

VIDROS: ARTE, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE 4000 A.C. A 2000 D.C.

Edgar Dutra Zanotto
Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Federal de São Carlos

Cerâmicas são materiais inorgânicos cristalinos não metálicos usualmente submetidos a tratamentos térmicos em sua produção ou utilização. Esta definição engloba tanto os produtos convencionais como pratos, tijolos, telhas e cimento, como as cerâmicas especiais, ou novas cerâmicas, para aplicações em turbinas automotivas, circuitos integrados e implantes ortopédicos. Vidros são produtos inorgânicos não metálicos, não cristalinos, isto é não apresentam o arranjo atômico ordenado característico da quase totalidade dos materiais naturais e sintéticos. Intuitivamente, associa-se a transparência à luz visível aos produtos de vidro, tais como vidraças, bulbos de lâmpadas, garrafas e copos. Outros vidros, entretanto, têm sido desenvolvidos para aplicações mais especializadas, como fibras óticas para telecomunicações e vidros para Laser.

O objetivo deste artigo é descrever sucintamente a história, as propriedades e as aplicações atuais e futuras dos novos vidros que têm sido desenvolvidos nos últimos anos. Além disso, mostrar-se-á um panorama global da situação de pesquisa e ensino nessa área a âmbito nacional e mundial.

HISTÓRIA

Acredita-se que o primeiro vidro feito pelo Homem em 4000 AC seja originário do Oriente Médio e era usado como ornamento. Vasilhames de vidro eram fabricados por volta de 1500 AC pela cobertura de um molde de barro com vidro fundido. Pequenos objetos eram produzidos pela prensagem em um molde de barro. A introdução da técnica de sopro no 1º Século



Fig. 1. Diversos Produtos de Vidro

AC, causou uma verdadeira revolução e artigos de vidro puderam ser produzidos em grande escala. A expansão do império romano efetivou a disseminação da técnica. Os primeiros vidros eram opacos e coloridos, datando do 1º Século AD o domínio da técnica de produção de vidros transparentes.

Na Idade Média popularizou-se o uso de vidros para janelas e vitrais, mas ainda fabricados pela técnica de sopro. Por volta de 1700, os copos e jarras brilhantes provenientes de Veneza, os chamados "cristais", se tornaram famosos.

Somente no início deste século começou realmente a produção automatizada de recipientes de vidro, vidro plano, tubos e fibras. O primeiro departamento dedicado a ensino e pesquisa em vidros foi inaugurado em 1915 na Universidade de Sheffield na Inglaterra. A partir dos anos 60 verificou-se um notável avanço científico e tecnológico com o desenvolvimento dos vidros especiais que são objeto deste artigo.

DESCRIÇÃO

De maneira geral os produtos cerâmicos são conformados por prensagem, extrusão ou colagem de uma mistura de matérias primas em pó, em presença de um líquido; sendo posteriormente aquecidos a temperatura da ordem de 1000°C ou mais, para adquirir consistência (sinterização). Os artigos de vidro são produzidos de maneira inversa; as matérias primas são inicialmente fundidas em altas temperaturas sendo o líquido viscoso subsequente conformado por prensagem, estiramento ou sopro antes que se esfrie.

Os vidros mais comuns contém principalmente oxigênio e cátions Si, B, Al, Pb, Ca, Na e K. As composições mais sofisticadas contém P_2O_5 , Li_2O , TiO_2 , ZrO_2 , BaO , SrO , óxidos de elementos de transição, Au, Pt, Ag e Cu. Outros vidros especiais são feitos com BeF_2 , ZrF_4 , AlF_3 , S, Se, As, Ge e Ga. Aprendeu-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 na arte, pois eles podem ser ajustados às suas finalidades. Alguns 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. A indústria de vidro é dividida em grandes segmentos definidos como vidros planos, vasilhames, tubos, fibras de vidro e vidros especiais.

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 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 parabrisas 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 câmeras 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, ou $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ vítrea, 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.

Alguns tipos de vidro são sensíveis a ions 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 bio-degradáveis. Tais vidros podem liberar quantidades constantes e pré-determinadas, 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 "biovidros", 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, 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 durante longos períodos.

Um dos materiais mais espetaculares dos nossos tempos são os vitro-cerâmico, 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 Å). Esses materiais, em geral, apresentam propriedades inusitadas e muito difíceis de serem alcançadas por outros materiais. Podemos listar aplicações de vitro-cerâmicos nas indústrias química, mecânica, eletrônica, de equipamentos médicos e científicos e até na

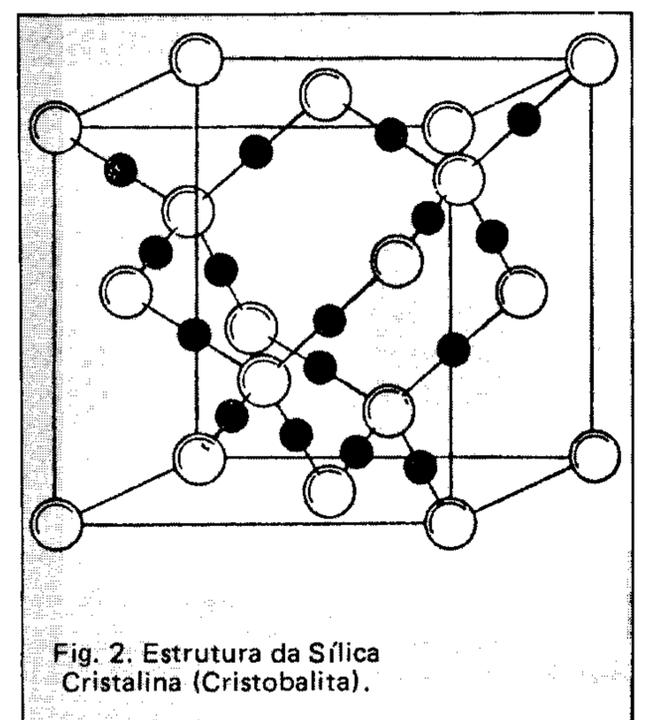


Fig. 2. Estrutura da Sílica Cristalina (Cristobalita).

indústria bélica: cones de mísseis, por exemplo, são feitos de vitro-cerâmicas.

Numa lista das 10 maiores inovações tecnológicas no Japão em 1983, onde convivem desenvolvimentos fantásticos como biotecnologia e super-computadores, 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.

PESQUISAS

Em termos de pesquisas em vidros há uma competição acirrada entre os EUA e Japão, distribuídas entre mais de 80 grandes grupos em Institutos e Universidades. O número de indústrias que se dedicam a pesquisa e desenvolvimento é ainda maior e tem aumentado espontaneamente com a entrada das indústrias químicas, de telecomunicações, aeroespacial, bélica e eletrônica na área de vidros. Além desses países, a União Soviética, Alemanha Ocidental, Inglaterra, França e Itália também contam com vários grupos de pesquisa. Nos países em desenvolvimento um caso notável é o da China que possui 20 institutos de pesquisa e ensino em cerâmicas e vidros!

No Brasil, as pesquisas nesta área são escassas se resumindo basicamente aos pequenos grupos, com um ou dois pesquisadores listados abaixo.

DEMa-UFSCar

Cristalização controlada de vidros, vitro-cerâmicos e vidros óticos.

IF-UNICAMP

Fibras e vidros óticos.

IFQSC-USP

Vidros através de tecnologia sol-gel.

IPT

Aspectos industriais de produção de vidros.

IF-UFPe

Vidros óticos.

O parque industrial instalado no país, apesar de ser bastante significativo, não dispõe de laboratórios de pesquisa e desenvolvimento. Os pequenos laboratórios industriais, com raras exceções, se limitam ao controle de qualidade interno.

Através de convênios de "Transferência e Absorção de Tecnologia Ótica", firmado recentemente entre o MEC e a empresa Carl Zeiss Jena da Alemanha Oriental foi implantado no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar um programa visando a formação de Engenheiros de Materiais e mestres com ênfase em vidros. Nesse particular foram criadas quatro disciplinas sobre vidros a nível de graduação e pós-graduação.

Além dessas, consideradas optativas, o aluno deve necessariamente cursar um elenco mais amplo de disciplinas relacionadas a cerâmicas, metais e polímeros para obter o grau de Engenheiro de Materiais.

Disciplinas Sobre Vidros no DEMa-UFSCar

- Físico-química de vidros, 60h
- Tecnologia de fabricação de vidros, 60h
- Defeitos e propriedades de vidros, 30h
- Estado Vítreo (pós-graduação), 60h

Foi também instalado um laboratório de pesquisas dedicado à caracterização, ensaios, padronização e desenvolvimento de vidros óticos. Este programa de formação de pessoal e pesquisas servirá de apoio à implantação da primeira fábrica de vidros óticos no Brasil, no CETEC em Belo Horizonte. Espera-se assim, com 100 anos de defasagem - a primeira fábrica de vidros óticos foi implantada em 1884 em Jena na Alemanha Oriental - iniciar-se a produção e desenvolvimento desses materiais imprescindíveis à indústria ótica, de informática e de equipamentos de pesquisa - os vidros óticos!

COMENTÁRIOS FINAIS

A história do vidro se estende a milênios. Desde os primeiros desenvolvimentos de objetos decorativos a recipientes e janelas até os vidros modernos de alta tecnologia os avanços têm sido fortemente guiados pelas aplicações.

Neste momento verifica-se uma verdadeira revolução em tecnologia de vidros. As novas aplicações, algumas inimagináveis há uma década atrás, são altamente polarizadas para eletrônica e ótica; e a dinâmica dessa área permite prever uma crescente e cada vez mais exóticos. A satisfação de tal demanda requer considerável entendimento da estrutura, processamento e propriedades dos vidros, para a necessária invenção e inovação. Estas por sua vez,

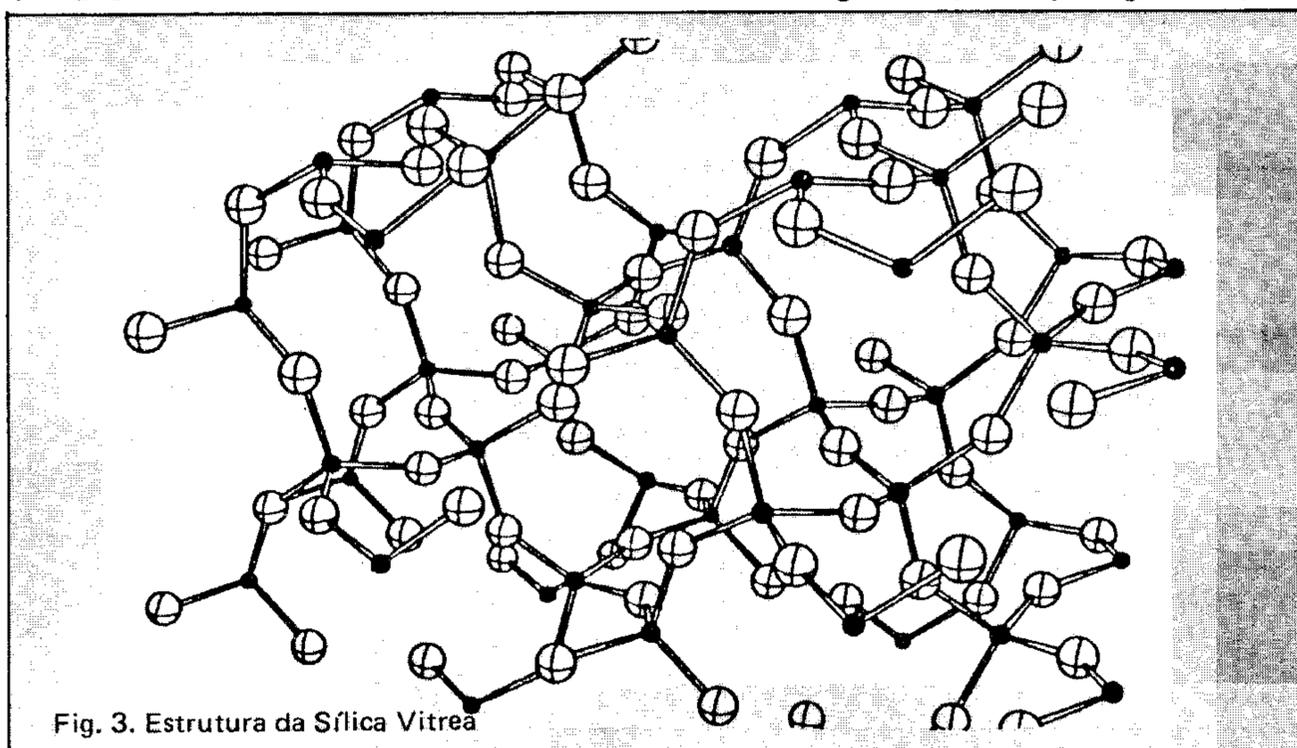


Fig. 3. Estrutura da Sílica Vítrea

requerem uma nova geração de engenheiros e cientistas. O treinamento em matemática, físico-química, termodinâmica, transferência de calor e massa e outras disciplinas tradicionais deverá ser complementado pela instrução forte em química orgânica e inorgânica, física de semicondutores, dispositivos eletrônicos e ótica não linear, entre outras disciplinas.

Este treinamento portanto deverá incluir interações profundas entre disciplinas de fronteira para prover uma integração efetiva entre o "novo e o velho". Tais mudanças educacionais requerem mudanças radicais na organização das instituições acadêmicas e colégios e também uma expansão nos horizontes dos educadores. Este autor acredita que a idade da optoeletrônica provocará uma incrível "renascença" da ciência e tecnologia de vidros...

AGRADECIMENTOS

Aos professores Maurizio Ferrante e José de Anchieta Rodrigues pela revisão do manuscrito.

REFERÊNCIAS

1. P. W. Mc Millan - Advances in the technology and application of glasses - Phys. Chem. Glasses 17 (1976) 193.
 2. N. Kreidl - Glass in the year 2000 Proc. ICG, Praga (1977).
 3. N. Kreidl - The state of glass science - Am. Ceram. Soc. Bull. 63 (1984) 1934.

4. J. R. Hutchins III - Glass production 1984... and glass products in 2004 - j. Non - Cryst. Sol. 73 (1985) 379.
 5. F. L. Galeener et al - A focus on glasses - MRS Bulletin, jan-aug (1987).
 6. N. J. Kreidl - Recent highlights of glass science - Glastech. Ber. 60 (1987) 249.

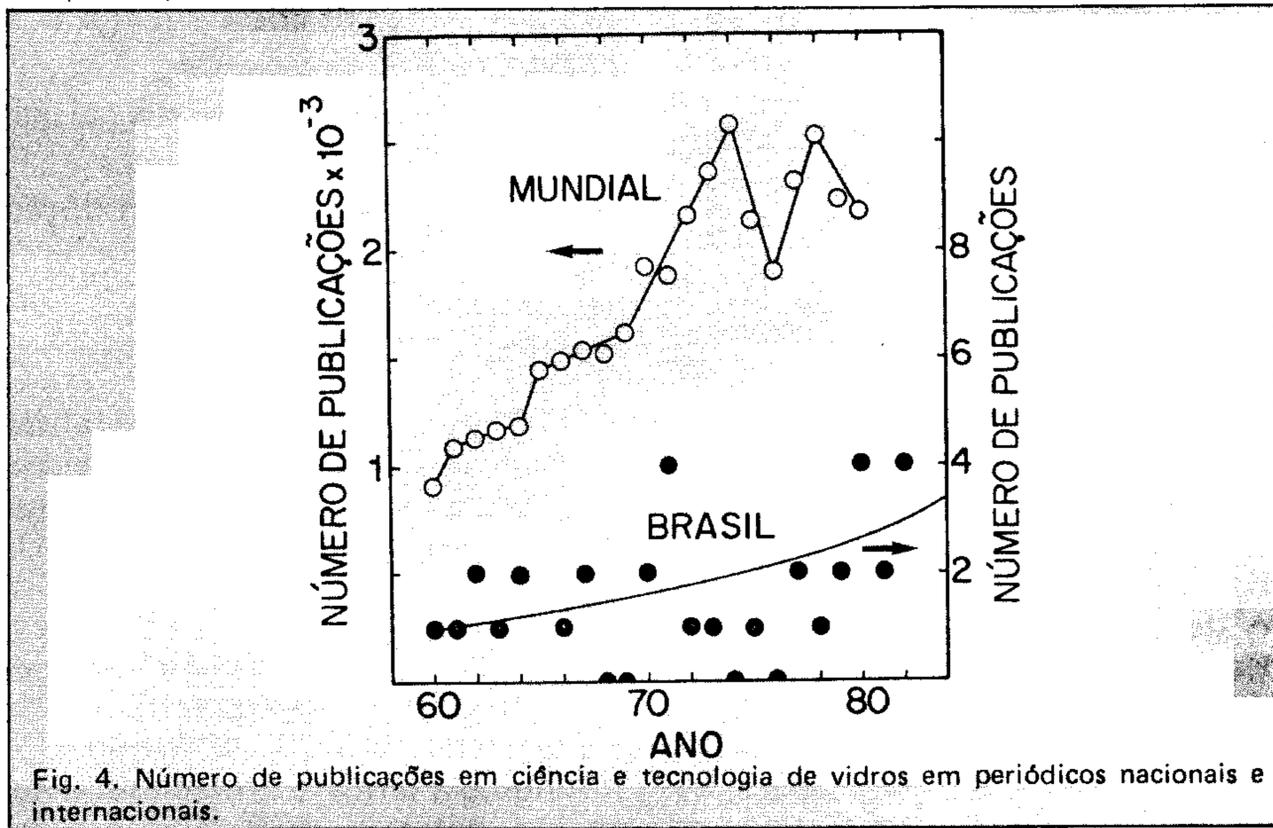


Fig. 4. Número de publicações em ciência e tecnologia de vidros em periódicos nacionais e internacionais.

Para assinar a Engenharia de Materiais, basta preencher o cupom ao lado e enviá-lo, acompanhado de um cheque nominal correspondente à sua opção à a. p. EDITORA Ltda. - Rua Cesar Paranhos de Godoy, 211 Jd. Chapadão Cep 13065 - Campinas - SP

PEDIDO DE ASSINATURA

(Favor preencher com letras de forma)

VÁLIDO ATÉ SETEMBRO/89

Por 1 ano = NCz\$ 12,00
 2 anos = NCz\$ 20,00

NOME DO ASSINANTE _____

EMPRESA _____

ENDEREÇO PARA CORRESPONDÊNCIA _____

CEP _____ CIDADE _____ EST. _____ DDD _____ TELEFONE _____ TELEX _____

CHEQUE Nº _____ BANCO _____ DATA _____ ASSINATURA _____