

Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro

Autor: Mauro Akerman

ÍNDICE

ASSUNTO	PÁGINA
Introdução	3
Histórico	5
Características do estado vítreo	7
Transição vítrea	8
Importância da velocidade de resfriamento	11
Estrutura	13
Tipos de vidros	15
Devitrificação	18
Propriedades	20
Viscosidade	22
Resistência mecânica	24
Resistência ao choque térmico	27
Durabilidade química	29
Cor do vidro	31
Propriedades óticas	32
Literatura recomendada	35
Bibliografia	35

INTRODUÇÃO

Apreendeu-se mais a respeito do vidro e de seu processamento nos últimos 30 anos que durante toda a história precedente da tecnologia. Os vidros são hoje utilizados em quase todos os aspectos das atividades humanas; em casa, na ciência, na indústria e mesmo em arte, pois eles podem ser ajustados às suas finalidades.

Algumas embalagens são relativamente seguras. Muitas podem ser recicladas. Outras são reutilizadas. Pureza, versatilidade e impermeabilidade são outras características encontradas isoladamente nas embalagens. Entretanto, especialistas e designers vêm reiteradamente reconhecendo que o vidro é o único material que sintetiza todas essas qualidades. A tecnologia desenvolvida e aplicada ao vidro permitiu que ele adquirisse novas vantagens em relação a outros materiais. Seu peso foi sensivelmente reduzido, ao mesmo tempo em que se tornou mais resistente. E como embalagem, o vidro é o único material que corresponde plenamente a duas características essenciais das embalagens modernas: protege a natureza, pois o vidro é completamente reciclável, sendo que um quilo de vidro usado dá origem a um quilo de vidro novo, e protege o consumidor, não contaminando o produto embalado, não exigindo aditivos para proteção da embalagem e deixando visível o seu interior.

Alguns vidros podem ser utilizados em temperaturas extremas, enquanto outros só têm utilidade porque se fundem a baixas temperaturas. Algumas peças conservam suas formas mesmo submetidas a mudanças extremas de temperatura como entre o fogo e o gelo, outras podem conduzir ou bloquear a luz. Os vidros podem ter diversos graus de resistência mecânica, ser densos ou leves, impermeáveis ou porosos. Em suas muitas finalidades, eles podem filtrar, conter, transmitir ou resistir às radiações eletromagnéticas pertencentes a quase todas as faixas do espectro.

As propriedades dos materiais são ditadas pelo tipo de ligações interatômicas, pela microestrutura e pelos defeitos. Devido à vastíssima, quase infinita, faixa de composição química dos vidros, onde a maioria dos elementos da tabela periódica pode ser incorporada, estes apresentam uma ampla variação de propriedades mecânicas, óticas, térmicas, elétricas e químicas. As cerâmicas (materiais cristalinos) também englobam uma vasta faixa de propriedades, e até nossa intuição pode falhar em distinguir um vidro de uma cerâmica. Várias cerâmicas são transparentes e vários vidros são opacos! Somente técnicas experimentais avançadas, como a difração de raios-X, podem realmente diferenciar vidros de cerâmicas.

O vidro que era invariavelmente considerado de pouca resistência mecânica pode hoje ser usado em novas aplicações, nunca imaginadas poucas décadas atrás. As técnicas de têmpera térmica e química são responsáveis pela alta resistência de pára-brisas de automóveis, vidros a prova de bala e lentes de óculos. Por outro lado, vidros de "quebra sob comando" são especificados para fazerem exatamente isto; quebram-se da forma que os usuários desejam.

Os vidros óticos são nossos conhecidos nos microscópios, binóculos e máquinas fotográficas. Outras espécies de vidros óticos são sensíveis à luz ultravioleta e podem ser usados para tomadas fotográficas, desenvolvendo a imagem por tratamento térmico.

Dessa forma, são feitos objetos de vidro das formas mais intrincadas, através da dissolução ácida das partes expostas à luz. Uma das magias do vidro é revelada pelas

composições fotocromáticas que escurecem sob luz ultravioleta e retomam a cor clara quando a fonte de luz é removida.

Outra maravilha tecnológica dos nossos dias é a fibra ótica utilizada para telecomunicações e endoscopia. Nesse caso aparentemente paradoxal a luz pode seguir as mais tortuosas curvas levando imagens e informações.

Certas composições como sílica vítrea e outras, tem coeficiente de expansão térmica próximo a zero, podendo sofrer variações bruscas de temperatura sem alterações dimensionais ou trincas. Os vidros são normalmente isolantes elétricos, entretanto, vidros porosos têm sido impregnados com metais para a formação de fibras que são supercondutores de eletricidade. Novos vidros de óxidos e não-óxidos são semicondutores de eletricidade. Alguns são condutores iônicos e têm aplicação como eletrólitos sólidos.

A fibra de vidro é utilizada na produção de lã extremamente isolante, térmica e acústica, utilizada em imóveis, geladeiras, fogões e também como reforço de plásticos utilizados na confecção de automóveis, piscinas, etc. Também se presta como reforço de cimento utilizado em caixas de água e telhas.

Alguns tipos de vidro são sensíveis a íons específicos e têm larga utilização em análises químicas e clínicas. Enzimas podem ser ligadas a vidros microporosos e a técnica promete uma utilização mais eficiente destas em catálise industrial. Recentemente, foram desenvolvidos os vidros de dissolução controlada ou vidros biodegradáveis. Tais vidros podem liberar quantidades constantes e predeterminadas, de minutos a anos, de certos elementos químicos na terra, água, corrente sanguínea ou sistema digestivo. Sua utilização em agricultura, biologia e medicina apresenta um potencial vastíssimo. Uma das mais impressionantes aplicações biológicas dos vidros são implantes ortopédicos, dentes artificiais e pequenas partes ósseas dos chamados "bio-vidros", isto é, vidros compatíveis com tecidos vivos.

Uma das propriedades tecnologicamente mais importantes dos vidros é a alta durabilidade química de certas composições. Vidros milenares são conhecidos sem apresentarem sinais de deterioração. Seu uso como recipientes de reagentes químicos e produtos farmacêuticos, em vidraria de laboratórios e tubulações de indústrias químicas está diretamente relacionado a essa característica. Seu emprego para a imobilização de resíduos radioativos, provenientes das usinas nucleares, é devido basicamente a sua alta durabilidade química por longos períodos.

Um dos materiais mais espetaculares dos nossos tempos são os vitro-cerâmicos, i.e., materiais policristalinos obtidos da cristalização controlada de vidros, tendo, ao contrário das cerâmicas, ausência de poros e grãos muito pequenos (400-10.000 ângstrom). Esses materiais, em geral, apresentam propriedades inusitadas, dificilmente alcançadas por outros materiais. Podemos listar aplicações de vitro-cerâmicos nas indústrias química, mecânica, eletrônica, de equipamentos médicos e científicos e até na indústria bélica: cones de mísseis, por exemplo, são feitos de vitro-cerâmicos.

Numa lista das 10 maiores inovações tecnológicas no Japão em 1983, onde convivem desenvolvimentos fantásticos como biotecnologia e supercomputadores, três são diretamente relacionados a vidros e cerâmicas (fibras óticas, cerâmicas especiais e novos materiais). Para nos situarmos, vale a pena lembrar que o preço médio de venda de recipientes de vidro é US\$ 0.30/Kg, enquanto que fibras óticas para telecomunicações podem custar US\$ 100,00/Kg.

HISTÓRICO

Os povos que disputam a primazia da invenção do vidro são os fenícios e os egípcios. Os fenícios contam que, ao voltarem à pátria, do Egito, pararam em Sidom. Chegados às margens do rio Belus, pousaram os sacos que traziam às costas, que estavam cheios de trona. A trona é carbonato de sódio natural, que eles usavam para tingir lã. Acenderam o fogo com lenha, e empregaram os pedaços mais grossos de trona para neles apoiar os vasos onde deveriam cozer os animais caçados. Depois comeram e deitaram-se; adormeceram e deixaram o fogo aceso. Quando despertaram, ao amanhecer, em lugar das pedras de trona encontraram blocos brilhantes e transparentes, que pareciam enormes pedras preciosas.

Os fenícios caíram de joelhos, acreditando que, durante a noite, algum gênio desconhecido realizara aquele milagre, mas o sábio Zelu, chefe da caravana, percebeu que, sob os blocos de trona também a areia desaparecera. Os fogos foram então reacendidos e, durante a tarde, uma esteira de líquido rubro e fumegante escorreu das cinzas. Antes que a areia incandescente se solidificasse, Zelu tocou, com uma faca, aquele líquido e lhe conferiu uma forma que embora aleatória era maravilhosa, arrancando gritos de espanto dos mercadores fenícios. O vidro estava descoberto.

Esta é a versão, um tanto lendária, que nos transmitiram as narrativas de Plínio, um historiador latino que viveu de 23 a 79 d.C.. Mas, notícias mais verossímeis sobre o conhecimento do vidro remontam ao ano 4000 a.C., após descobertas feitas em túmulos daquela época.

A evolução da indústria do vidro é marcada por fatos que, embora analisados sob os conhecimentos de hoje pareçam simples, são na verdade repletos de criatividade e inventividade.

Até 1500 a.C., o vidro tinha pouca utilidade prática e era empregado principalmente como adorno. A partir desta época no Egito iniciou-se a produção de recipientes da seguinte maneira: a partir do vidro fundido faziam-se filetes que eram enrolados em forma de espiral em moldes de argila. Quando o vidro se esfriava tirava-se a argila do interior e se obtinha um frasco, que pela dificuldade de obtenção era somente acessível aos muito ricos.

Por volta de 300 a.C., uma grande descoberta revolucionou o vidro: o sopro, que consiste em colher uma pequena porção do material em fusão com a ponta de um tubo (o vidro fundido é viscoso como o mel) e soprar pela outra extremidade, de maneira a se produzir uma bolha no interior da massa que passará a ser a parte interna do embalagem. A partir daí ficou mais fácil a obtenção de frascos e recipientes em geral. E para termos noção da importância desta descoberta, basta dizer que ainda hoje, mais de 2000 anos depois, se utiliza o princípio do sopro para moldar embalagens mesmo nos mais modernos equipamentos.

Também a partir de gotas, colhidas na ponta de tubos e sopradas, passou-se a produzir vidro plano. Depois que a bolha estava grande se cortava o fundo deixando a parte que estava presa no tubo e com a rotação deste se produzia um disco de vidro plano, que era utilizado para fazer vidraças e vitrais.

Durante a idade média, os vitrais eram muito utilizados nas catedrais para contar as histórias pois, naquela época pouca gente sabia ler.

Por volta do ano de 1200 da nossa era, os vidreiros foram confinados na ilha de Murano ao lado de Veneza na Itália, para que não se espalhassem os conhecimentos vidreiros que eram passados de pai para filho. Lá uma nova descoberta: a produção de um vidro muito claro e transparente que foi denominado de “cristallo” por ter a transparência de um cristal. Ainda hoje se chamam “cristais” os vidros mais finos de mesa.

A partir deste vidro claro e límpido puderam ser criadas lentes e com elas serem inventados os binóculos(1590) e os telescópios(1611), com os quais pode-se começar a desvendar os segredos do universo. Também nesta época, graças a produção dos recipientes especiais e termômetros de laboratório, houve um grande desenvolvimento da Química.

Em 1665, durante o reinado de Luís XIV, foi fundada na França a companhia que viria a ser a Saint Gobain, com a finalidade de produzir vidros para espelhos, evitando assim a dependência sobre Veneza. No início foi utilizada a tecnologia veneziana de sopro, mas a partir de 1685, através de um método novo, que consistia na deposição da massa líquida de vidro sobre uma grande mesa metálica sendo passado por cima um rolo, da mesma maneira como se faz massa de pastel. O vidro assim obtido devia ser polido para a produção de espelhos pois, suas superfícies eram muito irregulares.

No século passado, devido a demanda de novos vidros no campo da ótica muitos desenvolvimentos foram realizados nesta área principalmente pelos alemães. Com as guerras mundiais sendo os alemães inimigos, isto obrigou o desenvolvimento da tecnologia de vidros empregados em ótica e sinalização pelos países aliados.

Em 1880, se inicia a produção mecânica de garrafas e em 1900, tem início a produção de vidro plano contínuo, através de estiramento da folha na vertical e em 1952, é inventado o processo float, utilizado até hoje, em que o vidro fundido é escorrido sobre um banho de estanho líquido e sobre ele se solidifica.

Muitas outras aplicações surgiram para o vidro: as fibras que tanto servem para isolamento térmico e acústico, como para reforço de outros materiais. As fibras óticas que substituem com enormes vantagens os tradicionais cabos de cobre e alumínio utilizados em comunicações, lâmpadas, isoladores, etc..

Apesar de todos estes avanços, ainda hoje é forte o apelo artístico do vidro e em Murano continua a tradição da produção de vidros manuais, decorativos e utilitários, nas mais diversas cores, apreciados em todo mundo. A Saint Gobain mantém uma fábrica na França que produz vidros em infinitas cores, de forma manual, como há muitos séculos, para a produção de vitrais. Aqui no Brasil a nossa “Murano” é Poços de Caldas em Minas Gerais, onde se concentram diversos artistas vidreiros.

CARACTERÍSTICAS DO ESTADO VÍTREO

Sob a ampla denominação genérica de vidros ou de corpos vítreos, esta compreendida uma grande variedade de substâncias que, embora à temperatura ambiente tenham a aparência de corpos sólidos proporcionada por sua rigidez mecânica, não podem se considerar como tais, já que carecem da estrutura cristalina que caracteriza e define o estado sólido. Se pela estabilidade de sua forma os vidros podem assimilar-se a sólidos, do ponto de vista estrutural suas semelhanças são muito menos evidentes. Este fato que constitui uma limitação para incluir os vidros entre os sólidos, por outro lado resulta insuficiente para autorizar a aceitá-los como líquidos, ainda que possa justificar a designação de líquidos de viscosidade infinita, que em muitas vezes é aplicado.

A dificuldade para se enquadrar adequadamente os corpos vítreos dentro de um dos três estados de agregação da matéria, deu lugar a se pensar em integrá-los em um quarto estado de agregação: o *estado vítreo*. Esta sugestão entretanto, nunca chegou a ter uma aceitação generalizada.

Outros consideram o vidro um sólido não cristalino, ou um sólido amorfo. Um material é amorfo quando ele não apresenta ordem a longas distâncias, isto é, quando não há regularidade dos seus constituintes moleculares em uma escala superior a algumas vezes o tamanho destes grupos. Por exemplo, a distância média entre átomos de silício em sílica vítrea (SiO_2) é cerca de 3,6 Å, e não há ordem entre estes átomos a distâncias superiores a cerca de 10 Å.

Muitos tecnólogos em vidro objetam estas definições. Estes trabalhadores preparam vidro esfriando um banho líquido de maneira que este não cristalize, e acham que este processo é uma característica essencial de um vidro. Muitos pioneiros escritores insistem neste critério como é definido o vidro pela ASTM (sociedade americana de padronização): “Vidro é um produto inorgânico de fusão que foi esfriado até uma condição rígida sem cristalização”. A dificuldade desta definição é que ela se presta para a maioria dos vidros que conhecemos, como os planos, de embalagem, fibras, etc., porém existem muitos vidros de origem inorgânica, ou formados sem a prévia fusão, sem nenhuma diferença de estrutura ou propriedades dos vidros obtidos a partir de fusão.

Para nós a melhor definição, inclusive por que nos auxilia a compreender uma série de características e propriedades que o vidro apresenta é:

Vidro é um sólido, não cristalino, que apresenta o fenômeno de transição vítrea.

E a transição vítrea passa a ser explicada no próximo tópico.

TRANSIÇÃO VÍTREA

A figura 1, a seguir, representa a variação de volume de uma massa fixa de um determinado material em função da temperatura.

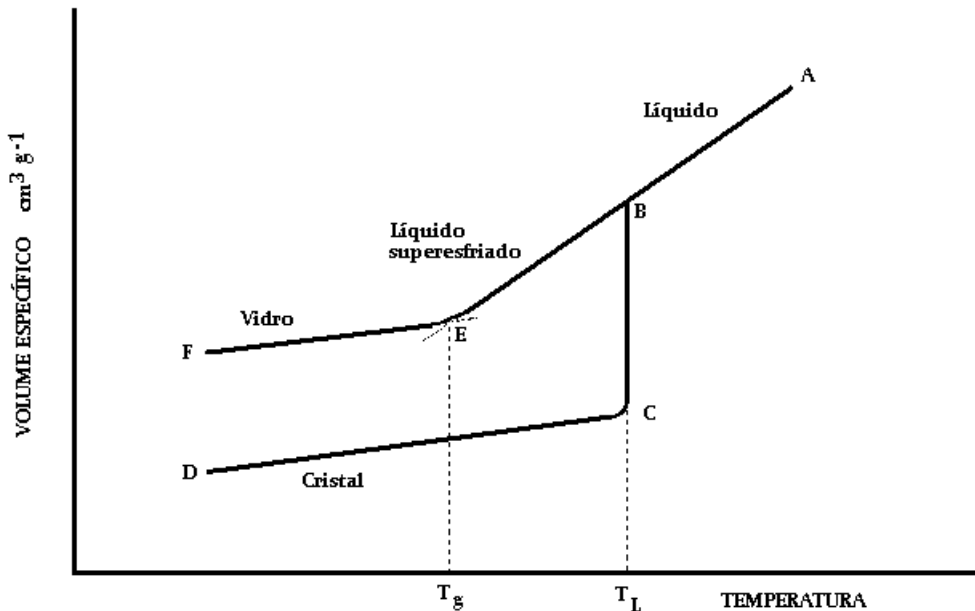


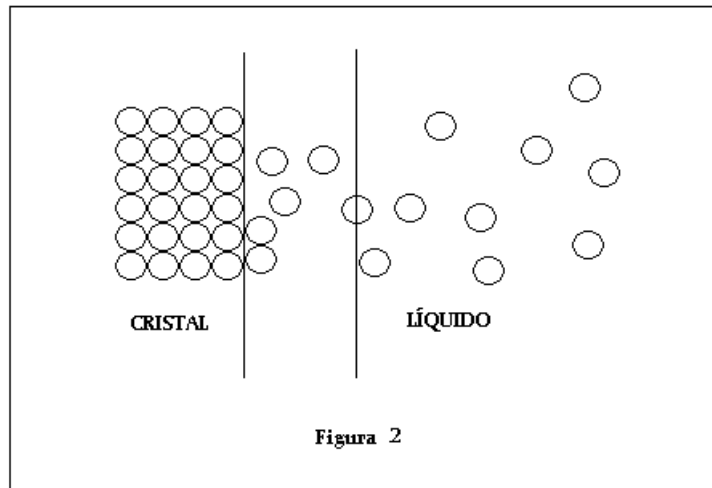
Figura 1

Todo material possui uma temperatura característica de fusão; por exemplo a da água é 0°C , a do alumínio 660°C , do mercúrio é -38°C , e assim por diante. Isto significa, que acima de sua temperatura de fusão (T_f) o estado em que o material vai estar é o líquido e abaixo é o sólido.

Observando no gráfico, no ponto **A** o material é um líquido estável. A medida em que ele se esfria até chegar à sua temperatura de fusão (que neste caso pode ser dita de solidificação) ele se contrai, pois com menor temperatura menor é a agitação de suas moléculas, e uma mesma massa passa a ocupar um espaço menor, ou seja, aumenta sua densidade. Na temperatura de fusão há uma enorme redução de volume, pois as moléculas que antes estavam soltas, rolando umas sobre as outras, que é a característica do estado líquido, passam a se ordenar na forma de cristais.

Cristais são constituídos por arranjos ordenados de moléculas que se repetem em períodos regulares.

Na figura 2, a seguir, é representado esquematicamente as moléculas de um material passando do estado líquido, desorganizado, para o estado sólido cristalino, organizado.



Retornando à figura 1, após a completa cristalização do material, ele vai se encontrar no ponto **C** e uma continuação no resfriamento, novamente ocasiona uma redução ainda maior no agitação das suas moléculas, que se traduz em diminuição de volume ou aumento de densidade. A reta **C D** tem menor inclinação que a **A B**, pois no estado sólido os átomos arranjados na forma de cristais, tem menor liberdade de movimentação.

Voltemos ao ponto **B** e imaginemos que o resfriamento esta sendo feito muito rapidamente e não houve tempo para que as moléculas se deslocassem umas em relação às outras para constituir os cristais, desta maneira obtendo-se um líquido superresfriado, onde a redução de volume só continua devido à diminuição do agitação térmico, mas ainda não houve possibilidade de cristalização.

Imagine ainda, para piorar mais a situação, que a viscosidade deste líquido aumentasse muito com o abaixamento de temperatura, como o mel por exemplo. Chegamos a um ponto **E**, a partir do qual a viscosidade é tão alta que impossibilita qualquer movimentação de moléculas, umas em relação às outras, e portanto a cristalização. A partir deste ponto **E** o material embora continue com a característica de um líquido, isto é, suas moléculas amontoadas ao acaso sem um arranjo definido, ele passa a se comportar semelhantemente ao sólido cristalino.

A temperatura de transição vítrea é justamente este ponto **E**. Abaixo dele o comportamento do material é de um sólido e é o vidro que conhecemos. Acima dele o comportamento é de um líquido. Porém, na passagem por este ponto não houve uma transformação como a cristalização que ocorre na temperatura de fusão.

Teoricamente então poderíamos dizer que é possível existir vidros de qualquer material, bastando que se esfriasse suficientemente rápido para tanto. Na prática porém, não é bem assim, e os materiais que podem vir a constituir vidros são aqueles que possuem a característica de ter uma grande alteração de viscosidade com a mudança de temperatura.

Portanto, resumindo, para termos um vidro, na sua forma mais “popular” como os de garrafas e de janelas, precisamos antes ter um líquido fundido que tenha a característica de ser viscoso e ter aumentada muito a sua viscosidade durante o esfriamento, e que, finalmente apresente a transição vítrea.

A primeira observação que podemos fazer olhando este gráfico é que o vidro ocupa um volume superior que um sólido com a mesma análise química pois, suas moléculas estão “bagunçadas” enquanto que no sólido estão bem organizadas.

IMPORTÂNCIA DA VELOCIDADE DE RESFRIAMENTO

Observem agora o seguinte gráfico da figura 3, que é semelhante ao da figura 1, porém onde se deu duas opções de resfriamento: rápido e lento.

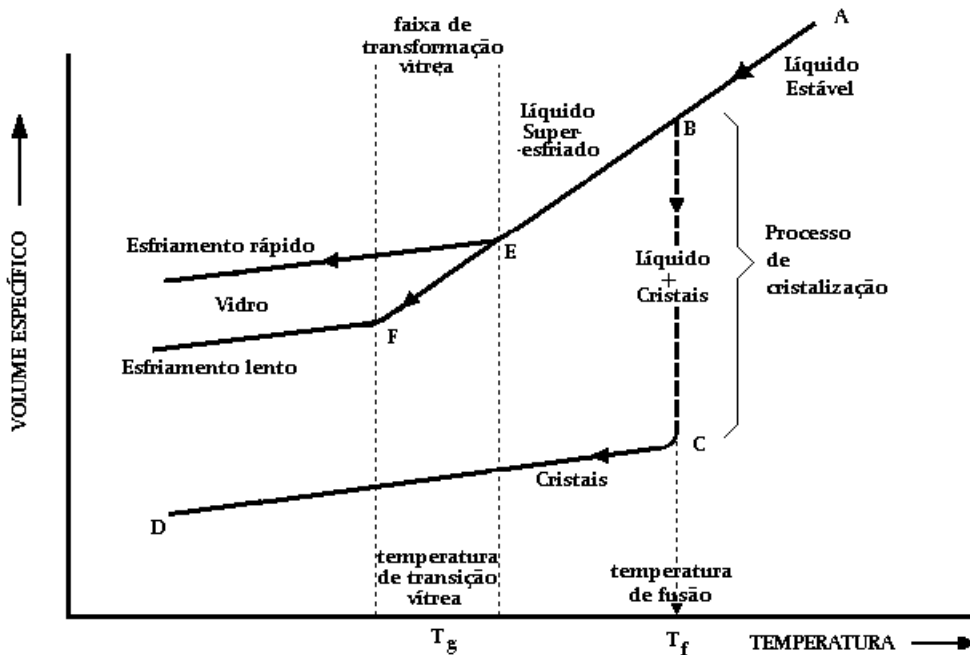


Figura 3

Aqui podemos observar que a temperatura de transição (T_g) na verdade não é um ponto fixo, mas sim uma faixa, e dentro desta faixa T_g pode assumir diversos valores de acordo com a velocidade de resfriamento do material.

Isto significa que na prática, quando passamos do ponto B a partir de A, e estamos na fase de líquido superesfriado, existe um início de arranjo dos átomos com os seus vizinhos porém, não há tempo suficiente para formar os cristais. Quando o esfriamento é mais lento este arranjo pode atingir um número maior deles. De qualquer forma este rearranjo para ao passar pela T_g , que passa então a ser dependente, não apenas do material, mas também de sua velocidade de esfriamento.

Neste gráfico pode se observar que uma determinada massa de um vidro que sofreu esfriamento rápido, por ter tido menos chance de se rearranjar, ocupa um volume maior, ou seja, tem menor densidade que o mesmo vidro esfriado lentamente.

Esta é uma característica fundamental para podermos entender o processo de produção em qualquer vidraria.

Tomemos o exemplo de uma garrafa: ela é produzida, a grosso modo, a partir de uma gota de vidro dentro de um molde metálico que apresenta a sua forma externa. Dentro desta gota se assopra uma bolha de ar que pela ação da pressão vai crescer e empurrar o vidro contra o molde metálico. Enquanto isto acontece, o vidro vai se esfriando e, quando ele estiver todo abaixo de T_g , podemos abrir o molde e já teremos a nossa garrafa.

Porém, se olharmos o que ocorre, tendo a figura 3 em mente, podemos dizer que o vidro da pele da garrafa, aquele da parte mais externa que esteve em contato com o molde metálico, vai esfriar mais rápido e querer ocupar um volume maior do que o vidro da pele interna (do interior da garrafa), que se esfriou lentamente pois, só esteve em contato com o ar que é mau condutor de calor. Como estas duas peles estão consolidadas em uma única massa, uma querendo ocupar um volume maior e a outra um menor, desta “briga” surgem tensões que são suficientes para quebrar a garrafa antes dela ser usada.

Evitar estas tensões é impossível pois elas são inerentes ao processo, então o que se deve fazer é eliminá-las ou ao menos reduzi-las a um nível tolerável.

O alívio de tensões é realizado através do recozimento da peça, e consiste em aquecê-la até o ponto **E** que é o T_g da porção mais tensionada, deixar que todo o vidro da garrafa atinja o equilíbrio nesta temperatura, e em seguida esfriar lentamente para que toda a massa faça o trajeto **EF** e ao chegar a temperatura ambiente não existam tensões residuais.

Este mesmo princípio é aplicado na tempera do vidro: A peça é aquecida até T_g , depois esfriada igualmente em toda a superfície por jatos de ar. A pele (camada superficial) de toda a peça vai se esfriar rapidamente, enquanto o núcleo, protegido pela pele, vai se esfriar mais lentamente. Desta forma no final a pele vai querer toda ela ocupar um espaço maior que o núcleo, isto é ela gostaria de crescer, mas o núcleo não deixa. Como resultado final a superfície fica em compressão e o núcleo em tração.

Estando a pele em compressão ela dificulta a propagação de trincas, que quebrariam um vidro que fosse simplesmente recozido e conseqüentemente aumenta a sua resistência. O núcleo está em tração mas, como esta protegido pela pele não há risco de uma trinca se propagar até ele. Porém, se uma fissura atravessar a camada comprimida e atingir o núcleo tracionado, a peça se estilhaça em inúmeros pedaços.

ESTRUTURA

Vidros silicatos, assim como minerais, não são compostos por moléculas discretas, mas por redes conectadas tridimensionalmente. A unidade básica da rede de sílica é o tetraedro silício-oxigênio (figura 4), no qual um átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio maiores. Os átomos de oxigênio se dispõem espacialmente, formando um tetraedro.

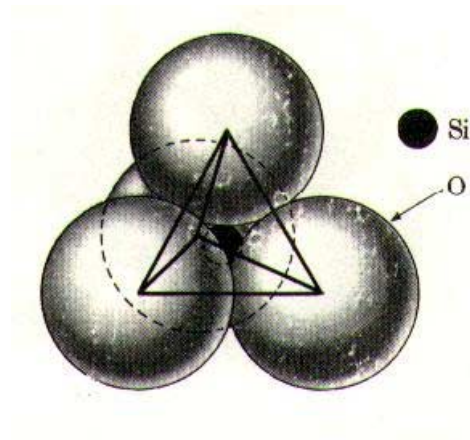
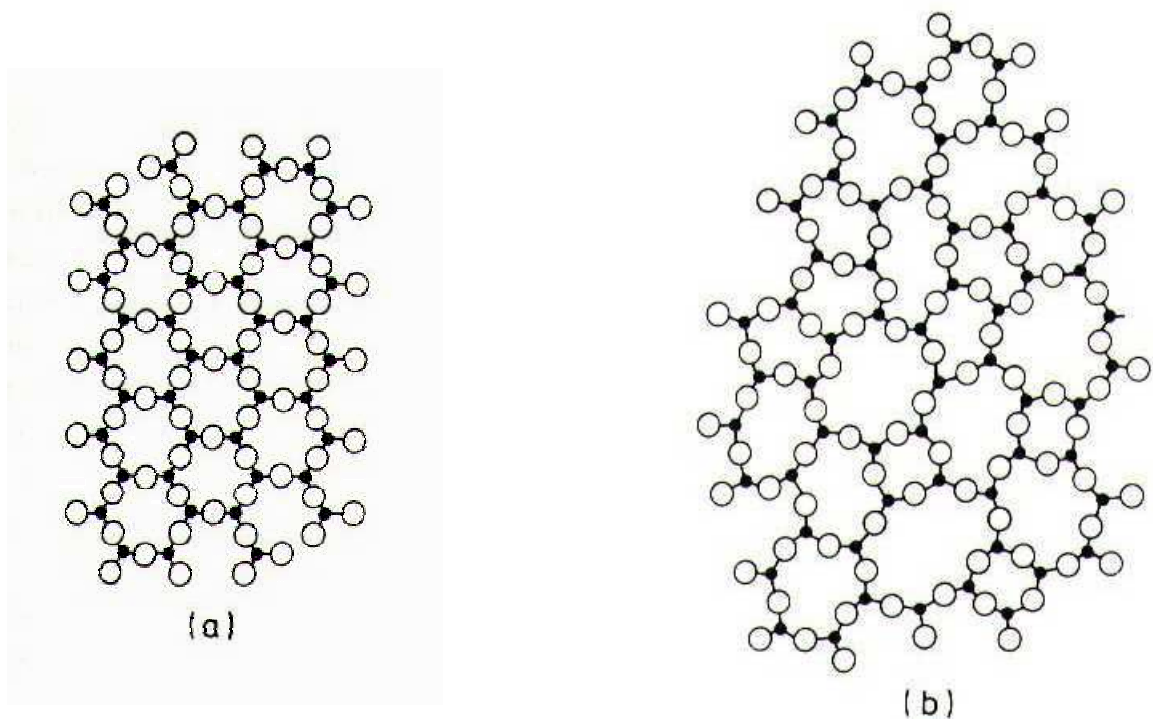


Figura 4 - Unidade básica da rede de sílica



Quartzo (sílica cristalizada)

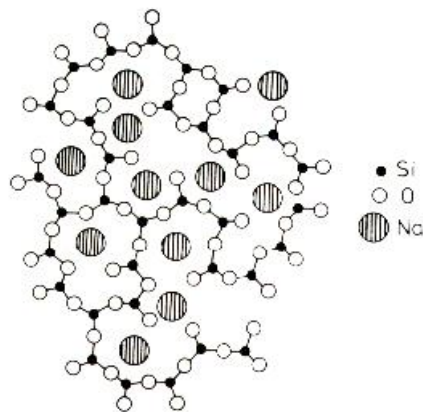
Sílica vítrea

Figura 5

Os tetraedros de sílica estão ligados pelos vértices, através do compartilhamento de um átomo de oxigênio, por dois átomos de silício. Todos os quatro átomos de oxigênio de um tetraedro podem ser compartilhados com quatro outros tetraedros formando uma rede tridimensional (figura 5; notar que cada átomo de silício está ligado a um quarto átomo de oxigênio abaixo ou acima do plano do papel).

Estes oxigênios partilhados são chamados de oxigênio "pontantes". Em vidros ou em minerais de sílica pura, como o quartzo, a relação entre silício e oxigênio é de 1:2, pois, embora o tetraedro tenha a formulação SiO_2 , cada oxigênio é ligado a dois átomos de silício, resultando a formulação SiO_2 , e todos os oxigênios são pontantes (formam pontes).

Alguns átomos, como o sódio, quando presentes no vidro, se ligam ionicamente ao oxigênio. Isto interrompe a continuidade da rede, já que alguns dos átomos de oxigênio não são mais compartilhados entre dois tetraedros, mas ligados somente a um átomo de silício (figura 6). Este tipo de átomo de oxigênio é chamado de oxigênio não pontante. Por essa razão, os óxidos alcalinos são utilizados como fundentes que diminuem a viscosidade do vidro pois, quebram algumas ligações (pontes).



Vidro sódio-cálcico
Figura 6

Quantidades apreciáveis de muitos óxidos inorgânicos podem ser incorporados aos vidros ao silicato. Elementos que podem substituir o silício são chamados "formadores de rede". A maioria dos cátions mono e bivalentes não entram na rede, mas formam ligações iônicas com oxigênios não pontantes e são chamados "modificadores de rede". Alguns íons bivalentes, como magnésio e zinco, podem tanto ser formadores ou modificadores de rede, dependendo da natureza e quantidades dos outros constituintes na composição do vidro.

Por causa da sua rede estrutural, a tentativa de se expressar a composição química de um vidro em termos de uma única fórmula química não tem sentido prático. Porém, algum sistema é necessário para descrever a composição do vidro em termos químicos. A maneira usual é listar as quantidades relativas de óxidos provenientes das matérias-primas na formulação da composição, a despeito do fato de que esses óxidos não existam por si

só na estrutura do vidro. Para efeito de fabricação, as quantidades relativas são usualmente expressas em porcentagem de peso.

TIPOS DE VIDROS

Existem infinitas formulações de vidros em função da aplicação, processo de produção e disponibilidade de matérias-primas. Porém, podemos dividir os vidros em famílias principais descritas a seguir:

I. SÍLICA VÍTREA

Este vidro pode ser preparado, aquecendo-se areia de sílica ou cristais de quartzo até uma temperatura acima do ponto de fusão da sílica, 1725 °C. Por causa da sua natureza de rede tridimensional, tanto para a sílica cristalina como a vítrea, o processo de fusão é muito lento. O vidro resultante é tão viscoso que qualquer bolha de gás formada durante o processo de fusão não se liberta, por si só, do banho.

Uma segunda técnica para se produzir sílica vítrea é um processo de deposição de vapor. Neste processo, tetracloreto de silício reage com oxigênio a temperaturas acima de 1500 °C. Partículas de sílica finamente divididas são formadas, as quais podem ser consolidadas coletando-as em um substrato mantido em temperaturas superiores a 1800 °C.

Sílica vítrea tem um coeficiente de expansão térmico muito baixo, sendo ideal para janelas de veículos espaciais, espelhos astronômicos, e outras aplicações aonde são exigidas baixa expansão térmica a fim de se ter resistência a choques térmicos ou estabilidade dimensional.

Devido à extrema pureza obtida pelo processo de deposição de vapor, sílica vítrea é utilizada para produção de fibras óticas.

II. SILICATOS ALCALINOS

A fim de reduzir a viscosidade do vidro fundido de sílica, é necessário adicionar um fluxo ou modificador de rede. Os óxidos alcalinos são excelentes fluxos. Como eles são modificadores de rede, eles "amolecem" a estrutura do vidro pela geração de oxigênios não-pontantes.

Os óxidos alcalinos são normalmente incorporados nas composições dos vidros como carbonatos. Acima de 550 °C os carbonatos reagem com a sílica formando um líquido silicoso e, se a proporção de carbonato alcalino e sílica for adequada, formará um vidro com o resfriamento. Ainda que estas reações aconteçam abaixo do ponto de fusão da sílica, tecnólogos vidreiros referem-se a este processo como fusão.

A adição de alcalinos diminuem a resistência química do vidro. Com altas concentrações de álcalis, o vidro será solúvel em água, formando a base da indústria de silicatos solúveis utilizados em adesivos, produtos de limpeza e películas protetoras.

III. VIDROS SODO-CÁLCICOS

Para reduzir a solubilidade dos vidros de silicatos alcalinos mantendo-se a facilidade de fusão, são incluídos na composição, fluxos estabilizantes no lugar de fluxos alcalinos. O óxido estabilizante mais utilizado é o de cálcio, muitas vezes junto com óxido de magnésio. Estes vidros são comumente chamados de sodo-cálcicos. Eles compreendem, de longe, a família de vidros mais antiga e largamente utilizada. Vidros sodo-cálcicos foram usados pelos antigos egípcios, enquanto hoje em dia constituem a maior parte das garrafas, frascos, potes, janelas, bulbos e tubos de lâmpadas.

As composições da maioria dos vidros sodo-cálcicos estão dentro de uma faixa estreita de composição. Eles contêm, normalmente, entre 8 e 12 por cento em peso de óxido de cálcio e de 12 a 17 por cento de óxido alcalino (principalmente óxido de sódio). Muito cálcio faz com que o vidro tenha tendência a devitrificar (cristalizar) durante o processo de produção. Muito pouco cálcio ou alto teor em alcalinos resulta um vidro com baixa durabilidade química.

Usualmente, uma pequena quantidade de alumina (0,6 a 2,5%) é incluída na formulação para incrementar a durabilidade química.

Outros óxidos alcalinos-terrosos podem substituir o cálcio ou magnésio em composições usadas para produtos especializados. Por exemplo, bulbos de televisão a cores contêm quantidades consideráveis de óxidos de bário e estrôncio para absorver raios-X produzidos durante a operação do aparelho de TV.

IV. VIDROS AO CHUMBO

O óxido de chumbo é, normalmente, um modificador de rede, mas em algumas composições pode, aparentemente, atuar como um formador de rede. Vidros alcalinos ao chumbo têm uma longa faixa de trabalho (pequena alteração de viscosidade com diminuição de temperatura), e, desta maneira têm sido usados por séculos para produção de artigos finos de mesa e peças de arte.

O chumbo também confere ao vidro um maior índice de refração, incrementando seu brilho.

Vidro ao chumbo é o vidro nobre aplicado em copos e taças finas conhecido como "cristal", termo ambíguo pois, já sabemos que o vidro não é um material cristalino.

Devido ao fato do óxido de chumbo ser um bom fluxo e não abaixar a resistividade elétrica, como fazem os óxidos alcalinos, vidros ao chumbo são usados largamente na indústria eletro-eletrônica. Funil de tubo de televisão a cores é um exemplo de aplicação comercial devido essas características elétricas, assim como da propriedade de absorção dos raios X destes vidros.

Vidros ao chumbo são também utilizados em ótica, devido aos seus altos índices de refração.

V. VIDROS BOROSSILICATOS

O óxido de boro, por si só, forma um vidro com resfriamento a partir de temperaturas acima do seu ponto de fusão a 460°C. Entretanto, ao invés da rede tridimensional da sílica vítrea, o óxido de boro vítreo é composto de uma rede de triângulos boro-oxigênio. Em vidros silicatos com baixo teor de alcalinos a altas temperaturas, o boro mantém sua coordenação trigonal plana, que diminui a coesão tridimensional da estrutura de vidros ao silicato. Devido a isso, este é freqüentemente usado como fluxante em substituição aos óxidos alcalinos. Já que íons formadores de rede, aumentam muito menos o coeficiente de expansão térmica do que íons modificadores de rede, o óxido de boro é freqüentemente utilizado como agente fluxante em vidros comerciais, nos quais se deseja resistência ao choque térmico.

Os vidros borossilicatos apresentam alta resistência ao choque térmico e por isso são empregados em produtos de mesa que podem ser levados ao forno. É o caso do Pyrex e do Marinex.

Devido à menor quantidade de óxidos modificadores, além da resistência ao choque térmico vidros borossilicatos são também muito resistentes ao ataque químico e por isso são utilizados em vários equipamentos de laboratório.

VI. VIDROS ALUMINO-BOROSSILICATO

Quando se adiciona alumina (óxido de alumínio) em uma formulação de vidro silicato alcalino, o vidro se torna mais viscoso em temperaturas elevadas. Em vidros ao silicato, a alumina é um formador de rede (embora sozinha não forme vidro em condições normais) e assume uma coordenação tetraédrica similar à sílica. Sendo o alumínio trivalente, em contraste com o silício que é tetra-valente, a coordenação tetraédrica da alumina diminui o número de oxigênios não-pontantes, o que aumenta a coesão da estrutura do vidro. Como consequência, vidros alumino-silicatos comerciais podem ser aquecidos a temperaturas superiores sem deformação, comparativamente a vidros sodo-cálcicos ou à maioria dos borossilicatos.

Vidros alumino-silicatos são utilizados em tubos de combustão, fibras de reforço, vidros com alta resistência química e vitro-cerâmicos.

A tabela 1, a seguir, apresenta algumas composições típicas de diversos vidros comerciais

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	PbO
sodo-cálcicos	Embalagem	72,0	2,0	-	12,5	1,0	11,0	1,5	-
	Plano	71,0	1,0	-	13,5	0,5	10,0	4,0	-
	Lâmpada	73,0	1,0	-	16,5	0,5	5,0	4,0	-
Borossilicato	Pyrex	79,0	2,0	13,0	5,5	-	-	-	-
	Fibra isolamento	66,0	1,5	3,5	15,5	1,0	8,0	4,0	-
Chumbo	Cristal	56,0	-	-	4,0	12,0	2,0	2,0	24,0
	Néon	63,0	1,0	-	8,0	6,0	-	-	22,0
	Lente	32,0	-	-	1,0	2,0	-	-	65,0
Aluminoborossilicato	Farmacêutico	72,0	6,0	11,0	7,0	1,0	1,0	-	-
	Fibra reforço	55,0	15,0	7,0	-	-	19,0	4,0	-

	Tubo combustão	62,0	17,0	5,0	1,0	-	8,0	7,0	-
--	----------------	------	------	-----	-----	---	-----	-----	---

Tabela 1

DEVITRIFICAÇÃO

O vidro é um material que se encontra numa condição de metaestabilidade, isto é, o estado mais estável de uma substância que é passível de formar vidro, é o estado cristalino. Voltando à figura 1, uma substância que a partir do estado de líquido estável, ponto **A**, faça o trajeto **ABCD**, isto é, o esfriamento foi suficientemente lento que possibilitou a movimentação dos átomos para a condição que eles “queriam” ocupar, ou seja, a condição mais estável, ou de menor energia, chega a temperatura ambiente na forma de cristais e, portanto não é um vidro.

Por outro lado, se o resfriamento for rápido, provocando um aumento de viscosidade que impeça as moléculas de ocuparem as posições que elas “gostariam” e então a estrutura do líquido se mantém a “contragosto”, sem a ordenação dos cristais, o equilíbrio é metaestável.

Para tornar mais clara a idéia de estabilidade e metaestabilidade observe a figura 7 abaixo. Podemos dizer que a bolinha em **A** se encontra numa posição **metaestável** e a em **B** numa posição **estável** pois, se não fizermos nada com a bolinha em **A** ela pode ficar nesta posição indefinitivamente. Porém, se a partir de **A** for dado um empurrãozinho na bolinha suficiente para que ela passe de **C**, isto é, se fornecermos um pouco de energia, ela espontaneamente vai passar a ocupar a posição **B**, que é o ponto onde vai apresentar o menor nível de energia potencial no sistema (lembra-se da energia potencial que é diretamente proporcional à altura em que se encontra o corpo?).

O ponto **C** é dito de equilíbrio **instável** pois, se colocarmos uma bolinha lá com muito cuidado ela pode permanecer porém, qualquer brisa será suficiente para que a bolinha vá se acomodar ou em **A** ou em **B**.

Por outro lado, a bolinha que se encontra na posição **B**, a mais estável, para chegar ao ponto **A** deve receber energia suficiente para passar o ponto **C** ou seja, mais energia do que terá quando estiver estacionada no ponto **A**.

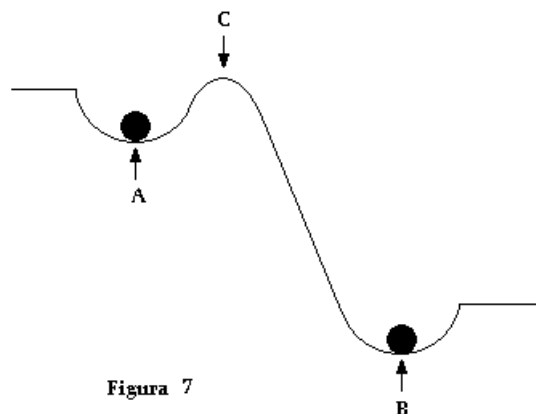


Figura 7

Com o vidro ocorre o mesmo. Ele se encontra em equilíbrio metaestável e se o deixarmos tranqüilo, à temperatura ambiente, ele vai permanecer como vidro indefinitivamente, (como a bolinha em **A**) porém, podem existir situações em que ele tende a ir para o seu estado mais estável (como a bolinha em **B**) e formar cristais, deixando portanto de ser vidro.

Na verdade, o processo industrial de elaboração do vidro consiste em se misturar matérias-primas sólidas, que são substâncias cristalinas (areia, calcário, etc.), que estão na forma mais estável (posição **B**), fornecer energia através do aquecimento até obter um banho líquido (posição **C**), que em seguida será esfriado rápido o suficiente para se ter vidro (metaestável: posição **A**) a temperatura ambiente.

PROPRIEDADES

As propriedades dos vidros, assim como de todos os outros materiais, dependem de suas características estruturais. A estrutura por sua vez, esta condicionada principalmente pela composição química, e em menor escala também pela história térmica.

A variação das propriedades com a composição pode ser avaliada, com certa aproximação, em função da concentração dos componentes, mediante expressões lineares nas quais intervêm fatores de proporcionalidade obtidos experimentalmente para cada óxido e para cada propriedade. Entretanto, deve-se advertir que as faixas de aplicação destas fórmulas aditivas são mais ou menos restritas, já que perdem sua validade quando as mudanças de composição provocam mudanças estruturais no vidro, ou dão lugar a interação entre seus componentes.

Com relação à história térmica, já vimos que a velocidade com a qual é efetuado o resfriamento do vidro dentro do intervalo de transformação, ou dito de outra forma, o tempo que o vidro teve para dissipação do calor, determina o seu grau de relaxação estrutural que influi sobre suas características finais.

O esquema da figura 8 mostra, de maneira qualitativa, como variam as propriedades dos vidros em relação ao aumento de um de seus óxidos constituintes.

Por exemplo:

Aumentando-se o Na_2O (óxido de sódio) do vidro aumenta-se a sua fluidez, expansão e solubilidade mas por outro lado diminui a sua durabilidade.

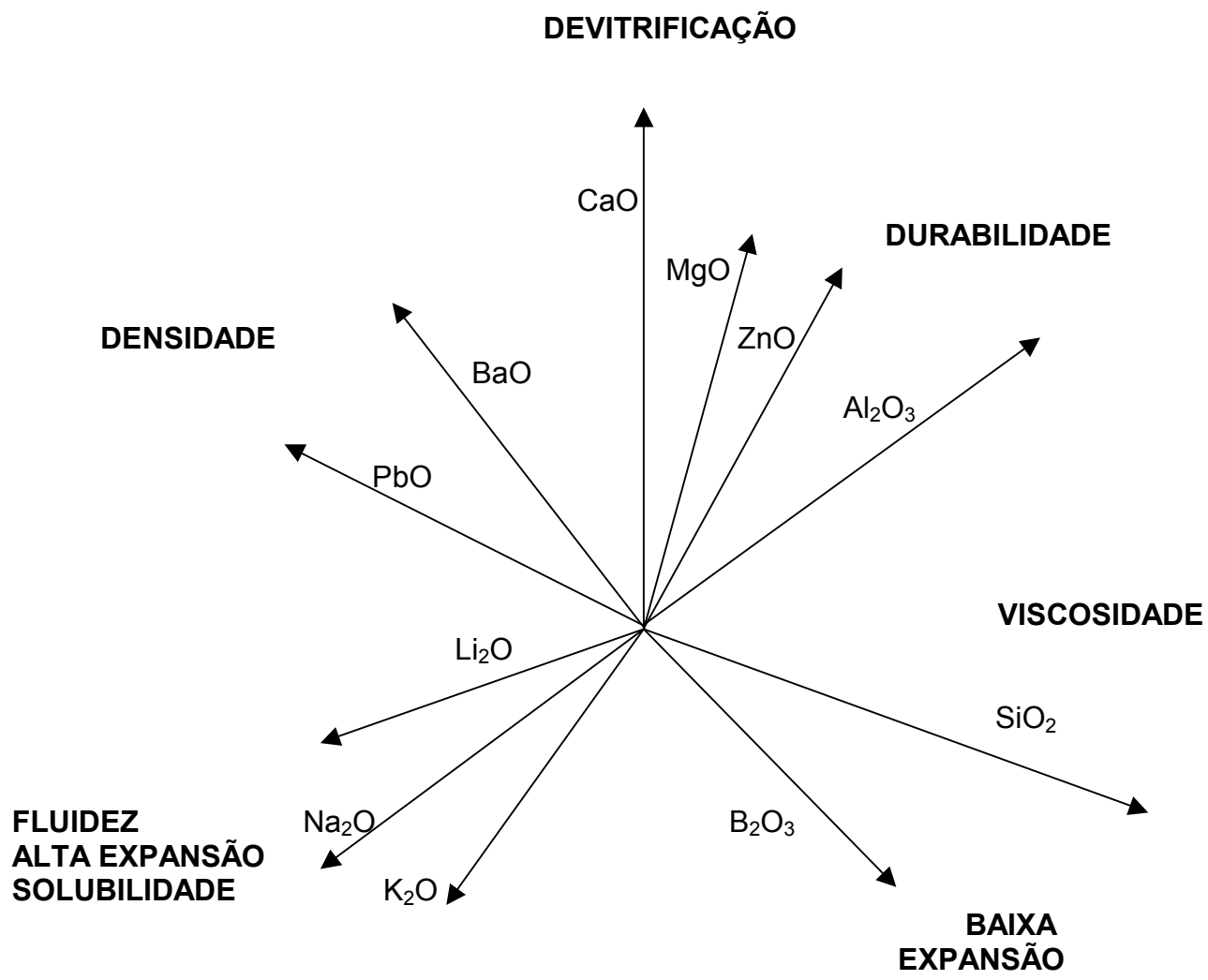
O Al_2O_3 (alumina ou óxido de alumínio), ao contrário do Na_2O , aumenta a durabilidade e faz aumentar a viscosidade.

O BaO (óxido de bário) e o PbO (óxido de chumbo) aumentam a densidade e reduzem a viscosidade, além de aumentarem a expansão térmica.

O CaO (óxido de cálcio) favorece a devitrificação.

Não esquecer que a soma de todos os óxidos presentes na composição do vidro deve fechar em 100% e que, quando se diminui ou aumenta determinado óxido, outro ou outros devem aumentar ou diminuir sua participação pois, o total sempre deve ser 100%, e na estimativa dos efeitos sobre as propriedades, todos devem ser considerados.

Por exemplo, se foi retirado 1% de Na_2O e em seu lugar foi acrescentado 1% de SiO_2 , o efeito sobre o aumento da viscosidade é dobrado pois, ambas modificações vão no mesmo sentido de aumento de viscosidade.



Funções relativas dos óxidos no vidro
Figura 8

VISCOSIDADE

A viscosidade de um vidro é uma de suas mais importantes propriedades sob o ponto de vista da tecnologia empregada na elaboração e conformação do vidro. Ela determina as condições de fusão, temperaturas de trabalho e recozimento, comportamento na afinagem (remoção de bolhas do banho), temperatura máxima de utilização e taxa de devitrificação. A viscosidade varia enormemente com a composição e temperatura.

A temperatura máxima de fusão é determinada como sendo aquela na qual o vidro que esta sendo elaborado atinja uma fluidez tal (fluidez é o contrário de viscosidade) que permita a retirada de bolhas e homogeneização química necessária para o produto. Para o início da conformação, a viscosidade deve ser tal que permita a deformação do vidro sem grandes esforços, mas também, não pode ser muito baixa (como a água por exemplo) de maneira a preservar a forma adquirida. Ao final da conformação, a viscosidade deve já estar num nível tal que seja mantida a forma final da peça.

Nos processos automáticos e contínuos empregados na indústria vidreira, as máquinas de conformação devem ser alimentadas com vidro de viscosidade constante, sob pena de ocorrerem variações dimensionais e outros defeitos. Os vidreiros devem, portanto, ter um bom domínio sobre os fatores que afetam a viscosidade do banho, além de adequar a curva *viscosidade X temperatura* às condições reais de conformação (capacidade de esfriamento durante a conformação e tempo mecânico de conformação).

Na tabela a seguir, são apresentados valores típicos de viscosidade para diversos fluidos.

Material	η (Poise)	$\log \eta$
Água	0,005	-2,3
Álcool etílico	0,01	-2
Óleo leve	0,5	-0,3
Óleo pesado	10	1
Glicerol	100	2
Vidro em fusão	100	2
Vidro na gota	1000 - 10000	3 - 4
Vidro no molde		4 - 4,5
Vidro no pto de amolecimento		7,6
Vidro a 600 °C		8
Vidro no recozimento		13,4
Vidro a temperatura ambiente		30

Tabela 2

VISCOSIDADE - valores típicos

Na figura 9 está representada uma curva característica da variação da viscosidade de um vidro sodo-cálcico, em função da temperatura. Em alta temperatura, o vidro se comporta como um líquido viscoso, a temperaturas no domínio da conformação, ele se comporta

como um sólido visco-elástico, e a baixa temperatura, ele se comporta como um sólido elástico.

São definidas algumas temperaturas características correspondentes a determinados valores de viscosidade (poises):

Temperatura de gota ou gob point - é a temperatura na qual $\log \eta = 3$.

Temperatura de trabalho - é a temperatura na qual $\log \eta = 4$, e corresponde a uma viscosidade conveniente para o início de diversas operações de conformação.

Temperatura de amolecimento ou Littleton point ou softening point - é a temperatura na qual $\log \eta = 7,65$. Abaixo desta temperatura o vidro encontra-se rígido (sólido elástico) não podendo mais ser conformado plasticamente.

Temperatura de recozimento ou annealing point - corresponde a uma temperatura na qual $\log \eta = 13$, viscosidade na qual as tensões são praticamente relaxadas em 15 minutos.

Temperatura de transformação - corresponde a $\log \eta = 13,5$ e é a temperatura na qual surge a primeira anomalia da curva de dilatação de um vidro recozido.

Temperatura inferior de recozimento ou strain point - corresponde a $\log \eta = 14,5$ e é a temperatura na qual as tensões de um vidro são praticamente relaxadas em 4 horas.

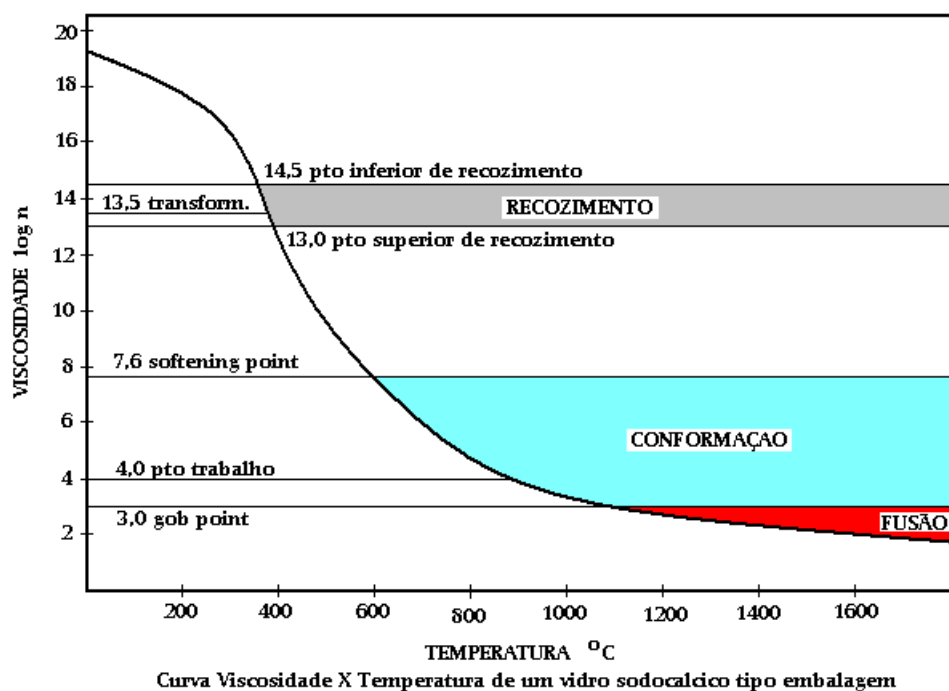


Figura 9

RESISTÊNCIA MECÂNICA

Antes de entrarmos propriamente no assunto, vamos apresentar algumas definições, inclusive associando-as aos termos correspondentes em inglês:

Frágil	= <i>Brittle</i>	⇒	Baixa resistência ao impacto
Fraco	= <i>Fragile</i>	⇒	Baixa resistência à ruptura
Duro	= <i>Hard</i>	⇒	Difícil de riscar
Rígido	= <i>Stiff</i>	⇒	Resistente à deformação elástica
Tenaz	= <i>Tough</i>	⇒	Resistente ao impacto

O vidro é um material frágil, porém não fraco. Ele tem grande resistência à ruptura, podendo mesmo ser utilizado em pisos, é duro e rígido, porém não tenaz não sendo apropriado para aplicações sujeitas a impactos.

Se compararmos o vidro com um material tenaz, o aço por exemplo, quando este último é submetido a cargas crescentes num ensaio de tração existe uma fase em que ele se comporta como uma mola e quando cessada a força que o deforma, retorna à forma original. Porém chegando-se a um valor de tensão, denominado limite de resistência, ele vai se deformar plasticamente (não volta mais à forma original) e se continuar a aumentar o esforço vai se romper no valor conhecido como limite de ruptura.

O vidro na região elástica se comporta como o aço. Quando a tensão cessa ele volta ao formato original. Porém o vidro não se deforma plasticamente à temperatura ambiente e ao passar seu limite de resistência se rompe catastróficamente. Em outras palavras o vidro não “avisa” que vai se romper. Ele simplesmente se rompe. Seu limite de resistência é igual ao limite de ruptura.

Pode-se calcular teoricamente a resistência de um material frágil pois, a força necessária para rompê-lo é a necessária para romper as ligações dos seus átomos. No caso dos vidros comerciais esta força é da ordem de 21 GPa (2100 Kg/mm²). Porém na prática raramente se consegue, em condições muito especiais, chegar a 15 GPa (1500 Kg/mm²) e vidros comuns como de uma garrafa de cerveja, ou de janela apresentam resistência da ordem de 0,01 a 0,1 GPa (1 a 10 Kg/mm²).

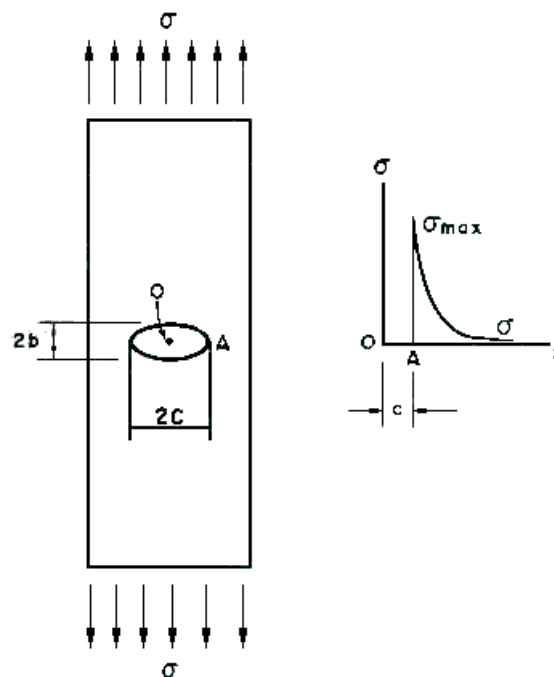
Este fato intrigou os cientistas por muito tempo que começaram a perceber que a resistência varia sobretudo em função do estado de superfície do material, obedecendo

Resistência kg/mm ²	Situações
2100	Resistência teórica
100 - 1500	Resistência de fibras de vidro
100 - 500	Resistência de vidros polidos a ácido
20 - 100	Resistência de objetos de vidro c/ leve danificação da superfície
4 - 20	Resistência de objetos de vidro manuseados normalmente
0 - 4	Resistência de objetos de vidro c/ forte danificação da superfície

Resistência mecânica real do vidro em diversas situações
Tabela 3

Para explicar esta marcante discrepância entre a resistência teórica e a resistência mecânica real dos materiais frágeis, sugeriu-se que falhas internas ou superficiais atuam como amplificadores de tensão e que a separação das superfícies ocorre seqüencialmente ao invés de simultaneamente.

A magnitude das tensões concentradas em microtrincas (ou defeitos) pôde ser estimada através do trabalho de um pesquisador chamado Inglis em 1913. Um furo de forma elíptica numa placa fina submetida a tração uniaxial é mostrado na figura 10. A tenção máxima σ_{max} é a tensão de tração no ponto A, com direção paralela à tensão aplicada σ e podendo atingir diversas vezes o valor desta. Quando σ_{max} supera a tensão teórica de resistência do material a trinca cresce rapidamente provocando a quebra da peça.



Concentração de tensões nas extremidades de um defeito
Figura 10

Para uma trinca de dimensões finitas, tais como por exemplo $c = 10b$, a tensão máxima pode ser avaliada como $\sigma_{max} = 21\sigma$.

Um outro pesquisador chamado Griffith, sugeriu em 1920 que uma trinca se propaga quando o decréscimo na energia elástica excede o aumento de energia superficial associado à formação de novas superfícies. A partir daí desenvolveu uma teoria capaz de calcular o tamanho crítico de uma trinca para um determinado material, isto é o tamanho da trinca ou defeito a partir do qual a trinca se propaga espontaneamente provocando a destruição da peça.

COMO AUMENTAR A RESISTÊNCIA MECÂNICA

Pouco pode ser feito em termos de análise química do vidro para se aumentar sua resistência mecânica pois, os fatores que determinam o estado da superfície, tem participação muito superior que as ligações entre as moléculas.

Tudo o que está sendo dito refere-se a vidros corretamente elaborados, homogêneos e bem afinados, pois tanto heterogeneidades químicas como inclusões na massa criam tensões que não podem ser removidas no recozimento e podem causar a quebra, ou intensificar a fragilidade.

O que se faz na prática é proteger a superfície contra fissuras decorrentes do manuseio das peças de vidro, como através da aplicação de rótulos ou por meio de depósitos superficiais, que aumente a dureza dificultando o surgimento de defeitos.

Outra maneira é a tempera, que é a criação de tensão de compressão em toda a superfície da peça que dificulta a penetração da trinca e sua propagação, pois para que a trinca se propague é necessário uma tensão de tração e um defeito que provoque a concentração de tensão. O vidro temperado tem compressão na superfície, portanto mesmo com defeitos (até certa magnitude) não há tração para que eles cresçam. A região interna do vidro fica em tração porém, lá não há núcleos de trincas.

No caso de garrafas pode-se tomar precauções quando de seu projeto deixando regiões preferenciais de contato, que é onde se concentram os choques e atritos que produzem trincas, onde se deixa uma camada de vidro maior que protege o corpo da peça. Isto pode ser observado nas garrafas de 600ml de cerveja ou nas tradicionais garrafas de Coca-Cola.

RESISTÊNCIA AO CHOQUE TÉRMICO

O vidro é um material mal condutor de calor, isto é, se por exemplo em um dos lados de uma vidraça se aquece, a face do vidro deste lado esquenta porém o calor leva um certo tempo até atravessar a espessura e aquecer a outra face, pois o vidro oferece resistência à passagem do calor.

Portanto quando colocamos um líquido quente dentro de um copo a superfície do vidro em contato com a água se aquece e se dilata. Enquanto isto a superfície externa ainda esta fria e não “quer” se dilatar. Como resultado gera-se tensões de tração na superfície fria externa, e se este valor for acima do que o vidro pode suportar ele vai quebrar.

Desta maneira podemos afirmar que a capacidade de resistir a choques térmicos é inversamente proporcional a quanto o vidro se dilata quando aquecido. Ou seja quanto maior for a dilatação térmica, menor será a resistência do vidro a mudanças bruscas de temperatura.

A dilatação térmica depende da composição química do vidro. Para os vidros sodo-cálcicos, que são a grande família que compreende as embalagens e vidros planos, peças de 4 a 5 mm de espessura suportam algo em torno de 60°C de diferença de temperatura. É portanto desaconselhável colocar água fervendo (100 °C) em um copo a temperatura ambiente.

Quanto mais fina for a peça, ainda que produzida com o mesmo vidro, menores serão as diferenças de temperatura entre os pontos frios e quentes e portanto mais resistente ela será ao choque térmico.

A quebra sempre se dá na região mais fria da peça, onde ocorre a tração, e comumente o risco maior de quebra é quando o vidro está quente e sofre um esfriamento rápido. Por exemplo: tirar uma peça do forno e colocá-la sob a torneira ou sobre uma superfície metálica fria.

Por outro lado se o aquecimento é homogêneo em toda a superfície, como dentro de um forno, toda a superfície fica comprimida devido ao aquecimento e não há quebra.

Para aumentar a resistência ao choques térmicos de produtos de vidro, fundamentalmente se empregam dois recursos:

1 A têmpera, que deixa a superfície do vidro em compressão (vide Gotas de Vidro da edição de maio/00) e neste caso as diferenças de temperaturas devem ser maiores para poderem eliminar o efeito de compressão da superfície ocasionada pela têmpera. A resistência destes vidros chega até cerca de 200 °C. É o caso da linha Duralux, que são produtos domésticos de vidro sodo-cálcicos temperados, e que portanto resistem sem problemas a água fervente.

2 A mudança da composição do vidro para outra que dilate menos com o aquecimento, É o caso do nosso Marinex, que trata-se de um vidro borossilicato, que dilata cerca de 50% menos do que um vidro sodocálcico para as mesmas temperaturas, e por isso pode resistir a esfriamentos bruscos de até 150 °C. Este vidro quando temperado pode ainda atingir resistência a choques de até 400 °C.

Porém acima dos 300 °C, que é o máximo que se atinge em um forno doméstico, depois de algum tempo o vidro pode começar a perder sua tempera, e portanto não é aconselhável se utilizar acima disto, assim como em contato direto com a chama que tem temperaturas superiores a 1000 °C.

Existem vidros ainda mais resistentes como os de sílica pura, que por sua dificuldade de obtenção e por consequência alto custo, só são empregados em aplicações especiais. Eles quase não se dilatam com o aquecimento e portanto tem uma resistência ao choque térmico enorme. Podem receber a chama diretamente e ser colocados em seguida sob água fria sem trincar.

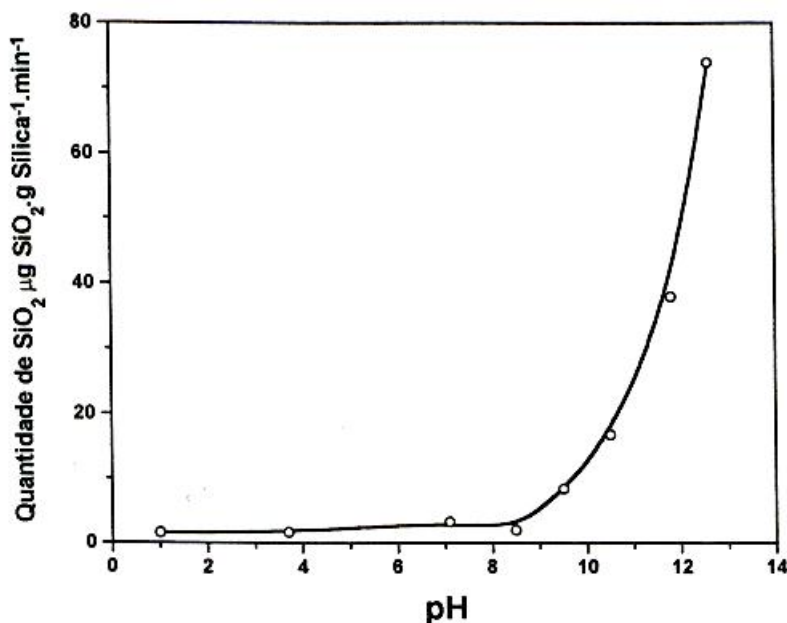
Existe uma família de materiais chamada de vitrocerâmicos que a grosso modo são constituídos de uma base de vidro onde se formou cristais controladamente. Estes cristais podem ser tão pequenos que não impedem a passagem da luz deixando este material com o mesmo aspecto do vidro. Uma característica muito explorada destes materiais é justamente sua baixa dilatação térmica, semelhante à do vidro de sílica pura, sendo por isso empregados em panelas e frigideiras que podem receber a chama diretamente, assim como em mesas de fogões elétricos, onde as resistências de aquecimento são fixadas diretamente sobre a chapa de vitrocerâmico.

DURABILIDADE QUÍMICA

Entre as principais características do vidro destaca-se sua elevada durabilidade química. Não obstante suas boas qualidades, nem os melhores vidros (por ex. o de SiO_2) podem ser considerados rigorosamente inertes. Portanto todos os vidros sofrem alterações superficiais quando colocados em contato com uma solução aquosa.

Os vidros são muito resistentes a soluções ácidas, e levemente básicas ($\text{pH} < 9$), porém são atacáveis por soluções básicas. A única exceção é o ácido fluorídrico (HF).

O gráfico da figura 11, a seguir, mostra a quantidade de sílica removida de um vidro por soluções com diferentes valores de pH. Até 9 a retirada de sílica, isto é, o ataque é muito pequeno porém aumentando muito para valores superiores.



Quantidade de sílica removida de um vidro em função do pH da solução

Figura 11

A corrosão do vidro pela água se dá através de dois estágios consecutivos:

Estágio 1

O primeiro estágio do ataque é um processo que envolve a troca iônica entre os íons alcalinos e alcalinos terrosos (sódio, potássio, cálcio e magnésio) do vidro e os íons hidroxila (OH) da solução. Durante esta etapa a estrutura da sílica não é alterada. Como resultado da reação de lixiviação, a solução recebe alcalinos e tem o seu pH aumentado.

Estágio 2

Se quando ocorre o estágio 1, a quantidade de solução é muito grande em relação à superfície de vidro exposta, por ex. uma garrafa contendo 1 litro de água, a quantidade de alcalinos dissolvido vai ser praticamente desprezível, assim como o aumento do pH. Neste caso a corrosão vai diminuindo de intensidade à medida que os alcalinos da superfície são dissolvidos, a estrutura de sílica permanece íntegra, e o vidro pode permanecer inalterado por séculos.

Por outro lado, se o estágio 1 ocorreu em uma situação em que a quantidade de solução é muito pequena, por ex. gotículas de umidade que condensam na superfície do vidro estocado em armazéns devido aos ciclos de temperatura e umidade ocasionados pela seqüência dia-noite. Nestas gotículas a quantidade de água é muito pequena e a pouca quantidade de alcalinos lixiviado é suficiente para aumentar o pH acima de 9. Mesmo que as gotículas durante o dia sequem, os alcalinos permanecem na superfície e na próxima condensação somam-se aos novos alcalinos recém-extraídos.

Esta solução alcalina com pH superior a 9 passa então a atacar a estrutura de sílica do vidro fazendo com que sua superfície perca o brilho e adquira uma certa coloração como manchas de óleo e, por isso, este fenômeno é conhecido entre os vidreiros como “irisação”.

A resistência ao ataque hidrolítico depende da composição do vidro, pois quanto mais alcalinos ele tiver mais solúvel será. Quando se necessita de vidros com alta resistência química, que é o caso de ampolas de medicamentos de aplicação intravenosa, deve se projetar uma composição com pouco alcalinos, e para compensar a ausência dos fundentes se adiciona boro, que é um elemento formador de rede que reduz a viscosidade da sílica. Estes vidros são conhecidos como vidros neutros, e um exemplo de sua composição esta na Tabela 1.

Devido ao seu mecanismo, a corrosão do vidro ocorre muito mais freqüentemente durante sua estocagem do que durante o uso propriamente dito. Chapas de vidro estocadas em um ambiente úmido como, por exemplo, a garagem de um prédio em construção podem se irisar rapidamente, mas podem permanecer durante séculos instaladas em uma janela pois os alcalinos que saem do vidro e se acumulam na superfície são removidos pela chuva e lavagens sem que nunca chegue ao estágio 2.

A estocagem do vidro deve ser realizada em ambientes arejados, sendo que o ideal seriam armazéns climatizados onde a temperatura variasse muito pouco.

No caso de chapas de vidro plano utiliza-se um papel entre elas, sendo que este papel deve ser ácido.

Existem também alguns tratamentos que podem ser aplicados ao vidro para aumentar sua resistência química. Eles consistem em retirar parte dos alcalinos da superfície, criando assim uma película desalcalinizada e mais resistente.

A COR DO VIDRO

Para nós a cor é uma propriedade muito importante e a tratamos com muito cuidado. Para começar quando nos referimos a esta ou aquela cor evitamos confiar apenas nos nossos sentimentos e transformamos as mesmas em números. Desta maneira podemos comparar cores produzidas com anos de diferença e ainda em fábricas diferentes sem depender da nossa memória (você já tentou explicar uma cor para outra pessoa pelo telefone?), afinal nossos produtos são feitos para durarem muitos e muitos anos.

Quando colocamos uma amostra de vidro no equipamento de medir cor, que é chamado de colorímetro, este nos fornece números que permitem localizar a cor no gráfico da figura ao lado. Cada ponto corresponde a uma única cor, e se dois vidros fabricados em épocas ou locais diferentes tem as suas medições coincidindo com o mesmo ponto podemos afirmar com certeza que a cor é a mesma, independente de quem ou quando a veja.

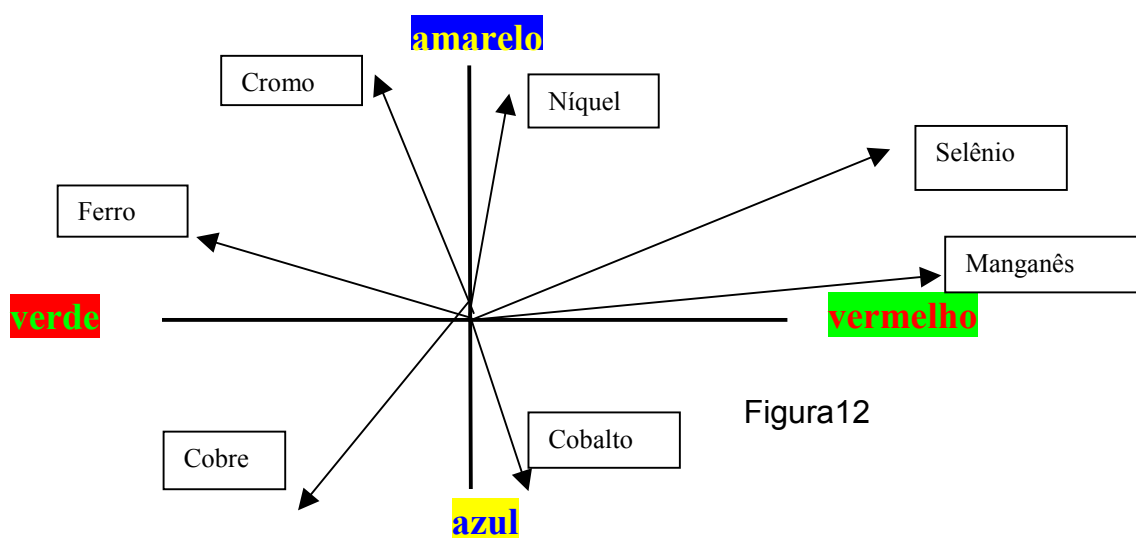
Nesta figura também estão indicados o efeito de alguns das substâncias que adicionamos ao vidro e que nos permite obter diversas cores. Isto significa o seguinte: se fundirmos um vidro sem a presença de nenhum colorante, ele será incolor. Medindo a cor teremos o ponto central do gráfico. Mas se acrescentarmos pequenas quantidades de um colorante deslocamos este ponto para o lado da cor correspondente.

Através da experiência sabemos o efeito de diversos materiais sobre a cor, como esta indicado no gráfico, então para produzir determinada cor basta acrescentar o colorante correspondente.

Depois do vidro pronto, medimos a cor e marcamos o ponto no gráfico. Se acertamos, ótimo continuamos fazendo igual, mas se chegamos a um ponto afastado do nosso objetivo fazemos uma correção, na quantidade de colorante adicionada até chegarmos no nosso objetivo e assim temos o controle sobre a cor.

Na figura 12 podemos observar o efeito de diversos colorantes

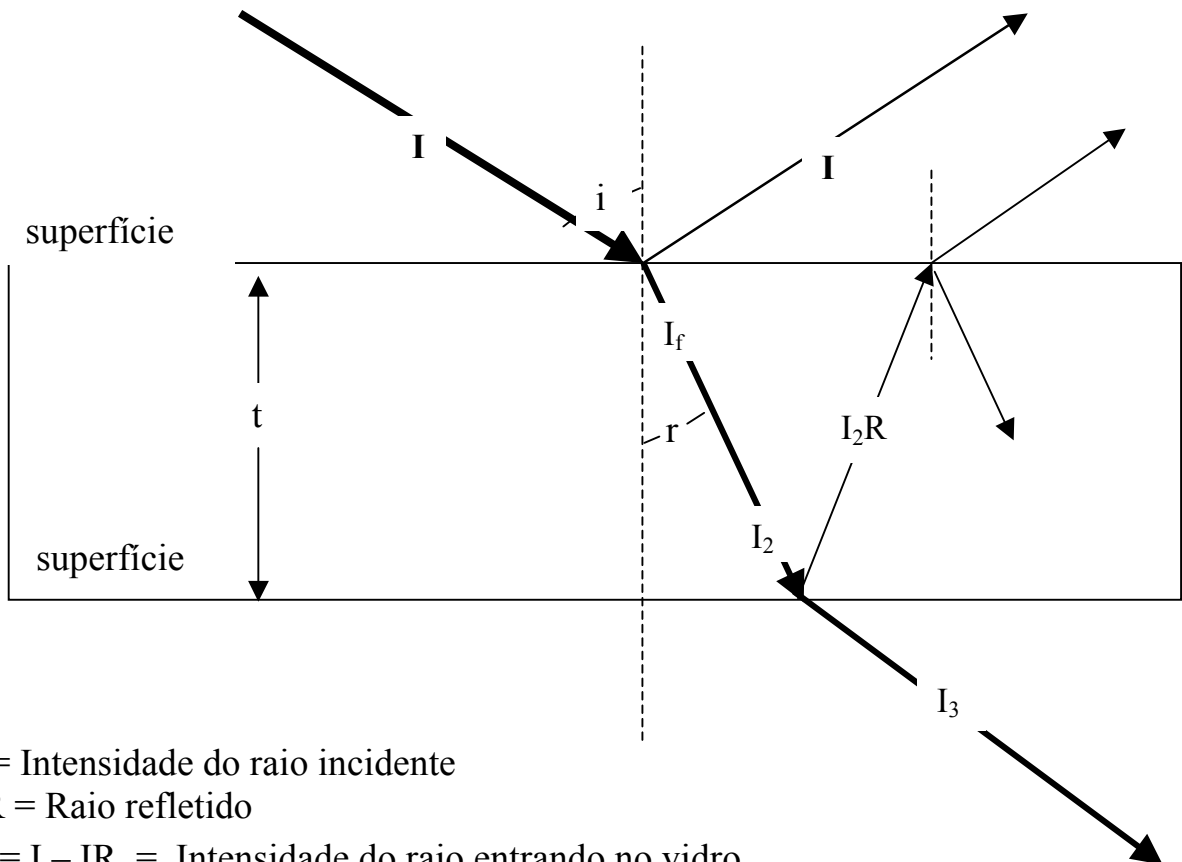
Pode se ter situações em que utilizamos mais que um colorante pois a cor que necessitamos é intermediária entre dois materiais. Ai complica um pouco a operação mas o princípio continua o mesmo.



PROPRIEDADES ÓTICAS

O vidro por não apresentar estrutura cristalina mas sim randômica em todas as direções, tem a característica de ser isotrópico, isto é, suas propriedades independem da posição na qual são analisadas. Portanto quando uma massa de vidro é homogênea e não sujeita a tensões, ela é opticamente isotrópica.

Quando um feixe de luz incide sobre uma superfície de vidro, parte da luz é refletida e o restante passa para dentro do vidro, onde, devido à maior densidade deste, o feixe é desviado, ou refratado. Parte da energia luminosa é perdida por absorção no vidro. Com a saída do feixe pela superfície oposta, o fenômeno de reflexão e refração se repete. A transmitância do vidro é a relação entre a intensidade do feixe emergente e a intensidade do feixe incidente.



I = Intensidade do raio incidente

IR = Raio refletido

$I_f = I - IR$ = Intensidade do raio entrando no vidro

$I_2 = I_f e^{-\beta t}$ = Intensidade do raio após atravessar a espessura do vidro

t = Espessura

I_2R = Raio refletido da superfície emergente

I_3 = Intensidade do raio emergente = $I_2 - I_2R$

i = Ângulo de incidência

r = Ângulo de refração

η = Índice de refração = $\frac{\sin i}{\sin r}$

Figura 13

REFRAÇÃO

Quando a luz passa do ar para um meio ótico mais denso, como o vidro, sua velocidade é reduzida. A relação entre estas velocidades é conhecida como índice de refração (η) do meio mais denso.

$$\eta = \frac{\text{velocidade no ar}}{\text{velocidade no vidro}}$$

Se o feixe de luz incide sobre a superfície do vidro não perpendicularmente mas em outros ângulos, o feixe no vidro vai se desviar em direção à perpendicular como está representado na figura 13. O índice de refração pode ser determinado a partir de dois ângulos.

$$\eta = \frac{\text{seno do ângulo de incidência}}{\text{seno do ângulo de refração}} = \frac{\text{sen } i}{\text{sen } r}$$

Para efeito de comparação de diferentes vidros, o índice de refração entre vidro e ar é comumente medido com luz monocromática com comprimento de onda de 598,3nm. Neste comprimento de onda, os índices de refração dos vidros ao silicato se situam entre 1,458 para sílica fundida e 2,00 para vidros óticos muito densos.

O comprimento de onda da luz é sua velocidade no vácuo (3×10^{10} cm/s) dividida por sua frequência de vibração. Em materiais mais densos, o comprimento de onda será reduzido de maneira inversamente proporcional ao índice de refração, na frequência particularmente considerada.

duas unidades são usadas para expressar comprimento de onda:

$$\text{Micrômetro } (\mu \text{ m}) = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-3} \text{ mm}$$

$$\text{Nanômetro (nm)} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-6} \text{ mm}$$

Antes da adoção do sistema internacional de unidades era utilizado também o ângstrom:

$$\text{Ângstrom } (\text{Å}) = 10^{-10} \text{ m}, 10^{-7} \text{ mm}$$

A taxa de variação do índice de refração com comprimento de onda é chamada dispersão.

$$\text{coeficiente de dispersão} = \frac{d\eta}{d\lambda}$$

REFLEXÃO

A proporção de luz refletida de uma superfície de vidro polida, é usualmente pequena.

Esta proporção depende do índice de refração do vidro η , e do ângulo de incidência (ângulo formado com a perpendicular ao ponto onde a luz incide sobre a superfície). Para incidência normal, R, a fração de luz refletida por uma única superfície pode ser determinada pela fórmula de Fresnel:

$$R = \left(\frac{\eta - 1}{\eta + 1}\right)^2$$

A tabela a seguir mostra perdas por reflexo calculadas a partir da equação de Fresnel (válida para ângulo de incidência de até 20°).

<u>ÍNDICE DE REFRAÇÃO</u>	<u>PERDA POR REFLEXÃO</u>
η	R(%)
1,45	3,36
1,50	4,00
1,55	4,65
2,00	11,11

Por esta razão é que os vidros mais densos, como os vidros ao chumbo, apresentam a característica de serem mais brilhantes e são empregados na produção de lustres e peças mais “nobres”.

O índice de refração e, portanto, a superfície reflectante são funções do comprimento de onda. Para vidros ao silicato, ambos decrescem monotonicamente até um comprimento de onda de 8 μm , subindo então a um valor de pico entre 9 e 10 μm .

Refletância superficial pode ser reduzida grandemente pela aplicação de uma película anti-reflectiva nas superfícies. Estas películas têm o efeito de aumentar a eficiência de transmissão do vidro, reduzindo o brilho da luz refletida. Sua espessura é aproximadamente um quarto do comprimento de onda, produzindo interferência entre dois feixes refletidos. Neutralização total só é possível em um comprimento de onda, porém, com luz branca comum a perda por reflexão pode ser reduzida em até 75%. Este processo é bastante aplicado em óculos.

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

Para aqueles que desejarem se aprofundar mais nos temas aqui apresentados são apresentadas a seguir algumas sugestões:

1. Glass Engineering Handbook -Shand
2. Les verres et l'État Vitreux - Zarzycki
3. Properties and Applications of Glass - Rawson
4. The Handbook of Glass Manufacture - Tooley
5. Colour Generation and Control in Glass - Bamford
6. Optical Properties of Glass - Fanderlik
7. Chemical Approach to Glass - Volf
8. Mathematical Approach to Glass - Volf
9. Chemistry of Glass - Vogel
10. Chemistry of Glasses - Paul
11. Glass Science - Doremus
12. Commercial Glasses - Boyd
13. Le Verre - Scholze
14. El Vidrio - Navarro
15. Glass Forming Systems - Uhlman
16. Viscosity and Relaxation - Uhlman
17. Elasticity and Strength in Glasses – Uhlman

BIBLIOGRAFIA UTILIZADA

El Vidrio – Navarro
Stage A – Université Européenne du Verre – Saint Gobain
Apostila da Escola do Vidro – Edgar Dutra Zanotto
Apostila da Escola do Vidro – Oscar Peitl Filho
Chemistry of Glass – Vogel
Le Verre – Scholze
Apostila: A Elaboração do Vidro – Mauro Akerman 1990
Vidros: Arte, Ciência e Tecnologia de 4000 a.C. a 2000 d.C - Edgar Dutra Zanotto