O vidro

O fabrico de vidro terá nascido da necessidade de revestir e ou impermeabilizar peças cerâmicas, rochas naturais e até mesmo peças metálicas

Texto de M. Clara Gonçalves*

CONTA A LENDA que um grupo de mercadores fenícios, ao desembarcar numa praia de areia fina na costa da Síria, perto da foz do rio Belus, hoje Naaman, teria iniciado a preparação da sua refeição. Na ausência de pedras que suportassem os recipientes com os alimentos, utilizaram blocos da sua própria mercadoria. Ora esta consistia exactamente numa mistura de carbonatos e de bicarbonatos de sódio. A fusão destes materiais e a sua mistura rápida com a areia da praia teria dado origem a um líquido transparente e viscoso, não conhecido até então, o que teria originado o vidro (Naturalis Historia de Plinio – 23-79 d.C).

Embora a lenda de Plínio date e localize a descoberta do vidro há aproximadamente 2000 anos na Síria, a verdade é que não se conhece nem o local nem o tempo que terão presenciado o fabrico da primeira peça de vidro. Julga-se, porém, que tal deverá ter ocorrido há cerca de 5000 anos. Associada com certeza a outras indústrias de fogo – como a cerâmica ou a metalurgia – a indústria do vidro poderá ter surgido, por acidente, durante a fundição de minerais de cobre, que conduzem à formação de escórias vítreas opacas e azuladas, ou durante a vitrificação acidental de uma peça cerâmica.

Mas a utilização do vidro é muito antiga e antecede o seu próprio fabrico. A fusão de magmas ou o impacto meteorítico seguido de arrefecimento rápido são exemplos de alguns dos fenómenos naturais que conduzem à formação de vidros. Estes vidros naturais são estruturalmente desordenados, apresentam uma dureza elevada e uma fractura frágil conchoidal, são brilhantes e translúcidos ou transparentes, apresentam uma multiplicidade de cores, do cinza ao castanho, do verde ao vermelho, e exibem, por vezes, irisações atribuídas à dispersão coloidal de impurezas metálicas. Os vidros naturais terão sido utilizados durante milénios como matéria-prima para o fabrico de objectos de arte ou de objectos utilitários, por exemplo em pontas de lança ou na extremidade de setas, onde teriam competido com o sílex. De entre os vidros naturais, a obsidiana, pela sua abundância relativa, terá sido o mais utilizado.

O fabrico de vidro terá nascido da necessidade de revestir e ou impermeabilizar peças cerâmicas, rochas naturais e até mesmo peças metálicas. A porosidade, sempre presente nos materiais cerâmicos, em especial quando cozidos a temperaturas relativamente baixas (~500 °C) tornava-se um sério obstáculo à sua utilização, em aplicações tão diversas como o armazenamento ou o transporte de alimentos, de óleos ou de perfumes, e ainda no revestimento de fachadas de edifícios. A selagem da porosidade nos cerâmicos impunha-se então como um objectivo do qual dependeria a sobrevivência desta classe de materiais.

O vidrado mais antigo de que há conhecimento está datado a 12 000 a.C. A arte do vidrado cerâmico ter-se-á desenvolvido no Antigo Egipto, que em 9000 a.C. revestia contas e esferas de esteatite, ou de outras rochas naturais facilmente moldáveis. As peças cerâmicas já cozidas mergulham-se então numa suspensão aquosa de areia, rica em quartzo, previamente misturada com sais de sódio (carbonatos, bicarbonatos, sulfatos ou cloretos) ou, alternativamente, com cinzas de plantas. Um segundo processo de cozedura conduz à formação de uma fase vítrea. Esta segunda etapa de cozedura era provavelmente processada a uma temperatura inferior à da primeira cozedura, permitindo a fusão do vidrado.

Outras composições de vidrados foram sendo desenvolvidas. Por exemplo, a incorporação de óxido de chumbo na composição do vidrado reduz acentuadamente a sua temperatura de fusão. O vidrado à base de chumbo surge na China durante a Dinastia Han (206-200 a.C.), de onde terá sido difundido (Fig. 1).

O estanho virá também a ser incorporado em composições de vidrado, conduzindo desta vez a vidrados opacos e coloridos com uma multiplicidade de tonalidades, atribuídas à presença de impurezas metálicas. A Porta de Ishtar, na Babilónia, séc. VII a.C., é um dos primeiros testemunhos desta utilização (ver Parte II do mesmo artigo). A interrupção do fornecimento de estanho terá feito cair em desuso este tipo de vidrado, que seria reinventado na Mesopotâmia no século IX, que o terá feito chegar a Itália e a Espanha.

F1_

F2_

Figura 1 – Pote cerâmico com vidrado à base de chumbo, Dinastia Han (206 aC – 200) (The Art Gallery, University of Maryland)

Figura 2 – Vidros do mediterrâneo oriental fabricados com a técnica do núcleo central (séc. II aC) (Londres, British Museam)

O fabrico de peças de vidro terá ocorrido, porém, muito mais tarde. As elevadas temperaturas necessárias à fusão completa das matérias-primas terá sido um dos principais obstáculos. O mais antigo objecto de vidro de que há conhecimento é um amuleto egípcio de cor azul escura, datado a 7000 a.C. (I dinastia). O elevado teor em óxidos metálicos, em geral de cobre, sustenta a teoria de que se tratariam de escórias metálicas refundidas.

Os primeiros artefactos de vidro, datados a 3000 a.C., têm origem na Mesopotâmia, onde foi encontrado também um registo de procedimento de fabrico. De 2000 a.C. a 1000 a.C. os centros vidreiros multiplicar-se-iam na Assíria, Grécia e Itália. Na época era utilizada uma técnica de fabrico com um núcleo interno1, o que limitava o design da peça (Fig. 2). Seria, no entanto, a técnica de vidro soprado com cana, inventada na Babilónia por volta de 200 a.C., que revolucionaria a tecnologia do fabrico de vidro[1] (Fig. 3).

A técnica síria do vidro soprado com cana e a arte alexandrina do vidro *mille-fiori* (mil flores) seriam adoptadas rapidamente pelos romanos, que as levariam tão longe quanto o seu império. Mas o esplendor das artes em Roma contemplou também o fabrico do vidro (Fig. 4). É também em Roma que surgem as primeiras aplicações arquitectónicas de vidro. O vidro plano é usado em pavimentos e em revestimentos de paredes, mas será no fecho de vãos e de janelas que reside a sua maior contribuição para a arquitectura, onde substitui mica e conchas. Nas ruínas das cidades de Pompeia e Herculano são numerosos os vestígios de folhas de vidro, utilizadas provavelmente nas janelas dos banhos públicos. O desmoronar do Império Romano e a instabilidade trazida para a Europa pelos Hunos faria declinar os centros vidreiros da Europa.

Durante a Idade Média europeia, pequenos centros vidreiros refugiados em bosques subsistirão apoiadas por grupos familiares (Fig. 5). Sem grande inovação composicional ou tecnológica (Fig. 6), é, porém, destes centros que surgirão os vidros de cor planos usados no fabrico de vitrais, provavelmente inspirados na arte do mosaico de Istambul (Constantinopla). A reconstrução da catedral de Reims (969-988) é a primeira referência à arte do vitral na Europa (Fig. 7).

No séc. XIII, o renascer dos contactos comerciais com o Império Bizantino (parte Oriental do antigo império romano) renova a arte do fabrico do vidro. Veneza viria a ser o centro vidreiro mais prestigiado, onde se terão guardado com discrição, durante séculos, várias composições e técnicas de fabrico. A pretexto da protecção da cidade de Veneza de um eventual incêndio, os artesãos de Veneza terão sido compelidos a instalar os seus fornos na ilha de Murano, onde permanecerão prisioneiros da sua técnica e da sua arte. A difusão da arte do fabrico de vidro ficaria controlada durante séculos.

Ao longo de cinco milénios foram vários os objectos de vidro fabricados, vocacionados para embalagem e destinados essencialmente ao transporte de alimentos, óleos, perfumes ou simplesmente para utilização ornamental. Primeiro, a arquitectura romana e, depois, a monumentalidade da arte religiosa medieval e gótica, tão rica em vãos e janelas, encontraram um magnífico complemento artístico no vidro plano. O fabrico de vidro plano, porém, rodeou-se sempre de problemas técnicos[1]. Terá sido necessário esperar pela Revolução Industrial para a obtenção de folhas de vidro com dimensões que possibilitassem uma utilização mais livre em arquitectura. Nos vidros, mais do que em qualquer outro material, a arte e a técnica aliaram-se de uma forma ímpar ao longo de milénios.

Embora a maioria dos materiais sólidos seja cristalina ou parcialmente cristalina, alguns materiais não apresentam os seus átomos organizados numa rede periódica tridimensional. Os termoplásticos, os polímeros transparentes, as borrachas, os vidros de óxidos e os vidros metálicos são alguns desses exemplos. Tradicionalmente, os vidros são obtidos pelo arrefecimento rápido dos seus fundidos, pelo que teoricamente qualquer material poderá formar vidro, desde que a velocidade de arrefecimento do seu fundido seja suficientemente elevada de forma a suprimir a cristalização (Fig. 8).

FORMAÇÃO DE VIDRO

Durante o arrefecimento de um líquido (Fig. 8) à medida que a temperatura baixa, o volume específico deste diminui. Quando a velocidade de arrefecimento do líquido é baixa a amostra cristaliza a uma temperatura fixa, a temperatura de fusão, T_f. A esta temperatura ocorre uma intensa redução de volume resultante, por um lado, da diminuição da distância média das ligações químicas e, por outro, da organização do líquido num cristal.

Figura 3 – Vidro de Portland, um raro exemplar dos vidros romanos camafeo (séc. I ou II a.C.). O vidro camafeo é fabricado a partir de um vidro de base azul muito escuro, que se mergulha num fundido vítreo de cor branca opaca, onde se talham, posteriormente, os motivos decorativos (Londres, British Museam)

Figura 4 – Vidros do mediterrâneo oriental fabricados com a técnica de sopro com cana (séc. I a.C.)

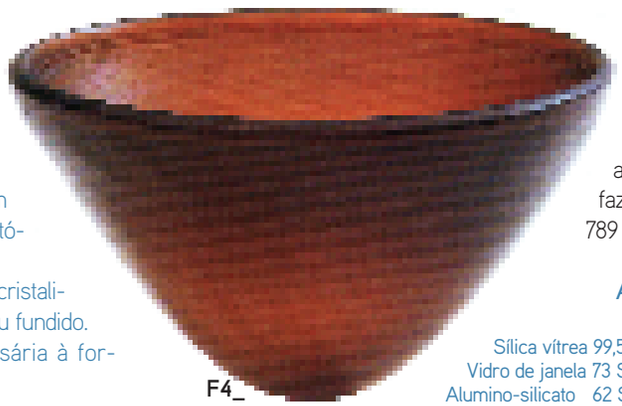
Figura 5 – Durante a Idade Média europeia, pequenos centros vidreiros refugiados em bosques subsistirão apoiados em grupos familiares (Londres, British Library)

Figura 6 – Vidro medieval (Londres, British Museam)

Figura 7 – A reconstrução da catedral de Reims (969-988) é a primeira referência à arte do vitral na Europa (a); detalhe da roseta da nave Norte (b)

F3_

Todos os materiais tendem a cristalizar a temperaturas inferiores à sua temperatura de fusão, uma vez que esta é a configuração estrutural de menor energia.
A formação de um cristal não é, porém, instantânea, mas ocorre num intervalo de tempo, pois o estabelecimento de uma ordem a longo alcance exige um reordenamento atómico por difusão.
Em muitos materiais é possível suprimir a cristalização pelo arrefecimento muito rápido do seu fundido. Desta forma dificulta-se a difusão necessária à formação do cristal.



F4_

A matéria-prima fundamental do vidro comum é o quartzo (SiO_2), o componente maioritário da areia. Ao contrário dos minerais de argila que, para além de abundantes, apresentam uma distribuição uniforme na crosta terrestre, as areias limitam-se a orlas marítimas ou costeiras e a determinadas zonas florestais. Esta é a razão porque ao longo dos tempos as unidades de produção vidreira se circunscreveram às regiões de bons areais, ao contrário da produção cerâmica que se difundiu por quase todos os lugares do mundo.

CONSIDERAÇÕES AMBIENTAIS

Matérias-primas	O óxido de silício (SiO_2) é um dos componentes maioritários da crosta terrestre (75 % em peso)
Extracção	Alteração da paisagem
Energia	Uso intensivo de energia
Segurança	Baixa possibilidade da presença de metais tóxicos
Reciclabilidade	100 % Reciclável

Embora seja possível fabricar vidro com cem por cento de quartzo (a sílica vítrea, SiO_2), as composições de vidro mais comuns contêm óxidos de metais alcalinos (por exemplo, Na_2O, K_2O, Li_2O) e ou óxidos de metais alcalino-terrosos (CaO, BaO). Estes óxidos têm o importante papel de fazerem baixar a temperatura de fusão da mistura, reduzindo por isso os custos de produção (Fig. 9). Por exemplo, enquanto a temperatura de fusão da sílica pura é de 1723 °C, a simples adição de 33 molar por cento de Na2O, ou de 20 molar por cento de K2O ou, ainda, de 66 molar por cento de PbO, fazem baixar as temperaturas de fusão para 789 °C, 769 °C ou 714 °C, respectivamente.

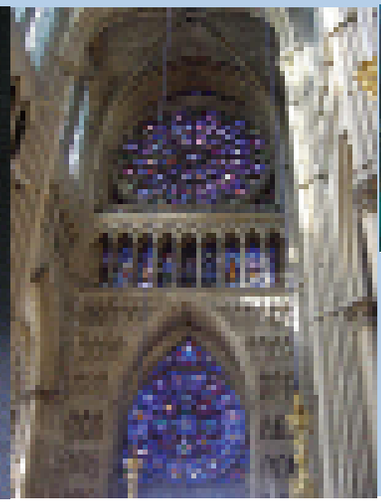
ALGUMAS COMPOSIÇÕES DE VIDROS COMUNS (% mol)

Sílica vítrea	99,5 % SiO_2
Vidro de janela	73 SiO_2 17 Na_2O 5 CaO 4 MgO 1 Al_2O_3
Alumino-silicato	62 SiO_2 17 Al_2O_3 8 CaO 7 MgO 5 B_2O_3 1 Na_2O
Fibra de vidro	55 SiO_2 16 CaO 15 Al_2O_3 10 B_2O_3 4 MgO
Borosilicato (Pyrex 7740)	81 SiO_2 13 B_2O_3 10 ZnO 4 Na_2O 2 Al_2O_3

A unidade estrutural dos silicatos, quer dos cristalinos quer dos amorfos, é o tetraedro de sílica $(SiO_4)^{4-}$ (Fig. 10). Por esta razão, quer em vidros quer em cristais existe sempre uma ordem a curta distância (à escala do Å). É exactamente a forma como este tetraedro se organiza no espaço que vai determinar se o material é cristalino ou amorfo (Fig. 11 (a), (b)).
Nas estruturas cristalinas, o tetraedro de sílica está organizado tridimensionalmente numa rede periódica, como acontece nas formas alotrópicas da sílica - o quartzo (^{d}20 °C = 2,65 g/cm^3), a tridimite (^{d}20 °C = 2,27 g/cm^3) ou a cristobalite (^{d}20 °C = 2,33 g/cm^3). Na sílica vítrea (^{d}20 °C = 2,20 g/cm^3), o tretraedro de sílica também partilha os quatro vértices com outros tetraedros, mas desta vez os ângulos das ligação variam, pelo que a estrutura não se repetirá periodicamente no espaço e não apresentará, portanto, ordem de longo alcance – a estrutura diz-se então não cristalina, não periódica ou amorfa (Fig. 11 (b)). A densidade de uma estrutura amorfa é inferior à da correspondente estrutura cristalina.
A facilidade para formar vidro varia, porém, de óxido para óxido. A sílica é um exemplo de um excelente formador de vidro, pois o seu fundido não exige velocidades de arrefecimento muito elevadas para evitar a formação

F5_

F6_


_F7

de fases cristalinas. Como a sílica, as composições boas formadoras de vidro apresentam fundidos de elevada viscosidade, onde o rearranjo atómico no líquido sobrearrefecido ocorre muito lentamente.
Os óxidos modificadores são aqueles incapazes de formar uma rede vítrea. Quando combinados com formadores, os modificadores tendem a quebrar a rede vítrea primária 3D, pelo que a estrutura do vidro ficará mais aberta, menos densa e perde rigidez (Fig. 11 (c)). Agora, o tetraedro de sílica partilha somente três dos quatro vértices e, por vezes, dois. É o que acontece quando se adicionam óxidos de metais alcalinos (Na_2O, K_2O, Li_2O) e ou de metais alcalino-terrosos (CaO, BaO) à sílica vítrea.

ÓXIDOS FORMADORES	ÓXIDOS MODIFICADORES
SiO_2	LiO_2
GeO_2	K_2O
$B2O_3$	Na_2O
$P2O_5$	Cs_2O
$As2O_5$	MgO
	BaO
	CaO
	ZnO
	PbO

Os vidros à base de sílica (SiO_2) são materiais cerâmicos não cristalinos. Partilham com os cerâmicos cristalinos das matérias primas, de algumas características estruturais e ainda de algumas propriedades físicas. Por exemplo, o facto de as ligações químicas serem intensas e fortemente direccionais contribui para as baixas condutibilidades térmica e eléctrica e o baixo coeficiente de dilatação. A ausência de limites de grão confere uma estabilidade química acrescida e uma elevada resistência à corrosão.

PROPRIEDADES CARACTERÍSTICAS DOS VIDROS DE ÓXIDOS
transparência
superfície lisa e brilhante
densidade inferior à dos cristais de idêntica composição química
temperatura de transição vítrea (Tg)
elevada estabilidade química (excepção para vidros de sílica ou sílica modificada na presença de ácido fluorídrico)

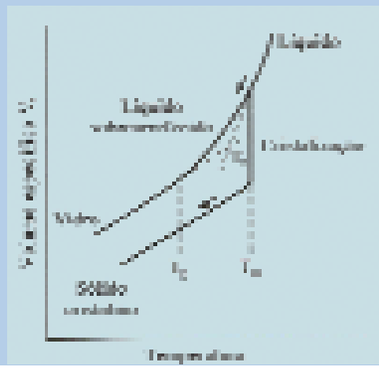
Em relação ao desempenho mecânico, os vidros apresentam um comportamento singular. Um pedaço de vidro de janela, por exemplo, é frágil à temperatura ambiente mas bastante plástico à temperatura a que os artesãos o trabalham ou à temperatura a que as máquinas automáticas o conformam. Um pedaço de borracha, material também amorfo, deforma-se após uma martelada, à temperatura ambiente (porque é capaz de absorver a energia mecânica) mas torna-se frágil depois de o mergulharmos em azoto líquido (77 K).
Qualquer material amorfo é caracterizado por uma temperatura crítica – a temperatura de transição vítrea (Tg), ponto que separa a região onde o material amorfo apresenta um comportamento rígido (T<Tg) da região onde apresenta um comportamento plástico (Fig. 8).

TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

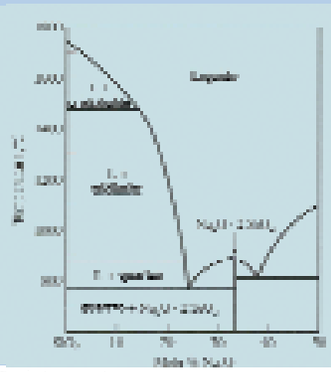
A temperatura de transição vítrea (Tg) é a temperatura característica que separa a região onde o material amorfo apresenta um comportamento rígido da região onde apresenta um comportamento plástico.
Para temperaturas inferiores a Tg, região onde apresentam um comportamento frágil, os materiais amorfos são designados por vidros. Nesta gama de temperaturas, o vidro está estruturalmente imobilizado, pelo que não é capaz de absorver energia mecânica.
Entre o estado vítreo e o estado líquido, os materiais amorfos são essencialmente líquidos sobrearrefecidos. Nesta gama de temperaturas, a mobilidade molecular já é possível, pelo que o material amorfo se torna plástico.

Agora podemos perceber a razão pela qual a composição do vidro de janela, dos vidros de embalagem ou do vidro de automóvel é sílica modificada, enquanto a do vidro para cadinhos é sílica pura (100% SiO_2). A elevada temperatura de serviço dos cadinhos (*e.g.* T~1700 °C) determina a ausência de modificadores, de forma a obter um vidro com Tg elevado. Nas restantes aplicações, as temperaturas de serviço relativamente baixas possibilitam a utilização de vidros de sílica modificada, com valores de Tg baixos, logo com temperaturas de processamento inferiores, conferindo custos mais baixos ao produto.
O uso de sílica vítrea, não obstante as suas excelentes propriedades físicas é, no entanto, limitado pelo seu custo elevado. Assim, em aplicações com temperaturas de serviço elevadas, como por exemplo em portas ou em pla-

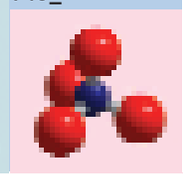
F8_



F9_



F10_



F11_

Figura 8 – Variação do volume específico em função da temperatura

Figura 9 – Diagrama de fases binário SiO_2 – NaO

Figura 10 – A unidade estrutural do quartzo e da sílica vítrea $(SiO_4)^{4-}$ (a esfera azul representa o átomo de Si e as esferas vermelhas os átomos de O)

Figura 11 – Representação esquemática bidimensional do quartzo (a), da sílica vítrea (b) e de um vidro de silicato modificado (c)

cas de fornos domésticos, é comum o uso de vitrocerâmicos[2]. Em aplicações de corta-fogo, utilizam-se vidros laminados[2].
O vidro pyrex® (marca registada da Corning), cuja composição contém dois formadores, SiO_2 e B_2O_3, e dois modificadores, Na_2O e CaO, apresenta propriedades físicas intermédias entre um vidro de sílica modificada e um de sílica vítrea. No vidro pyrex®, o baixo coeficiente de expansão térmica conduz a um vidro onde a resistência ao choque térmico é três vezes superior à de um de sílica modificada. O vidro pyrex® é utilizado em vidro de laboratório e em vidro doméstico (à chama ou ao forno), pois pode conviver com temperaturas como a do gelo fundente ou a de uma chama.
Hoje, porém, para além dos vidros tradicionais à base de sílica, é possível fabricar vidros a partir praticamente de qualquer material. Podemos obter vidros metálicos com ligação metálica ou polímeros vítreos, com ligação covalente onde as ligações químicas secundárias desempenham um papel de relevo.

SISTEMAS FORMADORES DE VIDRO

Elementos: S, Se, P
Óxidos: B_2O_3, SiO_2, GeO_2, P_2O_5, As_2O_5, Sb_2O_3, In_2O_3, SnO_2, PbO, SeO_2
Halogenetos: BeF_2, AlF_3, $ZnCl_2$, Ag(Cl, Br, I), Pb(Cl_2, Br_2, I_2)
Sulfuretos: As_2S_3, Sb_2S_3, CS_2
Selenetos: vários compostos de Se, Sn, Pb, As, Sb
Teluretos: TeO_2, PbO e As_2O_5
Nitretos: KNO_3, $Ca(NO_3)_2$
Sulfatos: $KHSO_4$
Carbonatos: K_2CO_3, $MgCO_3$
Metais: Au_4Si, Pd_4Si, (Fe-Si-B)
Polímeros[3]: poliestireno, polimetilmetacrilato, policarbonato, polietileno, nylon®

Os sistemas metálicos formadores de vidro são ligas metálicas, tipicamente com 80 por cento molar de um metal e 20 por cento molar de um semimetal, com temperaturas de fusão relativamente baixas. Cu80Zr20, Au80Si20, Fe78Si9B13 ou Fe32Ni36Cr14P12B6 (Metglas®, marca registada da Allied Chemical) são alguns exemplos.

VIDROS METÁLICOS
A PRESENÇA DE UM SEMIMETAL

- baixa a temperatura de fusão relativamente ao metal puro, reduzindo o intervalo de temperaturas que o material necessita de atravessar rapidamente desde Tf até à temperatura ambiente;
- aumenta as dimensões da célula unitária, pelo que as distâncias que os átomos terão de percorrer até encontrar as suas posições de equilíbrio na rede passam a ser maiores demorando mais tempo até cristalizar;
- aumenta a energia do cristal, pois a rede cristalina distorcerá de forma a acomodar o semimetal de tamanho distinto;
- qualquer um destes efeitos facilita a formação de vidro.

Os metais são talvez dos materiais mais difíceis de vitrificar. Com fundidos de baixa viscosidade, que proporcionam uma elevada mobilidade atómica, com um número reduzido de elementos na composição química e ainda com redes cristalinas simples (cfc, ccc, hc, preferencialmente) a cristalização é facilitada. As velocidades de arrefecimento necessárias para a obtenção de metais vítreos são então extremamente elevadas, da ordem de 108 °C/s.
O limite da temperatura de serviço em vidros metálicos é, porém, baixa, da ordem de poucas centenas de graus; assim que os átomos adquirem uma certa mobilidade cristalizam. A ausência de fronteiras de grão confere aos vidros metálicos uma elevada resistência à corrosão.

*professora do departamento de engenharia de materiais do IST

NOTAS

[1] A forma como a tecnologia do fabrico de vidro condicionou a arte do vidro será abordada num trabalho futuro
[2] Os vitrocerâmicos e os vidro laminados serão abordados em trabalhos futuros
[3] Os vidros poliméricos, também designados vidros covalentes, serão abordados num trabalho Classes de Materiais (V) Polímeros

BIBLIOGRAFIA

Understanding Materials Science: History, Properties, Applications, Rolf E. Hummel, Springer-Verlag New York. 2nd Ed. 1998.
El Vidrio, José Maria F. Navarro, Consejo Superior de Investigaciones Científicas Fundación Centro Nacional del Vidrio, Madrid, 1991.
Les Verres et l´Etat Vitreux, J. Zarzycki, Masson, Paris, 1982.