftálmica.

## 5.6 Bibliografia

1. Amstock, J.S., **"Handbook of glass in construction"**, McGraw-Hill, New York, 1997

## 6 Viscosidade

### 6.1 Introdução

A reologia é a parte da ciência que estuda as relações entre tensão e deformação.

As propriedades reológicas de um material fundido são de interesse prático de todos os setores da indústria de vidros, pois podem auxiliar a escolha do processo, o controle de qualidade e uma possível modelagem matemática do processo. Se for necessário checar a uniformidade do material dentro de um determinado lote, por exemplo, uma simples medida de viscosidade pode ser suficiente.

A viscosidade é a mais importante grandeza reológica. A viscosidade é uma propriedade do estado líquido. A aplicação de uma tensão de cisalhamento faz com que os átomos e grupos de moléculas mudem de lugar umas em relação às outras, e isso continua enquanto a aplicação da força continuar.

A viscosidade é o inverso da fluidez, e é uma medida da resistência à deformação por cisalhamento com o tempo. A taxa de deformação com o tempo é dependente da tensão de cisalhamento  $\sigma_{xy}$  de acordo com a lei de Newton da viscosidade:

$$\sigma_{xy} = \eta \frac{dv}{dx} \quad \text{(Equação 6-i)}$$

onde:

$\eta$ : coeficiente de viscosidade.

O coeficiente de viscosidade (ou simplesmente viscosidade) tem dimensões  $ML^{-1}T^{-1}$ . No Sistema Internacional a unidade é  $Kg\ m^{-1}s^{-1}$ , conhecido como Poise.

Quando uma tensão de cisalhamento age num corpo elástico, o corpo muda instantaneamente de forma, sendo a deformação relacionada com a tensão de cisalhamento. Por outro lado, para um material viscoso, a fluência ou deformação se inicia com o tempo. Então é razoável imaginar que a solução de

muitos problemas de viscosidade são análogos aos de elasticidade, substituindo a deformação pela taxa de cisalhamento e com a viscosidade no lugar do módulo de elasticidade. Essa analogia “viscosidade-elasticidade” é verdadeira para corpos de alta viscosidade; entretanto, deve-se assumir que o corpo é isotrópico e incompressível. Para um sólido incompressível, o coeficiente de Poisson é igual a 0,5 e o módulo de Young  $E=3G$ .

Essa analogia não é válida somente para a tensão de cisalhamento, mas também para outros tipos de tensão.

## 6.2 Métodos de Medida de Viscosidade

Dado um intervalo de viscosidades a serem medidas, deve-se utilizar o método (ou os métodos) apropriados para cada domínio:

### 6.2.1 Viscosímetro de Queda

Para valores de viscosidade de 10 a  $10^7$  Poise, utilizam-se os métodos baseados na lei de Stokes,  $f=6\pi\eta Vr$ , que fornece a força exercida sobre uma esfera de raio  $r$  se deslocando com velocidade  $V$  em um fluido de viscosidade  $\eta$ . A fim de desacelerar o movimento ou mesmo inverter seu sentido, pode-se equilibrar a esfera de peso  $P$  com um contra peso variável.

Se  $\rho_s$  e  $\rho$  são, respectivamente, as densidades da esfera e do fluido à temperatura experimental, tem-se que:

$$\eta = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_s - \rho)r^2 g}{V} \quad \text{(Equação 6-ii)}$$

A partir do amortecimento das oscilações, é possível se estimar viscosidades inferiores a 10 Poise.

### 6.2.2 Viscosímetro de Rotação

Neste método mede-se o torque exercido sobre um cilindro mergulhado num fluido contido dentro de outro cilindro móvel, em movimento de rotação constante.

A viscosidade é medida a partir da seguinte relação:

$$\eta = \frac{CM}{\omega} \quad \text{(Equação 6-iii)}$$

onde:

M: torque;

$\omega$ : velocidade angular;

C: constante dependente da geometria do aparelho.

Para um cilindro de raio  $r$  mergulhado em recipiente de largura  $l$ , e cilindro maior (em movimento) de raio  $R$ , temos que:

$$C = \frac{1}{4\pi l} \cdot \left( \frac{1}{r^2} - \frac{1}{R^2} \right) \quad \text{(Equação 6-iv)}$$

O método é perfeitamente aplicável para a faixa de 10 a  $10^4$  Poise. Para viscosidades mais elevadas (até  $10^7$  Poise) utiliza-se o método do retorno aperiódico. Mede-se o tempo  $\Delta t$  que separa duas posições angulares  $\theta_1$  e  $\theta_2$  do cilindro a partir de sua posição de equilíbrio ( $\theta = 0$ ). Assim:

$$\eta = \frac{C' \Delta t}{\ln\left(\frac{\theta_1}{\theta_2}\right)} \quad \text{(Equação 6-v)}$$

onde:

$C'$ : constante de aparelho obtida por padronização.

### 6.2.3 Medida do Ponto de Afundamento

A medida desse ponto para um sólido imerso em meio viscoso pode ser utilizada para se estimar a viscosidade do próprio meio. Para a medida do ponto referente à viscosidade de  $10^{4,22}$  Poise utiliza-se uma barra metálica cilíndrica de raio  $r$  e massa  $m$ . O tempo  $t$  necessário para o afundamento da largura  $l$  é relacionado com a viscosidade pela fórmula:

$$t = \frac{a\pi r l^2 \eta}{mg} \quad \text{(Equação 6-vi)}$$

onde:

$a$ : constante.

### 6.2.4 Viscosímetro de Alongamento de Fibra

Para a avaliação de viscosidades mais elevadas ( $10^7$  a  $10^{15}$  Poise) mede-se a velocidade de alongamento de uma fibra sob ação de uma força de extensão.

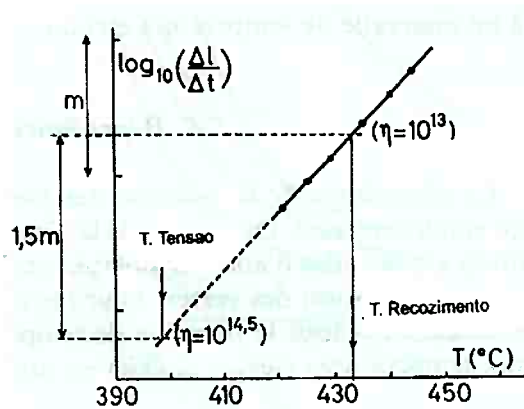
Se  $F$  é a força atuante em uma fibra de diâmetro  $d$  e largura  $l$ , a viscosidade  $\eta$  é:

$$\frac{4F}{\pi d^2} = \frac{3\eta}{l} \cdot \frac{dl}{dt} \quad \text{(Equação 6-vii)}$$

Esse método é bastante útil para a determinação de três pontos de referência importantes: temperatura de amolecimento, temperatura de recozimento e temperatura de tensão.

Para a medida da temperatura de amolecimento – ponto de Littleton – ( $\eta=10^{7,6}$  Poise), utiliza-se o alongamento da fibra em razão de seu próprio peso. O método parametrizado consiste em determinar a temperatura para a qual uma fibra de 0,55 - 0,77 mm de diâmetro de 23,5 cm de largura se alonga à velocidade de 1mm/min, sendo que os 10 cm superiores são reaquecidos à taxa de, aproximadamente 5° C/minuto.

Já para a medida da temperatura de recozimento e da temperatura de tensão, estando um peso preso à parte inferior da fibra, podem ser medidas viscosidades de grandeza de  $10^8$  a  $10^{15}$  Poise.



**Figura 6-1** Gráfico do alongamento da fibra vs a temperatura, indicando como se determina a temperatura de tensão e a de recozimento

### 6.2.5 Métodos Diversos baseados na Deformação dos Sólidos

- Pode-se utilizar a deformação de uma vareta localizada no apoio e submetida a ação de um peso para a medição de viscosidades da ordem de  $10^8$  a  $10^{15}$  Poise.
- A dilatometria permite não apenas determinar a temperatura de transição vítrea do material, mas também sua temperatura de amolecimento dilatométrico, que corresponde à curvatura final de uma curva de dilatação bem como o momento onde a amostra começa a fluir devido a ação mecânica. Obtém-se dessa maneira a temperatura correspondente à viscosidade de  $10^{11,3}$  Poise (deve-se considerar que esse valor serve apenas como um valor comparativo).
- O viscosímetro de penetração utilizável para a faixa entre  $10^9$  e  $10^{13}$  Poise utiliza a medida de tempo de afundamento de uma vareta acoplada a um peso. A viscosidade é calculada a partir da fórmula:

$$\eta = \frac{KPt}{(Rl^3)^{\frac{1}{3}}} \quad \text{(Equação 6-viii)}$$

onde:

t: tempo de afundamento;

l: distância;

R: raio da esfera;

P: peso;

K: constante determinada por calibração.

- A torção de um corpo de prova em forma de tubo permite a medição de viscosidades na faixa entre  $10^{12}$  e  $10^{20}$  Poise. A partir do momento aplicado M e da velocidade angular de torção  $\omega$ , determina-se  $\eta$  pela razão:

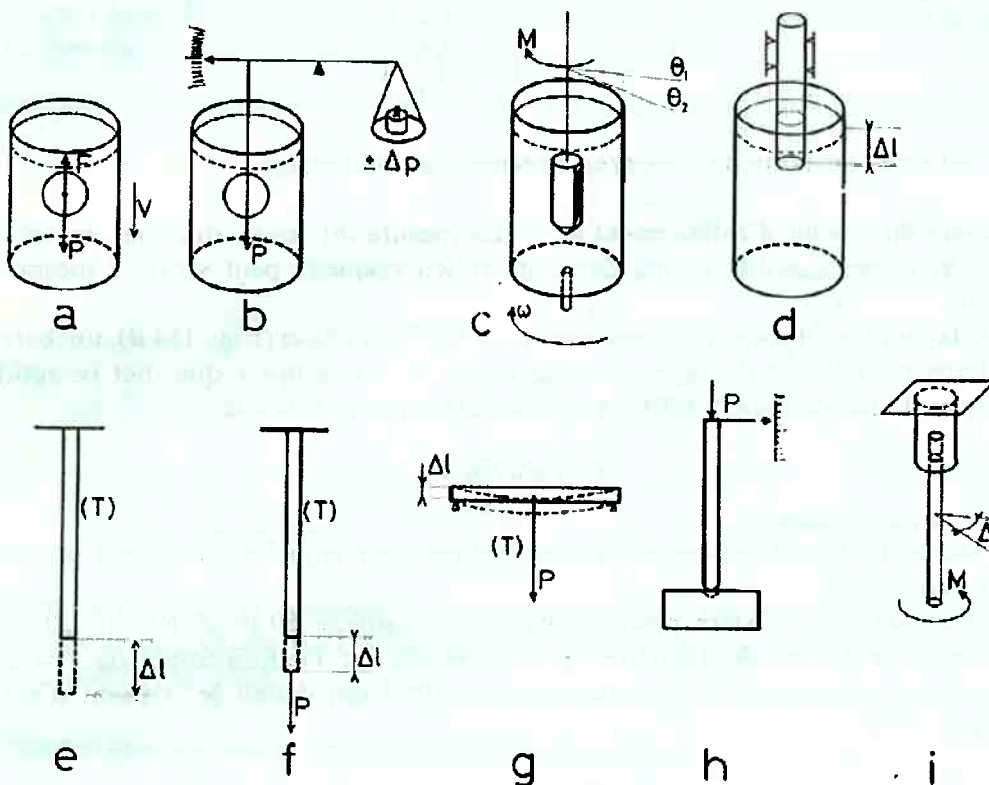
$$\eta = \frac{2LM}{\pi\omega(R^4 - r^4)} \quad \text{(Equação 6-ix)}$$

onde:

R: raio externo do tubo;

r: raios interno do tubo;

L: largura.



**Figura 6-2** Métodos de medição de viscosidade: a) viscosímetro de queda com a esfera livre; b) esfera equilibrada; c) viscosímetro de rotação; d) medida do ponto de afundamento; e) alongamento de fibra livre; f) alongamento de fibra acoplada a peso; g) medida de deformação de sólido; h) penetrômetro; i) torção de um tubo.

### 6.3 Pontos de Referência

Como na prática certos intervalos de viscosidade têm uma importância particular, tornou-se conveniente adotar uma série de níveis padronizados de viscosidade. Um dado vidro é, então, caracterizado do ponto de vista de seu comportamento viscoso através das temperaturas que correspondem a esses “níveis padrão” e, assim, recebem o nome de pontos de referência.

A fim de conservar as definições tradicionais dos valores de referência, os coeficientes de viscosidade são sempre expresso em Poise (C.G.S.). Os níveis de viscosidade mais elevados não podem ser definidos com grande precisão. Isso se deve às condições técnicas de medição experimental.

A viscosidade da ordem de grandeza de  $10^2$  Poise corresponde àquela de um vidro líquido ao longo da operação de fusão e refino. Particularmente importante do ponto de vista tecnológico é o intervalo de  $10^4$ -  $10^8$  Poise, o qual

condiciona as operações que dão forma ao vidro. Uma vez que o intervalo de temperatura corresponde a essas viscosidades é mais ou menos longo, fala-se de “vidros longos” e de “vidros curtos”. Os vidros longos melhor se adaptam aos procedimentos de sopragem manual em que o controle preciso de temperatura é difícil de ser obtido, ao passo que os vidros curtos melhor se adaptam aos procedimentos mecânicos que requerem um tempo de trabalho reduzido.

A temperatura de transição  $T_g$  constitui um ponto fixo particularmente importante do ponto de vista teórico, correspondendo a um coeficiente de viscosidade da ordem de  $10^{13}$  Poise.

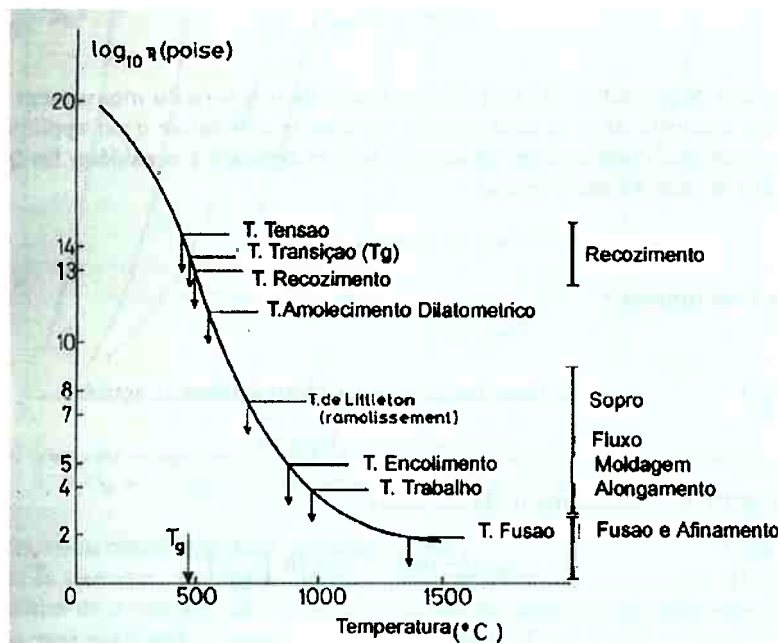
As temperaturas de recozimento e de tensão são relacionadas aos tempos de relaxação das forças de contração interna. O ponto de recozimento é a temperatura que corresponde ao início do resfriamento lento ao longo da operação de recozimento em detrimento ao ponto de tensão, que é a temperatura imediatamente abaixo àquela em que a velocidade de resfriamento pode ser aumentada sem risco de serem introduzidos pontos de contração. A viscosidade do vidro sólido à temperatura ambiente é da ordem de  $10^{19}$  a  $10^{20}$  Poise.

**Tabela 6-I** Tabela com os pontos de referência de um vidro comum

Pontos de Referência	$\eta$
Ponto de fusão	$10^2$
Ponto de trabalho	$10^4$
Ponto de afundamento	$10^{4,22}$
Ponto de escoamento	$10^5$
Ponto de amolecimento	$10^{7,6}$ (ou $4,2 \times 10^7$ )
Ponto de dilatação	$\sim 10^{11,3}$
Ponto de recozimento	$\sim 10^{13}$
Ponto de transição	$10^{13}$ a $10^{13,6}$
Ponto de tensão	$10^{14,5}$ (ou $3,2 \times 10^{14}$ )

## 6.4 Dependência com a Temperatura – Modelo Microscópico

Para uma composição dada,  $\eta$  varia com a temperatura dentro de limites entendidos. Para um vidro sílico-sódio-cálcio comum, o registro de viscosidade entre a temperatura ambiente e temperaturas elevadas é da ordem de grandeza de  $10^{18}$ .

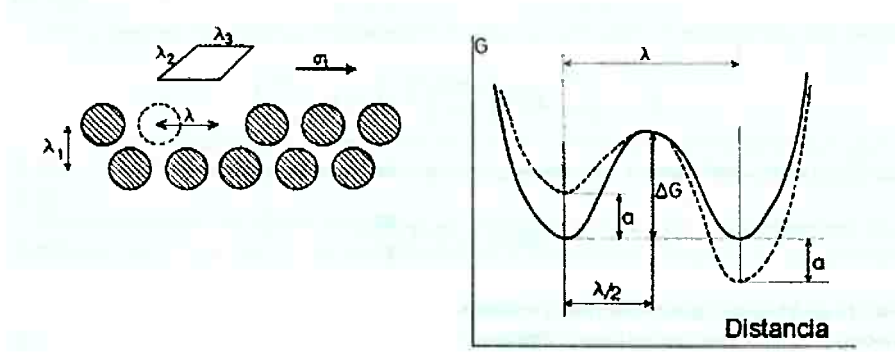


**Figura 6-3** Variação da viscosidade de um vidro industrial em função da temperatura. São indicados os pontos de referência e as diferentes operações térmicas aplicáveis.

O escoamento viscoso pode ser considerado um processo ativo dominado por um estado de transição de energia bastante elevado.

Considerando as camadas atômicas separadas por uma distância  $\lambda_1$  e supondo que uma cisalha a outra devido à ação de uma força  $\tau_1$  aplicada por unidade de superfície. Se  $\Delta_u$  é a diferença de velocidade entre as duas camadas tem-se que, por definição:

$$\eta = \frac{\sigma_t \lambda_1}{\Delta_u} \quad (\text{Equação 6-x})$$



**Figura 6-4** Escoamento viscoso no processo termicamente ativado

Supõe-se que as moléculas passem de uma posição de equilíbrio a outra na mesma camada, porém separada a uma distância  $\lambda \sim \lambda_3$  (intermolecular) no sentido do movimento. Supõe-se, também, que a distância entre as moléculas adjacentes perpendicularmente ao movimento seja  $\lambda_2$ , a força aplicada sobre uma molécula,  $\sigma \lambda_2 \lambda_3$  e o trabalho efetuado no percurso de  $\lambda/2$  sendo  $a$ , tem-se que:

$$a = \frac{\sigma \lambda_2 \lambda_3}{2} \quad \text{(Equação 6-xi)}$$

A energia de ativação  $\Delta G$  será abaixada de  $a$  no sentido do movimento e aumentada na mesma magnitude no sentido oposto, uma vez que uma força de compressão  $\sigma$  está sendo aplicada.

O raciocínio clássico dos processos ativados consiste em considerar as frequências de salto no sentido do movimento:

$$\omega_1 = \omega \exp\left(-\frac{a}{KT}\right) \text{ e, no sentido oposto, } \omega_2 = \omega \exp\left(\frac{-a}{KT}\right) \quad \text{(Equação 6-xii)}$$

Sendo  $\omega$  a frequência de salto em um processo termicamente ativado. Portanto, temos que:

$$\omega = \nu \exp\left(\frac{\Delta G}{KT}\right) \quad \text{(Equação 6-xiii)}$$

A velocidade de escoamento resultante  $\Delta_u$  é, então:

$$\Delta_u = \lambda(\omega_1 - \omega_2) = 2\lambda sh\left(\frac{a}{KT}\right) \quad \text{(Equação 6-xiv)}$$

Pode-se considerar que  $\lambda \sim \lambda_1$  e que o produto  $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$  é aproximadamente igual ao volume  $V_0$  ocupado por uma molécula (volume de escoamento), de onde:

$$\eta = [\sigma_i \exp\left(\frac{\Delta G}{KT}\right)] / [2v sh\left(\frac{\sigma_i V_0}{2KT}\right)] \quad \text{(Equação 6-xv)}$$

Para contrações pequenas  $\sigma V_0 \ll 2kT$  e a expressão precedente fica:

$$\eta \approx \frac{KT}{vV_0} \exp\left(\frac{\Delta G}{KT}\right) = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta G}{KT}\right) \quad \text{(Equação 6-xvi)}$$

de onde tira-se uma dependência "arrheniana" para  $\eta$ :

$$\log \eta = A' + \frac{B'}{T}, \text{ onde } A' \text{ e } B' \text{ são constantes} \quad \text{(Equação 6-xvii)}$$

Experimentalmente, encontra-se que o coeficiente de viscosidade dos vidros segue esse tipo de equação dentro do intervalo de temperatura conhecido.

No caso geral, entretanto, o gráfico  $(\log \eta, 1/T)$  apresenta uma curvatura e, dessa forma, a viscosidade é melhor expressa por uma fórmula de três parâmetros (A, B e  $T_0$ ) denominada Vogel-Fulcher-Tamman:

$$\log \eta = A + \left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad \text{(Equação 6-xviii)}$$

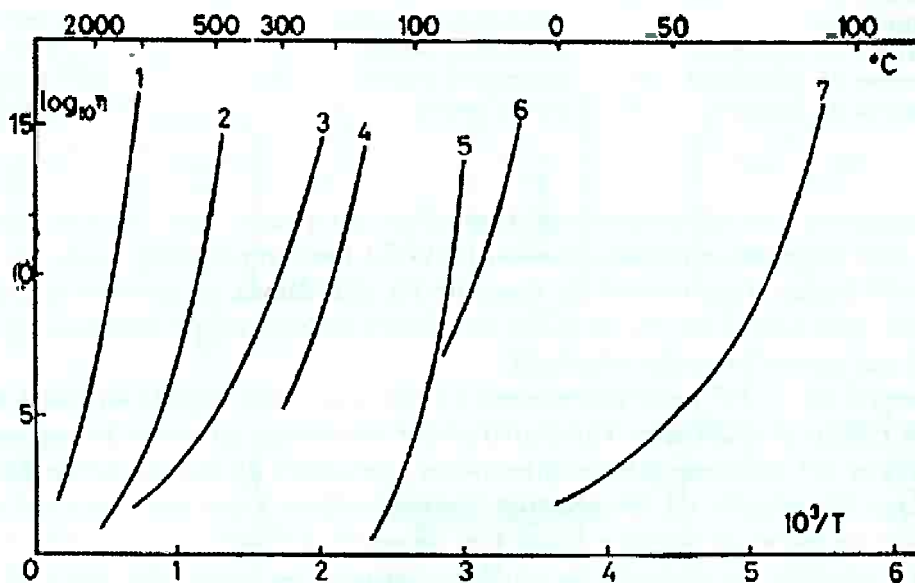
Uma equação desse tipo permite calcular com maior grau de fidelidade a viscosidade de vidros em um intervalo maior de temperatura. As três constantes dessa equação empírica são calculadas na prática a partir de três

medições de viscosidade para três pontos de referência, por exemplo.

As teorias de volume livre e de rearranjos cooperativos conduzem a equações da forma da precedente.

Contudo, todos os modelos matemáticos utilizados atualmente se aplicam relativamente mal aos líquidos associados ou a reticulação proveniente de ligações covalentes, caso dos vidros óxidos usuais.

Trata-se, então, de ser estritamente necessário efetuar-se mais avaliações experimentais para se estimar a variação de  $\eta$  com a temperatura e a composição.



**Figura 6-5** Valores comparativos para a viscosidade de diferentes vidros: 1)  $\text{SiO}_2$ ; 2) Vidro sílico-sódio-cálcio; 3)  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 4)  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; 5)  $\text{KNO}-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; 6) Se; 7) Glycerol

### 6.5 Variação da Viscosidade com a Composição Química

Sobre este tema existem muitos trabalhos de diferentes autores, que merecem ser considerados separadamente. Dingwall e Moore substituíram de um modo sistemático o  $\text{SiO}_2$ , em um vidro sódio-cálcio, por outro óxido. Observou-se com isto que a viscosidade nem sempre depende da mesma propriedade do novo óxido, podendo variar com outra diferente.

Entre 1200 e 1400 °C os óxidos de diferentes valências atuam da seguinte forma:

- Se o  $\text{SiO}_2$  for substituído por um óxido monovalente a viscosidade varia, em parte com o raio iônico e em parte de acordo com a intensidade do campo elétrico do cátion. Em geral, a viscosidade aumenta com o raio iônico.
- Se substituído por um cátion bivalente, a viscosidade passa a depender mais da intensidade do campo que do raio iônico. Em elevadas temperaturas a viscosidade aumenta com o crescimento da intensidade do campo do íon  $\text{R}^{2+}$ .
- Se substituído por um óxido de um íon  $\text{R}^{3+}$  ou  $\text{R}^{4+}$  a viscosidade passa a depender da força de ligação do cátion com o íon  $\text{O}^{2-}$ . Caso a força seja superior à da ligação Si-O a viscosidade aumenta e vice-versa.

A baixas temperaturas ( $\eta = 10^{11} - 10^{13}$  Poise) o efeito dos cátions mono e bivalentes depende principalmente do raio iônico, este determina o número de íons  $\text{O}^{2-}$  que rodeará o cátion na estrutura vítrea. Estes cátions se classificam em três grupos:

- Raio de 0,3 até 0,6Å: Coordenação tetraédrica ( $n=4$ )
- Raio de 0,6 até 1,0Å: Coordenação octaédrica ( $n=6$ )
- Raio de 1,0 até 1,6Å: Coordenação cúbica ou superior ( $n=8$ )

Em cada um destes grupos os cátions mais pequenos originam uma viscosidade mais alta que os cátions maiores. Nas temperaturas correspondentes a uma viscosidade de  $10^{12}$  Poise, aparece um ponto de inflexão nos gráficos destas temperaturas em função do raio iônico.

Os pontos desta curva que representam a posição dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cd}^{2+}$  se encontram entre os grupos de 0,6 até 1,0Å e de 1,0 até 1,6Å. Seus raios são 0,95 e 0,97Å respectivamente. Não estão, por consequência, distante de 1,0Å, região onde se encontra a transição, que se atribui ao raio do íon  $\text{O}^{2-}$  igual a 1,40. Assim conclui-se que uma parte dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cd}^{2+}$  encontram-se em coordenação octaédrica ( $n=6$ ) e talvez mesmo em coordenação cúbica ou superior ( $n=8$ ).

A viscosidade a baixas temperaturas de vidros soda-cal em que se substituem um  $\text{Si}^{4+}$  por um íon de Fe demonstrou, segundo Moore, que:

- Íon  $\text{Fe}^{2+}$  - Azul: A viscosidade diminui da mesma forma que os outros íons  $\text{R}^{2+}$ ;
- Íon  $\text{Fe}^{3+}$  - Amarelo a Marrom: A viscosidade não fornece nenhuma conclusão sobre a classe de ligação do Ferro;
- Íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  - Cinza (aproximadamente  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , distribuído coloidalmente): Em baixas temperaturas a viscosidade é mais baixa que nos vidros com  $\text{Fe}^{2+}$ .
- Ferro incolor – Os valores da viscosidade são mais altos que no Vidro com  $\text{Fe}^{2+}$ . Os valores extrapolados indicam que a viscosidade em baixas temperaturas é semelhante ao vidro de sílica, portanto apresenta estrutura semelhante ( $\text{FeO}_4$ ).

Os gráficos apresentados na figura 6 reproduzem os estudos que Gehlhoff e Thomas realizaram sobre a influência da composição química nas propriedades do vidro. A Figura 6-6(a) indica a influência que tem a substituição do  $\text{SiO}_2$  por  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{K}_2\text{O}$  na viscosidade. Não foi representada a viscosidade, mas sim as temperaturas que a viscosidade alcança um valor (curvas de isoviscosidade), a temperatura de início do amolecimento e a temperatura das transformações na zona de transformação. A substituição do  $\text{SiO}_2$  por um dos álcalis sempre origina uma diminuição forte da viscosidade. A Figura 6-6 (b) indica que a substituição pelos dois álcalis diminui a viscosidade ao aumentar a quantidade de  $\text{Na}^+$  e diminuir a quantidade de  $\text{K}^+$ , mas isto é válido somente para altas temperaturas. Em temperaturas baixas existe um mínimo para valores iguais de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ .

Já a Figura 6-6(c) mostra a influência da substituição do  $\text{SiO}_2$  por  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$ . O  $\text{CaO}$  diminui primeiramente a viscosidade até um mínimo, para aumentá-la novamente com o acréscimo de  $\text{CaO}$  na composição. Em temperaturas baixas a substituição de  $\text{SiO}_2$  por  $\text{CaO}$  e por  $\text{MgO}$  eleva a viscosidade.

Pode se pensar que o vidro base tem uma composição de 82% de  $\text{SiO}_2$  e 18% de  $\text{Na}_2\text{O}$  e que a adição de RO origina um vidro ternário mais estável. Caso RO seja  $\text{ZnO}$  ou  $\text{BaO}$  se produz, a elevadas temperaturas, uma forte diminuição da viscosidade, a baixas temperaturas o  $\text{ZnO}$  origina um aumento da viscosidade e o  $\text{BaO}$  uma diminuição, fato apresentado na Figura 6-6(d).

A Figura 6-6(e) mostra que a introdução de PbO, no vidro base indicado, diminuem sempre a viscosidade. Acrescentando pequenas quantidades (até 2,5%) de  $B_2O_3$  (em forma de bórax) em vidros de sodo-cálcicos, a viscosidade varia paralelamente com a quantidade de  $B_2O_3$  passando de  $\log \eta = 2$  para  $\log \eta = 7,6$ , permitindo o processamento em baixas temperaturas. As curvas viscosidade-temperatura são paralelas em cada tipo de vidro, assim se podem conhecer as condições de processamento segundo a quantidade de  $B_2O_3$ . Segundo Littleton, o ponto de amolecimento também diminui com a quantidade de  $B_2O_3$ ; certamente, na zona de esfriamento e em suas proximidades o  $B_2O_3$  eleva a viscosidade de todos os vidros, que alcançam um máximo de 25% de  $B_2O_3$ , diminuindo a continuação. A influência sobre a viscosidade se anula entre 602 e 625°C, dependendo do tipo de vidro.

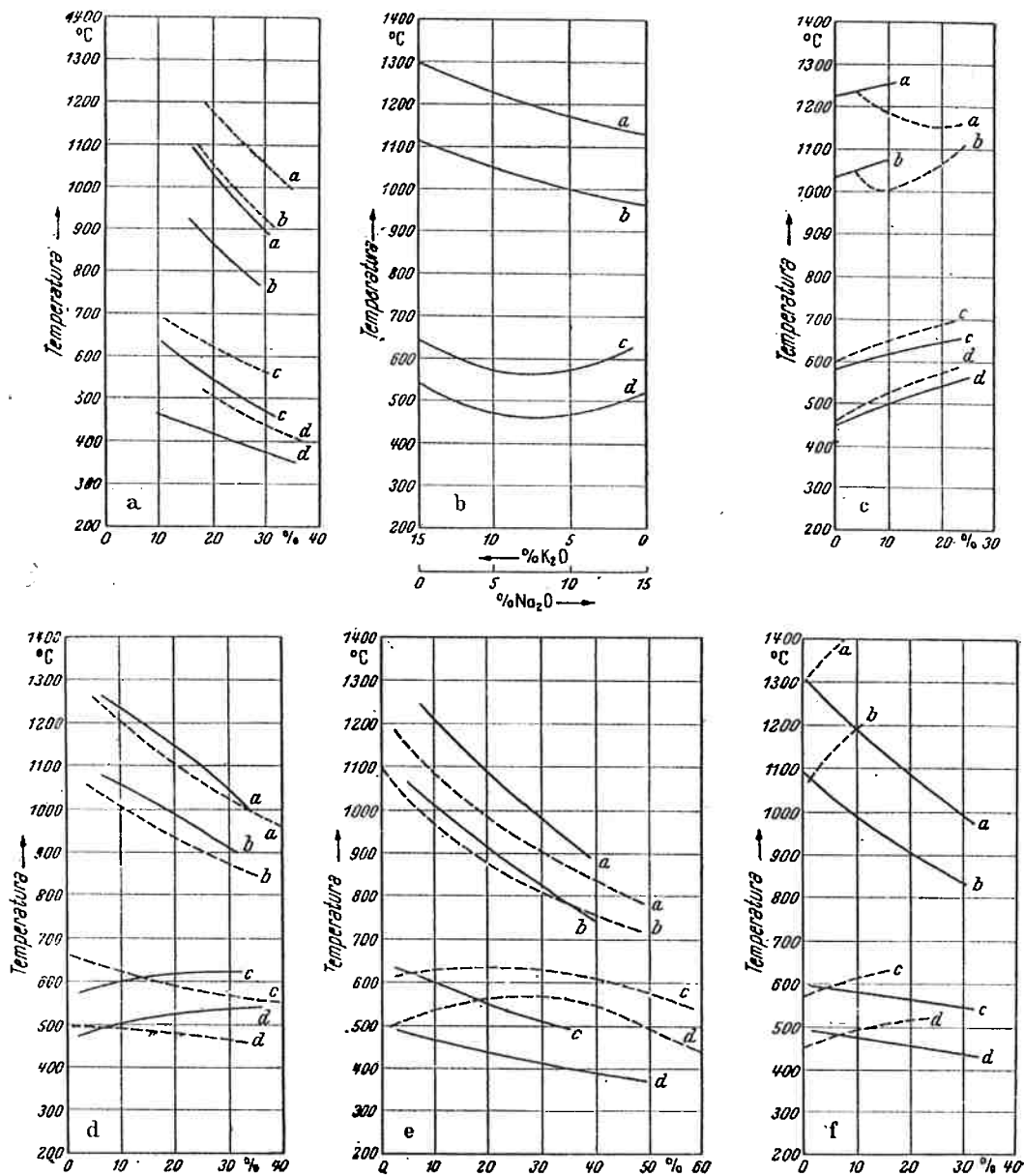
Em um vidro com 17,4% de  $Na_2O$  e 10,1% de  $CaO$  a substituição do  $SiO_2$  por  $Al_2O_3$  atua sobre a temperatura de amolecimento da seguinte forma (Figura 6-6 (f)):

**Tabela 6-II – Influência da porcentagem de alumina na temperatura de amolecimento**

<b>%<math>Al_2O_3</math></b>	<b>Temperatura de Amolecimento °C</b>
0	580
1	586
2	591
3	589
4	593
5	601
6	604
7	605
8	608
9	610
10	616

Misturando um vidro de baixo ponto de amolecimento, finamente pulverizado, com pequenas quantidades de óxidos, se prensa e se esquentam até o amolecimento, onde se obtêm os seguintes resultados:

- $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$  diminuem a viscosidade;
- $\text{BaO} < \text{CaO} < \text{MgO}$  elevam consideravelmente o ponto final de amolecimento;
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em proporções de 2 a 4% diminui os pontos inicial e final de amolecimento, quantidades superiores a 4% elevam a temperatura de amolecimento;
- $\text{PbO}$  e  $\text{ZnO}$  diminuem a viscosidade;
- $\text{MoO}_3$  faz baixar o ponto inicial de 15 a  $30^\circ\text{C}$ , mas eleva consideravelmente o ponto final;
- Areia e Feldspato aumentam a viscosidade;
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$  afetam o processo de amolecimento mais intensamente se adicionados durante a fusão.



**Figura 6-6** (a) Curvas de isoviscosidade para a substituição de  $\text{SiO}_2$  por  $\text{Na}_2\text{O}$  (—) e por  $\text{K}_2\text{O}$  (- - -); (b) Curvas de isoviscosidade para a substituição de  $\text{Na}_2\text{O}$  por  $\text{K}_2\text{O}$  (vidro base 85%  $\text{SiO}_2$ , 15%  $\text{Na}_2\text{O}$ ); (c) Curvas de isoviscosidade para a substituição de  $\text{SiO}_2$  por  $\text{MgO}$  (—) e por  $\text{CaO}$  (- - -); (d) Curvas de isoviscosidade para a substituição de  $\text{SiO}_2$  por  $\text{ZnO}$  (—) e por  $\text{BaO}$  (- - -); (e) Curvas de isoviscosidade para a substituição do  $\text{SiO}_2$  por  $\text{PbO}$  (—) e por  $\text{B}_2\text{O}_3$  (- - -); (f) Curvas de isoviscosidade para a substituição do  $\text{SiO}_2$  por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (—) e por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (- - -)

## 6.6 Bibliografia

1. Dealy, J. M. – **“Rheometers for molten plastics – a practical guide to testing and property measurement”**, Van Nostrand Reinhold Company, 1982
2. Zarzyscki, J. – **“Les Verres et L'état Vitreux”**, Masson 1982
3. Salmang, H. – **“Fundamentos Fisico-Químicos de la fabricacion del Vidrio”**, Aguilar, 1962
4. Varshneya, A. K. – **“Fundamentals of Inorganic Glasses”**, Academic Press, 1994

## 7 Cor em Vidros

### 7.1 Introdução

Existem diversas causas para o fenômeno da cor. A decomposição da luz policromática em um prisma e o princípio de formação de um arco-íris têm origem no fenômeno de dispersão da luz.

*Nassau* organizou e listou 15 fenômenos que causariam cor, divididos em 5 grupos principais, baseados nos mecanismos fundamentais envolvidos. São estes os grupos:

1. Vibrações e excitações simples de moléculas por transferência externa de calor ou energia;
2. Transições envolvendo efeitos de campos ligantes;
3. Transições eletrônicas entre orbitais moleculares em compostos químicos orgânicos e inorgânicos;
4. Transições eletrônicas em sólidos envolvendo bandas de energia; principalmente em metais, semicondutores e afins;
5. Efeitos relacionados à óptica física e geométrica.

Efeitos de cor pertencentes aos grupos 1, 4 e 5 são geralmente considerados fenômenos físicos, ao passo que aqueles pertencentes ao grupo 3 são processos químicos. Efeitos do grupo 2 são tanto físicos quanto químicos.

A seguir temos exemplos de cada fenômeno:

#### **Vibrações e Excitações Simples**

- Incandescência: lâmpadas, chamas, fogos de artifício;
- Excitações de Gases: lâmpadas de vapor, relâmpagos, auroras, lasers de gás;

- Vibrações e Rotações: cor azul de grandes quantidades de água ou gelo, vapor de iodo, chama azul de gás.

### **Transição Envolvendo Efeitos de Campos Ligantes**

- Compostos de metais de transição: turquesa, hematita, muitos corantes inorgânicos;
- Metais de transição como impurezas: rubi, esmeralda, turmalina, alguma fluorescência e lasers.

### **Transições Entre Orbitais Moleculares**

- Compostos Orgânicos: muitos pigmentos, a maioria das cores biológicas, alguma fluorescência e lasers;
- Transferência de Carga: safira azul, magnetita, muitos pigmentos.

### **Transições Envolvendo Bandas de Energia**

- Metais: ouro, prata, cobre, vidros “rubi”;
- Semicondutores puros: silício, galena, cinábrio, diamante;
- Semicondutores dopados: diamantes azuis e amarelos, LEDs, alguns lasers;
- Centros de cor: ametista, quartzo enfumaçado, vidro “ametista” do deserto, alguma fluorescência e lasers.

### **Óptica Física e Geométrica**

- Refração dispersiva: arco-íris, decomposição da luz em um prisma, “fogo” em pedras preciosas;
- Espalhamento: céu azul, pôr-do-sol vermelho, olhos azuis, algumas cores biológicas;
- Interferência: filme de óleo na água, bolhas de sabão, revestimento de lentes de câmeras fotográficas, algumas cores biológicas;

- Difração: Redes de difração, efeito “glória”, opala, muitos cristais líquidos, algumas cores biológicas.

## 7.2 Causas da cor em vidros

Existem seis fatores principais responsáveis pela formação de cor em vidros, abaixo listados:

- Metais de transição como impurezas, por efeito de campos ligantes
- Transferência de carga;
- Metais dispersos no vidro;
- Semicondutores dispersos no vidro;
- Centros de cor;
- Espalhamento.

Estas causas serão analisadas a seguir neste texto, com ênfase na cor por metais de transição, que é o método mais utilizado na indústria para colorir vidros.

### 7.2.1 Cor em vidros pela presença de campos ligantes

A divisão dos níveis de energia de um átomo ou íon metálico cercado por ligantes pode ser explicada pela formação de um campo eletrostático (teorias do campo cristalino e do campo ligante) ou pela formação de orbitais ligantes, antiligantes e não-ligantes com diferentes energias (teoria do orbital molecular). Para a maioria dos metais de transição, a separação entre o estado fundamental e o excitado mais próximo é muito maior do que  $kT$ . Assim, a temperaturas comuns é o estado fundamental que estará ocupado. Porém, se irradiarmos o material com energia eletromagnética, um fóton com energia  $h\nu$  exatamente igual à energia de separação dos níveis será absorvido:

$$E(\text{excitado}) - E(\text{fundamental}) = \Delta E = h\nu$$

Assim, no espectro de absorção do material aparecerá uma banda de absorção nesta energia.

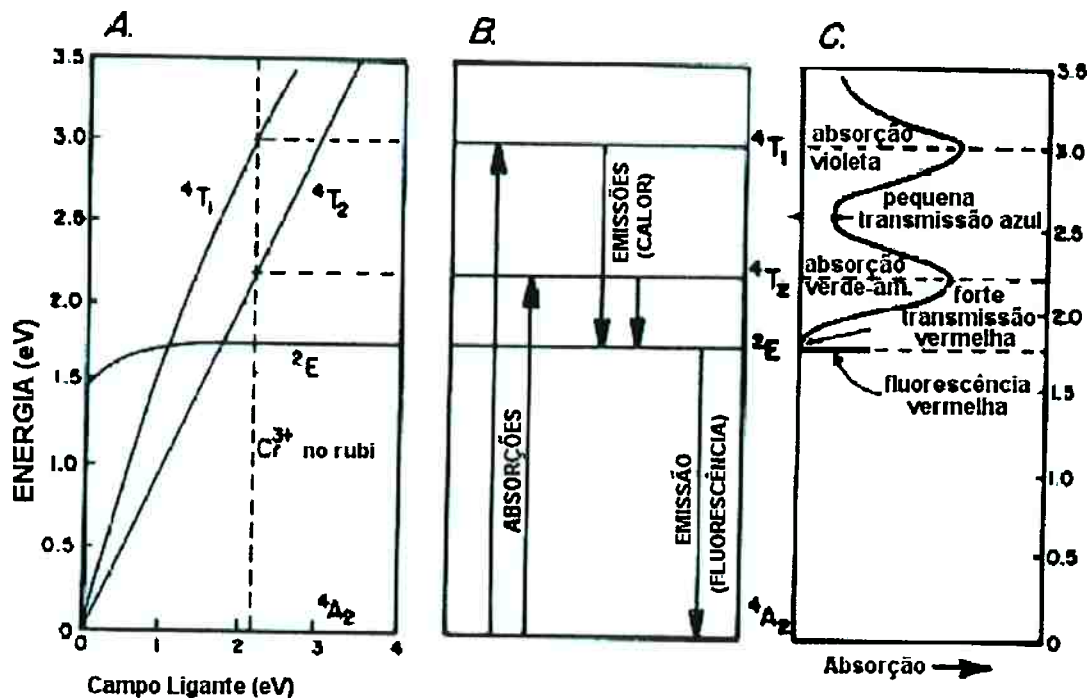
Vamos analisar primeiro esta absorção em um material cristalino, como por exemplo, o rubi (Figura 7-1). O rubi é um cristal de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com cerca de 1% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ou seja, 1% dos íons alumínio estão substituídos por íons  $\text{Cr}^{3+}$ . A alumina pura é incolor, pois o alumínio não é um elemento de transição, de modo que não há divisão dos níveis de energia dos elétrons da última camada, não ocorrendo nenhum dos efeitos discutidos anteriormente. Já os poucos íons  $\text{Cr}^{3+}$  são do tipo  $3d^3$  e estão cercados por íons  $\text{O}^{2-}$  em um arranjo octaédrico distorcido, característico da estrutura da alumina. Assim, forma-se um complexo em que o íon de metal de transição é o  $\text{Cr}^{3+}$  e os ligantes são os oxigênios. O diagrama de Orgel para campos octaédricos distorcidos está dado na Figura 7-2, onde está marcada a posição do rubi. As transições possíveis são dadas na Figura 7-2B e em C está o espectro de absorção do rubi. Nota-se uma grande absorção nas regiões violeta e verde do espectro, correspondendo às transições do estado fundamental  $^4\text{A}_2$  para os níveis excitados  $^4\text{T}_2$  e  $^4\text{T}_1$ , respectivamente. Como estas duas absorções se sobrepõem um pouco, há pouca transmissão no azul. Já na parte vermelha há uma grande transmissão, de modo que a cor observada no rubi é vermelha com um leve sobretom roxo.



**Figura 7-1 Rubi**

É importante notar que essa cor só é obtida para pequenas quantidades de  $\text{Cr}^{3+}$ , ou seja, o cromo pode ser considerado uma impureza. Ao aumentar a quantidade de  $\text{Cr}^{3+}$  na alumina, a cor vermelha vai ficando mais fraca até se tornar cinzenta a 25% de cromo. A partir daí a cor vai se tornando verde, até

chegar em 100%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , substância utilizada como pigmento, o *verde cromo*. Essa mudança de cor ocorre pelo fato das ligações  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  serem mais fracas que as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , causando um enfraquecimento do campo ligante ao aumentar a porcentagem de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .



**Figura 7-2** Diagrama de Orgel para o  $\text{Cr}^{3+}$  para um campo octaédrico distorcido (A), os níveis de energia e transições no rubi (B), e o espectro de absorção do rubi (C)

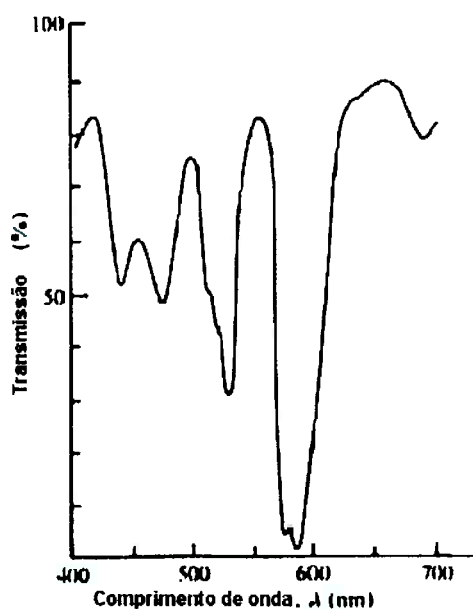
Para os vidros, há outros fatores a considerar. Do mesmo modo que o rubi, os vidros coloridos são substâncias alocromáticas, ou seja, coloridas por impurezas (ao contrário das substâncias idiocromáticas, que têm cor própria, como o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Mas como a estrutura de um vidro não é organizada como a de um cristal, é de se esperar que os conceitos de campo cristalino e campo ligante não sejam aplicados rigorosamente. Como o vidro é formado por óxidos, os íons  $\text{O}^{2-}$  são os ligantes, igual ao exemplo do rubi, mas a simetria, bem como o número de coordenação variam de um caso para outro, dando origem a uma série de absorções variadas. A cor depende muito da composição do vidro. Por exemplo, para vidros de silicatos, o cobalto apresenta coordenação predominante tetraédrica, dando a famosa cor "azul cobalto", bastante intensa. Já em vidros de fosfatos ou de borossilicatos a coordenação

é octaédrica e a cor obtida é rosa. Distorções na rede são muito comuns, de modo que não se tem ligantes perfeitamente simétricos. Para a maioria dos metais de transição em um vidro, salvo algumas exceções, a coordenação predominante é a octaédrica (número de coordenação 6). A Tabela 7-I resume o efeito dos íons de transição mais comuns em vários tipos de vidros:

**Tabela 7-I** Cores formadas por íons de metais de transição em vidros pelo efeito de campos ligantes

CONF. ELETRÔNICA	ÍON	TIPO DE VIDRO	COORDENAÇÃO	COR DO VIDRO
3d <sup>1</sup>	Ti <sup>3+</sup>	Fosfatos, borossilicatos,	6	Violeta-marrom
	V <sup>4+</sup>	Silicatos	6	Azul
3d <sup>2</sup>	V <sup>3+</sup>	Silicatos, boratos fosfatos, borofosfatos	6	Verde
3d <sup>3</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Silicatos, boratos aluminofosfatos	6	Verde-claro
	V <sup>2+</sup>	Silicatos, aluminofosfatos	6	Verde
3d <sup>4</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Silicatos, boratos	6	Violeta
3d <sup>5</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Silicatos	4 ou 6	Amarelo claro
	Fe <sup>3+</sup>	Silicatos, boratos	4 ou 6	Amarelo-marrom
3d <sup>6</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Silicatos, boratos, aluminofosfatos	4 ou 6	Azul-verde
3d <sup>7</sup>	Co <sup>2+</sup>	Boratos ricos em álcalis,	4	Azul
		Boratos pobres em álcalis,	6	Rosa
		Silicatos, aluminofosfatos	4	Azul
3d <sup>8</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Boratos ricos em álcalis,	4	Azul
		Boratos pobres em álcalis,	6	Amarelo-marrom
		Silicatos, aluminofosfatos	6	Violeta
3d <sup>9</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Silicatos, boratos, aluminofosfatos	6	Azul

Da mesma maneira que metais de transição externa (subnível do tipo d incompleto), os elementos de transição interna (subnível do tipo f incompleto), especialmente as terras raras (subnível 4f incompleto) podem ser utilizados para colorir vidros. Os orbitais 4f se dividem pela ação de um campo ligante como os d. Porém eles estão mais protegidos do campo ligante pela presença dos orbitais  $5s^2 5p^6$ , maiores e completamente preenchidos. Assim, as curvas de transmissão são linhas bem estreitas (Figura 7-3) e a cor gerada é quase independente do meio em que está o íon. As cores geradas por íons de terras raras estão resumidas na Tabela 7-II. Nota-se que as cores são simétricas entre orbitais  $4f^n$  e  $4f^{14-n}$  (princípio de equivalência entre elétrons e buracos).



**Figura 7-3** Curva de transmissão para um vidro com íons  $Nd^{3+}$

**Tabela 7-II** Cores causadas por íons de terras raras em vidros

ELEMENTO	CONF. DO ÍON TRIVALENTE	COR	ELEMENTO	CONFIGURAÇÃO DO ÍON TRIVALENTE
Lantânio, La	4f <sup>0</sup>	Incolor	Lutécio, Lu	4f <sup>14</sup>
Cério, Ce	4f <sup>1</sup>	Amarelo, incolor	Íterbio, Yb	4f <sup>13</sup>
Praseodímio, Pr	4f <sup>2</sup>	Verde	Túlio, Tm	4f <sup>12</sup>
Neodímio, Nd	4f <sup>3</sup>	Lilás, rosa	Érbio, Er	4f <sup>11</sup>
Promécio, Pm	4f <sup>4</sup>	Rosa, amarelo	Hólmio, Ho	4f <sup>10</sup>
Samário, Sm	4f <sup>5</sup>	Amarelo-claro	Disprósio, Dy	4f <sup>9</sup>
Európio, Eu	4f <sup>6</sup>	Rosa	Térbio, Tb	4f <sup>8</sup>
Gadolínio, Gd	4f <sup>7</sup>	Incolor	—	

### 7.2.2 Transferência de carga

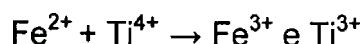
A cor causada pela presença de um campo ligante ao redor de um íon de metal de transição ou terra rara aparece por algum mecanismo de transição eletrônica que ocorre no interior do próprio átomo (transições d-d ou f-f). Porém, também há casos em que a cor aparece por mecanismos de transição ocorrendo entre dois ou mais átomos. A esses mecanismos se dá o nome de transferência de carga.

Vamos ver dois exemplos em materiais cristalinos. O mais famoso caso de cor por transferência de carga é o da safira (Figura 7-4). A safira é um cristal de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com menos de 0,1% de titânio e ferro em sua composição. Um cristal de alumina contendo somente titânio é incolor. Se ele contém somente ferro apresenta uma cor amarelada pálida. Porém, quando existem as duas impurezas ao mesmo tempo, a cor do cristal é um azul intenso.



**Figura 7-4** Safira

O que ocorre é uma transferência de carga entre os dois íons. Tanto o titânio como o ferro ocupam a posição do alumínio na estrutura da alumina. O ferro pode estar presente como  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  e o titânio, somente, como  $\text{Ti}^{4+}$ . Se íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  estão presentes e em posições de Al adjacentes, os dois orbitais  $d_z^2$  destes íons estão superpostos o suficiente para que um elétron passe de um íon para o outro, ocorrendo a seguinte reação:



A energia da nova combinação (lado direito da equação) é 2,11 eV maior do que a do lado esquerdo. Quando a luz bate na safira, ela é absorvida para produzir esta transferência de carga. Este processo também é chamado oxidação-redução fotoquímica. Neste caso, todas as cores são absorvidas, exceto o azul e o azul-violeta, resultando na bela coloração desta pedra preciosa. Esta transferência de carga é chamada *de intervalência heteronuclear*, pois ocorre entre íons de elementos químicos diferentes.

É importante notar que enquanto é necessário ter cerca de 1% de cromo para obter a cor vermelha intensa do rubi, no caso da safira cerca de alguns centésimos dessa quantidade de impurezas (Fe e Ti) já são suficientes para se obter uma cor azul muito intensa. Isto ocorre porque as cores causadas por efeitos de campos ligantes (transições d-d e f-f) são proibidas pelas regras de seleção (regras que determinam quando uma absorção pode ou não ocorrer, levando em consideração as multiplicidades de spin e simetrias dos níveis de energia). Se estas regras fossem rigorosamente obedecidas, as transições que ocorrem nos orbitais d ou f pela presença de um campo ligante nunca

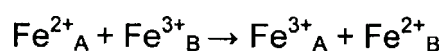
ocorreriam, portanto não haveria formação de cor nesses compostos. Porém, há vários mecanismos que permitem com que as regras sejam relaxadas e apareçam os espectros de absorção. Como estes casos são exceções, é preciso ter uma quantidade relativamente grande de átomos sujeitos a estas transições para que se aumente a probabilidade de ocorrerem as exceções. Já as transferências de carga são transições permitidas, o que faz com que a mínima quantidade de impurezas já seja suficiente para resultar em colorações muito intensas. Absorções de transferência de carga são 100 a 1000 vezes mais intensas do que as transições d-d ou f-f.

Existe também a transferência de carga de intervalência *homonuclear*, quando ocorre entre dois átomos do mesmo elemento de valências diferentes. Este é o caso do óxido de ferro magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Figura 7-5). A fórmula deste mineral também pode ser escrita como  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , ou seja, uma combinação de óxido férrico com ferroso. Se um íon  $\text{Fe}^{2+}$  e outro  $\text{Fe}^{3+}$  adjacentes ocupassem posições cristalinas idênticas, se um elétron fosse transferido de um íon para o outro, não haveria mudança na energia, pois o estado final seria igual ao inicial. Porém, se cada íon ocupasse uma posição diferente no cristal, haveria uma diferença de energia entre os dois estados. Este é o caso da magnetita.



**Figura 7-5 Magnetita**

Digamos que as posições cristalinas são A e B. A seguinte reação pode ocorrer com absorção de luz:



A luz absorvida nesta reação dá origem à cor preta do mineral.

Existem outros tipos de transferência de carga, além da de intervalência. Alguns podem ser explicados utilizando os conceitos de campo ligante. Um caso em que isto não é possível é o exemplo da cor amarela causada pela presença do íon  $\text{Cr}^{6+}$  cercado por oxigênios. O átomo livre Cr tem configuração  $3d^5 4s^1$ . Substâncias como o cromato de potássio,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , apresentam o cromo na forma  $\text{Cr}^{6+}$ , que tem uma configuração  $3d^0$ , cercado por quatro oxigênios formando o ânion cromato  $[\text{CrO}_4]^{2-}$ . Pela teoria dos campos ligantes esta configuração, sem elétrons desemparelhados, não daria origem a nenhuma cor, mas o que se observa é uma cor amarela intensa, tanto no cromato de potássio puro (coloração idiocromática, cor própria), como quando dissolvido em um vidro (coloração alocromática, devida a impurezas). O surgimento desta cor pode ser explicado pelo fato de íons altamente carregados como o  $\text{Cr}^{6+}$  não serem favoráveis energeticamente. O íon  $\text{Cr}^{6+}$  exerce uma forte atração por elétrons e um arranjo muito mais estável é adquirido quando ocorre a movimentação de elétrons dos oxigênios de volta para o íon central. Este processo é chamado de transferência de carga *ligante-para-metal* (ou *cátion-para-ânion*), é também uma transição permitida, dando origem à cor intensa, mesmo na forma de impureza, como no vidro.

Processos de coloração por transferência de carga são razoavelmente comuns em vidros. Por exemplo, a presença de  $\text{CeO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  confere uma coloração amarela a um vidro pela transferência de carga entre os íons  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$ . Outro exemplo é o famoso vidro âmbar das garrafas de cerveja, este vidro é fabricado comercialmente fundindo uma mistura de areia “impura” (isto é, contendo mais ferro do que as areias utilizadas para fazer vidro comum), sulfato de sódio e carvão. A presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  rodeados por íons  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{O}^{2-}$  em campos tetraédricos e octaédricos possibilita a transferência de carga semelhante à da magnetita, resultando na cor marrom. No caso do vidro é muito importante a presença do enxofre, pois os ânions sulfeto irão substituir os oxigênios, rodeando os cátions de ferro, alterando o campo ligante e participando na formação da cor. O carbono reduz parte do sulfato em sulfeto, e este sulfeto substitui ligante oxigênio ao redor do cátion  $\text{Fe}^{3+}$ . Análises indicam que a formação de cor ocorre quando há o cátion  $\text{Fe}^{3+}$  cercado por três oxigênios e um enxofre. Desse modo, é preciso haver a coexistência de cátions férrico e ânions sulfeto no material.

Na prática a cor âmbar é controlada pela variação da pressão efetiva de oxigênio no banho, freqüentemente ajustando a quantidade de carbono a ser adicionada. Assim, se a pressão de oxigênio estiver na faixa desejada, ao aumentar a  $pO_2$  obtém-se um vidro mais claro, enquanto que ao diminuir, o vidro se torna mais escuro, até ficar quase preto, principalmente pela variação dos níveis de sulfeto. Se ao invés de íons sulfeto forem utilizados íons seleneto [ $Se^{2-}$ ], a cor resultante será preta.

### **7.2.3 Materiais dispersos nos vidros**

Algumas cores em vidros são obtidas pela presença de partículas de metais ou semicondutores dispersos em seu interior. As colorações nestes materiais podem ser explicadas pela teoria das bandas.

#### **7.2.3.1 Metais**

Os metais têm sua característica refletividade, o “brilho metálico”, bem como a alta condutividade elétrica. Estas e a maioria das outras características dos metais podem ser explicadas pelo fato de eles apresentarem sua banda de condução semipreenchida, imaginando a existência de uma “nuvem” de elétrons livres no interior do material.

A princípio poderia-se esperar que, como há uma infinidade de elétrons livres no material, qualquer fóton incidente poderia excitar um deles para um nível qualquer de energia acima do nível de Fermi,  $E_f$ , resultando em uma absorção total da luz. Porém, apesar de parecer um paradoxo, é exatamente esta alta absorção dos metais que impede que a luz tenha oportunidade de ser absorvida.

A luz incidente é absorvida tão intensamente, que ela penetra apenas algumas centenas de átomos de profundidade, geralmente menos que um único comprimento de onda. Como o metal conduz eletricidade, esta luz absorvida, que é uma onda eletromagnética, induz correntes elétricas alternadas na superfície do metal. As correntes imediatamente reemitem a luz para fora do material, dando origem à forte reflexão metálica.

A variação de cores nos metais se deve ao fato de o coeficiente de absorção  $k$  variar com o comprimento de onda. A Figura 7-6 mostra a refletividade de alguns metais. Assim, como o ouro reflete mais intensamente na região vermelha do espectro, esta é a cor mais absorvida também. Este fato explica em parte a formação da cor vermelha dos vidros rubi, como será explicado mais adiante.

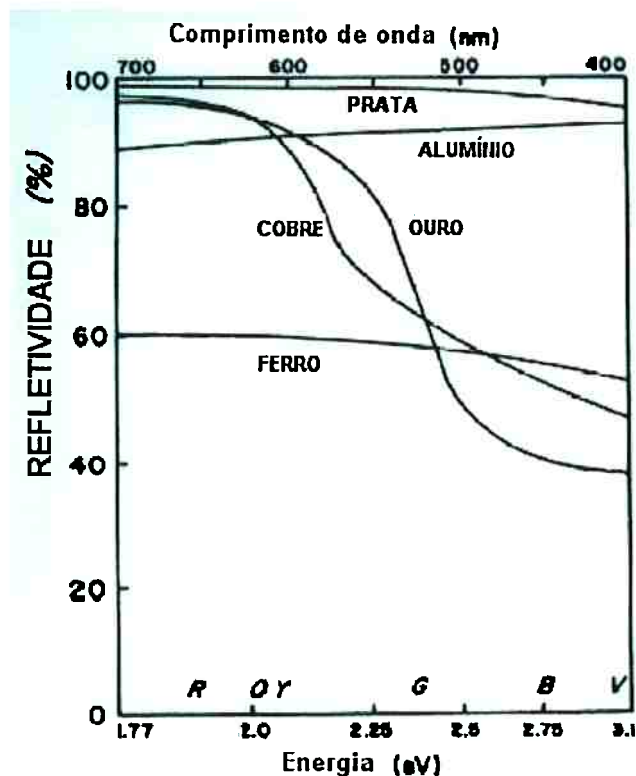
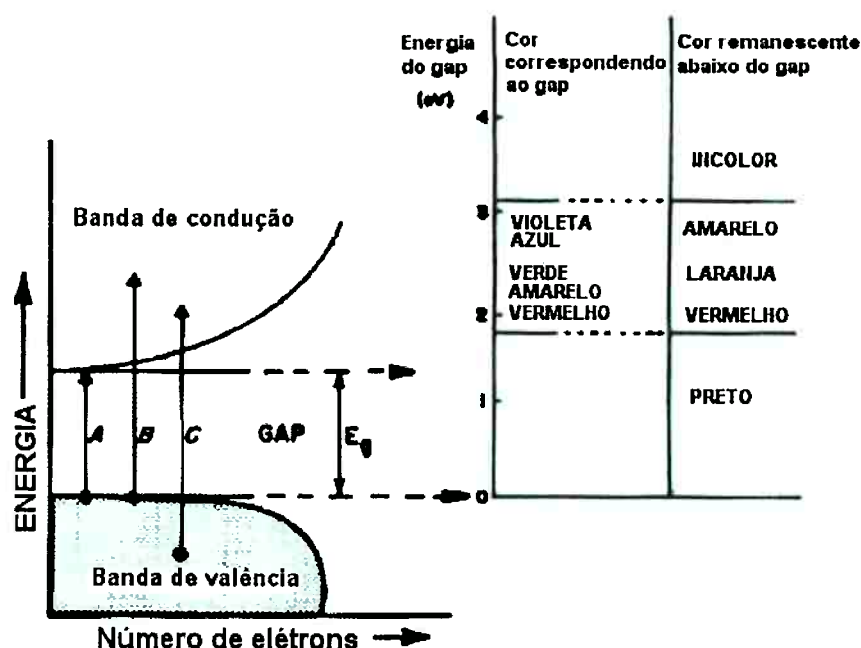


Figura 7-6 Refletividades de alguns metais

### 7.2.3.2 Semicondutores

Ao contrário dos metais, a banda de condução dos materiais isolantes e semicondutores está completamente vazia, e existe um *gap* de energia entre esta banda e a de valência. Assim, a mínima transição permitida deve ter a energia igual ao *gap*. Dependendo desta energia, a luz visível pode ser totalmente transmitida, parcial ou totalmente absorvida. A Figura 7-7 mostra as cores obtidas em função da energia do *gap*. Substâncias com grande *gap*, como por exemplo o diamante ( $E_g = 5,4$  eV), são completamente transparentes à luz visível, sendo ótimos isolantes. Semicondutores com *gaps* intermediários podem variar a cor de amarelo (por exemplo CdS), para laranja (GaP) até o

vermelho (HgS). Quando o *gap* de energia é menor do que 1,77 eV, o material é preto (por exemplo silício).



**Figura 7-7** Variação de cores em função do tamanho do gap

Uma série de semicondutores utilizados como corantes para vidro é a de cristais mistos de sulfeto e seleneto de cádmio. O CdS é amarelo, enquanto o CdSe é preto. Estas substâncias formam uma solução sólida a qualquer composição, obtendo uma série de cores diferentes, como mostra a Figura 7-8. Estes semicondutores se precipitam no interior do vidro na forma de pequenos cristais, colorindo o material. A faixa de cores de laranja até vermelho é muito utilizada na fabricação de filtros. A composição 3CdS.CdSe resulta em cor laranja, enquanto a composição 2CdS.3CdSe confere uma cor vermelha ao vidro.



**Figura 7-8** Cores obtidas por cristais mistos de CdS – CdSe

### 7.2.4 Centros de cor

São defeitos eletrônicos que se formam em materiais cerâmicos irradiados com energia eletromagnética ou com partículas de alta energia. Exemplos de cores causadas por estes defeitos são o roxo da ametista, o quartzo enfumaçado e o topázio azul. O aquecimento do material irradiado restaura sua cor original.

Radiações energéticas podem retirar átomos ou íons de suas posições originais, mas muito mais comum é a retirada de elétrons dos íons. Geralmente estes elétrons retornam rapidamente para seus íons originais ou para algum íon similar. Mas existem alguns mecanismos que conseguem evitar este retorno, aprisionando os elétrons em alguma configuração relativamente estável. Estas “armadilhas” podem ser, por exemplo, vacâncias de ânions causadas por defeitos de Schottky ou Frenkel.

Existem vários tipos de centros de cor. Alguns exemplos estão ilustrados na Figura 7-9, para um haleto de metal alcalino, como KCl ou NaCl.

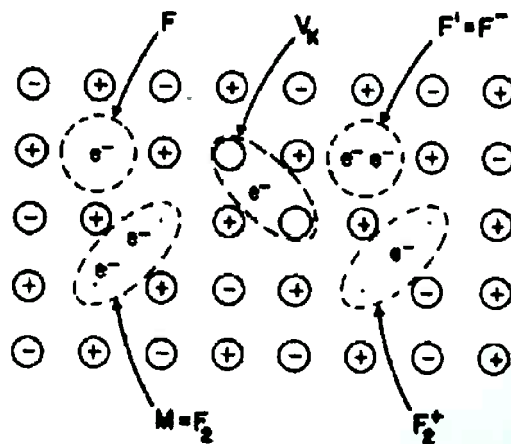
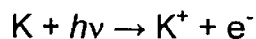


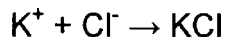
Figura 7-9 Centros de cor em um cristal iônico

O centro de cor indicado por F é um *centro F* (de Farbe, cor em alemão). Este centro é simplesmente um elétron preso em uma vacância de haleto. Ele pode ser formado por irradiação ou outros métodos, como a exposição à vapor de metal alcalino, para este ficar em excesso. O processo pode ser visto da seguinte maneira:

O metal alcalino, por exemplo, no cloreto de potássio, ioniza-se em um cátion e um elétron:

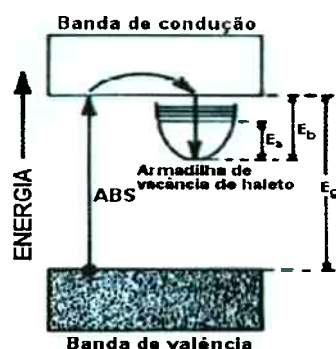


Este íon potássio vai para o sal e atrai um ânion cloreto do interior do material para formar mais cristal na superfície:



O elétron em excesso da primeira equação fica aprisionado na vacância de haleto, formando o centro F.

Analisando o processo de formação de um centro F pela teoria das bandas, pode-se imaginar um elétron sendo excitado da banda de valência para a banda de condução por irradiação, como na Figura 7-10. Haletos de metais alcalinos têm energias de *gap* da ordem de 5 a 12 eV, por isso é necessária uma radiação mais energética do que a ultravioleta, como por exemplo raios-X ou  $\gamma$ . A seguir, o elétron da banda de condução é atraído pela vacância de haleto, pois esta tem uma carga positiva efetiva, apesar de ser realmente neutra. Estando na vacância, o elétron fica aprisionado pelos cátions ao seu redor, e agora existem níveis de energia adicionais disponíveis entre a vacância e a banda de condução. São as transições entre esses níveis que produzem as absorções de luz que dão origem à cor do centro de cor, que no caso do KCl é roxa. O aquecimento do cristal libera o elétron da sua “armadilha” e a cor original retorna.



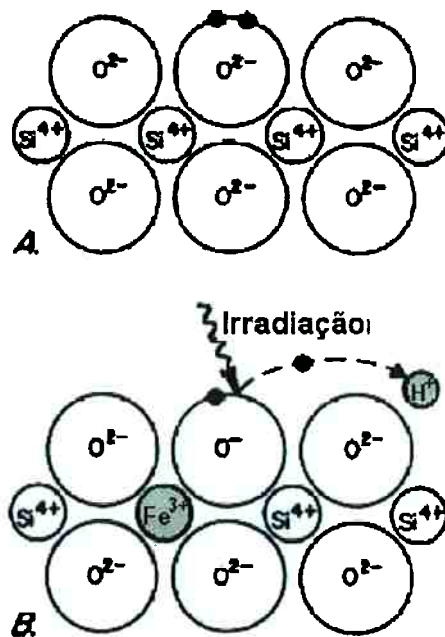
**Figura 7-10** Formação de centro F pela teoria das bandas

Os outros centros de cor apresentados na Figura 7-10 são:

- Centro  $F'$  (ou  $F^{\cdot}$ ), que é o defeito que ocorre quando dois elétrons ficam presos na vacância de haleto;
- Centro  $M$  (ou  $F_2$ ), que é resultante da interação de dois defeitos  $F$  adjacentes;
- Centro  $F_2^+$ , que consiste de duas vacâncias de haleto adjacentes, mas um único elétron aprisionado;
- Centro  $V_K$ , que não é um centro de cor de um elétron, mas sim de um buraco. Dois íons de haleto adjacentes têm apenas uma carga negativa entre eles, em vez das duas normalmente presentes.

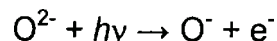
Este exemplo foi dado para materiais somente com íons monovalentes. Se o material é um óxido, como  $\text{CaO}$ , o centro  $F$  é formado por dois elétrons em uma vacância de oxigênio, enquanto o centro  $F^+$  tem apenas um elétron na vacância.

Um processo interessante ocorre no caso da ametista, que é um cristal de quartzo com algumas das posições do silício ocupadas por íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Na verdade um quartzo contendo ferro como impureza tem a coloração amarelada, pois há o efeito do campo ligante ao redor dos  $\text{Fe}^{3+}$ . Este quartzo é conhecido como citrino. A ametista tem exatamente a mesma composição do quartzo citrino, porém a sua cor roxa é devida a alguma irradiação sofrida, geralmente por raios ultravioleta. Se radiação atinge um cristal de quartzo puro ejetando um dos elétrons da camada de valência mais externa, este elétron retorna imediatamente ao seu lugar, não produzindo nenhuma cor. Agora, quando há um íon  $\text{Fe}^{3+}$  no lugar de algum  $\text{Si}^{4+}$  existe um próton  $\text{H}^+$  próximo dessa região para manter a neutralidade elétrica, como mostra a Figura 7-11.

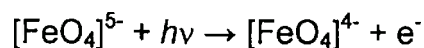


**Figura 7-11** Estrutura esquemática do quartzo (A) e formação de um centro de cor na ametista (B)

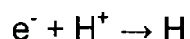
Ao ser ejetado por radiação, um elétron do oxigênio pode ser aprisionado por este próton formando um átomo de hidrogênio:



ou



E então:



O grupo  $[\text{FeO}_4]^{4-}$  formado, absorve a luz obtendo-se a cor roxa da ametista. É importante notar que, apesar de envolverem um elemento de transição, as transições responsáveis por este centro de cor não provêm dos orbitais d, como no caso do efeito de campo ligante. As cores obtidas também são bastante intensas, mesmo a baixas concentrações de impureza, pois as transições são permitidas. O aquecimento da ametista causa o retorno à cor amarela do quartzo citrino.

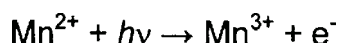
Nos vidros pode-se obter centros de cor de maneira semelhante. Um caso curioso é o do *vidro ametista do deserto* (Figura 7-12). Vidros com mais

de um século de existência, quando encontrados no deserto, apresentavam uma bela coloração violeta.

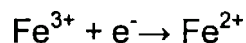


**Figura 7-12** Vidro “ametista” do deserto

Vidros antigos eram feitos com ingredientes contaminados com ferro. Manganês era então utilizado para descolorir o material química e fisicamente, como será explicado mais adiante. Quando este tipo de vidro é “solarizado”, ou seja, exposto à radiação ultravioleta da luz solar ou alguma radiação mais energética, forma-se o seguinte centro de cor:

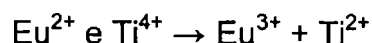


O elétron pode ser aprisionado, por exemplo, por um íon  $\text{Fe}^{3+}$ :



A cor violeta se deve à presença dos íons  $\text{Mn}^{3+}$ . A maioria dos vidros atuais adquire uma coloração marrom quando irradiados. É importante não confundir cores formadas por centros de cor com cores formadas por reações redox induzidas por radiação, mas que são devidas a efeitos de campo ligante. O espectro de absorção de um vidro com  $\text{Mn}^{3+}$  foto-oxidado, como o vidro ametista, é diferente do de um vidro contendo o íon  $\text{Mn}^{3+}$  normal.

Existem alguns casos de centros de cor que se formam em vidros expostos à luz, mas que vão progressivamente desaparecendo após a remoção da luz. Estes vidros são chamados *vidros fotocrômicos*. Um exemplo é o de vidros de silicato contendo íons  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$ . A reação que forma o centro de cor neste caso é:



O centro responsável pela cor neste caso é o íon  $\text{Ti}^{3+}$ .

### 7.2.5 Espalhamento

O efeito de espalhamento da luz dá origem a cor em muitas situações notáveis. Algumas delas são o azul do céu, o vermelho do pôr-do-sol, o branco das nuvens, os olhos azuis. Podemos citar dois tipos principais de espalhamento: o de Rayleigh e o de Mie, embora existam outros.

O espalhamento de Rayleigh explica a origem de muitas cores azuis, como, por exemplo, o azul do céu, penas azuis em pássaros, cor azul dos olhos, cor azul das nossas veias vistas sobre a pele, entre muitos outros. Tindall demonstrou que partículas pequenas se comparadas ao comprimento de onda da luz espalhavam a luz de maneira diferente, dependendo do seu comprimento de onda. O azul é espalhado muito mais intensamente que o vermelho. Rayleigh provou que não eram necessárias partículas para haver o espalhamento da luz. Mesmo substâncias muito puras têm flutuações em seu índice de refração e isto já é suficiente para espalhar a luz.

Em um gás, um líquido ou até um vidro, embora as moléculas e átomos estejam distribuídos de maneira aleatória no nível macroscópico, no nível atômico existem regiões não tão randômicas. Moléculas em um gás ou líquido que, por um instante, estejam indo em direção umas das outras para se colidirem e logo se dispersarem novamente já são suficientes para espalhar luz, como partículas de poeira suspensas no ar. Em vidros há uma variação semelhante de densidade e índice de refração que espalha a luz, tanto pela mistura imperfeita de ingredientes, como por flutuações de arranjos nas moléculas.

O espalhamento azul de Rayleigh pode ser visto em partículas desde o tamanho de apenas alguns átomos ou moléculas de tamanho, em torno de 1 nm até cerca de 300 nm (ainda menor do que o comprimento de onda da luz violeta, 400 nm). Quando esse tamanho de partículas aumenta, tornando-se maior do que o comprimento da luz, a aproximação de Rayleigh não vale mais. Mie conseguiu resolver a partir das equações de Maxwell soluções para partículas esféricas com tamanho de até 2 comprimentos de onda da luz. O espalhamento passa a ser mais intenso no sentido de propagação da luz e não é mais azul, podendo às vezes apresentar diferentes cores, principalmente bandas vermelhas e verdes, dependendo do ângulo de observação. Este efeito, chamado policróismo, pode ser visto somente se todas as partículas têm exatamente o mesmo tamanho. Como isto não ocorre geralmente, o comum é haver uma superposição de efeitos resultando na cor branca, a mesma vista em neblina, ou nas nuvens.

Os cálculos de espalhamento de luz de Mie são muito complexos geralmente necessitando computadores poderosos. Este tipo de espalhamento, juntamente com a absorção do metal disperso, explica a formação da cor dos vidros rubi, como será visto adiante.

### **7.3 Aplicações**

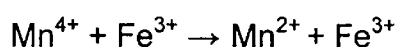
#### **7.3.1 Vidros, Vidrados e Esmaltes**

Um vidro comum, como o usado em vidraças e garrafas pode conter 14%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 12%  $\text{CaO}$  e 73%  $\text{SiO}_2$ , sendo um vidro de sílica-soda-cal. Um vidro do tipo “cristal” pode conter 37%  $\text{PbO}$ , 6%  $\text{K}_2\text{O}$  e 54%  $\text{SiO}_2$  e tem um índice de refração e uma dispersão muito maiores do que no primeiro, tendo assim um brilho reluzente quando cortado e polido.

Vidrados são vidros opacos de baixa temperatura de amolecimento, sendo usados como uma camada protetora e não absorvente na superfície de cerâmicas e podem também ser usados para decorar cerâmicas e objetos de vidro. Esmaltes são vidros semelhantes, com baixa temperatura de amolecimento e podem ser transparentes ou opacos, sendo usados para proteger e/ou decorar a superfície de metais. A coloração dos vidrados e esmaltes é obtida da mesma maneira que nos vidros.

Os corantes mais comuns usados para colorir vidros são os óxidos de metais de transição, que entram na forma de solução nos vidros e causam a cor pelos efeitos de campo ligante. Como já foi dito, estes conceitos de campo ligante não podem ser aplicados rigorosamente por causa da estrutura amorfa dos vidros. Exemplos de cores obtidas por estes efeitos já foram dados na tabela 6. Nem sempre a adição destes compostos destina-se somente à obtenção de cor. Por exemplo, a adição de “didímio”, a combinação natural de neodímio e praseodímio que tem uma cor lilás muito pálida, muitas vezes é feita por sopradores de vidro para melhorar a sua visibilidade, pois este vidro absorve muito bem a luz D de sódio.

Muitas vezes, o que se deseja não é a cor, mas retirá-la completamente. O ferro é uma impureza muito comum e pode estar na forma de íon ferroso (valência 2+), que dá cor verde-azulada ao vidro, ou na forma de íon férrico (valência 3+), quase incolor. Como os ingredientes para produzir vidros comerciais sempre contêm algum ferro, a descoloração torna-se necessária. O uso de condições oxidantes, pela adição de nitratos, por exemplo, minimiza o ferro com valência dois, que produz a cor verde (“descoloração química”). O verde residual pode ser eliminado pela adição de dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ). Na forma de  $\text{Mn}^{3+}$  é produzida uma cor roxa que absorve a luz nas regiões em que o ferro não absorveu, gerando uma cor complementar e resultando numa absorção uniforme do espectro (“descoloração física”). Assim, o verde é “mascarado”, sendo convertido em cinza. O manganês também atua quimicamente, pois pode reduzir o ferro, dando origem a  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , ambos incolores:



Cobalto e níquel juntos produzem nos vidros cor preta, que é a total absorção da luz visível, mas permitem que o ultravioleta seja transmitido. Titânio, cério ou ferro divalente podem ser usados nos vidros com absorção de calor, como os usados em projetores de slides ou equipamentos similares. Eles removem a grande quantidade de infravermelho produzido pelas lâmpadas incandescentes mas permitem a passagem da luz visível.

A tabela 8 resume os corantes utilizados em vidros, vidrados e esmaltes citados neste texto, bem como a origem da cor.

Para se fazer vidros translúcidos a opacos, como os “opalescentes” e os de “alabastro”, adicionam-se várias substâncias contendo flúor, para que, após dissolução e posterior tratamento térmico, precipitem cristais de fluoretos de cálcio ou sódio, que espalham a luz (espalhamento de Mie, resultando em cor branca). Sulfatos, fosfatos, titânio e compostos de zinco são outras substâncias opalizantes. Vidros opacos coloridos são obtidos pela combinação de opalizantes e agentes corantes compatíveis.

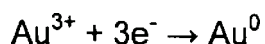
**Tabela 7-III** Corantes usados em vidros, vidrados e esmaltes

ADITIVO OU TRATAMENTO	COR	MECANISMO
Metais de transição com elétrons desemparelhados	Muitas cores	Campo ligante
Sulfetos de ferro, $V^{IV}$ , $Cr^{VI}$	Amarelo-marrom-preto	Transferência de carga
Ouro, Cobre, Prata	Amarelo-vermelho-roxo	Espalhamento/ Metal
Sulfeto-seleneto de cádmio	Amarelo-laranja-vermelho-preto	Semicondutores
Irradiação	Roxo	Centro de cor
Fluoretos	Translúcido a opaco	Espalhamento

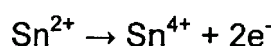
### 7.3.2 Vidros “Rubi”

Colorir vidro com impurezas de metais de transição permite a obtenção de uma grande variedade de cores. Porém, uma das cores que não existe ao utilizar este método é a cor vermelha. Para obter-se vidros vermelhos foram desenvolvidos, então, outros processos. Um deles é a fabricação dos vidros “rubi” a partir de partículas de ouro coloidal. O ouro é usado para produzir um magnífico vidro vermelho escuro ou roxo. Quando fundido, o vidro dissolve 0,1% de ouro e continua incolor quando resfriado como usual, rapidamente. Geralmente utiliza-se 0,01% ou menos de ouro num vidro rubi, porém o vidro é recozido em temperaturas que variam entre 600°C e 700°C, temperatura na qual essa pequena quantidade de ouro deixa de ser solúvel. Este processo

chama-se "strinking" e permite aos íons de ouro dissolvido serem reduzidos, nucleando cristais de ouro metálico:



Este processo é auxiliado pela presença de óxidos de antimônio ou estanho, que fornecem os elétrons:



Os cristais de ouro crescem em tamanho enquanto o vidro é remexido nessa temperatura durante horas. A melhor cor é obtida por partículas de ouro, geralmente octaédricas, com tamanhos de 1 a 10 nm. Não devem ser demasiadamente pequenas para que se evite o espalhamento de luz pelo mecanismo de Rayleigh.

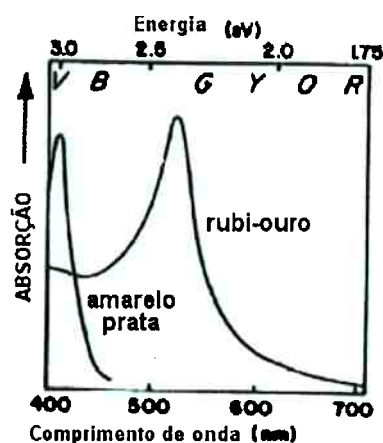
Estes processos de coloração dependem de diversas variáveis, sendo razoavelmente difíceis de serem realizados. Somando-se a isso o alto custo do ouro, vidros rubi de ouro são utilizados quase que somente em objetos de vidro de luxo. Vidros feitos de modo análogo, mas desta vez utilizando prata em vez de ouro, têm coloração amarela (Figura 7-13). A platina também é usada, embora raramente, para provocar uma cor rosa no vidro.



**Figura 7-13** Antigo vaso de vidro da República Checa. Vermelho colorido com ouro e amarelo com prata

Parte do fenômeno da coloração por esse processo deve-se ao espalhamento de Mie. Porém, as colorações provocadas pelo ouro, prata e platina são diretamente causadas pela absorção de luz no estado metálico.

Como foi dito anteriormente, a região do espectro que os metais refletem é a mesma que absorvem. Para partículas muito pequenas, porém, as correntes elétricas responsáveis pela reflexão não se desenvolvem, e o que vemos é apenas a cor absorvida. Os espectros de absorção para vidros rubi de ouro e amarelo de prata são dados na Figura 7-14.



**Figura 7-14** Espectros de absorção de vidros rubi de ouro e amarelo de prata

Um vidro ligeiramente diferente é o vidro “rubi” de cobre. Para produzi-lo, adiciona-se óxido de cobre ao banho de vidro fundido com um pouco de agente redutor, como SnO ou carbono. No início, a cor do vidro passa a azul, característico do íon  $\text{Cu}^{2+}$ , entretanto com o decorrer da fusão, a cor torna-se um amarelo pálido, neste estágio o vidro é fabricado. Num tratamento térmico posterior, a cor rubi é obtida.

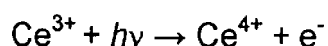
A cor do vidro “rubi” de cobre tem origem no cobre metálico, mas sim em partículas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , envolvendo a transferência de carga de  $\text{O}^{2-}$  para  $\text{Cu}^+$ . A cor obtida é um vermelho limpo, às vezes chamado de “sangue de boi”, porém não há os ricos sobretons de roxo, presentes nos vidros de ouro. Se for permitido o crescimento dos grãos, principalmente com altas concentrações de cobre (de 5 a 10%), forma-se a “hematonina”, que é um vidro vermelho opaco, e o vidro “aventurina”, que tem um aparência cintilante e mostra reflexões brilhantes da cor do cobre.

Cobre e prata podem também estar difusos na superfície de um vidro incolor, isto foi muito usado na Idade Média para fazer vitrais amarelos e vermelhos para as janelas das Igrejas. Uma técnica mais recente consiste na

inserção de uma placa de vidro laminado em um banho de uma liga de cobre durante um processo contínuo, depositando o metal para produzir um vidro de janela com coloração de bronze que controla a transmissão solar.

### 7.3.3 Vidros fotossensíveis

Vidros fotossensíveis podem ser expostos através de negativos fotográfico para se produzir imagens no vidro. Esta categoria de vidros é feita com íons de metais nobres como prata, ouro e cobre. Quando fundidos e expostos a radiações com pequenos comprimentos de ondas (U.V.) seus íons são reduzidos a átomos, que se aglomeram quando o vidro é aquecido, formando a imagem das regiões expostas à radiação. A exposição à luz ultravioleta faz com que íons fotossensíveis presentes, como o cério, liberem elétrons para que ativem regiões de nucleação dos metais nobres, de maneira semelhante aos vidros rubi:



Este processo não é reversível, ao contrário da solarização, como no caso do vidro “ametista” do deserto.

A composição dos vidros fotossensíveis é próxima a dos vidros comuns, porém não devem conter PbO e TiO<sub>2</sub>, pois estes óxidos absorvem fortemente radiação U.V tornando o vidro opaco a pequenas radiações. Também não são adequadas grandes percentagens de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pois por eles terem um caráter muito redutor os metais nobres não permaneceriam na forma iônica. Além do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do óxido de selênio que também produzem efeitos prejudiciais às propriedades fotossensíveis do vidro.

Há constituintes essenciais para a produção de bons vidros fotossensíveis que são:

- **Metais Fotossensíveis:** devem existir no vidro na forma iônica e ser facilmente redutíveis na matriz. Ouro, prata e cobre são adequados. Vidros contendo íons de ouro e prata, fundidos em condições médias de oxidação, produzem Au<sup>+3</sup> e Ag<sup>+</sup> e vidros com cobre devem ser fundidos

em atmosfera razoavelmente redutora para evitar a formação do  $\text{Cu}^{2+}$  azul.

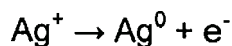
- **Sensitizadores:** absorvem U.V. em uma faixa maior do que as substâncias fotossensíveis, para que se oxidem liberando elétrons, ativando os metais fotossensíveis. O mais importante dos sensitizadores é o  $\text{CeO}_2$ , mas quando presente em altas concentrações dificulta a penetração de U.V.
- **Agentes Termorreduzores:** facilitam e regulam o crescimento de núcleos de cristais e partículas coloidais durante o tratamento térmico. Os mais usados são óxidos de estanho e antimônio. Eles também absorvem as radiações U.V., portanto não podem ser usados em grande quantidade.

As imagens produzidas nos vidros fotossensíveis, através da exposição ao U.V só podem ser visualizadas após tratamento térmico. Vidros contendo prata em sua composição apresentam uma coloração amarela clara quando expostos à radiação U.V, entretanto após o tratamento á temperatura de aproximadamente 400°C a mudança de cor desaparece. A imagem forma-se apenas quando o vidro é tratado em uma certa temperatura, acima de sua temperatura de recozimento e abaixo de sua temperatura de amolecimento.

#### 7.3.4 Vidros fotocrômicos

A propriedade conhecida como fotocromismo consiste na mudança reversível de densidade óptica e cor em vidros inorgânicos, quando expostos à radiação.

Estas propriedades resultam da interação de radiação U.V com pequenos cristais de haletos de prata precipitados na matriz durante a formação do vidro. Os fótons causam a separação da prata e dos halogênios. Estes saem do cristal e tentam se difundir na matriz, entretanto permanecem na vizinhança do cristal. Assim, podemos obter uma recombinação gradual após a retirada da radiação.



A ativação das propriedades fotocrômicas dos vidros depende de sua composição química. Vidros contendo só cloreto de prata são ativados com comprimentos de ondas de cerca de 350nm, já para brometos o comprimento de onda varia de 350 a 550nm e para vidros que tenham iodetos de prata em sua composição, os comprimentos de ondas são mais elevados, por volta de 600nm.

A composição química de alguns vidros fotocrômicos que apresentem haletos de prata, está dada na Tabela 7-IV:

**Tabela 7-IV** Composição (em porcentagem em peso) de vidros fotocrômicos contendo haletos de prata

COMPONENTE	VIDRO 1 (%)	VIDRO 2 (%)
SiO <sub>2</sub>	60,1	62,8
NaO <sub>2</sub>	10,0	10,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,5	10,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,0	15,9
Li <sub>2</sub> O	-----	-----
PbO	-----	-----
BaO	-----	-----
ZrO <sub>2</sub>	-----	-----
Ag	0,4	0,38
Br	0,17	-----
Cl	0,10	1,7
F	0,84	2,5
CuO	-----	0,016

Estes vidros são transparentes quando não expostos à radiação, entretanto escurecem ao serem iluminados, pois há formação de prata metálica, se há alta concentração dos haletos de prata os vidros tornam-se opacos ou translúcidos quando irradiados. Podem ser usados como lentes de óculos de sol.

Em geral, vidros com AgCl, AgBr ou AgI na forma de pequenos cristais de diâmetro variando entre 80 e 150Å são fotocrômicos.

Este processo é dito reversível e o vidro suporta 300.000 ciclos em média.

### **7.3.5 Filtros de cores**

Filtros de cores são filtros que seletivamente transmitem ou bloqueiam uma parte do espectro e podem ser baseados em um desses quatro mecanismos: absorção, interferência, birrefringência e espalhamento. Muitos vidros comerciais são usados como filtros de cores.

Podemos distinguir filtros que transmitem, bloqueiam ou refletem a luz; há também filtros que bloqueiam ondas longas só passando as curtas e também os que fazem o contrário.

Nos filtros de absorção, as regiões indesejáveis do espectro são absorvidas e sua energia é usualmente convertida em calor. Esses filtros podem ser feitos de vidros, entre outros materiais, contendo substâncias com absorção seletiva como íons de metais de transição, sistemas de transferência de carga, metais coloidais ou centros de cor.

Em certos casos, as vibrações infravermelhas e as excitações eletrônicas ultravioletas correspondentes a regiões onde o índice de refração muda rapidamente, podem ser usados como filtros de ondas curtas e longas respectivamente. O vidro de sílica-soda-cal é um exemplo de material pelo qual passam ondas longas.

Nos filtros dicróicos parte do espectro é refletida e então absorvido, eles são baseados num filme múltiplo de efeitos de interferências. Algumas vezes são incorporados filmes metálicos reflectivos ou podem ser puramente baseados em materiais dielétricos.

Os filtros christiansen utilizam espalhamento. Ele é obtido utilizando-se um vidro com um líquido de índice de refração 1,5. Primeiramente este filtro transmite a luz visível, numa região de absorção e então numa região de infravermelho. Em outras regiões do espectro visível as diferenças no índices de refração podem produzir o espalhamento da luz.

## 7.4 Bibliografia

1. Nassau, Kurt – **“The Physics and Chemistry of Color – The fifteen causes of color”**, John Wiley & Sons, New York, 1983.
2. Paul, A. – **“Chemistry of Glasses”**, Chapman and Hall, London, 1982.
3. Zarzychy, J. – **“Glasses and the Vitreous State”**, Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
4. Basolo, Fred e Johnson, Ronald C. – **“Coordination Chemistry – The chemistry of metal complexes”**, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1964.
5. Ramalho, F.; Ferraro, N. G.; Toledo, P. A. – **“Os Fundamentos da Física - 2”**, Editora Moderna, São Paulo, 1995.