



Vidros

Oswaldo Luiz Alves, Iara de Fátima Gimenez e Italo Odone Mazali

Neste trabalho buscou-se abordar os aspectos históricos do desenvolvimento dos vidros enquanto materiais presentes no cotidiano, nas artes e na tecnologia. Adicionalmente, procurou-se desmistificar a definição clássica de vidros, na direção de abranger todos os exemplos conhecidos. Na seqüência, examinou-se brevemente os aspectos teóricos da formação de vidros pelo método clássico de fusão/resfriamento. Finalmente, abordou-se a preparação de vidros, do ponto de vista prático, suas aplicações modernas e, merecendo grande destaque atual, a questão ligada à reciclagem.

► evolução dos vidros, teoria da formação de vidros, aplicações de vidros, reciclagem de vidros ◀

Introdução

Os materiais vítreos têm uma característica extremamente interessante: seja qual for a nossa necessidade, quase sempre temos a possibilidade de vir a utilizá-los nos mais diferentes contextos. Basta, para isto, olharmos ao nosso redor para verificarmos quão grande é a sua onipresença. Certamente, e até por isso, muitas vezes os vidros passam completamente despercebidos, uma vez que, naturalmente, fazem parte da paisagem.

Muito desta situação vem do fato de que os vidros são materiais conhecidos há bastante tempo. Alguns estudiosos chegam mesmo a dizer que, provavelmente, estão entre os materiais mais antigos feitos pelo homem, sendo utilizados desde o início dos primeiros registros históricos. Assim, é praticamente impossível falarmos de tais materiais sem fazermos menção à própria História da Civilização.

Apesar desta convivência, desta familiaridade, o que realmente sabemos sobre os vidros? Responder apenas que são materiais frágeis e que, em alguns casos, são transparentes, não nos parece oferecer a dimensão

verdadeira de sua importância na sociedade moderna.

Este artigo visa expandir os conhecimentos sobre estes fantásticos materiais, ao mesmo tempo tão antigos e tão modernos, procurando contextualizá-los dentro da história, da ciência e da tecnologia relacionadas à sua fabricação, aplicações e implicações, sejam elas do cotidiano, da alta tecnologia ou da reciclagem.

A arte de fazer vidro

Tempos antigos: da Idade da Pedra à Renascença

Os vidros nem sempre foram fabricados pelo homem. Os chamados vidros naturais podem ser formados quando alguns tipos de rochas são fundidas a elevadas temperaturas e, em seguida, solidificadas rapidamente. Tal situação pode, por exemplo, ocorrer nas erupções vulcânicas. Os vidros naturais assim formados, denominados obsidian e tektites, permitiram aos humanos na Idade da Pedra con-

feccionar ferramentas de corte para uso doméstico e para sua defesa.

As características destes *vidros naturais* fizeram com que logo alcançassem alto valor ao longo da história, a ponto dos egípcios os considerarem como material precioso, sendo encontrados em adornos nas tumbas e engastados nas máscaras mortuárias de ouro dos antigos Faraós.

Como ocorre com grande parte dos materiais ditos antigos, o descobrimento de sua fabricação é, geralmente, incerto.

Plínio, o grande naturalista romano, nascido no ano 23 de nossa era, em sua enciclopédia *Naturalis Historia* atribui aos fenícios a obtenção dos vidros. Segundo o relato, ao desembarcarem nas costas da Síria há cerca de 7000 anos a.C., os fenícios improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia. Observaram que, passado algum tempo de fogo vivo, escorria uma substância líquida e brilhante que se solidificava rapidamente. Admite-se que os fenícios dedicaram muito tempo à reprodução daquele fenômeno, chegando à obtenção de materiais

utilizáveis. Shelby, em seu livro *Introduction to Glass Science and Technology (Introdução à Ciência e Tecnologia do Vidro)*, oferece-nos um cenário sugerindo que a combinação de sal marinho (NaCl), e talvez ossos (CaO), presentes nos pedaços de madeira utilizados para fazer fogo sobre a areia (SiO₂), na beira da água salgada do mar (o Mediterrâneo?), reduziria suficientemente o seu ponto de fusão, de tal modo que vidro bruto, de baixa qualidade, poderia ser formado. Posteriormente, a arte vidreira teria sido difundida através do Egito e Mesopotâmia, sendo desenvolvida e consolidada em todos os continentes.

E o vidro segue seu caminho através da civilização. A ação do homem, agora, faz-se sentir. O casamento entre cerâmica e vidro data já do Egito antigo, dado que, quando as cerâmicas eram queimadas, a presença acidental de areias ricas em cálcio e ferro, combinadas com carbonato de sódio, poderia ter sido o resultado das coberturas vitrificadas, observadas nas peças daquela época. São também do Egito antigo a arte de fazer vidros (isentos de cerâmica) e a adição de compostos de cobre e cobalto para originar as tonalidades azuladas.

Um desenvolvimento fundamental na arte de fazer objetos de vidro deu-se por volta do ano 200 a.C., quando artesãos sírios da região da Babilônia e Sidon desenvolveram a *técnica de sopragem*. Através desta, um tubo de ferro de aproximadamente 100 a 150 cm de comprimento, com uma abertura de 1 cm de diâmetro, permitia ao vidreiro introduzi-lo no forno contendo a massa de vidro fundida, e retirar uma certa quantidade que, soprada pela extremidade contrária, dava origem a uma peça oca. Data desta época, também, a utilização de moldes de madeira para a produção de peças de vidro padronizadas. Os primeiros vidros incolores, entretanto, só foram obtidos por volta de 100 d.C., em Alexandria, graças à introdução de óxido

Os primeiros vidros incolores foram obtidos por volta de 100 d.C., em Alexandria, graças à introdução de óxido de manganês nas composições e de melhoramentos nos fornos, como a produção de altas temperaturas e o controle da atmosfera de combustão

de manganês nas composições e de melhoramentos importantes nos fornos, como a produção de altas temperaturas e o controle da atmosfera de combustão, os quais tiveram marcada influência sobre a qualidade dos vidros e permitiram uma fusão mais eficiente dos materiais constituintes.

Desde o princípio, os vidros fabricados tiveram um caráter utilitário, permitindo a construção de ânforas, vasos, utensílios para decoração etc. Entretanto, a idade do luxo do vidro foi o período do Império Romano. A qualidade e o refinamento da arte de trabalhar com vidro permitiam criar jóias e imitações perfeitas de pedras preciosas.

Recorremos à Tabela 1 para continuarmos contanto esta história, resumindo alguns aspectos apresentados e avançando outros; tais informações permitem-nos fazer alguns comentários adicionais sobre os vitrais. Tratam-se, em realidade, de pequenos pedaços de vidro polido, de até 15 cm

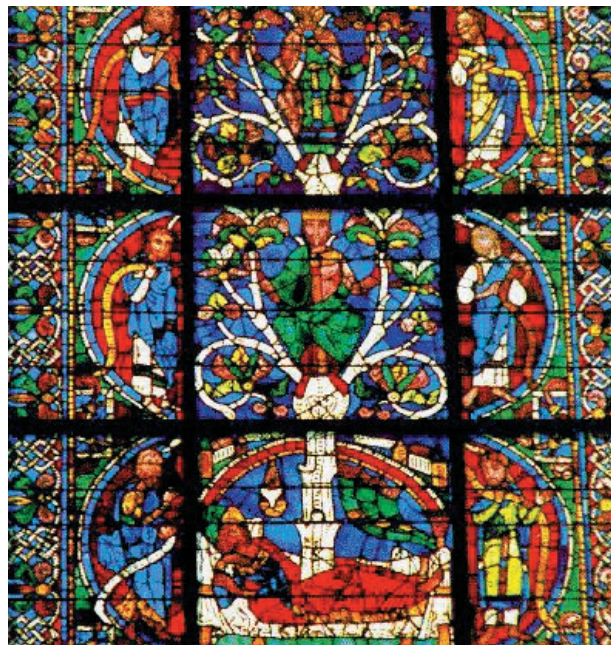


Figura 1: Vitral Oeste. Catedral de Chartres (França). A figura representa a genealogia de Cristo.

de diâmetro, rejuntados com tiras de chumbo e fixados nas construções formando janelas. O período de ouro desta técnica deu-se no século XV. Catedrais, igrejas, palácios, átrios e residências tinham janelas decoradas com vitrais. Na Figura 1 é mostrado um dos magníficos vitrais que ornamentam a Catedral de Chartres, na França. Alguns historiadores consideram que a expansão e difusão dos vitrais tenha sido consequência direta das altas janelas utilizadas na arquitetura das catedrais góticas.

Ao nos confrontarmos com a história dos vidros, fica clara a importância

Tabela 1: Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga.

| Período | Região | Desenvolvimento |
|--------------|-------------------|---|
| 8000 a.C. | Síria(?) | Primeira fabricação de vidros pelos fenícios |
| 7000 a.C. | Egito | Fabricação dos vidros antigos |
| 3000 a.C. | Egito | Fabricação de peças de joalheria e vasos |
| 1000 a.C. | Mediterrâneo | Fabricação de grandes vasos e bolas |
| 669-626 a.C. | Assíria | Formulações de vidro encontradas nas tábuas da biblioteca do Rei Assurbanipal |
| 100 | Alexandria | Fabricação de vidro incolor |
| 200 | Babilônia e Sidon | Técnica de sopragem de vidro |
| 1000-1100 | Alemanha, França | Técnica de obtenção de vitrais |
| 1200 | Alemanha | Fabricação de peças de vidro plano com um dos lados cobertos por uma camada de chumbo - antimônio: espelhos |
| 1688 | França | Fabricação de espelhos com grandes superfícies |

dos povos que habitavam o Mediterrâneo e o Adriático. Neste particular, Veneza teve papel fundamental, sobretudo na Idade Média, por contar com um grande número de vidreiros, fortemente influenciados pela arte islâmica. Na Renascença, mais especificamente no século XVII, houve um declínio da arte de fazer vidros atribuído, em parte, ao aparecimento das técnicas de corte. Muitos dos artesãos venezianos da época expatriaram-se para a Alemanha, radicando-se nas florestas da Bavária e da Bohemia. Tais artesãos passaram a produzir um vidro de cor esverdeada que, depois de polido, recebia o nome de vidro florestal ou vidro da floresta, do alemão *Waldglas*. Na Figura 2 é mostrado um dos fornos onde estes vidros eram fabricados, podendo, inclusive, ser observadas algumas ferramentas.

A arte da fabricação de vidros foi resumida em 1612 por Neri, em uma famosa publicação denominada *L'Arte Vetraria*, traduzida para o latim e outras línguas vernaculares. Não obstante



Figura 2: Ilustração de um forno para a fabricação de vidro segundo a Georgius Agricola's *De Re Metallica* (1556); (a) tubo soprador de vidro; (b) janela pequena móvel; (c) janela por onde era retirado o vidro; (d) pinça e (e) moldes através dos quais as formas das peças eram produzidas.

este livro conter informações úteis, comenta Michael Cable, não passava de um "livro de receitas", onde as bases do entendimento da ciência do vidro só poderiam surgir se acompanhadas de um melhor entendimento da química e da física. Desenvolvimentos da química eram necessários para permitir a análise tanto dos vidros quanto das matérias-primas, e ainda o entendimento das diferenças entre os elementos, tais como o sódio e potássio ou cálcio e magnésio. Desenvolvimentos da física, por outro lado, eram necessários para o entendimento do que era o calor, por alguns intuitivo como uma forma de elemento químico. A esta altura, tanto o fundido resultante

como a solidificação e a formação dos vidros não eram entendidos.

Tempos Modernos: da Renascença à atualidade

Os séculos XVIII, XIX e XX marcaram importantes desenvolvimentos tanto na fabricação quanto na aplicação dos vidros, os quais, por que não dizer, experimentaram a sua popularização enquanto material de produção intensiva. Seria difícil e demandaria muito espaço a descrição destes avanços. Por conseguinte, recorreremos à Tabela 2, onde apresentamos aqueles que, ao nosso juízo, constituem-se nos pontos de destaque destes últimos 300 anos.

Tabela 2: Principais estudos e desenvolvimentos dos vidros nos últimos 300 anos.

| Data | Estudos e Desenvolvimentos |
|-----------|--|
| 1765 | Início da produção do vidro cristal |
| 1787 | Utilização de aparelhos de vidro para o estudo das propriedades físicas dos gases: Lei de Boyle e Charles |
| 1800 | Revolução industrial abre nova era na fabricação de vidros. Matérias-primas sintéticas são usadas pela primeira vez. Vidros com propriedades controladas são disponíveis |
| 1840 | Siemens desenvolve o forno do tipo tanque, para a produção de vidro em grande escala; produção de recipientes e vidro plano |
| 1863 | Processo "Solvay" reduz dramaticamente o preço da principal matéria-prima para fabricação de vidros: óxido de sódio |
| 1875 | Vidros especiais são desenvolvidos na Alemanha por Abbe, Schott e Carl Zeiss. A Universidade de Jena, na Alemanha, torna-se o maior centro de ciência e engenharia do vidro. A química do vidro está em sua infância |
| 1876 | Bauch & Lomb Optical Company é fundada em Rochester, Nova York. Tem início a fabricação de lentes e outros componentes ópticos |
| 1881 | Primeiros estudos sobre propriedade-composição de vidros para a construção de instrumentos ópticos, tais como o microscópio |
| 1886 | Desenvolvida por Ashley a primeira máquina para soprar vidro |
| 1915 | A Universidade de Sheffield, na Inglaterra, funda o Departamento de Tecnologia do Vidro, hoje chamado Centro para a Pesquisa do Vidro |
| 1920 | Griggith propõe a teoria que permite compreender a resistência dos bulbos de vidro, o que levou ao entendimento e aperfeiçoamento da resistência dos vidros |
| 1926 | Wood e Gray desenvolveram uma máquina que permitiu a fabricação de bulbos e invólucros de vidro em grande escala (1000 peças/minuto) |
| 1932 | Zachariasen publica seu famoso trabalho sobre a hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros no <i>Journal of American Chemical Society</i> |
| 1950-1960 | A companhia americana Ford Motor Co. funda o principal centro de pesquisa em vidro. A Ciência do Vidro torna-se sua maior área de pesquisa |
| 1960 | Turnbull e Cohen propõem modelo para a formação de vidros, baseado no controle da cristalização através da taxa de resfriamento |
| 1970 | A Corning Glass americana produz a primeira fibra óptica de sílica, usando técnicas de deposição de vapor químico para reduzir a atenuação e aumentar o sinal da transmissão |
| 1984 | Marcel e Michel Poulain e Jacques Lucas descobrem os primeiros vidros fluoretos em Rennes, na França |

Atualmente as pesquisas estão concentradas nos vidros à base de óxidos utilizando processos tradicionais de fusão. Nos últimos 20 anos foram desenvolvidos novos processos de fabricação de vidros, como o processo sol-gel (totalmente químico em que não se usa a fusão) e os processos baseados na deposição química de vapor. No que diz respeito às outras famílias de vidros que não os óxidos, têm sido objeto de estudo os vidros haletos, calcogenetos e calcohaletos.

Como são definidos os vidros?

Do ponto de vista básico, os primeiros estudos sobre vidros foram realizados por Michael Faraday, em 1830, o qual definiu vidros como sendo materiais “mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”.

Inicialmente, as definições de vidro basearam-se no conceito de viscosidade de sólidos, tendo em vista que, até então, os vidros eram preparados unicamente por fusão/resfriamento. Segundo o critério de viscosidade, um sólido é um material rígido, que não escoia quando submetido a forças moderadas. Quantitativamente, um sólido pode ser definido como um ma-

terial com viscosidade maior do que 10^{15} P (poises). Com base nesse conceito, definiu-se vidro como “um material formado pelo resfriamento do estado líquido normal (ou fundido), o qual exhibe mudanças contínuas em qualquer temperatura, tornando-se mais ou menos rígido através de um progressivo aumento da viscosidade, acompanhado da redução da temperatura do fundido”. Tal definição poderia ser assim resumida: “vidro é um produto inorgânico fundido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra cristalização.”

Na tentativa de explicar a estrutura dos vidros, Lebedev propôs, em 1921, a Hipótese do Cristalito, a qual considerava os vidros como “um fundido

comum consistindo de cristais altamente dispersos”. A hipótese de Lebedev levava em conta a inter-relação entre as propriedades e a estrutura interna dos vidros, sendo proposta muito antes dos primeiros resultados provenientes dos métodos estruturais baseados na difração de raios-X. Hoje em dia ninguém considera a Hipótese do Cristalito para explicar a estrutura dos vidros; contudo, a mesma foi discutida e amplamente considerada por vários anos.

Em 1932, Zachariasen publicou o famoso artigo *The Atomic Arrangement in Glass (O Arranjo Atômico em Vidros)*, e afirmava que “deve ser francamente admitido que não conhecemos praticamente nada sobre o arranjo atômico dos vidros”.

A base estrutural para a formação de vidros por fusão/resfriamento foi firmada por Zachariasen, que propôs que “o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade” e que “as forças interatômicas eram comparáveis àquelas do cristal correspondente”. Ainda segundo o pesquisador, a presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional seria o fator de

Por definição, “vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formando por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro”

diferenciação entre um cristal e um vidro.

A Figura 3a se vale de uma representação bidimensional para apresentar o arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 , enquanto a Figura 3b mostra a rede do vidro para o mesmo composto, onde fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.

Englobando-se a Hipótese da Rede Aleatória de Zachariasen ao conceito de vidro aceito na época da publicação do trabalho, poderíamos chegar à seguinte definição: “vidro é um produto inorgânico fundido, baseado principalmente em sílica, o qual foi resfriado para uma condição rígida sem cristalização, formando uma rede tridimen-

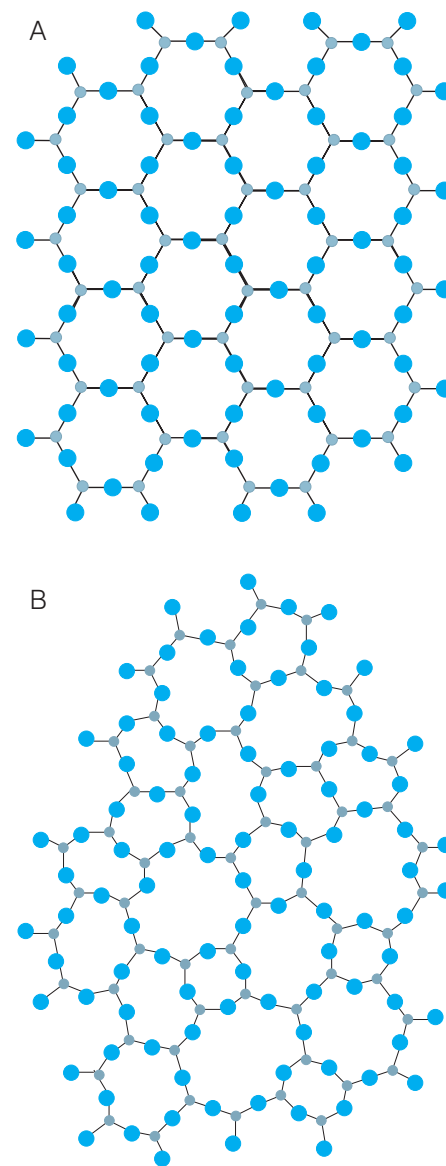


Figura 3: Representação bidimensional: (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.

sional estendida aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade”.

Relativamente a esta última definição, poderíamos fazer algumas importantes indagações, cujas respostas surgiram com o próprio processo de evolução do conhecimento científico:

- A sílica é um componente necessário para a formação de um vidro?
 - Vidros são obtidos somente a partir de compostos inorgânicos?
 - A fusão dos componentes é necessária para a formação de um vidro?
- Para as três perguntas, temos uma

única resposta: não!

Podemos formar uma número quase ilimitado de vidros inorgânicos, os quais não contêm sílica. Tradicionalmente, a maioria dos vidros são formados por compostos inorgânicos, porém, atualmente, os vidros metálicos e os vidros orgânicos são bastante conhecidos. É importante salientar que a natureza química do material não pode ser usada como critério para definir vidro. Na Tabela 3 é apresentada, a título de exemplo, uma relação de compostos que podem ser obtidos no estado vítreo, pelo processo de fusão/resfriamento.

Como comentamos de passagem, os vidros podem ser formados por um grande número de processos: deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons e processo sol-gel, entre outros. O vidro silicato de sódio, por exemplo, pode ser obtido por evaporação de uma solução aquosa de silicato de sódio (conhecido como “vidro líquido”) seguida, posteriormente, de tratamento térmico (eliminação da água residual). O mais interessante desta situação é que o produto obtido por este processo é indistinguível do vidro silicato de sódio, de mesma composição, produzido pelo método clássico de fusão/resfriamento.

As respostas dadas a estas indaga-

Tabela 4: Definições de vidros encontradas em livros-texto publicados na década de 90.

| Autor | [Ano] | Definição |
|-----------|--------|--|
| Elliott | [1990] | “Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea.” |
| Zarzycki | [1991] | “Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea.” |
| Doremus | [1994] | “Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo.” |
| Varshneya | [1994] | “Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X.” |
| Shelby | [1997] | “Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formando por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.” |

ções deixaram clara a necessidade de se adequar continuamente a definição de vidros. Assim, novas e diferentes definições têm surgido nos livros-texto e na literatura científica. A Tabela 4 traz, de maneira resumida, algumas das definições utilizadas.

Nas definições modernas de vidro identificamos o uso freqüente das expressões sólido não-cristalino, sólido

amorfo, material vítreo (ou simplesmente vidro). Tais expressões são usualmente utilizadas como sinônimas. Em 1995, Gupta publicou o artigo denominado *Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids (Sólidos Não-Cristalinos: Vidros e Sólidos Amorfos)*, no qual mostra que cada uma dessas expressões implica num conceito específico e, portanto, não podem ser tomadas como sinônimas.

De acordo com Gupta, um sólido não-cristalino pode ser dividido, do ponto de vista termodinâmico, em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos. Sólidos não-cristalinos seriam todos aqueles materiais que apresentassem uma rede tridimensional estendida e aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade translacional. Considerando-se o aspecto termodinâmico, um sólido não-cristalino seria um vidro quando este apresentasse o fenômeno de transição vítrea. Consequentemente, sólidos amorfos seriam sólidos não-cristalinos que não exibissem a transição vítrea.

Segundo Gupta, as definições resumidas na Tabela 4 apresentariam uma imprecisão, na medida em que consideram como vidros os sólidos amorfos. Os vidros e os sólidos amorfos seriam duas classes distintas de materiais não-cristalinos, uma vez que

Tabela 3: Espécies químicas formadoras de vidro pelo processo de fusão-resfriamento.

| Elementos | S, Se, P, Te (?) |
|---------------------------------|--|
| Óxidos | B ₂ O ₃ , SiO ₂ , GeO ₂ , P ₂ O ₅ , As ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃ , SnO ₂ , PbO ₂ , SeO ₂ |
| Sulfetos | As ₂ S ₃ , Sb ₂ S ₃ , CS ₂ Vários compostos de B, Ga, In, Te, Ge, Sn, N, P, Bi |
| Selenetos | Vários compostos de Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Si, P |
| Teluretos | Vários compostos de Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Ge |
| Haletos ThCl ₄ | Vidros cloretos multicomponentes baseados em ZnCl ₂ , CdCl ₂ , BiCl ₃ , Vidros fluoretos à base de BeF ₂ , AlF ₃ , ZrF ₄ , HfF ₄ |
| Nitratos | KNO ₃ -Ca(NO ₃) ₂ e muitas outras misturas binárias contendo nitratos alcalinos e alcalino-terrosos |
| Sulfatos | KHSO ₄ e outras misturas binárias e ternárias |
| Carbonatos | K ₂ CO ₃ - MgCO ₃ |
| Acetatos | Na(CH ₃ COO), Li(CH ₃ COO) |
| Compostos orgânicos simples | o-terfenil, tolueno, 3-metil-hexano, 2,3-dimetil cetona, etilenoglicol, álcool metílico, álcool etílico, glicerol, éter etílico, glicose |
| Compostos orgânicos poliméricos | Poliestireno (-CH ₂ -) _n |
| Ligas metálicas | Au ₄ Si, Pd ₄ Si |

apresentam diferenças tanto do ponto de vista topológico como do termodinâmico.

Feitas estas considerações, o que, afinal, seria um vidro? Como resposta, poderíamos dizer que “um vidro é um sólido não-cristalino, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional, que exhibe o fenômeno de transição vítrea (...), podendo ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado através de qualquer técnica de preparação”.

Formação de vidros

Neste tópico serão abordados aspectos da formação de um vidro, a partir de um fundido, dado ser este o método de preparação mais importante em termos práticos. Em seguida, as teorias de formação vítrea serão brevemente examinadas, tanto pela perspectiva estrutural quanto do ponto de vista cinético.

14

Formação de vidro a partir de um fundido

Os vidros convencionais são produzidos tradicionalmente através do método de fusão/resfriamento. Este método envolve a fusão de uma mistura dos materiais de partida, em geral a altas temperaturas, seguida do resfriamento rápido do fundido. Quando as matérias-primas de um vidro se encontram fundidas, suas estruturas guardam grandes semelhanças com aquelas de um líquido. Contudo, à medida em que ocorre o resfriamento, o arranjo estrutural interno do material fundido pode trilhar diferentes caminhos, de acordo com a taxa de resfriamento utilizada. Como mostra a Figura 4, um parâmetro conveniente para lançar alguma luz sobre o que ocorre internamente, durante tal processo, é a *variação do volume*.

Quando se fala nos diferentes arranjos internos, equivale dizer que existem várias maneiras de se empacotar as unidades formadoras, incorporando quantidades maiores ou menores de espaços vazios, segundo as orientações relativas das unidades. Para melhor compreensão, basta que se imagine a diferença entre os modos ordenado e desordenado de se empi-

lhar um conjunto de objetos quaisquer. Um empilhamento organizado representa um melhor aproveitamento do espaço, fazendo com que o conjunto todo “caiba” tranquilamente no mesmo, dentro de uma caixa, por exemplo. Por outro lado, se todos os objetos forem dispostos ao acaso, alguns fatalmente ficarão de fora, devido a um excesso de espaço ocioso. Analogamente, como pode ser verificado a partir da Figura 4, o arranjo cristalino que um fundido pode assumir, após o resfriamento, apresenta um volume menor do que o estado vítreo.

Ao ser resfriado abaixo de sua temperatura de líquido (T_L), um fundido atravessa uma região de equilíbrio metaestável, ou seja, uma situação de equilíbrio termodinâmico incipiente, o qual pode ceder frente a pequenas perturbações podendo, por exemplo, cristalizar-se. Durante o processo de cristalização, faz-se necessário um certo tempo para que as pequenas unidades se orientem, até atingirem as posições adequadas para formar o cristal. É por isto que um resfriamento rápido faz com que as unidades percam a mobilidade antes de se ordenarem. Se a cristalização não ocorrer,

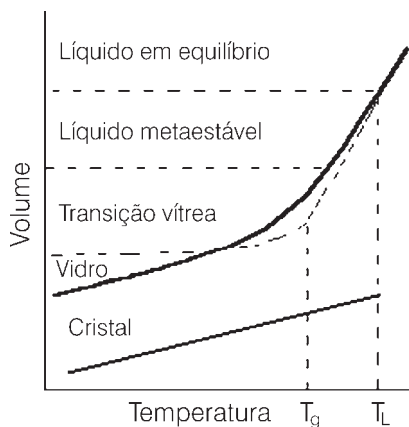


Figura 4: Mudança de volume durante o resfriamento de um líquido. Se o aparecimento de cristais ocorrer facilmente, o volume diminuirá de maneira brusca na temperatura T_L . Por outro lado, na ausência de cristalização, o líquido permanecerá em equilíbrio metaestável até atingir a T_g , quando os rearranjos estruturais passarão a ser cineticamente impedidos. Contudo, o volume abaixo da T_g continuará a diminuir, como consequência das menores amplitudes de vibração dos átomos em torno de suas posições fixas.

o líquido permanecerá no estado de equilíbrio metaestável, abaixo de T_L .

Como já mencionado, conforme a temperatura diminui, aproxima-se de uma condição em que a mobilidade, em nível atômico, dentro do líquido, torna-se bastante reduzida e os átomos fixam-se em suas posições. Tal fenômeno ocorre em uma faixa de temperaturas denominada transição vítrea. Por definição, o ponto de interseção das linhas extrapoladas, que definem a região metaestável e a região de vidro, é o parâmetro conhecido como T_g (temperatura de transição vítrea – ver quadro). A T_g é, mais rigorosamente, o intervalo de temperaturas em que tem início a chamada relaxação estrutural, quando algumas propriedades como viscosidade, capacidade calorífica e expansão térmica começam a manifestar um comportamento diferente do padrão verificado até então. A relaxação estrutural ocorre em consequência do desimpedimento dos movimentos das cadeias umas em relação às outras (movimento translacional). Reiterando: quando um vidro é formado a partir de um fundido, o processo envolve a homogeneização dos componentes acima de T_L , e o resfriamento abaixo de T_g . A velocidade de resfriamento deve ser suficientemente elevada para que não se forme uma quantidade significativa de cristais, uma vez que o vidro completamente não-cristalino é uma situação ideal. No outro extremo, temos o cristal ideal. A velocidade de resfriamento necessária depende das cinéticas de nucleação e crescimento.

De onde viria a capacidade de formar vidro? – Teorias de formação

Além da conceituação de vidro, da compreensão de sua estrutura e de como ocorre sua formação a partir de um fundido, outra questão que intriga as pessoas, no que se refere à existência dos vidros, é por que certas substâncias têm mais facilidade em se apresentarem no estado vítreo do que outras. Para responder tal pergunta, várias teorias foram desenvolvidas. Levando-se em consideração que, nos primeiros vidros conhecidos, o componente principal era a sílica, parece bastante natural que as primeiras teo-

Transição vítrea

A temperatura de transição vítrea, T_g , é uma temperatura característica para os vidros, definindo a passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico, através da chamada relaxação estrutural. Os conceitos de estado vítreo e viscoelástico são emprestados da Reologia (estudo das propriedades associadas à fluidez). O termo viscoelástico descreve o comportamento de um corpo que responde elasticamente a uma força aplicada, portanto, sem apresentar uma deformação permanente. Adicionalmente, tal resposta elástica não é instantânea, devido a um componente significativo de viscosidade. Em contrapartida, o comportamento vítreo está associado a um corpo que não pode ser deformado nem permanentemente nem elasticamente, sendo mais propenso a absorver a energia e dissipá-la, quebrando-se. Quando se aquece um vidro acima da T_g , o comportamento viscoelástico tem início, devido à possibilidade das cadeias escoarem umas em relação às outras, dentro do vidro. Sendo assim, quando uma força é aplicada, as cadeias se movimentam, mas a atração que existe entre as mesmas as faz retornar elasticamente à situação inicial, com uma velocidade relativamente baixa, devido à elevada viscosidade. Diz-se, neste caso, que ocorre um aumento na chamada entropia configuracional do sistema, o que significa que, à medida que as unidades formadoras do vidro adquirem a capacidade de escoamento, estas podem ser encontradas em um número cada vez maior de diferentes arranjos relativos.

rias se tenham baseado nos estudos de silicatos fundidos, sendo apenas posteriormente estendidas aos outros tipos de vidros. Duas abordagens diferentes governaram o estabelecimento das diversas teorias. A primeira buscou dar conta da capacidade de formação vítrea a partir de características químicas e estruturais dos formadores clássicos (teorias estruturais). A outra, mais moderna, voltou-se para a formação vítrea como sendo a capacidade de todo e qualquer material, desde que hajam condições adequadas, de evitar a cristalização (teorias cinéticas). Muitas vezes, preparar um vidro não-convencional implica no uso de velocidades de aquecimento e resfriamento muitíssimo elevadas, ou mesmo no emprego de métodos de preparação diferentes de fusão/resfriamento.

4.2.1. Teorias estruturais

Vislumbrando descrever os fatores químicos determinantes da tendência a formar um vidro com maior facilidade, o ponto de partida das teorias estruturais passa pela descrição da estrutura vítrea de suas unidades formadoras, como resultante de pequenas variações em ângulos e comprimentos das ligações químicas. Ao se atribuir um caráter não-cristalino a um vidro, o que se diz, na verdade, é que o material não apresenta um ordenamento periódico (uma porção da estrutura que se

repete) a médias e longas distâncias, apresentando apenas um ordenamento a curtas distâncias.

O conceito de ordem a curta distância pressupõe a existência de uma unidade formadora bem definida. em um vidro de sílica, por exemplo, as cadeias constituem-se de unidades tetraédricas SiO_4 , todas muito parecidas entre si, e ligadas umas às outras formando cadeias. Entretanto, não é possível localizar cadeias de tetraedros SiO_4 , que estejam dispostas todas da mesma maneira, como se fossem repetições umas das outras.

Uma analogia interessante seria imaginar um átomo de silício “míope”, em um vidro de sílica. Tal átomo não saberia dizer se está presente em um cristal ou em um vidro. Isto dar-se-ia porque, ao olhar ao redor, enxergaria apenas os quatro oxigênios mais próximos, todos praticamente à mesma distância e configurando um tetraedro. Todavia, talvez não percebesse a existência de variações muito sutis nestes ângulos e distâncias, mas que são suficientes para que o material como um todo perca o ordenamento. A capacidade de uma substância de incorporar estas pequenas variações, em uma situação de viscosidade alta o suficiente para que as unidades não se ordenem em um arranjo cristalino, está diretamente ligada à facilidade de formar vidro.

4.2.1.1. Formação de vidros óxidos

Considerando-se que os vidros de maior importância comercial são baseados em óxidos, as teorias estruturais mais difundidas são aquelas que conseguem explicar e prever, com maior sucesso, a formação destes vidros. A mais simples e mais antiga teoria de formação de vidros baseou-se na observação de Goldschmidt, de que vidros com fórmula geral R_nO_m formam-se mais facilmente quando a razão dos raios iônicos do cátion R e do oxigênio se encontra na faixa entre 0,2 e 0,4. Uma vez que as razões nesta faixa tendem a produzir cátions circundados por quatro átomos de oxigênio, em uma configuração tetraédrica – característica comum a todos os vidros conhecidos àquela época –, Goldschmidt acreditava que tais requisitos seriam essenciais à formação de um vidro.

As idéias deste autor foram estendidas por Zachariasen (1932), em uma tentativa de explicar por que certas coordenações (número de oxigênios ao redor do cátion R) favorecem a formação vítrea. Essencialmente, Zachariasen notou que aqueles silicatos que formavam mais prontamente um vidro, ao invés de se cristalizarem, exibiam a capacidade de formar cadeias, na forma de conjuntos de tetraedros, conectados entre si pelos vértices. Vale comentar que as formas cristalinas também podem apresentar tais cadeias; contudo, no vidro, estas perdem a simetria e a periodicidade. Sendo assim, Zachariasen estabeleceu que a formação de cadeias seria uma condição fundamental para a existência de um vidro e extraiu, como consequência deste requisito, outras conclusões sobre o arranjo ao redor dos átomos da rede. Em primeiro lugar, nenhum átomo de oxigênio deveria estar ligado a mais do que dois cátions da rede, posto que as coordenações de mais alta ordem impediriam as variações nos ângulos das ligações cátion-oxigênio, necessárias à formação de uma rede não-cristalina. Notou-se, entre os vidros conhecidos até então, que sua estrutura era formada apenas por cátions de rede em coordenação triangular (B_2O_3) ou tetraédrica (SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2), e que havia uma

tendência destas estruturas a que os cátions se localizassem tão afastados uns dos outros quanto possível. Tais observações sustentaram a racionalização de que o número de oxigênios ao redor do cátion deveria ser pequeno, e que os poliedros deveriam estar ligados entre si pelos vértices, nunca por faces ou arestas, a fim de distanciar o máximo possível os cátions. Por fim, o caráter tridimensional da rede vítrea, ou seja, que pelo menos três dos vértices do poliedro de oxigênio sejam compartilhados com outros poliedros.

Finalmente, Stanworth procurou justificar o papel de diferentes tipos de cátions em um vidro misto, com base na eletronegatividade dos mesmos. Os cátions, cuja ligação com oxigênio fosse algo em torno de 50% iônica e 50% covalente, atuariam como formadores de rede. Outros cátions, com eletronegatividades muito baixas, e cuja ligação com o oxigênio apresentasse um caráter fortemente iônico, causariam uma descontinuidade da rede, ou seja, sua quebra, sendo batizados de modificadores de rede. E os cátions que, por si só, não formam vidros com facilidade, mas que, misturados aos formadores típicos, podem substituí-los na rede, foram classificados por Stanworth como intermediários.

Teorias cinéticas de formação de vidros

A habilidade para a formação de vidro, do ponto de vista cinético, pode ser encarada como uma medida da relutância do sistema em sofrer cristalização durante o resfriamento do fundido. Logo, a formação de vidro pode ser considerada em termos de uma competição entre as velocidades de cristalização e de resfriamento. Não se pretende, aqui, realizar um aprofundamento no formalismo matemático desenvolvido para quantificar estes processos. Tais deduções poderão ser examinadas no corpo das referências bibliográficas sugeridas.

Formalmente, o termo cristalização se refere à combinação de dois processos: nucleação e crescimento. A etapa de nucleação tem lugar quando o sistema começa a se ordenar em alguns pontos, chamados núcleos. Na verdade, as duas etapas podem

ocorrer simultaneamente, mas são distintas com relação à lei de velocidades que obedecem. A etapa de nucleação é muito importante, pois se não houverem núcleos presentes a cristalização jamais ocorreria. Por sua vez, o impedimento do crescimento pode acarretar a existência de núcleos com tamanho muito reduzido, a ponto de não serem detectados, mas o material, em termos práticos, ainda poderá ser considerado um vidro. Neste contexto, as velocidades de nucleação e crescimento, juntamente com a taxa de resfriamento, determinam se um vidro é ou não formado.

Esta abordagem permite considerar os fatores que conduzem à baixas velocidades críticas de resfriamento, e de que forma tais fatores se correlacionam com as teorias estruturais, tratadas anteriormente. A viscosidade dos fundidos é claramente um fator importante na formação vítrea. A cristalização será fortemente impedida se o fundido apresentar uma viscosidade alta na temperatura de fusão. Alternativamente, se, ao invés de uma viscosidade alta do fundido, este apresentar uma variação rápida da viscosidade com a temperatura, um efeito análogo àquele de uma viscosidade alta será observado.

Dentre os outros fatores que favorecem a formação dos vidros, merecem destaque os elevados valores da razão T_g/T_L (Figura 4). Considerando-se que a formação de um vidro requer o resfriamento a partir de T_L até T_g , valores grandes de T_g/T_L são indicativos de que uma composição pode formar vidro com facilidade. A justificativa passa pela lembrança de que, se T_g/T_L é grande, o intervalo entre a T_g e T_L é pequeno e a perda da mobilidade das cadeias ocorre com bastante rapidez. Junte-se a isto, como outro fator importante, uma grande diferença de composição entre o cristal e o líquido, o que irá dificultar a separação da fase cristalina. Aqui entra em jogo um fator chamado tensão interfacial, que representa uma espécie de força de repulsão, existente na fronteira entre duas fases quimicamente diferentes.

Enquanto a habilidade para formar um vidro é definida em termos da resistência à cristalização durante o resfria-

mento de um fundido, a estabilidade do vidro, por outro lado, é a resistência à cristalização durante o reaquecimento do vidro. Esta última se torna importante nos processos que envolvem a remodelagem de um vidro já pronto, tais como o processamento de fibras ópticas. Embora estas duas propriedades não sejam idênticas, são confundidas com uma certa frequência e, nem sempre, um vidro produzido a partir de um formador fraco será um vidro com uma baixa resistência à cristalização.

Como são preparados os vidros?

Embora os vidros possam ser produzidos por uma grande variedade de métodos, a maioria continua sendo obtida pela fusão dos seus componentes, em elevadas temperaturas. Este procedimento sempre envolve a seleção de matérias-primas, cálculo das proporções relativas de cada componente, pesagem e mistura dos componentes para obtenção de um material de partida homogêneo.

Durante o processo inicial de aquecimento, as matérias-primas passam por uma série de transformações físicas e químicas para produzir o fundido. A conversão deste em um líquido homogêneo pode requerer outros processamentos, incluindo a remoção de componentes não-fundidos, impurezas e bolhas e a agitação.

Os materiais constituintes de um vidro podem ser divididos em cinco categorias, tomando-se por base o papel que desempenham no processo: formador, fundente, agente modificador, agente de cor e agente de refino. Cabe salientar que o mesmo composto pode ser classificado em diferentes categorias quando utilizado para diferentes propósitos. A alumina (Al_2O_3), por exemplo, atua como formador em vidros aluminatos, mas é considerada um modificador na maioria dos vidros silicatos.

Os formadores de vidro são os responsáveis pela formação da rede tridimensional estendida aleatória; os principais formadores comerciais são SiO_2 (sílica), B_2O_3 e P_2O_5 . A grande maioria dos vidros comerciais é, como vimos, baseada em sílica. Os vidros puros de sílica são muito caros, devido

ao fato de que o fundido é obtido somente em temperaturas superiores a 2000 °C. Os fundentes têm a função de reduzir a temperatura de processamento para valores inferiores a 1600 °C, sendo os mais comuns os óxidos de metais alcalinos (lítio, sódio e potássio) e o PbO.

Se, por um lado, a adição de fundentes na composição do vidro de sílica promove um decréscimo na temperatura de fusão, por outro, a presença de grandes quantidades de óxidos alcalinos provoca sérias degradações em muitas propriedades destes vidros, dentre elas a durabilidade química (estabilidade frente a ácidos, bases e água). A degradação das propriedades é usualmente controlada pela adição de agentes modificadores, os quais incluem os óxidos de metais de transição e de terras-raras e, principalmente, a alumina (Al₂O₃).

Os agentes de refino são adicionados para promover a remoção de bolhas geradas no fundido, sendo utilizados em quantidades muito pequenas (< 1%mol). Incluem-se aí os óxidos de antimônio e arsênio, KNO₃, NaNO₃, NaCl, CaF₂, NaF, Na₃AlF₆ e alguns sulfatos.

Os agentes de cor, como o próprio nome sugere, são utilizados para con-

ferir cor aos vidros. Os vidros coloridos são, usualmente, produzidos pela adição de compostos de metais de transição 3d ou de terras-raras 4f. Contudo, a cor final obtida depende do estado de oxidação do metal, da sua concentração, da composição do vidro e do tratamento térmico ao qual foi submetido. Alguns dos óxidos normalmente utilizados para dar cor aos vidros são apresentados na Tabela 5.

Após a obtenção do fundido como um líquido homogêneo, a produção de produtos comerciais requer a obtenção dos vidros em formatos específicos. Essa etapa do processamento é denominada moldagem do vidro, a qual pode ser feita por quatro métodos principais: sopro, prensagem, fundição e estiramento ou flutuação.

Dentre os métodos de moldagem, vamos nos ater ao processo de estiramento ou flutuação, método mais usado na fabricação de vidros planos. Tal método foi desenvolvido e patenteado por Pilkington Brothers Co. (1959), cujo desenvolvimento revolucionou a manufatura dos vidros planos. O vidro é moldado estirando-se uma larga lâmina de vidro derretido em um tanque de estanho, também derretido. Esse tanque é chamado “tanque de flutuação”, porque o vidro “flutua” em

uma camada uniforme sobre a superfície perfeitamente lisa do estanho fundido. O vidro solidifica-se a temperatura mais alta que o estanho, podendo, portanto, ser removido. O vidro obtido neste processo apresenta ambos os lados brilhantes, o que dispensa o acabamento por polimento.

De maneira geral, depois de moldados os vidros são submetidos a um processo denominado recozimento e, em alguns casos, também a um processo de têmpera. O recozimento tem por finalidade remover as tensões que podem ser criadas na moldagem. O vidro não recozido pode estilhaçar-se pela tensão resultante do resfriamento desigual. O recozimento é feito em temperaturas inferiores à temperatura de transição vítrea. A têmpera, por outro lado, é um processo pelo qual um vidro já pronto é reaquecido até tornar-se quase maleável. Sob condições cuidadosamente controladas, o vidro é subitamente resfriado por rajadas de ar frio ou pela imersão em óleo. Tal processo aumenta enormemente sua resistência mecânica.

Aplicações dos vidros

Quando olhamos ao nosso redor, verificamos que vários objetos de nosso cotidiano são fabricados com vidro. Estando no interior de uma casa podemos ver janelas, lâmpadas, lustres, espelhos, vidros de relógios, objetos de decoração, utensílios de cozinha (copos, taças, xícaras, pratos etc.) e diferentes tipos de recipientes (garrafas, frascos de medicamentos, produtos alimentícios etc.). Alguns destes produtos estão ilustrados na Figura 5. Além deles, os vidros também são utilizados em diversos equipamentos eletro-eletrônicos, tais como televisores, microondas, fogões e monitores de vídeo, dentre outros.

Saindo à rua, podemos ver toda a iluminação pública, vidros usados nos carros, portas e janelas dos bancos, vitrines das lojas e até edifícios, cuja maior parte de sua superfície externa é de vidro. Seria difícil, sem qualquer exagero, viver sem os vidros! Certamente, apenas a menção destes exemplos seria suficiente para dar a dimensão exata da importância dos vidros na sociedade moderna.

Tabela 5: Espécies químicas (agentes de coloração) utilizados para dar cor aos vidros.

| Agente de coloração | Estado de oxidação | Coloração |
|---------------------|--------------------|---|
| Cobre | Cu ²⁺ | Azul claro |
| Crômio | Cr ³⁺ | Verde |
| | Cr ⁶⁺ | Amarelo |
| Manganês | Mn ³⁺ | Violeta |
| | Mn ⁴⁺ | Preto |
| Ferro | Fe ³⁺ | Marrom-amarelado |
| | Fe ²⁺ | Verde-azulado |
| Cobalto | Co ²⁺ | Azul intenso ou rosa |
| | Co ³⁺ | Verde |
| Níquel | Ni ²⁺ | Marrom, amarelo, verde, azul a violeta, dependendo da matriz vítrea |
| Vanádio boratos | V ³⁺ | Verde, em vidros silicatos e Marrom, em vidros |
| Titânio | Ti ³⁺ | Violeta |
| Neodímio | Nd ³⁺ | Violeta-avermelhado |
| Praseodímio | Pr ³⁺ | Verde claro |
| Ouro | Au ⁰ | Rubi (partículas coloidais dispersas na matriz vítrea) |
| Cádmio | CdS, CdSe | Laranja |



Figura 5: Objetos de uso diário fabricados com vidro: (a) utensílios domésticos; (b) diferentes tipos de embalagens (potes, garrafas etc.).

Levando-se em conta o fato do vidro ser um material transparente, geralmente brilhante, quebrável com facilidade, há uma tendência de se imaginar que todos os vidros têm a mesma composição. Certamente isto não é verdade. As propriedades dos vidros, as quais determinam sua aplicação, dependem diretamente de sua composição. Assim, é muito comum serem descritas na literatura as seis mais importantes composições básicas de vidros à base de sílica (Tabela 6), as quais permitem que estes apresentem as mais diferentes propriedades: ópticas, condutoras ou isolantes, resistência mecânica e térmica, absorção de radiações de alta energia e ionizantes e resistência ao ataque químico, dentre outras.

Os vidros naturais (obsidian), provenientes do Monte Vesúvio (Itália), revelaram ser do tipo aluminossilicatos, cuja composição em porcentagem

molar dos componentes majoritários é $53,3 \text{ SiO}_2$ - $9,1 \text{ Na}_2\text{O}$ - $5,8 \text{ K}_2\text{O}$ - $3,2 \text{ CaO}$ - $20,7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ - $5,3 \text{ FeO}$. Por sua vez, os vidros encontrados no Egito, e datados de 1400 a.C., eram do tipo "soda-lime" silicato, com composição $63,7 \text{ SiO}_2$ - $20,0 \text{ Na}_2\text{O}$ - $0,5 \text{ K}_2\text{O}$ - $9,1 \text{ CaO}$ - $5,2 \text{ MgO}$ - $1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3$.

Considerando as composições da Tabela 6, podemos associar estas famílias a vários materiais, produtos e aplicações:

- "Soda"-silicato: agentes complexantes em detergentes sintéticos e em banhos de limpeza para metais;

- "Soda-lime" silicato: invólucros de lâmpadas incandescentes, garrafas, janelas, isolantes elétricos, blocos de vidro para construção, embalagens de alimentos e fármacos etc.;

- Borossilicato: instrumentos de laboratório (béquers, pipetas, buretas, kitsatos, dessecadores, tubos de ensaio) (Figura 6). As denominações *Pirex*® e *Kimax*® são marcas registradas de vidros borossilicatos, respectivamente da Corning e da Owens-Illinois (USA);

- Aluminossilicato: fibras de vidro (reforço de plásticos e concreto), isolamento com fibras de vidro resistentes à hidrólise (decomposição pela água), lã de vidro (isolante térmico), fabricação de filtros, roupas e cortinas a prova de fogo, tampos de fogões, invólucros de lâmpadas de mercúrio de alta pressão, vidros do tipo opalina (contêm 5,3% de fluoretos e apresentam aspecto leitoso) usados como louças e objetos de decoração e para visualizar chapas de raios-X;

- Silicato de chumbo: comumente chamado "cristal", é utilizado em jogos de utensílios de mesa e em peças artísticas, devido à facilidade para gravação e polimento; também empregado na fabricação de instrumentos ópticos (lentes, prismas), tubos de TV, anteparos para blindagem de radiação γ e como vidro para solda;

- Alta Sílica: vidros que apresentam um teor de SiO_2 superior a 96% e que, devido a sua elevada resistência química e térmica (fundem em torno de $2000 \text{ }^\circ\text{C}$), são utilizados em equipamentos especiais de laboratório, cadinhos, recipientes para reações a altas temperaturas, invólucros para lâmpadas de altas temperaturas e pré-formas para fibras ópticas.

Quando falamos de vidros e suas aplicações, merecem destaque especial os vidros de segurança, as vitrocerâmicas e as fibras ópticas, todos desenvolvidos nos últimos 30 anos.

Dentre os vidros de segurança, salientamos o vidro laminado, o vidro à

Tabela 6: Composição das principais famílias de vidros a base de sílica.

| Tipo do vidro | SiO_2 | Na_2O | K_2O | CaO | MgO | B_2O_3 | Al_2O_3 | PbO |
|--|---|-----------------------|----------------------|--------------|--------------|------------------------|-------------------------|--------------|
| I. "Soda"-silicato ^a (<i>water glass</i>) | Composição variável razão $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ de 1,6 a 3,7 | | | | | | | |
| II. "Soda-lime" ^b silicato (<i>lime glass</i>) | 72,1 | 21,1 | – | 2,8 | – | – | 2,0 | – |
| | 72,1 | 14,0 | – | 9,9 | 3,2 | – | 0,3 | – |
| III. Borossilicato | 81,0 | 4,5 | – | – | – | 12,5 | 2,0 | – |
| IV. Aluminossilicato | 54,5 | – | – | 17,5 | 4,5 | 10,0 | 14,0 | – |
| | 59,0 | 11,0 | 0,5 | 16,0 | 5,5 | 3,5 | 4,5 | – |
| | 65,8 | 3,8 | – | 10,4 | – | – | 6,6 | – |
| V. Silicato de chumbo | 56,0 | 2,0 | 13,0 | – | – | – | – | 29,0 |
| | 3,0 | – | – | – | – | 11,0 | 11,0 | 75,0 |
| | 5,0 | – | – | – | – | 10,0 | 3,0 | 62,0 |
| VI. Alta sílica | 96,7 | – | – | – | – | 2,9 | 0,4 | – |
| | 99,9 | – | – | – | – | – | – | – |

^asoda (do inglês) = Na_2O ; ^blime (do inglês) = CaO .

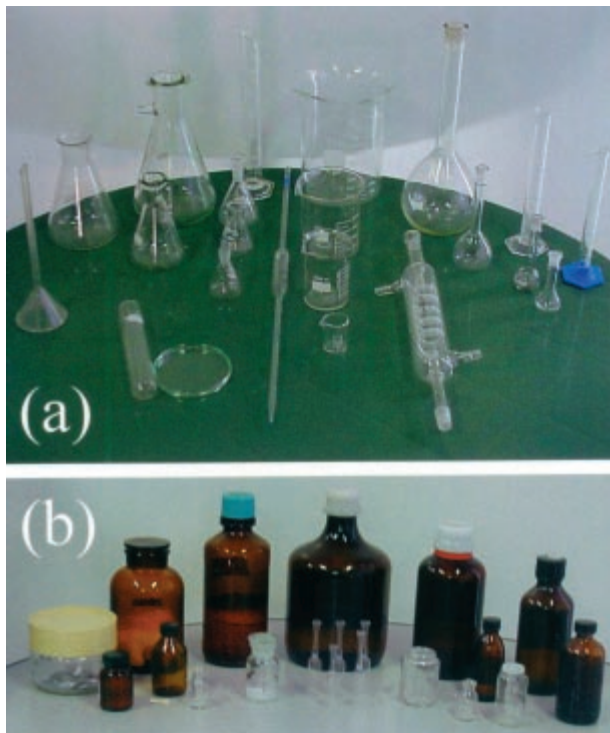


Figura 6: Vidros de laboratório: (a) instrumentos de laboratório; (b) vidros para armazenagem e embalagem de reagentes químicos. A coloração escura (âmbar) é devida à adição de óxidos de metais de transição.

prova de bala e o vidro temperado. O vidro laminado é constituído como um verdadeiro "sanduíche", tendo camadas alternadas de vidro plano e material polimérico (plástico). É usado normalmente em situações nas quais a quebra do vidro não pode dar origem a riscos de ferimentos graves. Quando de sua quebra, ao ser atingido por um objeto, o vidro mantém no lugar os pedaços (cacos) evitando assim que os mesmos sejam projetados em todas as direções. Tais tipos de vidro são, por exemplo, usados na fabricação de para-brisas de automóveis.

No caso do vidro à prova de bala, tem-se também um vidro laminado, porém mais espesso, constituído de camadas alternadas de vidro separadas por material polimérico. Alguns destes vidros podem absorver a energia de projéteis de grosso calibre, mesmo quando disparados a curta distância. Tal tipo de material tem sido utilizado em portas de bancos, na blindagem de automóveis e lojas e para fins militares.

Finalmente, o vidro temperado. Diferentemente dos exemplos anteriores, trata-se de uma peça única. É pre-

parado através de sucessivos tratamentos térmicos especiais (têmpera) tendo como característica o fato de, ao quebrar, sofrer um processo de "estilhaçamento", produzindo pequenos fragmentos não cortantes. Portas de box para banheiros e portas de segurança são exemplos de sua utilização.

As vitrocerâmicas são materiais constituídos por uma fase vítrea e outra cristalina. Como já colocado em sessões precedentes, na maioria dos casos não queremos que o vidro cristalize (devitri-ficação). No caso das vitrocerâmicas, por outro lado, o crescimento cristalino (cristalização) controlado é deliberadamente estimulado nos vidros, visando à obtenção de

materiais com propriedades especiais e bem definidas. Dentre tais propriedades, destaca-se o coeficiente de expansão térmica próximo de zero (o volume do vidro não sofre variação em uma ampla faixa de temperatura de utilização), o que lhe confere a capacidade de resistir a choques térmicos extremos. Objetos confeccionados com este tipo de vidro podem ser retirados de um freezer e colocados diretamente sobre uma chapa de aquecimento ou forno. Sem sombra de dúvida, a utilização destes materiais tem modificado substancialmente as práticas da cozinha tradicional.

As fibras ópticas, por sua vez, são filamentos finos e flexíveis de vidro, com diâmetros da ordem de alguns centésimos de milímetros e que podem "conduzir" "guiar" a luz. Tal propriedade se verifica pelo fato de que o "núcleo" da fibra é constituído por um vidro com elevado índice de refração (esta grandeza está relacionada com a velocidade de propagação da luz em um determinado meio) e, a "casca" é formada por um vidro de baixo índice de refração. Na Figura 7a é mostrado o guiamento da luz através de uma fibra

óptica. O desenvolvimento de fibras ópticas e *lasers* causou um impacto absolutamente sem precedentes na sociedade moderna. A aplicação das fibras ópticas dá-se nos mais diferentes campos: telecomunicações (redes de transmissão de dados, Internet); medicina de diagnóstico (endoscopia); microscopia e iluminação de precisão; detecção remota e sensoriamento; estudo de fissuras em componentes estruturais (asas de avião), dentre outras. Muitas destas aplicações vêm se constituindo naquilo que hoje denominamos fotônica, ou seja, a possibilidade de realizar com os fótons (pacotes de luz) tudo aquilo que é feito com elétrons (eletrônica) e a sua expansão para novos conhecimentos e aplicações. Dentro destas perspectivas, têm tido lugar de relevo novas funcionalidades dos vidros, tais como os vidros fluorescentes de alto rendimento. Estes vidros podem emitir luz vermelha, amarela ou azul, dependendo dos componentes utilizados na sua fabricação e do comprimento de onda da luz utilizada na sua irradiação. Na Figura 7b são mostrados alguns exemplos destes vidros.

Dentre as novas possibilidades de uso de sistemas laser-fibras ópticas, destacam-se as aplicações em medicina (tratamento de câncer, tomografia, diagnóstico de lesões cerebrais, cirurgia, análises clínicas), em análise

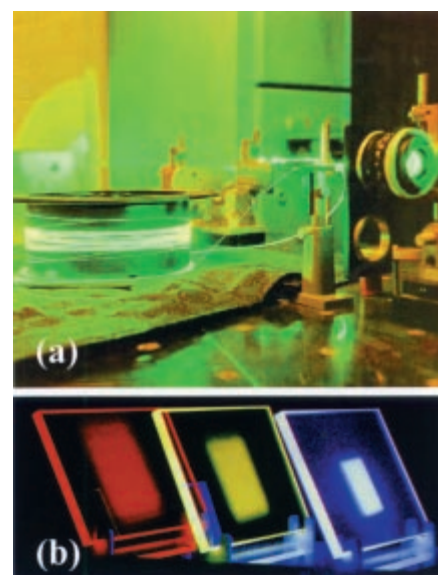


Figura 7: (a) fibras ópticas guiando luz; (b) vidros emissores de luz visível (luminescente) após irradiação.

química (sensores à fibra óptica para controle de fármacos e alimentos) e em meio ambiente (sensoriamento e análise de emissões industriais), dentre outras.

É importante remarcar, neste particular, a contribuição de pesquisadores da UNICAMP nos estudos que culminaram com o desenvolvimento e consolidação da tecnologia da fibra óptica nacional.

A questão ambiental: Reciclagem

Um ponto que atualmente vem merecendo grande destaque está ligado à questão ambiental. Os vidros também vêm fazendo parte das preocupações com o ambiente, dado o fato da indústria vidreira ser intensiva, o que faz com que produza emissão de partículas sólidas e gases, além de subprodutos descartados na forma de lixo industrial.

Além dos resíduos provenientes da indústria vidreira, as embalagens de vidro utilizadas no cotidiano são descartadas juntamente com o lixo doméstico.

Para se ter uma idéia da ordem de grandeza do problema gerado, os vidros constituem cerca de 2% do total de lixo doméstico da cidade de São Paulo, o que equivale a um descarte de aproximadamente 7.000 toneladas/mês de vidro.

Hoje, o vidro empregado nas embalagens já pode ser classificado e inteiramente reciclado. Outros tipos de vidro, tais como tubos de lâmpadas fosforescentes, tubos de televisão, tampos de fornos e fogões etc., têm merecido grande atenção da pesquisa em vários países, visando ao desenvolvimento de métodos adequados de reciclagem. A reciclagem de vidros pode ser considerada viável, levando-se

em conta os seguintes aspectos:

- recipientes de vidro são relativamente fáceis de serem limpos, esterilizados e reutilizados;

- vidros podem ser facilmente transformados em "cacos" e adicionados aos fornos para a produção de novas embalagens (garrafas, vidros para medicamento etc.). Este procedimento aumenta não só a vida útil dos fornos, como leva a uma redução nos custos de produção;

- vidros são produzidos utilizando-se como matéria-prima areia, carbonato de cálcio e outras substâncias, extraídas da natureza por processos que acabam descaracterizando o ambiente e causando o esgotamento dos recursos minerais;

- reciclar e reutilizar vidros poderá contribuir para a matriz energética nacional através da economia de enormes quantidades de energia, visto que para produzir 1 kg de vidro novo são necessários 4500 kilojoules, enquanto que para produzir 1 kg de vidro reciclado necessita-se de 500 kilojoules!

Um dado importante sobre reciclagem de vidro recentemente apresentado, mostra que em 1999, de cada 100 potes de vidro fabricado por uma companhia líder no Brasil, 38 já eram feitos a partir do produto reciclado (cacos). Em fevereiro de 2000, a cotização da sucata de vidro era de R\$75,00/tonelada, e mostrava tendência de alta.

Cabe aos pesquisadores desenvolver novas tecnologias de reciclagem e encontrar novas oportunidades de aplicação para o vidro reciclado. Aos governos, sobretudo às Prefeituras, cabe encorajar os cidadãos a reciclarem o vidro, gerando inclusive verbas extra-orçamentárias para a aplicação em programas sociais, a exemplo do

que tem sido feito, com sucesso, em várias cidades do Brasil e do exterior.

Oswaldo Luiz Alves (oalves@iqm.unicamp.br), doutor em química, é professor do Instituto de Química, UNICAMP. **Iara de Fátima Gimenez** (gimenez@iqm.unicamp.br), bacharel e mestre em química pelo Instituto de Química da UNICAMP, onde desenvolve trabalho de doutoramento. **Italo Odone Mazali** (mazali@iqm.unicamp.br), bacharel e mestre em química pela UNESP – Araraquara, é doutorando no Instituto de Química da UNICAMP.

Referências bibliográficas

CABLE, M. *Classical Glass Technology*. In: ZARZYCK, J., ed., *Glasses and Amorphous Materials*, v. 9. In: CAHN, R.W.; HAASEN, P.; KRAMER, E.J., eds., *Materials Science and Technology*. New York: VCH Publishers, 1991.

DOREMUS, R.H. *Glass Science*. New York: John Wiley & Sons Inc, 1994.

ELLIOT, S.R. *Physics of Amorphous Materials*, Essex: Longman, 1989.

GUPTA, P.K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 195, p. 158-164, 1996.

HILL, G. *Science Matters: Materials*, London: Hodder & Stoughton, 1993.

<http://gom.mse.iastate.edu/>
MAZURIN, O.V. and PORAI-KOSHITS, E.A. *Phase Separation in Glass*. Amsterdam: North Holland, 1984.

PAUL, A. *Chemistry of Glasses*, London: Chapman & Hall, 1982.

PFAENDER, H.G. *Schott Guide to Glass*. London: Chapman & Hall, 1996.

SHELBY, J.E. *Introduction to Glass Science and Technology*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997.

TURNER, W.E.S. *Glass Technology*, v. 3, p. 201, 1962.

VARSHNEYA, A.K. *Fundamentals of Inorganic Glasses*, London: Academic Press, 1994.

ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.* v. 54, p. 3841-3851, 1932