

MILENA MING PEREZ

**Efeito do laser de CO₂ na proteção à corrosão aquosa de vidros planos
industriais**

São Paulo

2017

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

MILENA MING PEREZ

**Efeito do laser de CO₂ na proteção à corrosão aquosa de vidros planos
industriais**

Trabalho Final de graduação apresentado
à Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo.

São Paulo
2017

MILENA MING PEREZ

**Efeito do laser de CO₂ na proteção à corrosão aquosa de vidros planos
industriais**

Trabalho Final de graduação apresentado
à Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

São Paulo
2017

Aos futuros Engenheiros de Materiais da Escola Politécnica da USP.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Douglas Gouvêa pela oportunidade de desenvolver um projeto de tamanha relevância ao meio industrial brasileiro, e pelo suporte no planejamento do projeto.

Algumas pessoas e instituições foram fundamentais para a execução de cada etapa, sem as quais o trabalho não teria a qualidade apresentada. Agradeço ao Mauro Lucio, gerente da Saint Gobain, e sua equipe, pelo fornecimento das amostras utilizadas no trabalho. Agradeço ao Yuri Spuras e ao InovaLab pelo fornecimento do laser de CO₂; ao técnico José Rubens pela construção do dispositivo de corrosão; e ao Laboratório de Caracterização Tecnológica pelas etapas de microscopia confocal e análise química. Agradeço também ao André Luiz por toda a paciência e apoio durante os ensaios e medições.

Por fim, agradeço ao amor e fortaleza da família e amigos.

"We either make ourselves miserable or we make ourselves strong. The amount of work is the same"

Carlos Castaneda

RESUMO

A indústria de vidros planos lida constantemente com o desafio de evitar a corrosão aquosa na superfície de seus produtos. Esse fenômeno é intensificado especialmente nas condições de umidade e temperatura da fábrica, onde a condensação de água na superfície durante os dias de estocagem permite a dissolução dos íons sódio e aumento do pH no ambiente corrosivo, ocasionando o rompimento da rede de sílica e prejudicando as propriedades ópticas do vidro. Os estudos na área da corrosão aquosa de vidros são dedicados especialmente ao entendimento dos mecanismos e cinética do processo, e pouco se estuda sobre métodos para prevenir esse fenômeno. O presente estudo dedicou-se a avaliar a irradiação de laser de CO₂ na superfície de vidro planos como método de prevenção, baseado na hipótese de que o laser fornece energia suficiente para evaporação do sódio da superfície, impedindo que as etapas de corrosão ocorram e protegendo o vidro contra o fenômeno. Foram escolhidas combinações de velocidade e potência de irradiação do laser que não proporcionaram alterações visuais e microscópicas no vidro, e a partir dessas combinações foram realizados ensaios da primeira etapa da corrosão (dissolução do sódio) em condições de relação S/V constante. Foram então obtidas medidas de condutividade elétrica, pH e composição química das soluções resultantes do ensaio, e esses valores mostraram que o laser promoveu considerável proteção quando comparado ao vidro produzido pela fábrica (sem tratamento). Com um detalhamento dos estudos no que diz respeito às propriedades ópticas do vidro e às suas diferentes composições químicas, é possível a formulação de processos para aplicação na produção industrial.

ABSTRACT

The flat glass industry constantly deals with the challenge to avoid the aqueous corrosion on the surface of their products. This phenomenon is intensified specially under high humidity and temperature inside the factories, where the water condensation on the surface during the days of stocking allows the sodium dissolution and the pH increase in the corrosion environment, causing the disruption of the silica network and harming the glass optical properties. The studies on the glass aqueous corrosion are especially devoted to the understanding of the mechanisms and kinetics of the process and it is less common to study the prevention methods. The current study proposed to evaluate the CO₂ laser irradiation on the flat glass surface as a prevention method, based on the hypothesis that the laser gives enough energy to the sodium release of the surface, preventing the corrosion stages to happen and protecting the glass against this phenomenon. Some combinations of speed and power rating of the laser that did not provide visual and microscopic alteration were chosen, and from these combinations tests of the first stage of corrosion (sodium release) were taken, in a constant S/V ratio condition. Then the measurements of pH, electrical conduction and chemical composition of the resulting corrosion solution were taken, showing that the laser promoted considerable protection when compared to the glass without any surface treatment. With a detailing of the study with regard to the glass optical properties and their numerous chemical compositions, it is possible to draw processes to be applied on the industrial production.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Funções relativas dos óxidos no vidro.....	3
Figura 2: Demanda mundial de vidro <i>float</i> em 2011.....	5
Figura 3: Evolução do valor da produção do setor de vidro plano e de segurança no Brasil, em R\$ milhões.....	5
Figura 4: Camadas superficiais de vidros que sofrem corrosão aquosa.....	8
Figura 5: Efeito do pH na extração de óxido de sódio e sílica de um vidro $3\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ à 35°C	11
Figura 6: Identificação do lado da amostra de vidro em contato com a atmosfera.....	20
Figura 7: Resultado da irradiação preliminar de laser de CO_2 , indicação as combinações de potência e velocidade utilizadas.....	21
Figura 8: Vista a) superficial e b) tridimensional do sistema confeccionado para corrosão das amostras.....	23
Figura 9: Imagem feita por Microscópio Confocal, lente de 2,5x, da região a) alterada por laser com potência de 12% e velocidade de 250 mm/s, b) alterada por laser com potência de 12% e velocidade de 300 mm/s, c) alterada por laser com potência de 12% e velocidade de 350 mm/s, d) alterada por laser com potência de 12% e velocidade de 400 mm/s e e) sem alteração por laser.....	25
Figura 10: Relevo tridimensional feito a partir da imagem do Microscópio Confocal, lente de 2,5x, da região a) alterada por laser com potência de 12% e velocidade de 250 mm/s, b) alterada por laser com potência de 12% e velocidade de 300 mm/s, c) alterada por laser com potência de 12% e velocidade de 350 mm/s, d) alterada por laser com potência de 12% e velocidade de 400 mm/s e e) sem alteração por laser.....	25
Figura 11: Comparação entre os valores de condutividade elétrica da solução resultante da corrosão das amostras não irradiadas, e amostras irradiadas com potência de 12% nas diferentes velocidades.....	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Composição percentual em massa e propriedades de vidros comerciais comuns.....	2
Tabela 2:	Comparação das pressões de sublimação medidas e preditas do Na ₂ O, para as reações 7 e 8 (em 10 ⁻⁶ atm).....	14
Tabela 3:	Amostras selecionadas para ensaio da primeira etapa de corrosão.....	22
Tabela 4:	Volume de água destilada introduzido no dispositivo de corrosão, e volume armazenado para as análises em cada amostra.....	23
Tabela 5:	Rugosidade média das superfícies analisadas por Microscópio Confocal.....	27
Tabela 6:	Valores de pH da água destilada e das soluções resultantes dos ensaios de corrosão.....	28
Tabela 7:	Valores de condutividade elétrica da água destilada e das soluções resultantes dos ensaios de corrosão.....	28
Tabela 8:	Concentração de sódio nas soluções resultantes da corrosão, pela técnica ICP-AES.....	30

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abreviaturas

BET	Brunauer, Emmett, Teller
ESA	Electrokinetic Sonic Amplitude
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (espectroscopia de elétrons excitados por raio-X)

Símbolos

$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
pH	Potencial de hidrogênio
M^+	Metal alcalino
D	Coeficiente de difusão
t	Tempo
π	Número pi
mg	Miligramma
g	Grama
S	Área superficial
V	Volume
cm	Centímetro
D_0	Energia de ligação
K	Kelvin
kJ	Quilo-joule
atm	Atmosfera
P	Pressão parcial
log	Logarítmico
Pa	Pascal
T	Temperatura
FD	Fração dissolvida
c	Concentração
f	Fração mássica
m	Massa
mm	Milímetro
s	Segundo
nm	Nanômetro
h	Horas
mL	Mililitros
um, μm	Micrômetro
μS	Micro-siemens
W	Watt

Elementos químicos, Compostos e Íons

SiO_2	Dióxido de silício
SiO_4^{4-}	Ortosilicato
CaO	Óxido de cálcio
Na_2O	Óxido de sódio
Al_2O_3	Óxido de alumínio
B_2O_3	Trióxido de boro
MgO	Óxido de magnésio
Si	Silício
B	Boro
Ge	Germânia
Ca	Cálcio
Na	Sódio
Mg	Magnésio
O	Oxigênio
H	Hidrogênio
H_2O	Água
OH^-	Hidroxila
H^+	Cátion hidrogênio
$-\text{OH}$	Grupo silanol
Na^+	Cátion sódio
SO_2	Dióxido de enxofre
Na_2SO_4	Sulfato de sódio
NaO	Monóxido de sódio
NaO_2	Superóxido de sódio
NaO_2^+	Cátion superóxido de sódio
O_2	Oxigênio molecular
NaBO_2^+	Cátion metaborato de sódio
Na_2BO_2^+	Cátion borato de sódio
B_2O_3^+	Cátion trióxido de boro
NaBO_2	Metaborato de sódio
SiO^+	Cátion monóxido de silício
ZrO_2	Dióxido de zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	2
2.1 Composições vítreas mais comuns.....	2
2.2 Propriedades do vidro.....	3
2.3 O vidro plano e sua indústria.....	4
2.4 Corrosão aquosa superficial do vidro.....	6
2.4.1 Difusão e taxa de extração iônica no vidro.....	8
2.4.2 Dissolução da rede vítreia.....	9
2.4.3 Fatores que afetam a corrosão do vidro.....	10
2.4.4 Efeito do pH na durabilidade química do vidro.....	10
2.5 Caso “Santa da Janela”.....	11
2.6 A estocagem do vidro plano na fábrica.....	12
2.7 Remoção do sódio da superfície do vidro.....	12
2.7.1 Propriedades do vapor de óxido de sódio.....	13
2.7.2 Propriedades termodinâmicas e vaporização no sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	14
2.8 Tópicos de interesse em corrosão aquosa de vidros planos.....	15
2.8.1 A influência da composição no fenômeno da corrosão.....	17
3 OBJETIVOS.....	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
4.1 Obtenção das amostras.....	20
4.2 Ensaios preliminares de potência e velocidade do laser.....	20
4.3 Análise superficial por Microscopia Confocal.....	21
4.4 Ensaio da primeira etapa de corrosão.....	22
4.5 Medidas de pH, condutividade elétrica e análise química.....	24
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
6 CONCLUSÃO.....	31
7 REFERÊNCIAS.....	32
Anexo I Procedimentos de correção das imagens do Microscópio Confocal.....	34
Anexo II Distribuição de rugosidade das regiões analisadas no Microscópio Confocal.....	39

1 INTRODUÇÃO

Os estudos do vidro e suas diversas aplicações revelam a existência de diferentes definições aceitas no meio acadêmico e industrial. Para o seguinte trabalho será considerada a definição de Shelby (2005), que estabelece o vidro como sendo “[...] um sólido amorfo totalmente desprovido de estrutura atômica periódica a longo alcance, exibindo uma região cujo comportamento é de transição vítreo [...]”. Dentro dessa classificação, tanto materiais orgânicos, como inorgânicos, cerâmicos ou poliméricos podem ser considerados vidros. Porém, o vidro como é popularmente conhecido pertence ao grupo dos sólidos inorgânicos não-cristalinos (ou amorfos), e pode ser considerado também um líquido não-resfriado, uma vez que sua estrutura atômica é muito similar à de um líquido. Seu componente principal é o dióxido de silício, ou sílica (SiO_2), que em pequenas distâncias está organizado na forma de tetraedros, nos quais o silício está localizado no centro, e os vértices são formados pelos átomos de oxigênio, configurando a estrutura iônica SiO_4^{4-} .

No Brasil e no mundo, o vidro é amplamente utilizado em diversos setores da indústria. As diferentes propriedades físicas que esse material oferece (resistência, transparência e durabilidade química, por exemplo) permitem a obtenção de uma variedade de produtos planos e de outros formatos. E essas propriedades podem ser obtidas a partir de diferentes composições químicas.

Dentre as propriedades de maior interesse industrial está a durabilidade química do vidro, o que o torna atrativo para utilização em embalagens, recipientes para produtos químicos, e até mais especificamente como reservatório nuclear. Porém, em determinadas condições ambientais e sob determinado tempo, o vidro pode sofrer a ação de corrosão pela água em sua superfície. Esse fenômeno pode levar ao rompimento da rede de sílica e à alteração de suas propriedades ópticas. Portanto, é de interesse da indústria procurar soluções para prevenir o fenômeno da corrosão aquosa em seus produtos, e esse foi o foco do presente estudo: avaliar a eficácia e as condições nas quais a irradiação do laser de CO_2 possa proteger o vidro da corrosão por água.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 COMPOSIÇÕES VÍTREAS MAIS COMUNS

A sílica é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre, o que permitiu que o homem fizesse uso de suas formas naturais amorfas desde os primórdios da vida na Terra. Essas formas eram vidros naturais que resultavam do resfriamento da lava ou rochas fundidas, denominadas obsidianas, que permitiam o afiamento de suas bordas para a produção de ferramentas como facas e flechas (SHELBY, 2005).

Porém, um vidro comercial apresenta outros óxidos e elementos em sua composição. Uma das razões é o fato de o ponto de fusão da sílica vítreia ser muito alto, dificultando seu processamento e aumentando os gastos energéticos. Por isso, são acrescentados óxidos como CaO e Na₂O, que atuam como fundentes e facilitam a desordenação da rede. A seguir, na tabela 1, são listadas algumas composições típicas de vidros e suas respectivas aplicações, com destaque para algumas de suas propriedades:

Tabela 1 - Composição percentual em massa e propriedades de vidros comerciais comuns.

	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Outros	Características
Vycor	96				4		Resistência térmica e química
Pyrex (Borossilicato)	81	3,5		2,5	13		Resistência térmica e química
Sodo-cálcico	74	16	5	1		4MgO	Durabilidade, baixo ponto de fusão
Fibras de Vidro	55		16	15	10	4MgO	Fácil de conformar em fibras

Fonte: Callister (1994)

O papel dos cátions na rede vítreia depende de alguns fatores, como seu número de coordenação e valor de energia de ligação. De maneira geral, números de coordenação entre 3 e 4, e altas energias de ligação (entre 80 e 120 kcal/átomo-grama) conferem aos cátions a denominação de *formadores de rede*, como é o caso do silício (Si), boro (B) e germânio (Ge). Em contrapartida, cátions alcalinos e alcalinos-terrosos apresentam a função principal de promover neutralidade elétrica local, ocupando lugares randômicos na estrutura. Possuem números de coordenação maiores e energia de ligação entre 10 e 60 kcal/átomo-grama, sendo assim nomeados como *modificadores de rede*, podendo ser citados o cálcio (Ca), sódio (Na) e magnésio (Mg). Elementos que apresentam características

intermediárias podem atuar tanto como formadores como modificadores de rede, sendo referidos como *intermediários* (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1975).

2.2 PROPRIEDADES DO VIDRO

Devido à sua natureza amorfa, o vidro é comumente caracterizado em termos da relação entre suas propriedades e sua composição química. As propriedades são proporcionais à quantidade dos elementos presentes, sendo essa proporcionalidade limitada por mudanças estruturais ou interação entre os componentes. Além disso, a história térmica do material determina as tensões internas residuais, que estão diretamente relacionadas às propriedades. A figura 1 esquematiza a influência de diferentes óxidos nas propriedades e características do vidro:

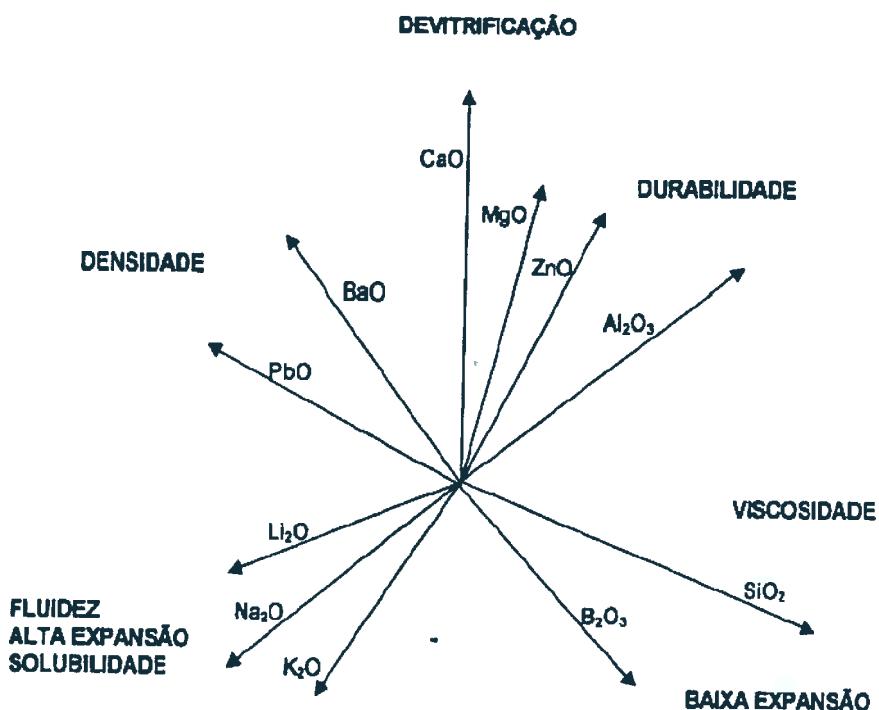


Figura 1 - Funções relativas dos óxidos no vidro.

Fonte: Adaptado de Scholes (1975)

Como já foi citado, o vidro pode ser considerado um líquido super-refriado, indicando que o mesmo possui alta viscosidade. Com relação à resistência mecânica, o vidro possui baixa resistência ao impacto (frágil), porém alta resistência à ruptura. É também difícil de riscar (duro) e resistente à deformação elástica (rígido)

¹. A durabilidade química do vidro é expressiva em ambientes ácidos ou levemente básicos, porém o material sofre ataque por soluções básicas, como será visto adiante.

2.3 O VIDRO PLANO E SUA INDÚSTRIA

O vidro comercial pode ser produzido em diversas geometrias, sendo classificado em plano, oco ou especial. O vidro oco é comumente aplicado em recipientes e embalagens, enquanto o vidro especial é produzido para atender a aplicações específicas, como lentes e fibras, por exemplo. O vidro plano, produzido em forma de chapas, é largamente empregado na indústria automobilística e de construção civil. Esse tipo de vidro, em sua maioria, é produzido pelo processo *float*, que garante a qualidade e variação de espessura exigida por esse mercado. O processo *float* consiste na fusão, à temperatura de 1600°C, das matérias-primas do vidro: sílica (areia), carbonato de sódio (barrilha), calcário, feldspatos e aditivos. Ocorre então a formação de uma massa, que é derramada sobre um banho de estanho líquido. O avanço da placa no banho promove a sua solidificação, e o controle de espessura é feito por meio de sua velocidade (MONTANO, 2013).

A demanda mundial por vidros *float* é da ordem de dezenas de milhões de toneladas. Em 2010 foram produzidas 50 milhões de toneladas, sendo a China a maior responsável por essa demanda, e 90% da produção destinada ao mercado da construção civil. A figura 2 mostra a detenção da demanda entre os principais países consumidores de vidro plano no mundo, em 2011.

¹Fonte: Apostila "O Vidro: Natureza, Estrutura e Propriedades", da Escola do Vidro, de autoria de Mauro Akerman, Samuel Toffoli e Douglas Gouvea; não publicada.

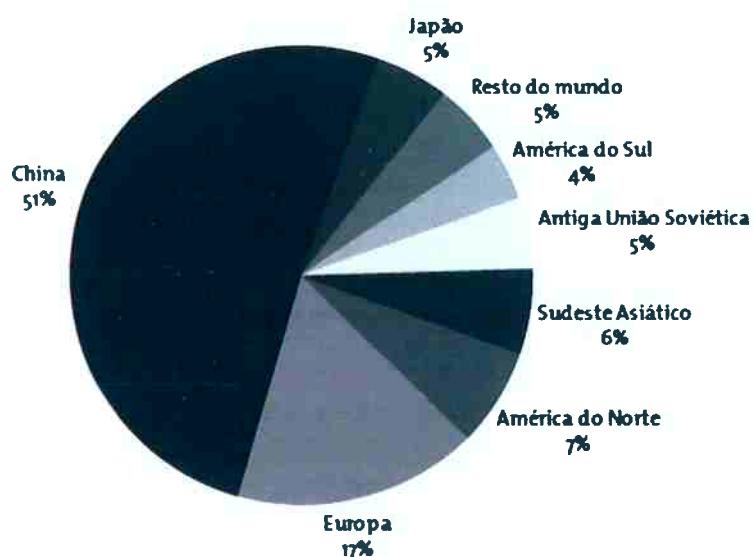


Figura 2 - Demanda mundial de vidro float em 2011.

Fonte: MONTANO (2013)

O mercado de vidro plano no Brasil tem crescido ao longo dos últimos anos, o que despertou a necessidade de aumento da capacidade produtiva. Em 2009, sob um ritmo médio de crescimento de 6% ao ano, a demanda atingiu o pico de 118 milhões de metros quadrados. Mesmo assim, o consumo per capita brasileiro ainda foi menor do que o mundial, atingindo 0,61 metros quadrados, em comparação com 0,89 metros quadrados desse último. A figura 3 mostra a evolução do valor da produção do setor de vidro plano e de segurança, em milhões de reais.

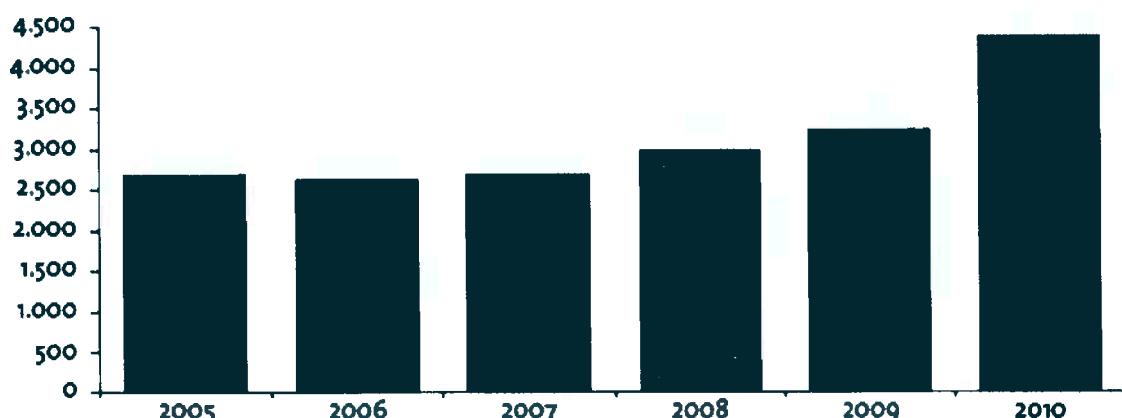


Figura 3 - Evolução do valor da produção do setor de vidro plano e de segurança no Brasil, em R\$ milhões.

Fonte: MONTANO (2013)

Essas análises permitem a conclusão de que o mercado de vidro plano no Brasil possui grandes oportunidades de expansão, mostrando-se amplamente promissor para os próximos anos.

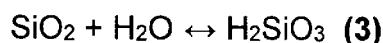
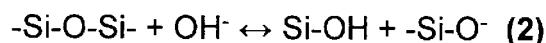
2.4 CORROSÃO AQUOSA SUPERFICIAL DO VIDRO

Dizer que o vidro apresenta excelente durabilidade química significa dizer que é resistente ao ataque de solução aquosa, ou agentes atmosféricos, se comparado a outros materiais submetidos às mesmas condições. O alto ponto de fusão característico dos vidros torna o coeficiente de difusão iônico muito baixo à temperatura ambiente. Porém, não existe uma medida absoluta para a durabilidade química do vidro e, sob certas condições, a corrosão aquosa pode ocorrer. Recentemente tem-se trabalhado em pesquisas a respeito dos mecanismos de troca iônica e sua cinética e dependência estrutural em vidros. Ao mesmo tempo têm surgido programas de conservação de vitrais das construções medievais, constituindo um grande campo de aplicação dos estudos desenvolvidos, juntamente com a avaliação do impacto de ambientes de alta acidez na corrosão desse tipo de vidro. Acrescente-se na lista de áreas de interesse o estudo da durabilidade química de vidros utilizados como reservatórios nucleares, sendo fundamental o emprego de melhorias na segurança desses materiais (PAUL, 1982; SUMGLASS 2013, 2014; TOURNIÉ; RICCIARDI; COLOMBAN, 2008).

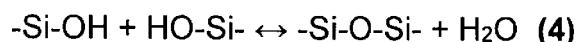
Considera-se que os vidros borosilicatos estão em metaestabilidade, estado que pode ser convertido em estável na presença da água, por exemplo (SUMGLASS 2013, 2014). Um artefato de vidro, quando em contato com uma solução aquosa, sofre a remoção de íons alcalinos da superfície, que se deslocam para a solução por difusão, e são substituídos por um próton da água para manter a neutralidade elétrica, conforme a reação 1. Essa é a primeira etapa da corrosão (interdifusão), na qual é formada uma camada superficial rica em sílica, que reduz a taxa de difusão dos íons, formando uma barreira à remoção. Essa camada possui aspectos semelhantes à da sílica vítreia, produzida a partir do material fundido, e é denominada *camada gel* (PAUL, 1982; TOURNIÉ; RICCIARDI; COLOMBAN, 2008).



Na segunda etapa, com a falta da renovação do ambiente corrosivo, ocorre o aumento do pH na solução pelos íons OH⁻. Devido à carga positiva concentrada nos átomos de silício (Si), eles são susceptíveis ao ataque por reagentes nucleófilos, como OH⁻. Esses íons promovem a hidrólise (ou dissolução) da rede de sílica, até o estabelecimento do equilíbrio, conforme as reações 2 e 3 (PAUL, 1982; TOURNIÉ; RICCIARDI; COLOMBAN, 2008).



O oxigênio não ligante formado na reação 2 pode reagir com moléculas de água e sofrer ataque eletrofílico por H⁺, conforme a reação 1. Por fim, na terceira etapa, alguns grupos silanol (-OH) podem se condensar de forma a restituir a rede vítreia original, aumentando o teor de água no interior da fase rica em sílica. Essa etapa é demonstrada pela reação 4 (PAUL, 1982; TOURNIÉ; RICCIARDI; COLOMBAN, 2008).



O filme de água é evaporado e observam-se os produtos cristalinos de reação, que são principalmente sulfatos, carbonatos e nitratos. O papel da camada vítreia reconstituída ainda não é muito claro, mas os estudos apontam que a mesma não é constituída de uma fase única, pode ser reativa e pode inclusive limitar as taxas de dissolução (SUMGLASS 2013, 2014).

Ao longo das pesquisas foram identificadas quatro camadas características do processo de corrosão aquosa de vidros, as quais estão identificadas na figura 4 (TOURNIÉ; RICCIARDI; COLOMBAN, 2008):

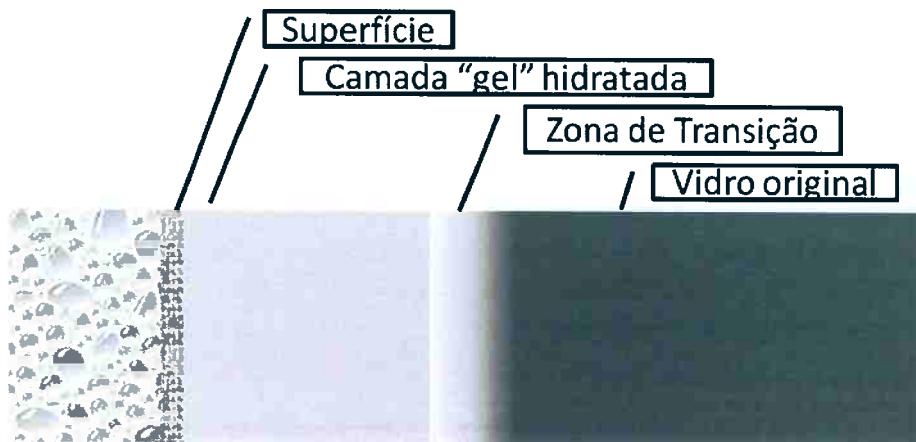


Figura 4 - Camadas superficiais de vidros que sofrem corrosão aquosa.

Fonte: próprio autor

A hidrólise em sílica pura é inibida devido à alta conectividade da rede vítreia; logo, a presença de oxigênios não-ligantes, como em vidros de sílica alcalinos, facilita a reação de hidrólise e aumenta sua velocidade. Conhecendo-se o mecanismo de hidrólise para uma dada estrutura, pode-se avaliar a influência da solução no comportamento da reação (como a variação do pH, ou da quantidade de determinado elemento da reação). A temperatura influencia a reação tanto no fornecimento de energia para ativar o processo, como na mudança da solubilidade de espécies (BUNKER, 1994).

2.4.1 DIFUSÃO E TAXA DE EXTRAÇÃO IÔNICA NO VIDRO

Estudos sobre a extração de íons alcalinos de vidros silicatos comerciais apontaram a dependência da taxa de remoção de íons Na^+ com a raiz quadrada do tempo, conforme a equação 5 (PAUL, 1982).

$$Q = \frac{2N_0}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{Dt} \quad (5)$$

Nessa equação, Q representa a quantidade de íons Na^+ removidos, D o coeficiente de difusão do íon, t representa o tempo, e N_0 a concentração inicial de Na^+ . O cálculo do coeficiente de difusão deve levar em consideração diversos fatores que o influenciam, como o meio de difusão, concentração de íons na solução e composição do vidro. Dentre os estudos feitos com diferentes tipos de vidro, pode-

se concluir que a taxa de extração de íons alcalinos varia linearmente com a raiz quadrada do tempo em duas situações:

- Estágios iniciais (tempos curtos) e baixas temperaturas,
- Tempos suficientemente longos e altas temperaturas.

De forma geral, a dependência da taxa de extração de íons alcalinos com o tempo pode ser descrita pela equação 6:

$$Q = a\sqrt{t} + bt \quad (6)$$

Onde t é o tempo e a e b são constantes empíricas. Durante a dissolução iônica de vidros silicatos em solução aquosa, tanto os íons Na^+ como grupos silicatos são removidos. A troca iônica entre íons Na^+ e H^+ da água forma a camada rica em sílica, que é simultaneamente dissolvida, diminuindo a sua espessura e afetando o primeiro processo (PAUL, 1982).

2.4.2 DISSOLUÇÃO DA REDE VÍTREA

Diferente da extração iônica, a taxa de dissolução da rede vítreia (indiretamente contabilizada pela dissolução de silício) apresenta relação de dependência linear com o tempo (PALENTA et al., 2013). Podem ser identificados quatro regimes cinéticos, que possuem seus respectivos mecanismos limitantes (SUMGLASS 2013, 2014): a taxa de dissolução apresenta seu maior valor no início do processo (primeiro regime), seguido por uma grande queda devido à reestruturação da rede de sílica e à saturação do meio corrosivo (segundo regime). Esse fenômeno é conhecido como efeito afinidade-passivação, e promove a estabilização da taxa de dissolução da rede vítreia para um valor quase constante de taxa residual (terceiro regime). Por fim, a precipitação de silicatos minerais pode alterar a taxa final de dissolução, porém esse fenômeno ainda não é bem conhecido (quarto regime).

2.4.3 FATORES QUE AFETAM A CORROSÃO DO VIDRO

Os principais fatores que influenciam a extensão e evolução da corrosão aquosa superficial do vidro são: a área de superfície exposta ao ambiente corrosivo; a natureza da solução aquosa e a temperatura. É natural concluir que a dissolução de íons alcalinos é proporcional à área superficial exposta à solução, incluindo também a relação entre superfície e volume do meio corrosivo. Já com relação à natureza da solução aquosa, diversos fatores devem ser citados. Estudos relativos à reposição da solução aquosa durante o processo corrosivo mostraram que houve um aumento da quantidade de sílica extraída em condições com poucas substituições da solução. Isso porque, nesses casos, o aumento do pH é muito maior, o que proporciona maiores dimensões do fenômeno da corrosão. Por fim, é de se supor que a quantidade de álcalis extraída de um vidro é maior quanto maior for a temperatura, conforme diversos estudos apontam. Em contato com soluções aquosas não é formada uma camada hidratada na superfície do vidro, uma vez que a sílica permanece dissolvida na solução. Já em atmosfera de vapor, a sílica, por não ter onde se dissolver, forma essa camada hidratada na superfície, podendo promover a reversibilidade da rede vítreia original (PAUL, 1982; BUNKER, 1994).

A variável que mais influencia o fenômeno de corrosão aquosa superficial de vidros é o pH do ambiente corrosivo. O estudo desses efeitos será visto com mais detalhes no tópico a seguir.

2.4.4 EFEITO DO PH NA DURABILIDADE QUÍMICA DO VIDRO

Como pode ser observado nas reações de corrosão aquosa do vidro, o valor do pH da solução depende da quantidade de íons alcalinos removidos da superfície e da dissolução da rede de sílica. A investigação da corrosão em diversos tipos de vidros silicatos mostra que o fenômeno se torna mais intenso em valores de pH maiores do que 9 ou 10. Abaixo de pH 9, a extração de álcalis é extensiva, e depende pouco do pH. Ocorre então um grande decrescimento entre pH 9 e 11, sendo esse decréscimo ainda maior em soluções altamente básicas. Em soluções cujo pH é maior do que 9, o ataque nucleófilo por OH^- é intensificado, aumentando a dissolução da rede de sílica (PAUL, 1982; BUNKER, 1994). A figura 5 mostra o efeito do pH na extração de óxidos de sódio e sílica em vidros silicatos comuns.

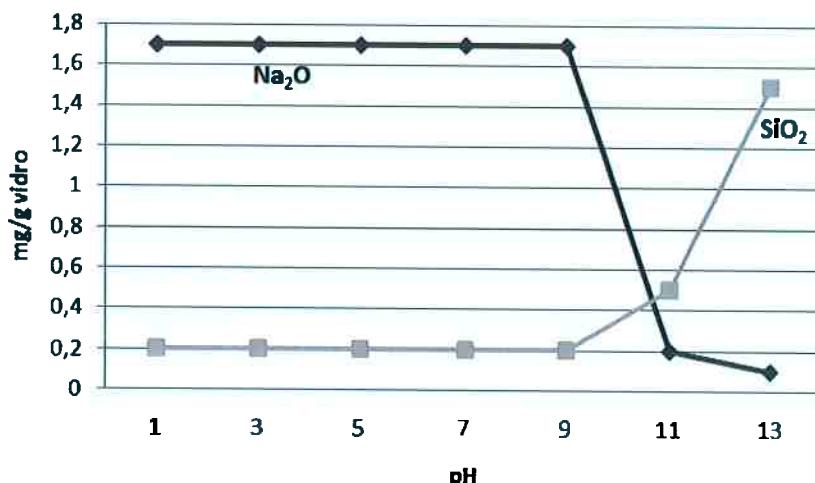


Figura 5 - Efeito do pH na extração de óxido de sódio e silício de um vidro 3SiO₂-Na₂O à 35°C.

Fonte: Paul (1982)

2.5 CASO “SANTA DA JANELA”

No ano de 2002 ocorreu na cidade de Ferraz de Vasconcelos (Grande São Paulo), um caso de manchas em vidraças de casas, que eram parecidas com imagens sacras. Moradores tentaram remover a mancha com produtos de limpeza, mas não obtiveram sucesso. Isso porque o fenômeno ocorreu devido aos processos de corrosão (ou iridescência) nas janelas de vidro, segundo mecanismos discutidos acima. A corrosão promoveu a mudança da rugosidade superficial do vidro, gerando um efeito “arco-íris” com a mudança da cor observada em diferentes ângulos de reflexão da luz (nas diferentes camadas). Porém, o que vale destacar é a ocorrência cotidiana desses fenômenos. As janelas de casas são comumente lavadas por jatos de água; esse procedimento favorece a ocorrência da corrosão aquosa dinâmica do vidro, na qual o ambiente corrosivo é constantemente renovado, não promovendo um aumento significativo do pH, impedindo assim o rompimento da rede de sílica (segunda etapa da corrosão). Nessa situação, também se deve observar a relação S/V entre a área exposta da superfície do vidro (S) e o volume da solução aquosa (V). Se essa relação for muito alta ($>1\text{cm}^{-1}$), o aumento do pH é significativo para promover a corrosão. Essa análise pode ser aplicada à janela exposta à chuva, situação na qual a relação S/V é alta; porém, a água da chuva é constantemente renovada durante o fenômeno, o que mais uma vez caracteriza a corrosão dinâmica. A formação das imagens é devida, portanto, a uma condição mais severa de corrosão, na qual gotas aprisionadas na superfície impedem a renovação da solução, promovendo a corrosão estática do vidro. O mesmo ocorre na estocagem

de placas de vidro em fábricas, onde a pequena distância de empilhamento pode aprisionar gotas de água entre placas, proporcionando uma alta razão S/V, aumentando rapidamente o pH e conduzindo a uma dissolução local do vidro (ZANOTTO, 2002, p. 8-14).

2.6 A ESTOCAGEM DO VIDRO PLANO NA FÁBRICA

Após deixarem os fornos onde foram produzidas, as chapas de vidro plano são armazenadas, empilhadas em geral na posição vertical, e permanecem estocadas até serem direcionadas aos pontos de revenda. É comum o uso de instrumentos espaçadores, que mantém as placas a uma distância mínima entre si, para evitar danos. Porém, como visto no tópico anterior, essas condições, combinadas com a umidade no interior da fábrica, são altamente favoráveis à corrosão aquosa da superfície.

O processo de fabricação do vidro plano denominado *float* faz com que a composição dos dois lados da chapa seja diferente. O lado em contato com o banho de estanho possui, por consequência, maior quantidade de estanho superficial, o que confere maior resistência à corrosão do que o lado exposto à atmosfera. Porém, o estanho promove a redução da propriedade de transmissão luminosa do vidro, o que inviabiliza a sua utilização para evitar o processo corrosivo.

Existem algumas práticas utilizadas pela indústria para aumentar a resistência dos vidros à corrosão, as quais envolvem a remoção de íons alcalinos (principalmente o sódio) da superfície. A remoção é feita a partir do aquecimento do material em atmosfera de SO₂, ou pela adição de substâncias químicas na superfície também em altas temperaturas (650°C), que promoverão reações de remoção dos íons. Dessa forma, são formados compostos como Na₂SO₄, os quais são removidos da superfície por lavagem ou outros métodos (PAUL, 1982).

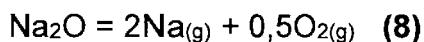
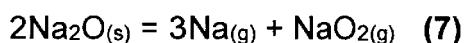
2.7 REMOÇÃO DO SÓDIO DA SUPERFÍCIE DO VIDRO

Ao estudar os mecanismos de corrosão da superfície do vidro por água, nota-se o papel relevante dos íons alcalinos, e em especial o sódio, na participação da troca iônica com os íons H⁺ da solução, ocasionando o posterior aumento de pH e rompimento da rede vítreia. Por isso, muitos estudos são focados

em encontrar maneiras economicamente viáveis para a remoção desses íons da superfície do vidro, impedindo que ocorra o processo corrosivo. Então, torna-se relevante o estudo das propriedades do sódio e do vapor de sódio, para determinação de parâmetros e condições favoráveis à sua remoção.

2.7.1 PROPRIEDADES DO VAPOR DE ÓXIDO DE SÓDIO

As propriedades termodinâmicas dos gases de NaO e Na₂O são bem estabelecidas no meio científico, mas ainda existem diversas controvérsias com relação às mesmas propriedades para o superóxido NaO₂, principalmente em relação à energia de ligação D₀ (Na-O₂). De acordo com os estudos teóricos desenvolvidos, a sublimação do Na₂O pode se dar de duas formas, de acordo com as reações a seguir:



A grande diferença geométrica entre NaO₂ e NaO₂⁺ faz com que o íon seja muito instável; assim, a partir de uma ionização vertical, o mesmo se dissocia espontaneamente em Na⁺ e O₂. E as pressões parciais de equilíbrio de Na, O₂, e NaO₂ são dependentes de D₀, e demais espécies eventualmente formadas não interferem nos valores de equilíbrio. A estabilidade termodinâmica do NaO₂ pode ser determinada pela pressão de sublimação do Na₂O através dos métodos de torsão-efusão, espectro de massa, e pelas curvas de eficiência de ionização (HILDENBRAND; LAU, 1993).

Em experimentos de torção-efusão para obtenção de propriedades termodinâmicas dos óxidos de sódio foram obtidas as pressões de equilíbrio de sublimação do Na₂O entre 1000 e 1050K (tabela 2). Os estudos cinéticos recomendam que D₀ (Na-O₂) na reação 7 tenha o valor de 243 kJ.mol⁻¹. Porém, as pressões teóricas calculadas para esse valor de D₀ são 2,4 vezes maiores do que as pressões medidas experimentalmente. Portanto, a reação 7 pode ser desconsiderada no processo de sublimação do óxido. Já as análises termodinâmicas, que levam à reação 8, conferem valores de D₀ na faixa de 156 a 159 kJ.mol⁻¹, consistente com os cálculos moleculares que propõem D₀<180kJ.mol⁻¹. Para maiores esclarecimentos sobre as incompatibilidades entre os estudos teóricos

e práticos, as análises cinéticas precisam ser reexaminadas (HILDENBRAND; LAU, 1993).

Tabela 2 - Comparação das pressões de sublimação medidas e preditas do Na₂O, para as reações 7 e 8 (em 10⁻⁶ atm).

T (K)	Medida	Reação 7	Reação 8
1011,4	0,945	0,959	2,3
1011,6	0,999	0,964	2,31
1023,8	1,33	1,36	3,26
1030,1	1,61	1,62	3,89
1032,7	1,73	1,74	4,18
1036,0	1,84	1,91	4,58
1041,4	2,14	2,21	5,3
1044,6	2,34	2,41	5,78
1046,9	2,49	2,57	6,14
1047,5	2,47	2,61	6,24
1048,7	2,55	2,69	6,44

Fonte: Hildenbrand e Lau (1993)

2.7.2 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E VAPORIZAÇÃO NO SISTEMA Na₂O-B₂O₃-SiO₂

Estudos apontam que vidros de sódio borrosilicatos sofrem alteração em sua volatilidade entre 1100 e 1400°C, devido à concentração de óxido de sódio. Além disso, a pressão parcial de vapor nesses sistemas é função da temperatura, da entalpia de formação e da energia de dissociação das moléculas. Destaca-se um trabalho realizado em vidros com a composição Na₂O-B₂O₃-SiO₂, no qual as propriedades termodinâmicas foram analisadas pelo método Knudsen de efusão e espectroscopia de massa (STOLYAROVA; IVANOV; STOLYAR, 2002). As propriedades foram avaliadas na faixa de temperatura de 1290 e 1360K, indicando a presença de íons Na⁺, NaBO₂⁺, Na₂BO₂⁺ e B₂O₃⁺ no vapor. A análise do potencial aparente desses íons mostra que NaBO₂⁺ e B₂O₃⁺ foram formados por ionização direta de suas moléculas precursoras, enquanto Na⁺ e Na₂BO₂⁺ sofreram ionização dissociativa, respectivamente, a partir de NaBO₂ e (NaBO₂)₂. A composição do vapor apresenta dependência da temperatura e da composição da fase condensada. Em sistemas com Na₂O/B₂O₃>1, o vapor apresenta maior quantidade de sódio atômico e oxigênio molecular. Na temperatura de 1200K, o vapor possui predominantemente NaBO₂; acima de 1300K as moléculas de B₂O₃ também passam ao vapor. Somente acima de 1800K são detectados íons SiO⁺, resultantes de ionização direta.

As pressões parciais das espécies NaBO_2 , $(\text{NaBO}_2)_2$ e B_2O_3 no vapor são dependentes da temperatura, e podem ser descritas segundo as equações 9, 10 e 11:

$$\log P[\text{NaBO}_2, \text{Pa}] = \frac{-(13916 \pm 569)}{T} + (12,59 \pm 0,02) \quad (9)$$

$$\log P[\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2, \text{Pa}] = \frac{-(18084 \pm 644)}{T} + (15,46 \pm 0,02) \quad (10)$$

$$\log P[\text{B}_2\text{O}_3, \text{Pa}] = \frac{-(24392 \pm 1473)}{T} + (16,68 \pm 0,07) \quad (11)$$

Essas equações foram obtidas em ensaios no intervalo de 1048-1156K para o NaBO_2 e $(\text{NaBO}_2)_2$, e 1453-1553K para o B_2O_3 (STOLYAROVA; IVANOV; STOLYAR, 2002).

2.8 TÓPICOS DE INTERESSE EM CORROSÃO AQUOSA DE VIDROS PLANOS

Uma análise dos principais estudos referentes ao fenômeno da corrosão aquosa de vidros revela um grande interesse na compreensão da cinética do processo, e dos fatores que influenciam (em especial a composição química do material). Deseja-se conhecer as diferentes etapas em que ocorre a dissolução da rede vítreia, além do papel do meio corrosivo (e condições de corrosão) na velocidade e nos resultados do fenômeno.

Na maioria dos experimentos laboratoriais, a corrosão é reproduzida para ocorrer em amostras de vidro moídas (ARAB et al., 2008; CAILLETEAU et al., 2008; LEDIEU et al., 2004), em pH e temperatura constantes (ARAB et al., 2008; LEDIEU et al., 2004; PALENTA et al., 2013) ou variados, para adequação às condições reais de utilização (CAILLETEAU et al., 2008). Os valores de temperatura empregados nos ensaios variam entre 90 e 95°C, e o pH mantido constante em cerca de 8,5. Outra variável importante no processo corrosivo é a relação área/volume (S/V) entre o vidro e a solução; quanto maior é essa relação, mais intensa é a dissolução da rede vítreia, devido ao maior aumento do pH. Valores típicos de relação S/V empregados variam entre 1 e 2 cm^{-1} (CAILLETEAU et al., 2008; LEDIEU et al., 2004).

Uma das maiores aplicações dos experimentos de cinética da corrosão foi o desenvolvimento de simulações Monte Carlo para predição do comportamento

do material sob condições corrosivas, em diversas composições e adaptados a diferentes aplicações tecnológicas (ARAB et al., 2008; CAILLETEAU et al., 2008; LEDIEU, 2004).

A fim de monitorar os parâmetros e avaliar os resultados dos ensaios práticos de corrosão, diversos testes devem ser conduzidos para um completo entendimento do fenômeno. Para medir a área superficial do pó de vidro utilizado nos ensaios, é comum a análise de adsorção BET (CAILLETEAU et al., 2008; LEDIEU et al., 2004). Já para a análise da composição da solução onde os íons foram dissolvidos, os métodos colorimétricos são os mais adequados - particularmente para medir a concentração de sódio (CAILLETEAU et al., 2008; LEDIEU et al., 2004; PALENTA et al., 2013). Porém existem métodos que oferecem maior precisão, como espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado (ICP-AES) (LEDIEU et al., 2004). Por fim, é necessária a análise das alterações estruturais nas superfícies corroídas; para tal fim, é comum a utilização de espectroscopia de infravermelho para medição da reflectância, e espectroscopia por ultravioleta visível para medição da transmissão luminosa (PALENTA et al., 2013). Também se pode empregar a difração de raio-X de baixo ângulo (ARAB et al., 2008) ou espectroscopia de elétrons excitados por raio-X (XPS) (PALENTA et al., 2013).

Nos estudos da cinética de dissolução dos cátions (primeira fase da corrosão), a fim de comparar a dissolução de cátions diferentes, foi comumente aplicado o conceito de *fração dissolvida (FD)* (CAILLETEAU et al., 2008; LEDIEU et al., 2004):

$$FD(i) = \frac{c_i V}{f_i m} \quad (12)$$

Onde c_i é a concentração medida para o cátion i ; f_i é a fração mássica do elemento i na composição do vidro; V é o volume da solução e m é a massa inicial da amostra de vidro. Essa adaptação na análise permite determinar que os valores de FD devam ser iguais para cátions diferentes quando a dissolução for congruente, e devem diferir apenas no caso de dissolução seletiva.

2.8.1 A INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO NO FENÔMENO DA CORROSÃO

Nos estudos da cinética da corrosão aquosa, a primeira evidência encontrada por diversos autores é de que fração dissolvida de diferentes cátions atinge um limite máximo a partir do qual se torna estacionário (ARAB et al., 2008; LEDIEU et al., 2004). As propriedades do regime estacionário, bem como o tempo para que se atinja esse estado, apresentam enorme variação de acordo com a composição do vidro. Porém, especificamente para o silício, a sua concentração final em solução tende a ser independente da composição inicial ou da relação S/V do processo corrosivo (LEDIEU et al., 2004).

A investigação da influência do boro na composição indicou que para menores concentrações de B_2O_3 no vidro (até 15%), a fração dissolvida de boro, sódio e silício é a mesma. O aumento da porcentagem de B_2O_3 promove uma dissolução muito maior de sódio e boro em relação ao silício, até atingir uma saturação quando a porcentagem é de 20%.

Enquanto os elementos boro, sódio e cálcio na rede vítreia são facilmente dissolvidos em solução, estudos mostram que o zircônio é considerado insolúvel, e um aumento na quantidade de ZrO_2 na composição do vidro pode promover uma redução na taxa de dissolução dos cátions (primeira fase do processo corrosivo). Apenas com a dissolução de todos os cátions coordenados ao zircônio é que o mesmo pode ser transferido à solução. Além disso, o zircônio possui um efeito endurecedor, dificultando a dissolução de seus vizinhos. Porém, o aumento da fração de zircônio no vidro gera um aumento na fração dissolvida de cátions. Isso porque menores taxas de dissolução diminuem a velocidade da reorganização da rede vítreia, diminuindo também o fechamento de poros e facilitando as trocas iônicas ao longo do tempo (ARAB et al., 2008).

Quanto maior a quantidade de sílica na rede vítreia, maior é a durabilidade química e resistência à corrosão do vidro. Para uma quantidade fixa de sílica, a durabilidade máxima é obtida quando há aproximadamente a mesma quantidade de boro e sódio na composição. O aumento da quantidade desses íons aumenta a quantidade de ligações químicas fracas na rede vítreia, facilmente atacadas por processos corrosivos. Adiciona-se a esse fato o efeito geométrico causado pela dissolução de cátions, aumentando a área superficial de interface com a solução entre 2 e 5 vezes (LEDIEU et al., 2004). Os cátions são cada vez mais

rapidamente removidos do vidro, promovendo a formação de uma rede porosa hidratada (primeira fase da corrosão). Com a saturação de silício em solução inicia-se a reestruturação da camada gel, a qual restringe a posterior dissolução de cátions. Portanto, pode-se afirmar que a extensão do processo corrosivo é determinada por uma competição entre a extração de íons solúveis e aumento da área de contato com a solução, e a reestruturação da rede de sílica, que atua como camada protetora impedindo a continuação do processo (CAILLETEAU et al., 2008; LEDIEU et al., 2004).

A variação entre as taxas de dissolução de cátions em diferentes composições de vidro é causada principalmente pelos diferentes aumentos na área de interface entre o vidro e a solução. Os detalhes da rede vítreia (como os diferentes complexos iônicos formados pelos cátions) empenham um papel secundário ao influenciar o processo (CAILLETEAU et al., 2008). Em vidros com grande quantidade de cátions insolúveis (como zircônio, alumínio ou ferro), o aumento da área superficial é limitado e a camada alterada na superfície fica empobrecida em silício. Nesses casos, portanto, o fenômeno de corrosão ganha uma extensão bem menor em relação aos vidros com menor quantidade de cátions insolúveis (LEDIEU et al., 2004).

3 OBJETIVOS

O presente trabalho visou avaliar a eficiência do tratamento da superfície do vidro com laser de CO₂ como forma de prevenir a ocorrência da corrosão aquosa. A hipótese foi de que a potência do laser é capaz de oferecer energia suficiente para que os íons sódio na superfície do material possam ser extraídos. Dessa forma, não haveria dissolução desses íons no contato do vidro com a água, impedindo que haja o aumento de pH e rompimento da rede de sílica.

Nesse trabalho foram selecionadas determinadas combinações de potência e velocidade do laser para serem investigadas, sob o critério de não promoverem alterações visuais e de propriedades ópticas do material. Foram conduzidos ensaios da primeira etapa de corrosão, que corresponde à dissolução do sódio para solução. A hipótese proposta foi analisada através de medidas de pH, condutividade elétrica e análise química.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram obtidas amostras de vidro plano da produção de vidro *float* diretamente da fábrica da Saint Gobain, empresa do grupo Cebrace, em Jacareí/São Paulo. As amostras possuem dimensões principais de 10x10cm, com 4 mm de espessura. Todas as análises e ensaios foram realizados na superfície em contato com a atmosfera durante o processo *float*, que pode ser identificada através do corte, conforme mostra a figura 6.



Figura 6 – Identificação do lado da amostra de vidro em contato com a atmosfera.

4.2 ENSAIOS PRELIMINARES DE POTÊNCIA E VELOCIDADE DO LASER

As irradiações de laser de CO₂ foram realizadas na máquina de corte e gravação RuiJie Laser RJ-1060, do laboratório InovaLab da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. A potência nominal do laser é 90 W, mas a potência de pico de trabalho pode chegar a 103 W. A resolução mínima do laser é 0,025 mm.

Foi feito um ensaio preliminar em uma das amostras para avaliação visual da alteração promovida pelo laser. Na superfície dessa amostra foram designadas regiões quadradas de 1x1 cm, formando linhas e colunas. Para cada quadrado foi designada uma combinação de velocidade e potência do laser, e a irradiação foi feita segundo essa designação. A figura 7 mostra o resultado do laser e as combinações de potência e velocidade.

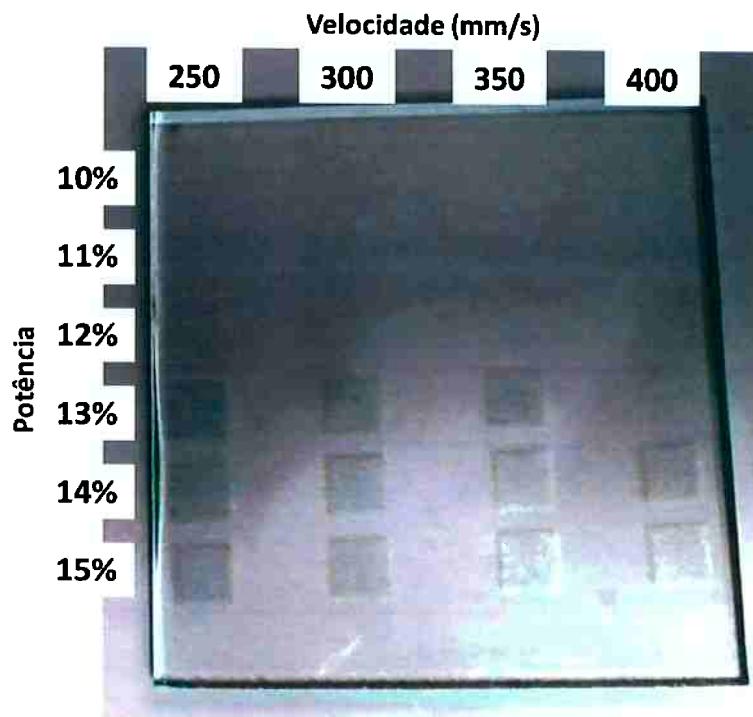


Figura 7 – Resultado da irradiação preliminar de laser de CO₂, indicação as combinações de potência e velocidade utilizadas.

4.3 ANÁLISE SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA CONFOCAL

A partir da irradiação preliminar do laser de CO₂ (figura 7), foi possível observar quais combinações de potência e velocidade não promoveram alterações visuais no vidro. Para detalhamento das alterações imprimidas pelo laser, foi feita uma análise em Microscópio Confocal das regiões de potência 12%, além da análise da região não afetada pelo laser. Essa potência foi escolhida, pois as regiões apresentaram transição entre pequena e nenhuma alteração visual. Dessa forma, obteve-se um amostral significativo de alterações visuais para enfoque nas próximas etapas.

A microscopia confocal foi realizada em microscópio Leica DCM 3D, equipamento do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, com utilização da lente de 2,5x. Essa análise permite a obtenção de imagens tridimensionais da superfície da amostra, bem como parâmetros de rugosidade, com resolução de até a 0,1 nm.

4.4 ENSAIO DA PRIMEIRA ETAPA DE CORROSÃO

Após as análises acima, foram escolhidas algumas amostras para realização dos ensaios de corrosão, focados na primeira etapa, que corresponde à dissolução dos íons de sódio para a superfície. Em 4 amostras foi feita a irradiação do laser de CO₂, em uma região de 8x8 cm centralizada nas mesmas. Para cada amostra foi escolhida uma combinação de potência e velocidade, conforme descrito na tabela 3. Além disso, foram escolhidas algumas amostras para serem comparadas com os resultados das amostras submetidas ao laser. São elas: amostra conforme recebida da fábrica, sem nenhuma alteração; amostra submersa por 24h em água destilada; e amostra que sofreu a maior alteração visual (potência de 15% e velocidade de 250 mm/s, de acordo com a figura 7). A amostra que sofreu submersão foi escolhida, pois o contato com grande quantidade de água (aproximadamente 3 litros) por 24h deve supostamente dissolver a maioria dos íons sódio da superfície. Assim, essa amostra seria o extremo oposto da amostra que não sofreu alteração para a comparação de dados.

Tabela 3 – Amostras selecionadas para ensaio da primeira etapa de corrosão.

Amostra	Característica
1	Amostra conforme recebida da fábrica
2	Amostra submersa por 24h em água destilada
3	Amostra irradiada com potência de 15% e velocidade de 250 mm/s
4	Amostra irradiada com potência de 12% e velocidade de 250 mm/s
5	Amostra irradiada com potência de 12% e velocidade de 300 mm/s
6	Amostra irradiada com potência de 12% e velocidade de 350 mm/s
7	Amostra irradiada com potência de 12% e velocidade de 400 mm/s

Foi construído um dispositivo de corrosão para permitir o controle da relação S/V de água destilada utilizada como meio corrosivo, para que esse parâmetro pudesse ser o mesmo ou o mais próximo possível entre as amostras. A estrutura, mostrada na figura 8, foi confeccionada em acrílico, com um o-ring entre as placas para evitar o vazamento da água destilada. As amostras de vidro foram centralizadas entre as duas placas de acrílico, e as porcas-borboletas foram apertadas até o seu máximo. A água destilada foi introduzida em volume controlado

de 10 mL com auxílio de seringas, através da abertura da placa superior, cujo diâmetro possui 5 cm.

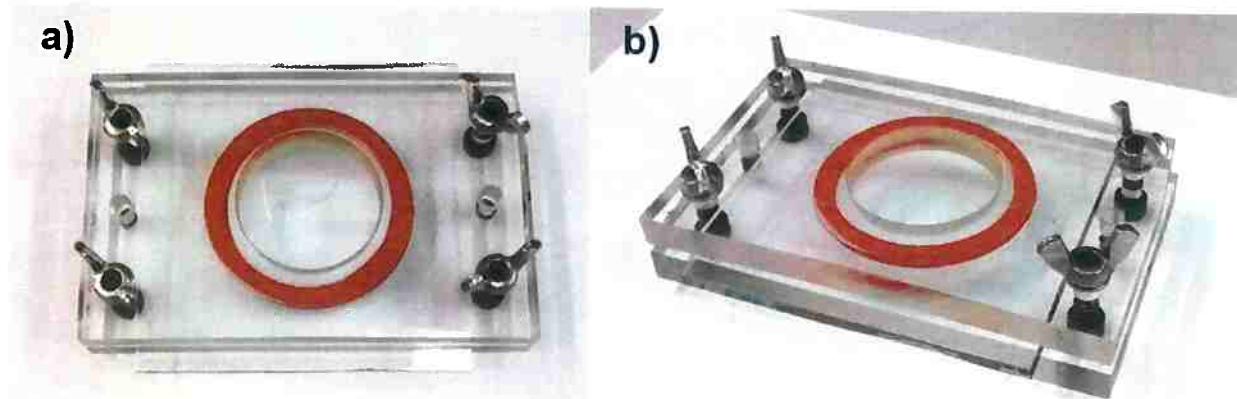


Figura 8 – Vista a) superficial e b) tridimensional do sistema confeccionado para corrosão das amostras.

A tabela 4 mostra os volumes de água destilada reais introduzidos no sistema de corrosão para cada amostra, obtidos através da medição da massa e conversão a partir da densidade. Cada ensaio de corrosão foi executado por 30 minutos, e após esse tempo, a água foi retirada com o auxílio de seringas, pesada e armazenada para as medições de pH, condutividade e análise química. O volume de água armazenado está também registrado na tabela 4, e observa-se que esse número é um pouco menor do que o volume de água introduzido, devido às perdas na remoção pela seringa. O tempo de 30 minutos foi estabelecido como sendo suficiente para promover a dissolução do sódio superficial para a solução.

Tabela 4 – Volume de água destilada introduzido no dispositivo de corrosão, e volume armazenado para as análises em cada amostra.

Amostra	Volume de água introduzido para corrosão (mL)	Volume de água armazenado para análises (mL)
1	9,9179	8,8050
2	9,7729	8,7631
3	10,4448	9,9888
4	9,9594	9,0012
5	9,6868	8,5904
6	9,6707	8,5799
7	10,0631	8,1927

4.5 MEDIDAS DE pH, CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E ANÁLISE QUÍMICA

As soluções de corrosão armazenadas foram então caracterizadas em termos de pH, condutividade elétrica e análise química. As medidas de pH e condutividade elétrica foram conduzidas em peagâmetro e condutivímetro, respectivamente, em equipamento ESA 9800, com utilização do software Matec Applied Sciences. Para cada ciclo de medições foram realizadas 10 leituras, das quais se obteve o desvio padrão. As medições foram aferidas até atingir-se a estabilização nos valores.

A análise química foi realizada pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP. A técnica utilizada foi ICP-AES, que consiste em utilizar o plasma indutivo acoplado para promover a excitação de átomos e íons, os quais emitirão uma radiação eletromagnética em um comprimento de onda característico. A intensidade da emissão é então relacionada com a concentração do elemento na amostra analisada (“Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy”).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 9 e 10 mostram, respectivamente, as imagens da superfície de cada região analisada pelo Microscópio Confocal, com a utilização de lente 2,5x, e o relevo tridimensional da superfície após tratamento da imagem inicial. O Microscópio Confocal realiza uma medida inicial da topografia, a qual não corresponde a 100% da superfície. Por isso, é feita uma correção e extração das medidas para a totalidade da superfície, e os detalhes do procedimento realizado podem ser vistos no Anexo 1. No Anexo 2 também é possível ver a distribuição de rugosidade para cada região.

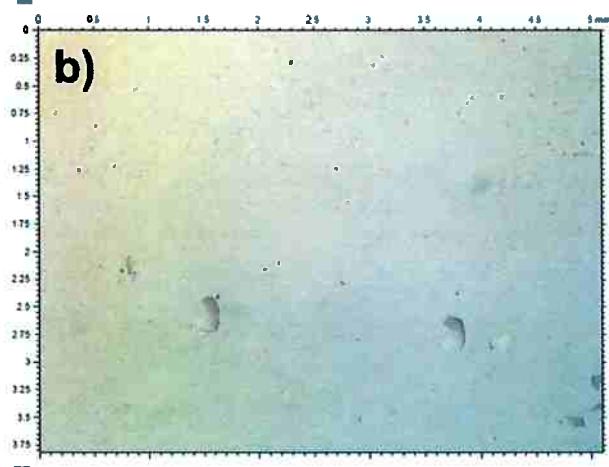
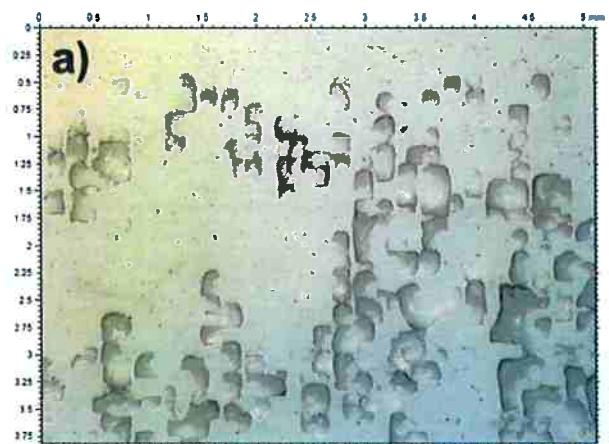


Figura 9 – Imagem feita por Microscópio Confocal, lente de 2,5x, da região a) alterada por laser com potência de 12% e velocidade de 250 mm/s e b) alterada por laser com potência de 12% e velocidade de 300 mm/s

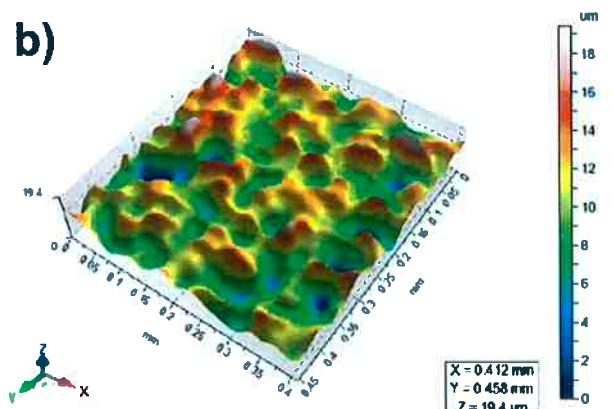
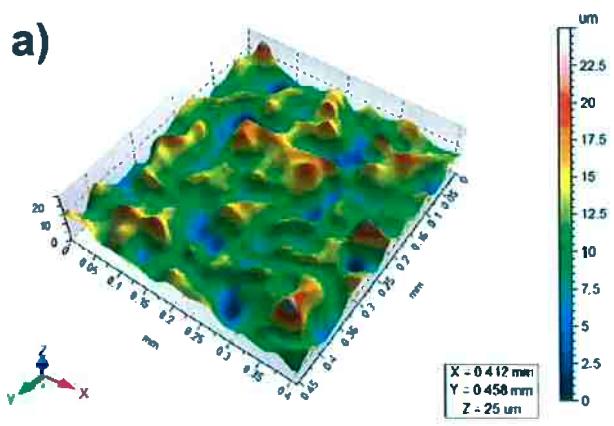


Figura 10 – Relevo tridimensional feito a partir da imagem do Microscópio Confocal, lente de 2,5x, da região a) alterada por laser com potência de 12% e velocidade de 250 mm/s e b) alterada por laser com potência de 12% e velocidade de 300 mm/s

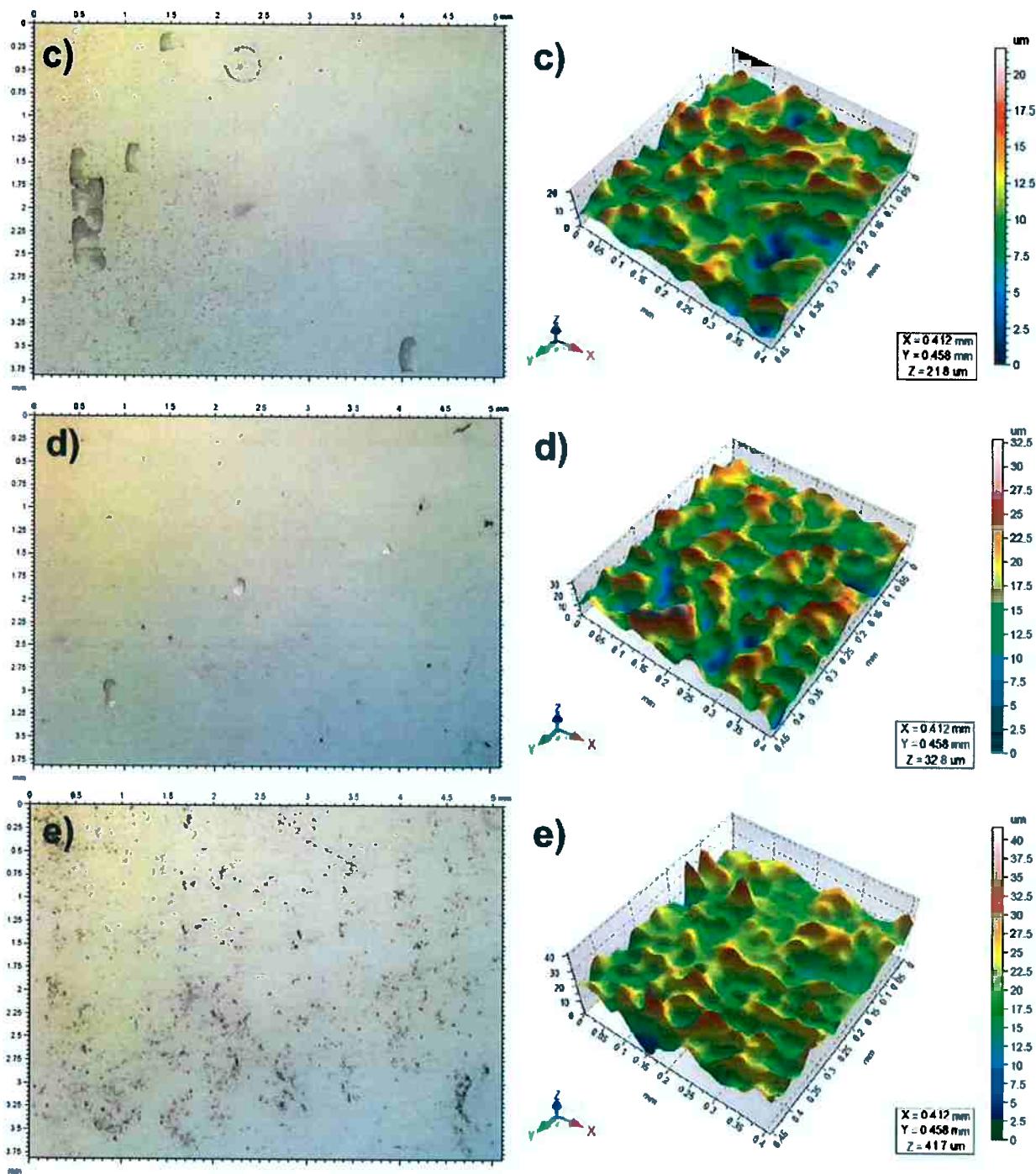


Figura 9 (cont.) – Imagem feita por Microscópio Confocal, lente de 2,5x, da região c) alterada por laser com potência de 12% e velocidade de 350 mm/s, d) alterada por laser com potência de 12% e velocidade de 400 mm/s e e) sem alteração por laser

Figura 10 (cont.) – Relevo tridimensional feito a partir da imagem do Microscópio Confocal, lente de 2,5x, da região c) alterada por laser com potência de 12% e velocidade de 350 mm/s, d) alterada por laser com potência de 12% e velocidade de 400 mm/s e e) sem alteração por laser

Para complementar as análises, a tabela 5 mostra os valores da rugosidade média de cada região:

Tabela 5 – Rugosidade média das superfícies analisadas por Microscópio Confocal.

Região	Rugosidade Média (μm)
Laser com potência de 12% e velocidade de 250 mm/s	2,67
Laser com potência de 12% e velocidade de 300 mm/s	2,25
Laser com potência de 12% e velocidade de 350 mm/s	2,36
Laser com potência de 12% e velocidade de 400 mm/s	3,73
Não afetada pelo laser	2,81

Pelos resultados acima, pode-se concluir que a região cuja rugosidade média mais se aproxima da rugosidade média da superfície do vidro (região não afetada pelo laser) é a região irradiada com potência de 12% e velocidade de 250 mm/s. Porém, a principal observação que pode ser extraída é o fato de todas as rugosidades possuírem valores próximos (considerando que a escala é micrométrica), o que oferece indícios de que o laser não promove alterações nas propriedades ópticas do material. Então, se os resultados para utilização do laser como proteção à corrosão aquosa forem favoráveis, as combinações de potência e velocidade que não promoveram alterações visuais na superfície podem ser aplicadas.

Nas tabelas 6 e 7 estão registrados, respectivamente, os valores de pH e condutividade elétrica das soluções resultantes de cada ensaio de corrosão, bem como da água destilada empregada nos ensaios. Pode-se observar que os valores de condutividade elétrica para todas as amostras irradiadas com laser (amostras 3 a 7) foram consideravelmente inferiores em comparação com a amostra conforme recebida da fábrica (amostra 1). Além disso, a condutividade elétrica também foi bem menor ao compararmos com a amostra submersa por 24h em água destilada (amostra 2). Acredita-se que, após a dissolução dos íons sódio durante as 24h, as camadas mais internas do vidro passam a ter conexão com o meio externo (devido aos vazios deixados pelos íons). Com isso, no ensaio de corrosão ainda ocorreu a dissolução iônica, gerando maiores valores de condutividade elétrica. Já a irradiação do laser, além de oferecer energia para que os íons sejam extraídos, promove a fusão superficial localizada do material, bloqueando qualquer conexão das camadas

internas com a atmosfera. Assim, a proteção à corrosão é mais efetiva, e isso se reflete nos valores mais baixos de condutividade elétrica (valores mais próximos aos da água destilada). O valor do pH entre as amostras irradiadas permanece praticamente constante (entre 6 e 6,4), bem menor do que o pH da amostra vinda da fábrica, o que dá suporte à hipótese de proteção à corrosão pelo laser.

Tabela 6 – Valores de pH da água destilada e das soluções resultantes dos ensaios de corrosão.

Amostra	pH	Erro
Água destilada	5,572	0,009
1	8,512	0,006
2	6,489	0,015
3	6,468	0,005
4	6,463	0,005
5	6,452	0,011
6	6,037	0,015
7	6,322	0,003

Tabela 7 – Valores de condutividade elétrica da água destilada e das soluções resultantes dos ensaios de corrosão.

Amostra	Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Erro
Água destilada	4,056	0,033
1	32,837	0,185
2	25,978	0,107
3	11,668	0,052
4	12,260	0,097
5	7,550	0,196
6	10,092	0,148
7	6,477	0,032

A figura 11 oferece uma percepção visual da diminuição da condutividade elétrica para as soluções resultantes da corrosão de amostras irradiadas com potência de 12%, em qualquer velocidade, quando comparadas com a amostra original da fábrica e com a amostra submersa em água destilada.

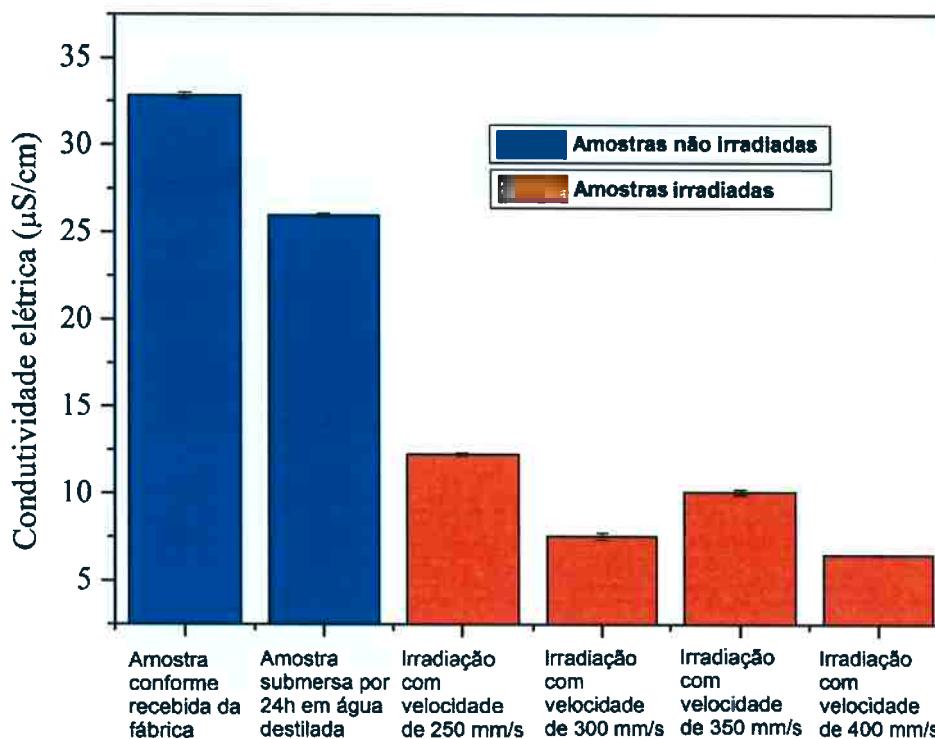


Figura 11 – Comparação entre os valores de condutividade elétrica da solução resultante da corrosão das amostras não irradiadas, e amostras irradiadas com potência de 12% nas diferentes velocidades.

Analizando os resultados de condutividade elétrica para as amostras irradiadas com potência 12%, pode-se observar uma correlação praticamente inversa entre o valor da condutividade e a velocidade de irradiação. A razão para tal resultado reside no fato de que, em maiores velocidades de irradiação, a alteração sobre a superfície do vidro foi bem maior do que a executada em velocidades menores. Assim, para tais amostras a área superficial exposta para a dissolução iônica é maior, resultando em mais íons dissolvidos para o mesmo tempo de ensaio de corrosão, ocasionando um maior valor de condutividade elétrica.

A tabela 8 apresenta os resultados da análise ICP-AES das soluções resultantes da corrosão, podendo-se observar que para a maioria das amostras a concentração de sódio é inferior a 0,1 mg/L. Devido à perda da solução da amostra irradiada com potência 12% e velocidade de 350 mm/s, não foi possível obter a análise química da mesma.

Amostra	Na (mg/L)
1	<0,1
2	<0,1
3	0,24
4	<0,1
5	<0,1
7	<0,1

Tabela 8 – Concentração de sódio nas soluções resultantes da corrosão, pela técnica ICP-AES.

6 CONCLUSÃO

Os estudos conduzidos nesse trabalho permitem concluir que a irradiação do laser de CO₂ na superfície de vidros planos industriais possui um excelente desempenho na proteção desse material contra a corrosão aquosa. O melhor resultado obtido foi para a irradiação do laser na potência de 12% e velocidade de 400 mm/s, que além de proporcionar a menor condutividade elétrica na solução resultante da corrosão, foi a combinação que não gerou nenhuma alteração visual, preservando as propriedades e características do material original.

Essas conclusões oferecem um incentivo para a continuação dos estudos e exploração de outras variáveis que afetam o comportamento do processo de corrosão. Os resultados podem então ser estruturados em processos industriais, os quais trarão inúmeros benefícios no que tange à prevenção desse fenômeno.

Como sugestão para futuros trabalhos, recomenda-se a avaliação das propriedades ópticas dos vidros irradiados em comparação com as propriedades dos vidros comuns. Dessa forma, as evidências quanto à conservação dessas propriedades serão mais assertivas.

Também é interessante realizar os ensaios em diferentes composições de vidro, para avaliar o impacto do laser em uma gama maior de produtos.

7 REFERÊNCIAS

- ARAB, M. et al. **Aqueous alteration of five-oxide silicate glasses:** experimental approach and Monte Carlo modeling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, p. 155-161, 2008.
- BUNKER, B. C. **Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, p. 300-308, 1994.
- CAILLETEAU, C. et al. **On the effect of glass composition in the dissolution of glasses by water.** *Journal of Non-Crystalline Solids* 354, p. 117-123, 2008.
- CALLISTER, W.D. **Materials Science and Engineering: An Introduction.** 3^a ed. New York: Wiley, 1994.
- HILDENBRAND, D. L.; LAU, K. H. **Mass spectrum and sublimation pressure of sodium oxide vapor:** Stability of the superoxide molecule NaO₂. *AIP The Journal of Chemical Physics* 98, 1993.
- Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy.** Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Inductively_coupled_plasma_atomic_emission_spectroscopy>. Acesso em: 22 mai. 2017.
- KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. **Introduction to Ceramics.** 2^a ed. Wiley, 1975.
- LEDIEU, A. et al. **Leaching of borosilicate glasses – I. Experiments.** *Journal of Non-Crystalline Solids* 343, p. 3-12, 2004.
- MONTANO, P.; BASTOS, H. **A indústria de vidro plano:** conjuntura atual e perspectivas. BNDES Setorial, 2013.
- PALENTE, T. et al. **Characterization of corrosion effects on float glass coated by CCVD.** *Surface & Coatings Technology* 232, p. 742-746, 2013.

PAUL, A. **Chemistry of Glasses**. Chapman and Hall Ltd., 1982.

SCHOLES, S. R. **Modern Glass Practice**. Cahners Books, Boston, 1975.

SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. Royal Society of Chemistry, 2005.

STOLYAROVA, V.; IVANOV, G.; STOLYAR, S. **Vaporization and Thermodynamic Properties of Melts in the Na₂O–B₂O₃–SiO₂ System**. Glass Physics and Chemistry, p. 112-116, 2002.

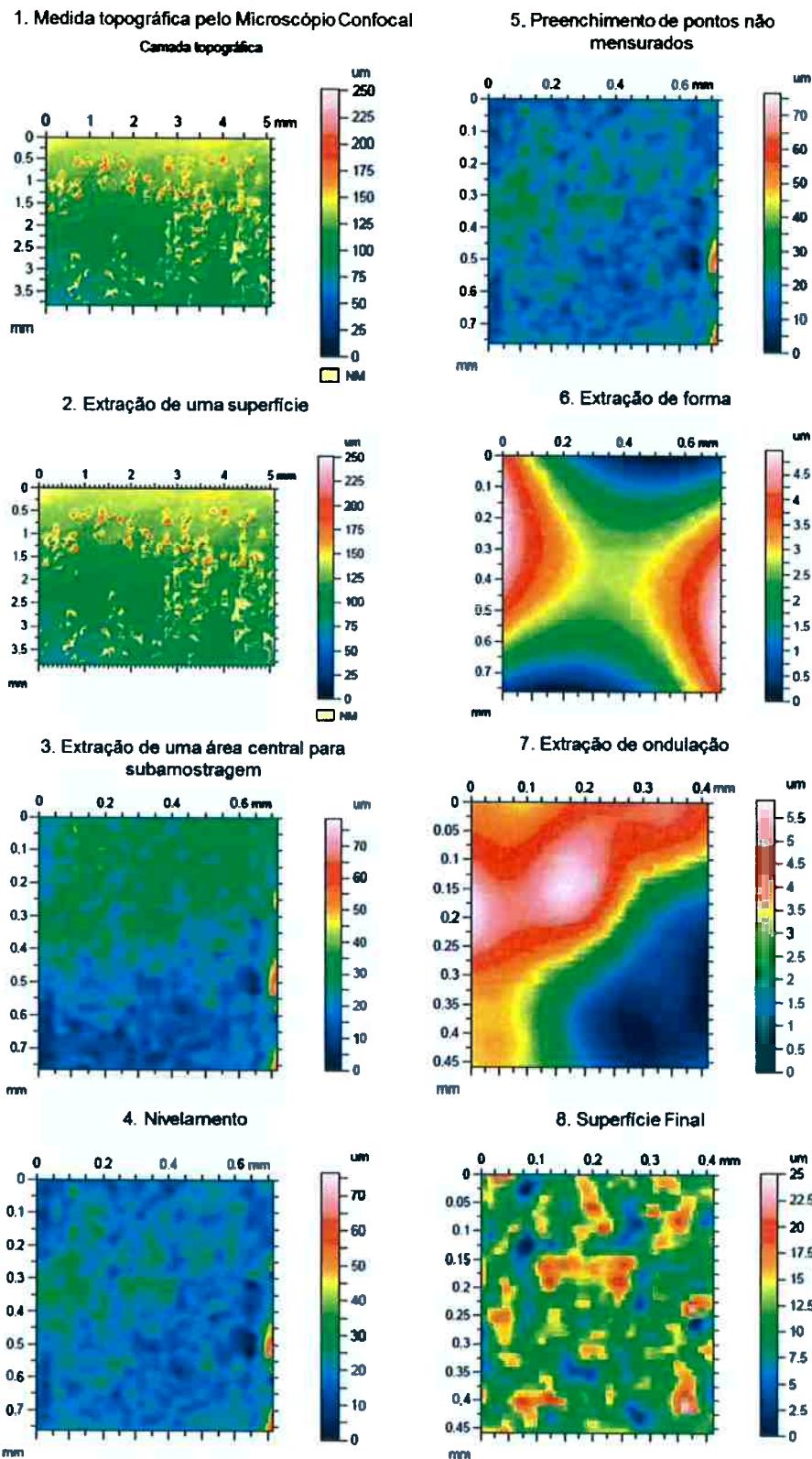
SUMGLASS 2013. **Open scientific questions about nuclear glass corrosion**. Procedia Materials Science 7, p. 163-171, 2014.

TOURNIÉ, A.; RICCIARDI, P.; COLOMBAN, P. **Glass Corrosion Mechanisms: A multiscale analysis**. Solid State Ionics, p. 2142-2154, 2008.

ZANOTTO, E. D. **A santa das vidraças** - mais um mito do vidro. Revista Pesquisa Fapesp, p. 8-14, 2002.

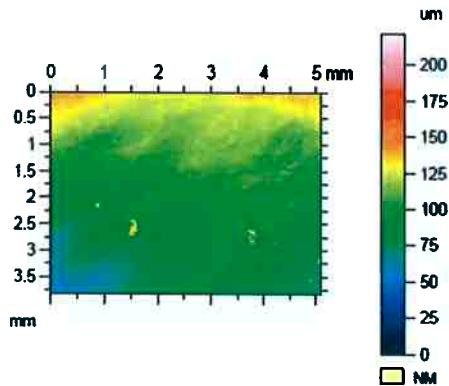
ANEXO I – Procedimentos de correção das imagens do Microscópio Confocal

Região irradiada com potência de 12% e velocidade de 250 mm/s.

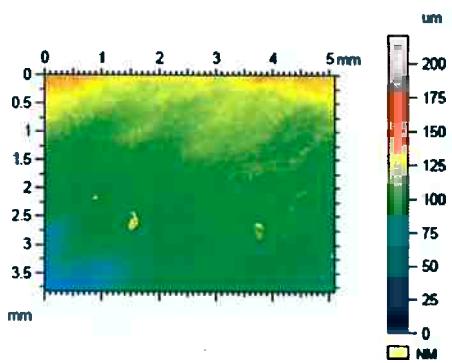


Região irradiada com potência de 12% e velocidade de 300 mm/s.

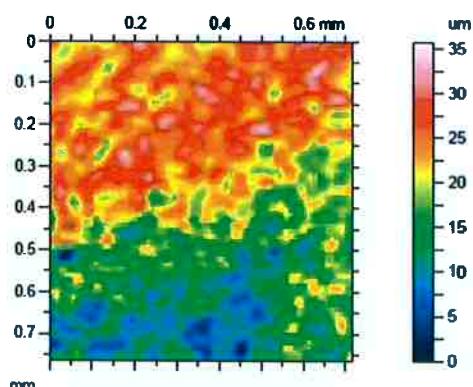
1. Medida topográfica pelo Microscópio Confocal
Camada topográfica



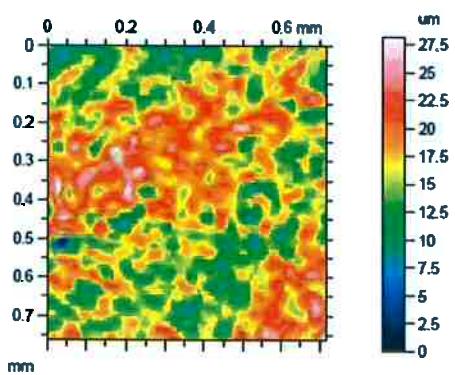
2. Extração de uma superfície



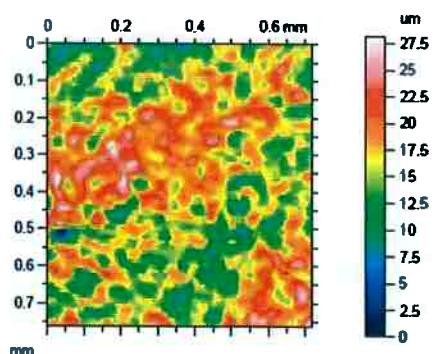
3. Extração de uma área central para subamostragem



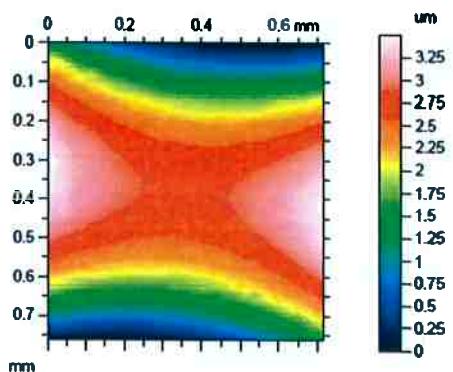
4. Nivelamento



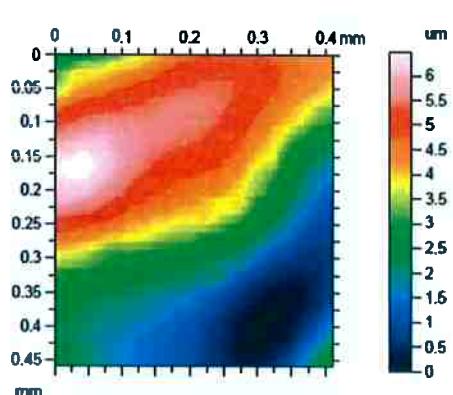
5. Preenchimento de pontos não mensurados



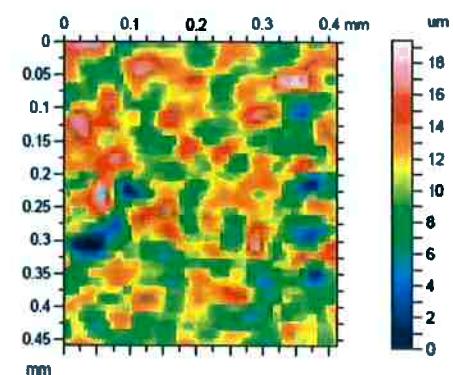
6. Extração de forma



7. Extração de ondulação

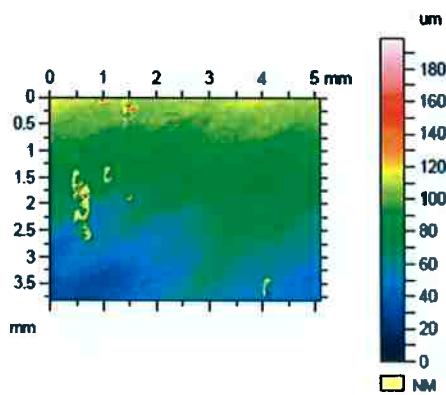


8. Superfície Final

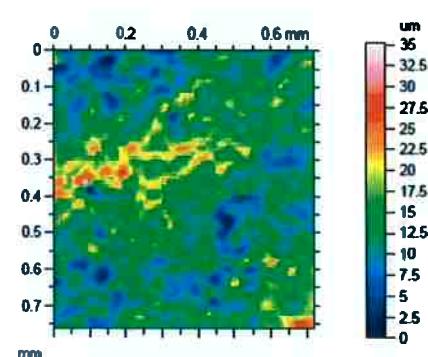


Região irradiada com potência de 12% e velocidade de 350 mm/s.

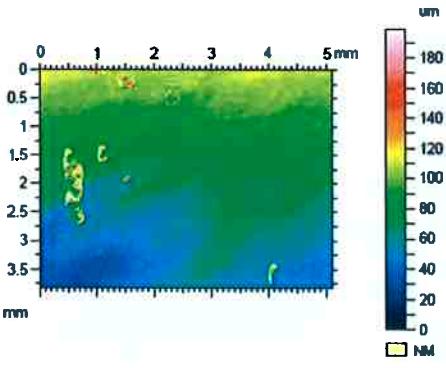
1. Medida topográfica pelo Microscópio Confocal
Camada topográfica



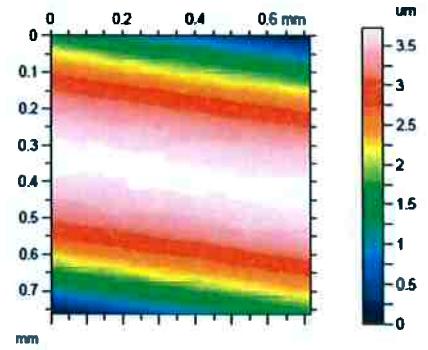
5. Preenchimento de pontos não mensurados



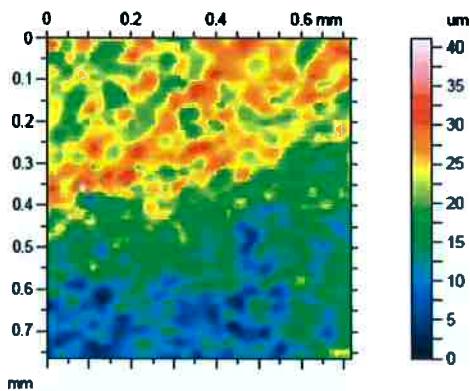
2. Extração de uma superfície



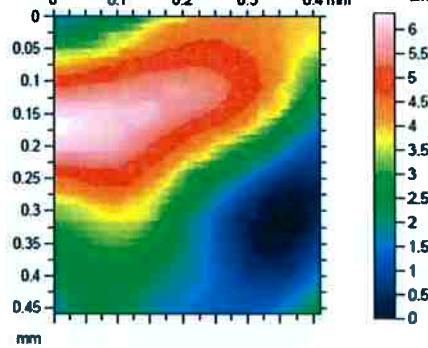
6. Extração de forma



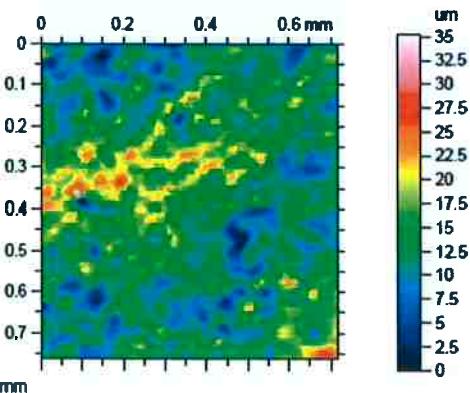
3. Extração de uma área central para subamostragem



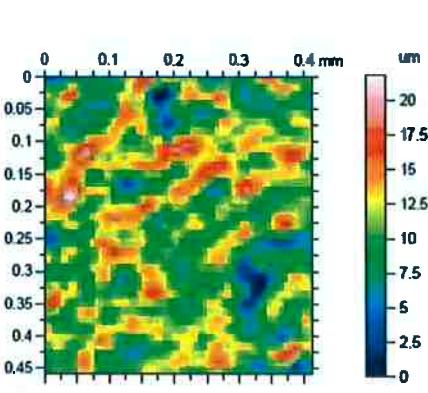
7. Extração de ondulação



4. Nivelamento

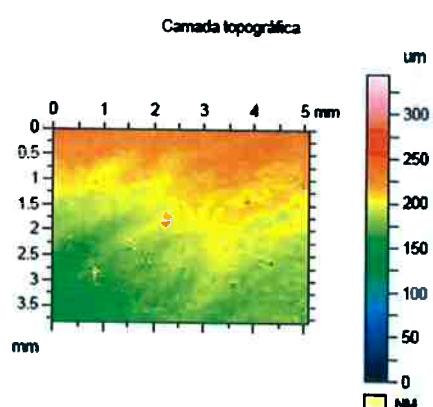


8. Superfície Final

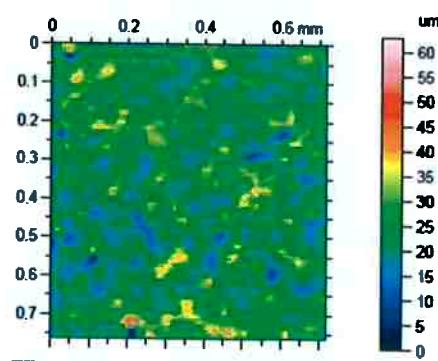


Região irradiada com potência de 12% e velocidade de 400 mm/s.

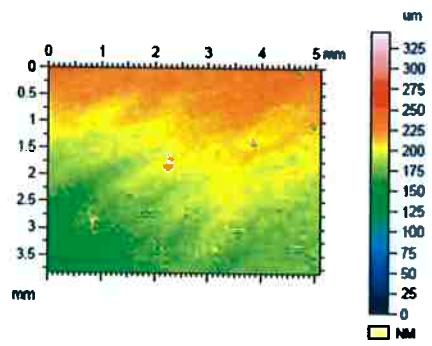
1. Medida topográfica pelo Microscópio Confocal



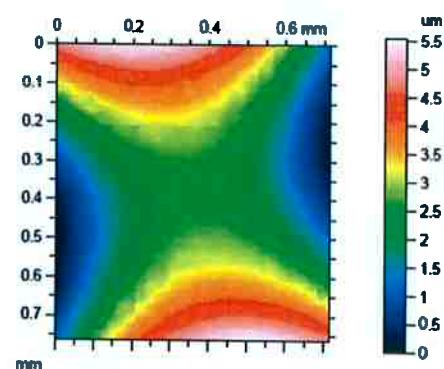
5. Preenchimento de pontos não mensurados



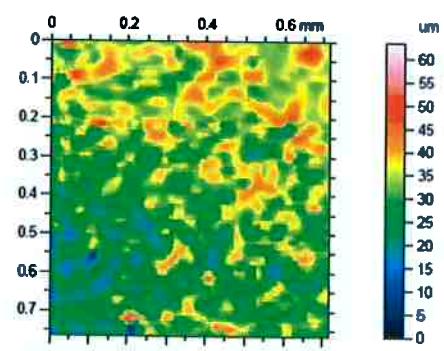
2. Extração de uma superfície



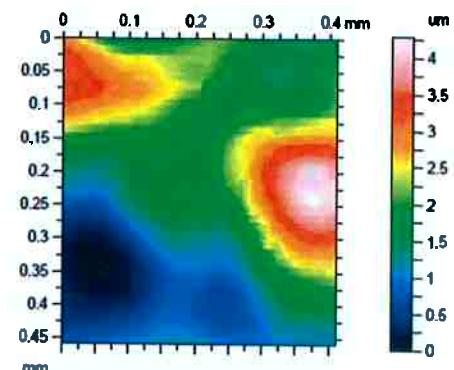
6. Extração de forma



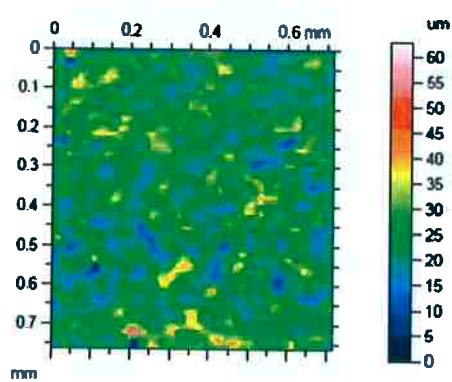
3. Extração de uma área central para subamostragem



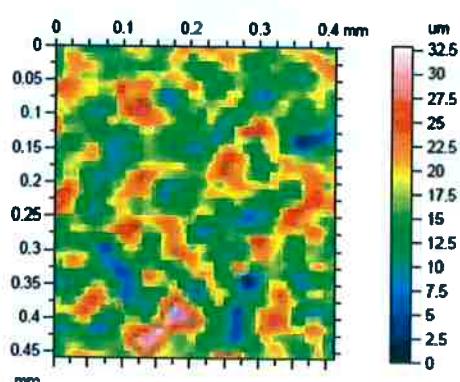
7. Extração de ondulação



4. Nivelamento

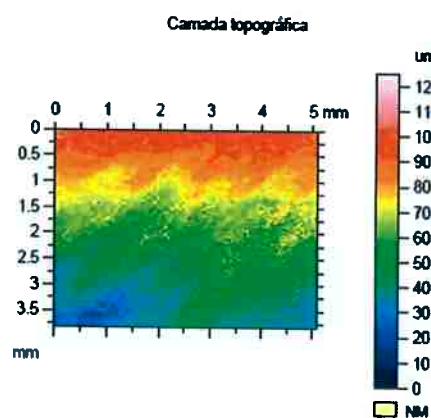


8. Superfície Final

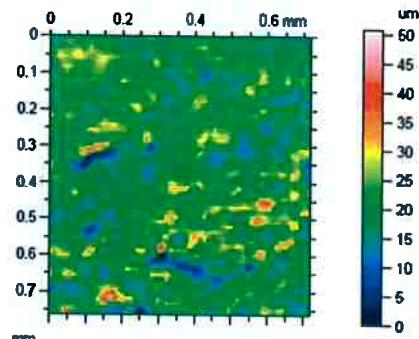


Região não irradiada.

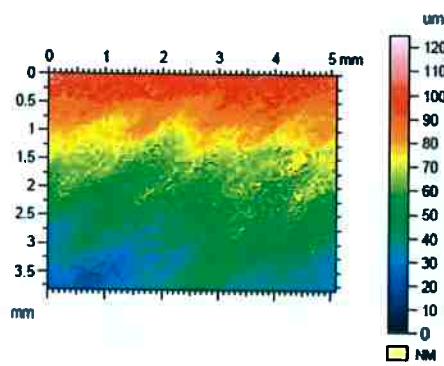
1. Medida topográfica pelo Microscópio Confocal



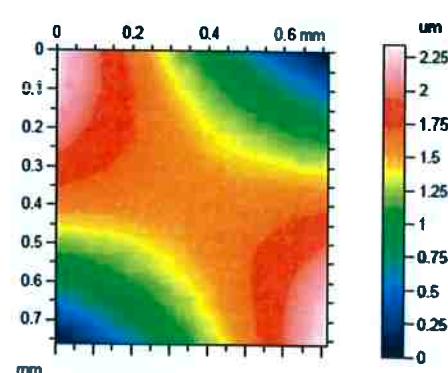
5. Preenchimento de pontos não mensurados



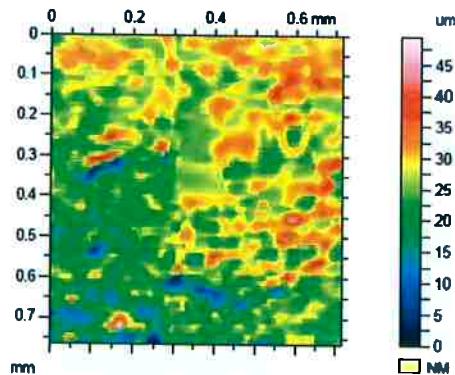
2. Extração de uma superfície



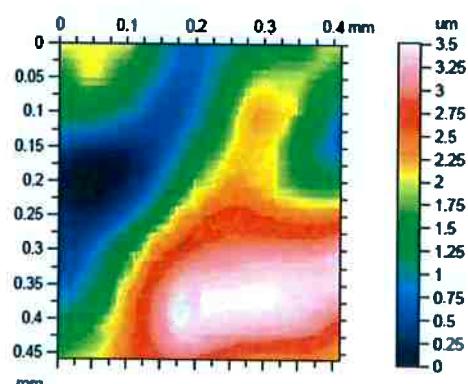
6. Extração de forma



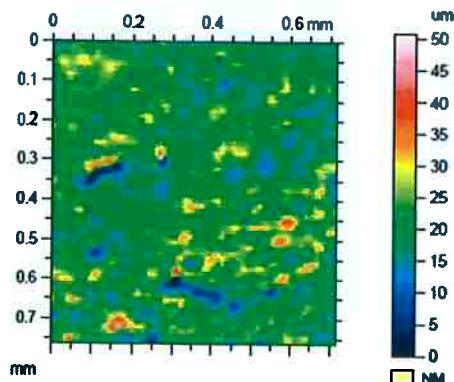
3. Extração de uma área central para subamostragem



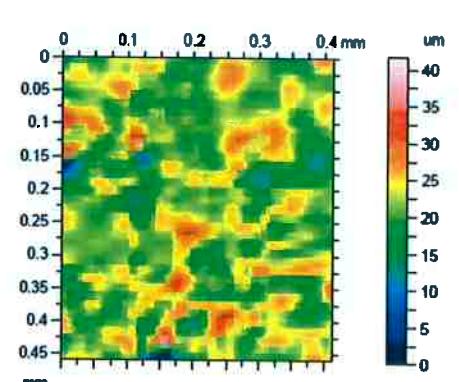
7. Extração de ondulação



4. Nivelamento

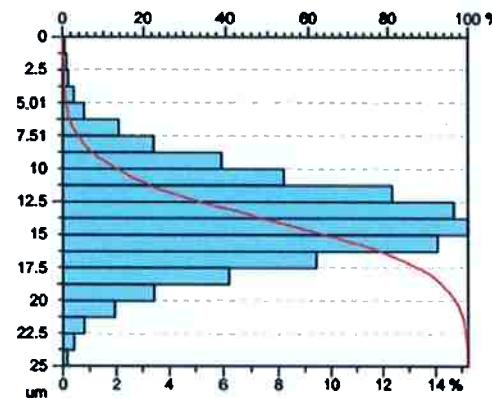


8. Superfície Final

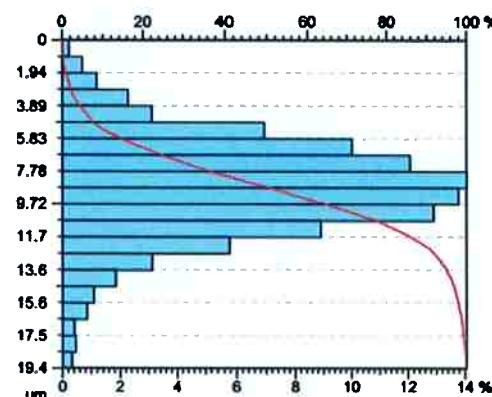


ANEXO II – Distribuição de rugosidade das regiões analisadas no Microscópio Confocal

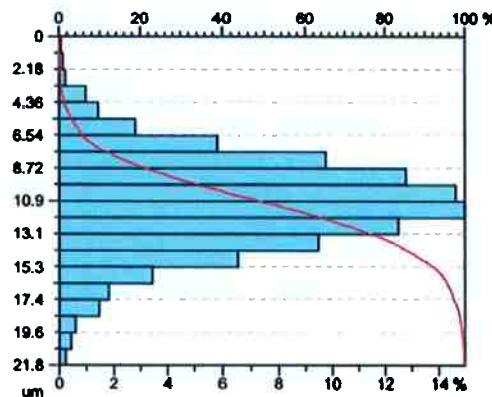
Região irradiada com potência de 12% e velocidade de 250 mm/s.



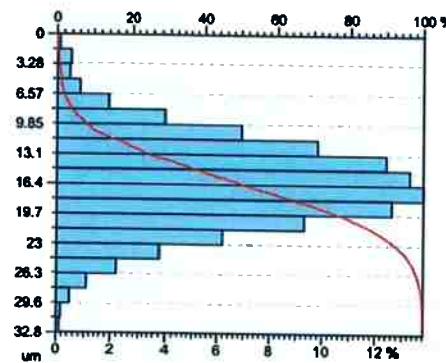
Região irradiada com potência de 12% e velocidade de 300 mm/s.



Região irradiada com potência de 12% e velocidade de 350 mm/s.



Região irradiada com potência de 12% e velocidade de 400 mm/s.



Região não irradiada.

