

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE BORO EM FRITAS
E MINÉRIOS UTILIZANDO A TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA POR CHAMA

MARIA DEGMAR DOS REIS CARVALHO

FLORIANÓPOLIS, JUNHO, 2002

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

MARIA DEGMAR DOS REIS CARVALHO

**OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE BORO EM FRITAS
E MINÉRIOS UTILIZANDO A TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA POR CHAMA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Santa Catarina como parte de requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Ing. Humberto G. Riella

FLORIANÓPOLIS, JUNHO, 2002

**OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE BORO EM FRITAS E
MINÉRIOS UTILIZANDO A TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA POR CHAMA**

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM
SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Prof. Ing. Humberto G. Riella
Orientador

Prof. Dr Dachamir Horta
Coordenador

Banca examinadora

Profa. Dra. Eng. Ingeborg Kuhn

Prof. Dr Dachamir Horta

Prof. Ph. D. Nivaldo Cabral Kuhnen

AGRADECIMENTOS

A DEUS, porque me fortaleceu fisicamente e psicologicamente, dando-me saúde, equilíbrio, sabedoria e fé neste tempo.

Ao Professor Dr. Ing. Humberto Gracher Riella, pela orientação, oportunidade de desenvolver este trabalho, por acreditar em mim, pelo constante apoio, por sua excelente disposição em dar-me sempre atenção, idéias, sugestões e incentivo. Sou-lhe muito grata.

A amiga, Dra. Elita Urano de Carvalho Franjandlich do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, sou-lhe grata, pela sua atenção, dedicação e empenho em sempre contribuir para se obter o melhor de cada etapa deste trabalho.

Ao Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial / Centro de Tecnologia em Cerâmica – SENAI / CTC, pelo fomento e disponibilizar suas estruturas para possibilitar a realização com êxito deste trabalho.

A equipe de profissionais do Centro de Tecnologia em Cerâmica / CTC, que me auxiliaram e tanto me ensinaram, ao longo destes anos que compartilhamos experiências. Presto meu particular agradecimento a Rosaura Piccolli, Cristian Roque Perdoná e Dina Rosa Meller.

Aos meus Pais e familiares, por terem me compreendido da impossibilidade de visitá-los, privando-os da minha presença, muitas vezes, em épocas importantes.

Em especial a todos os meus amigos que de uma certa forma estiveram comigo durante este período de estudo.

RESUMO

A descoberta de novos materiais tem sido um desafio constante para o homem desde os tempos remotos, cada vez mais, se torna necessária e importante devido a atual necessidade do mercado. O vidro como sendo um dos primeiros materiais sintéticos a serem descobertos pelo homem, trouxe um grande avanço em todas as aplicações industriais e tecnológicas.

Diante da ampla aplicabilidade do vidro, torna-se necessário conhecer bem suas estruturas químicas, bem como, os seus principais constituintes para melhor compreender o papel que cada um desempenha em um todo. Desta forma, o princípio fundamental está em conhecer os elementos químicos que compõem os vidros utilizados na área cerâmica, sendo necessário quantificar cada um deles. Entretanto, há necessidade de metodologias versáteis, rápidas e de fácil compreensão. Portanto, há a necessidade da otimização um método para determinar de boro em vidros cerâmicos e minérios utilizando a técnica instrumental de absorção atômica pr chama. Os resultados obtidos foram:

- a. Para a frita cujo certificado consta 2,13% de B_2O_3 encontrou-se $2,14 \pm 0,12$ %; com precisão de 3,6 % e exatidão de 1,0 %.
- b. Para o minério de boro cujo certificado consta $18,76 \pm 0,12$ %, foi encontrado $18,78 \pm 0,14$ %; com precisão de 4,5 % e exatidão de 4,0 %.
- c. Para o vidro material de referência NIST-092, cujo certificado consta $0,70 \pm 0,11$ % de B_2O_3 , foi encontrado $0,67 \pm 0,04$ com precisão de 3,5 % e exatidão de 3,1%.

Observando os resultados consideram-se satisfatórios, demonstrando viabilidade do método.

ABSTRACT

The discovery of new materials has been a constant challenge for men since remote times, its necessity and importance grows day after day due to the current market demands. The glass as one of the first synthetic materials to be discovered by the man, brought a great advance to all industrial and technological applications.

Because of the ample applicability of the glass, it becomes necessary to know better its chemical structures, as well as its main constituents in order to understand the role each one plays altogether. This way, the basic principle is knowing the chemical elements that compose glasses used in the ceramic area and quantifying each one of them. However, there is an urge for versatile, fast methodologies that could have an easy understanding. Therefore, it is also necessary to optimize a method to determine boron in ceramic glasses and ores using the instrumental technique of atomic absorption in flame. The results obtained were:

- a. for the frit with 2,13% of B_2O_3 it was found $2,14 \pm 0,11\%$; with precision of 3,6% and accuracy of 1,0%.
- b. for the boron ore with $18,76 \pm 0,12\%$, it was found $18,78 \pm 0,14\%$; with precision of 4,5% and accuracy of 4,0%.
- c. for primary standard NIST-092, with concentration of $0,70 \pm 0,11\%$ of B_2O_3 , it was found $0,67 \pm 0,04$ with precision of 3,5% and accuracy of 3,1%.

After observing and analyzing the results, which were considered great, the viability of the method was clearly demonstrated.

ÍNDICE

CAPA	i
FOLHA DE ROSTO	ii
FOLHA DE EXAME E APROVAÇÃO	iii
AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
ÍNDICE	vii
SIMBOLOGIA	ix
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1- Objetivo do trabalho	2
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
2.1- Ocorrência do Boro	5
2.2- Propriedades do boro	7
2. 3- Aplicação dos Boratos	8
2. 4- O uso do boro como matérias-primas da industria cerâmica	12
2. 5- Os Vidros de borato	14
2. 6- Esmaltes cerâmicos com uso do boro	18
2. 7- Métodos para determinação de Boro	18
2.7.1- Métodos Espectrofotométricos (calorimétrico)	19
2.7.2- Método Fluorimétrico	19
2.7.3- Método Ionométrico	20
2.7.4- Espectrometria de absorção atômica (EAA) e emissão atômica (EEA)	20
2.7.5- Métodos com fonte de Plasma	21
2.8- Determinação de boro em fritas e vidros	23

2.9- Técnicas de solubilização	25
2.9.1- Decomposição por fusão	25
2.10- Espectrometria de absorção atômica por chama	28
2.10.1- Princípio teórico	29
2.11- Metodologia estatística	32
2.11.1- Exatidão e precisão do método	34
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1- Reagentes usados	36
3.2- Equipamentos Utilizados	37
3.3- Dificuldades encontradas na otimização do método	39
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1- Vidro – NIST- 092 material de referência	45
4.2- Determinação de B ₂ O ₃ na frita	49
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
ANEXO I	55

SIMBOLOGIA

B_2O_3	Óxido de Boro / Óxido Bórico
$B(OH)_4^-$	Grupo Tetraborato Trivalente
$B(OH)_3$	Ácido Bórico
SiO_2	Dióxido de Silício IV / Óxido de silício
Na_2O	Oxido de Sódio
K_2O	Oxido de Potássio
PbO	Monóxido de Chumbo II / Óxido Plumboso
Li_2O	Oxido de Lítio
CaO	Óxido de Cálcio
BaO	Oxido de Bário
MgO	Óxido de Magnésio
Al_2O_3	Óxido de Alumínio
ZnO	Óxido de Zinco
ZrO_2	Dióxido de Zircônio IV / Óxido Zircônico
SnO_2	Dióxido de Estanho IV / Óxido Estânico
TiO_2	Dióxido de Titânio IV / Óxido Titânico
HF	Ácido Fluorídrico
HCl	Ácido Clorídrico
K_2CO_3	Carbonato de Potássio
Na_2CO_3	Carbonato de Sódio
E. A. A.	Espectrometria de Absorção Atômica

1-INTRODUÇÃO

O óxido bórico, embora seja considerado um excelente formador de vidro, geralmente não é utilizado como o único elemento formador de vidro, decorrente da sua elevada solubilidade, exceto em casos muito excepcionais. Entretanto, é um componente essencial na fabricação de vidros e cristais, dos quais podemos citar:

- a. Os vidros neutros para laboratório;
- b. Vidros termoresistentes de alta estabilidade à mudanças bruscas de temperatura;
- c. fibras de vidro, entre outros vidros especiais.

Os vidros de borossilicato constituem um grupo a parte, tanto por suas particulares estruturais, como por sua aplicação tecnológica.

Devido ao seu comportamento ácido na fusão, freqüentemente o óxido bórico está inserido no grupo dos óxidos ácidos. Na obtenção das fritas podemos considerar algumas funções do óxido bórico como:

- d. substituto da alumina nos materiais vidrados sem grande alteração do comportamento do material, apenas redução na temperatura de fusão do vidro;
- e. combina-se quimicamente com o silício formando vidro de borossilicato.

Neste último caso, a reação não ocorre caso os dois se comportem como formadores de vidro de caráter ácido. Sabendo-se que ambos são capazes de formar vidros por si só, neste caso a reação demonstra que o comportamento do óxido bórico é diferente em algumas circunstâncias [PEREZ, 1991; NAVARRO, 1991].

Os vidros de óxido de boro (B_2O_3) têm uma estrutura mais fraca do que os de óxido de silício, uma vez que, o boro pode se coordenar com apenas três oxigênios em sistemas cristalinos triangulares. Assim o reticulado aproxima-se de um plano, com um tipo de estrutura com forças de ligações fracas em uma direção. O vidro de óxido bórico tem baixo ponto de amolecimento,

sendo solúvel em água e com elevado coeficiente de dilatação térmica, chegando a ser trinta vezes maior do que os vidros de silício [PEREZ; 1991].

Na indústria cerâmica a análise do boro tem sido cada vez mais importante e necessária. Devido a grande popularidade do uso do boro, nos esmaltes cerâmicos, nos vidros técnicos, nas fibras de vidro, entre outros materiais. O boro tem a característica especial, pela sua capacidade de reduzir o ponto de fusão, a viscosidade do fundido e por ser um excelente formador de vidro. Entretanto, os métodos de análise química clássicos são demorados, o que torna inviável para rotina de laboratório. Principalmente quando se requer resultados objetivando controle de qualidade do processo de produção. Diante da evidente necessidade de rapidez, precisão e confiabilidade dos resultados analíticos, houve necessidade de se otimizar uma metodologia para determinação de boro, utilizando-se a técnica de espectrometria de absorção atômica em chama. As técnicas analíticas instrumentais têm sido cada vez mais popularizadas, e têm encontrado muitos simpatizantes, mesmo entre os analistas mais conservadores. Isso ocorre devido a sua versatilidade, confiabilidade nos resultados e facilidade operacional [ANDERSON, 1991; BERMEJO, MARTINEZ, 1983].

O diferencial deste trabalho está na determinação do boro em vidro destinado à área cerâmica como componente dos esmaltes, cuja concentração é inferior a 3 % de B_2O_3 , e as metodologias disponíveis atualmente apresentam dificuldades para a determinação neste nível de concentração.

1.1 Objetivo do trabalho

O objetivo do trabalho é otimizar uma metodologia para determinação de boro em minérios e vidros cerâmicos, utilizando a técnica de absorção atômica por chama e sistema de digestão por fusão alcalina e ataque ácido. O método deverá apresentar tempo de resposta desejável, boa precisão e exatidão, fácil realização e preferencialmente livre de processos laboriosos.

2. REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O boro é um mineral encontrado e aplicado basicamente em todos os campos. Está presente nos tecidos animais e é um micronutriente essencial para as plantas e indispensável para os seres humanos. Dependendo da concentração desse elemento químico nas plantas, pode provocar desde uma grave intoxicação, a aniquilação até uma completa deterioração. Entretanto, tem aplicação significativamente representada em todos os campos da ciência, tais como: metalurgia, diferentes tipos de vidros, novos materiais resistentes, na medicina, na indústria farmacêutica, entre outras [SAH & BRAUN; 1997].

No fim do século XIX, com o desenvolvimento tecnológico, os novos materiais necessitaram de melhor qualidade em suas propriedades técnicas. A descoberta da propriedade de baixa expansão térmica dos vidros de borossilicato levou rapidamente à aplicação deste vidro em materiais de laboratório e outras aplicações que requerem alta resistência à temperatura [SIMON & SIMITH; 2000].

No início do século XX, foram encontrados grandes depósitos de boratos com alto grau de qualidade: no Death Alley e depois no deserto de Mojave os quais contribuíram para um maior aumento do consumo de boratos. No fim dos anos 60, na Turquia, um grande depósito de borato foi explorado colocando o país como o maior produtor de borato do mundo. Os boratos são compostos oxigenados do elemento boro, representam cerca de 99% dos compostos desse elemento comercialmente produzido e usado universalmente. Entretanto, a maior quantidade de boro industrialmente produzido é obtida em forma do composto de B_2O_3 . Os processos de refino dos materiais naturais do boro têm crescido continuamente ao redor do mundo e tem se voltado especificamente para a utilização nas indústrias de vidro.

Na aplicação tecnologia dos vidros, o óxido bórico tem uma performance multifuncional, agindo no ponto de fusão e nas propriedades do produto acabado.

Esta performance tem permitido o desenvolvimento de muitos tipos de vidros usados atualmente nas diversas aplicações técnico-científicas. A maior delas está na fabricação de vidros técnicos de borossilicato, incluindo os de alta resistência, os usados na área da saúde, as fibras de vidro destinadas, os isolamentos térmicos, acústicas, fibras contínuas para reforços de plásticos e fritas para fabricação dos esmaltes cerâmicos e esmaltação de metais [SIMON and SIMITH; 2000].

2. 1 - Ocorrência do boro

O boro ocorre naturalmente em forma de rochas de várias espécies. Há mais de 200 minerais que contêm boro, mas somente alguns possuem valores comerciais significativos. São cerca de quatro minerais de boro que são usados pela indústria o que corresponde aproximadamente 90% do total dos minerais tais como:

- a. bórax e kernita, ambos são boratos de sódio ;
- b. ulexita é um borato de sódio e cálcio;
- c. colemanita é um borato de cálcio.

Há também alguma produção de boro a partir do borato de magnésio. Este mineral é extraído dos seguintes depósitos: Califórnia, Argentina, Bolívia, Chile, Peru, China e Turquia em menor quantidade. Atualmente estes depósitos fornecem boratos para o mundo todo. Na Tabela1, há uma relação dos minerais de boro em função do teor de óxido bórico.

O maior depósito de borato existente, encontra-se ao longo de extensa e profunda falha localizada nas regiões de rochas vulcânicas Cenozóica e Tectônicas situadas em regiões de clima árido. No oceano pacífico os depósitos são, Norte e Sul da América, Ásia e no Mediterrâneo Asiático, esta faixa de depósito de boro estende-se até a Turquia.

Tabela 1- Minerais de boro e suas importâncias econômicas

Mineral	Fórmula	% B ₂ O ₃	Maiores Fontes
Bórax (Tincal)	Na ₂ O.2 B ₂ O ₃ . 10H ₂ O	36,5	USA, Turquia, China e Argentina
Kernita	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ . 4H ₂ O	51,0	USA
Colemanita	2CaO.3B ₂ O ₃ . 5H ₂ O	50,8	USA, Turquia, Argentina
Ulexita	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .16 H ₂ O	43,0	Turquia, Chile, Argentina, Peru, Bolívia e China
Datolita	2CaO.B ₂ O ₃ .2SiO ₂ H ₂ O	21,8	Rússia
Hidroboracita	CaO.MgO.3B ₂ O ₃ .2H ₂ O	50,5	Argentina, china
Szaibelita (ascharita)	2 MgO.B ₂ O ₃ .H ₂ O	41,4	China

Cerca de 80 % dos boratos consumidos no mundo são produzidos nos depósitos do Sul da Califórnia e Turquia. Os boratos de sódio são extraídos do depósito no deserto Mojave.

Na Turquia há três regiões produtoras:

- a. Kirka, que produz bórax;
- b. bacia Emet, que produz colemanita;
- c. bacia Bigadic, que produz colemanita e ulexita.

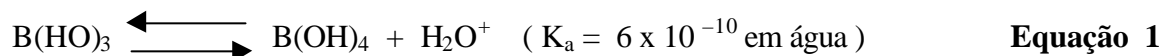
Na Argentina, Chile, Bolívia e Peru, há depósitos de ulexita, bórax e colemanita, que são explorados principalmente para o mercado local. A China tem depósitos de ulexitas e o Tibet de ascharite que ocorre no nordeste próximo da Coreia. Estes materiais são processados para o consumo regional.

O mineral raro datolita é obtido no Oeste de Rússia no Dalnegorsk e é usado principalmente para a produção de ácido bórico.

Os minerais de borato de sódio são solúveis em água e facilmente são convertidos em bórax pentahidratado. Estes representam a maior parte dos boratos de sódio usados na indústria mundial [SIMON and SIMITH; 2000].

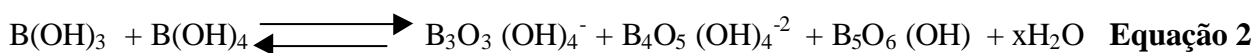
2.2 – Propriedades do Boro

O boro e o silício são os dois elementos químicos que apresentam ligações covalentes fortes com o oxigênio. Entretanto, o boro sofre facilmente expansão de suas valências adquirindo três ou quatro números de coordenação para cada uma das valências, o que pode ser compreendido por três ligações covalentes com o oxigênio, formando um grupo trivalente trigonal planar. Esta estrutura espacial é semelhante à encontrada na molécula do ácido bórico $B(OH)_3$ e não agüenta nenhuma carga formal, como conseqüência o ácido bórico é fraco e monobásico. O boro do centro da molécula do ácido bórico é deficiente em elétrons e aceita pares de elétrons do oxigênio da molécula de água para formar o borato, conforme mostra a equação 1:



Quatro coordenadas têm quatro ligações covalentes com o oxigênio formando um íon borato tetravalente ou grupo tetraedro no espaço, $B(OH)_4^-$ obtendo-se uma carga negativa no átomo de boro da molécula central.

Em soluções aquosas, com concentração inferior a 0,02 molar, haverá essencialmente monomoléculas de ácido boro e íons boratos presentes, segundo a equação 1. Aumento da concentração de borato, as espécies de monômeros boratos se formam ao iniciar a condensação dos íons polinucleado, $[B-O-B]$, eliminando água da solução, segundo a equação 2 não balanceada. Este mono e poliborato deverão ser caracterizados como a principal espécie presente não somente em soluções aquosas, mas também em materiais vítreos. A caracterização da estrutura molecular dos monos e poliboratos em sistema vítreos é uma área de pesquisas em alta atividade.



A estrutura dos poliboratos associada com estes minerais está exposta na tabela 2. Onde discretos materiais cristalinos são obtidos por meio de soluções aquosas ou soluções vítreas. Os boratos distribuídos rapidamente entre as espécies de mono e poliboratos baseada na consideração da composição.

Esta distribuição é bastante comprometida pela temperatura, pela acidez, ou basicidade dos alcalinos e alcalinos terrosos, bem como as demais composições da mistura [SIMON & SIMITH; 2000].

Tabela 2 – Ânions Poliboratos em minerais de boratos

Mineral	Cátions	Poliboratos ânions	Água	Cristalização
Bórax	2 Na ⁺	[B ₄ O ₅ (OH) ₄] ⁻²	8 H ₂ O	Tetraborato isolado
Kernite	2n Na ⁺	[B ₄ O ₆ (OH) ₂] _n ⁻²ⁿ	3 H ₂ O	Linear infinita Cadeias pentaborato
Ulexita	Na ⁺ e Ca ⁺²	[B ₅ O ₆ (OH) ₆] ⁻³	5 H ₂ O	Cadeias pentaborato
Colemanita	n Ca ⁺²	[B ₄ O ₅ (OH) ₃] _n ⁻²ⁿ	H ₂ O	Linear infinita Cadeias triborato

2.3 – Aplicação dos boratos

O óxido bórico (B₂O₃) é um importante constituinte de uma ampla e variada gama vítrea, entre elas podemos citar:

- a. Lãs de vidro usadas como proteção acústica, térmica, entre outros;

- b. fibras textéis para reforçar materiais plásticos;
- c. esmaltes para aço, ligas metálicas, entre outras substâncias metálicas;
- d. esmaltes cerâmicos (telhas, louças e revestimento cerâmico);
- e. vidros transparentes de borossilicatos para diversas aplicações técnicas, tais como: lâmpadas, materiais para laboratórios, cristais domésticos, vidros destinados à área médica, divisórias, sistemas ópticos para instrumentos analíticos, entre outros.

Outros grandes usos dos boratos são:

- f. em detergentes e sabões, onde o perborato de sódio, tem função de branqueador;
- g. na agricultura, o boro é um elemento traço, nutriente, essencial muitas espécies vegetais.

Os critérios de seleção dos materiais naturais do boro, para a fabricação de vidros, mais importantes são: a composição, a pureza, consistência, disponibilidade, propriedade de fusão, entre outras. Para cada tipos de vidro há diferentes critérios de seleção. Certos níveis de impurezas são menos importantes eles promovem sua consistência, em outros casos, requerem alta pureza e refino químico, com níveis de impurezas em ppm.

Os boratos para vidros podem ser em geral classificados como mineral ou refinado, com ou sem sódio, hidratado ou anidro. Na tabela 3, podemos observar os boratos mais comercializados, bem como, os metais constituintes e a faixa percentual em relação ao boro [SIMON & SIMITH; 2000].

Esta matéria-prima é relativamente mais cara quando comparada com os outros componentes do vidro. Entretanto, os processos industriais são elaborados tentando minimizar os custos, conciliando a composição dos vidros com a matéria-prima disponível, por exemplo: bórax pentahidratado é comumente usado em vidro, cujo sódio é parte da composição, reduzindo o custo comparado com o uso do ácido bórico, o que haveria necessidade da adição do carbonato de sódio.

O mineral é processado a fim de se obter maior conteúdo de B_2O_3 , reduzir o nível das impurezas, melhorar a consistência e controlar as propriedades granulométricas. O método a ser utilizados depende da mineralogia e do resultado desejado para o produto final [SIMON and SIMITH; 2000].

Os minerais colemanita e ulexita são usados freqüentemente como matéria-prima para obtenção do ácido bórico. Os minerais tincal e kernite são processados para refinar os boratos de sódio e ácido bórico.

TABELA 3 – Relação dos constituintes dos boratos

Material refinado	Material	Fórmula	% B_2O_3
Boratos de sódio	Bórax pentahidratado	$Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O^{(1)}$	48,8
	Bórax decahidratado	$Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$	36,5
Boratos sem sódio	Ácido bórico	H_3BO_3	56,3
Boratos anidrus fundido	Bórax anidro	$Na_2O \cdot 2B_2O_3$	68,8
	Óxido bórico	B_2O_3	100
Boratos de sódio	Ulexita	$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O^{(2)}$	38
Boratos sem sódio	Colemanita	$2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O^{(2)}$	33 - 43
	Hidroboracita	$MgO \cdot CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 6H_2O^{(2)}$	44

(1) – Bórax pentahidratado devido a suas vacâncias parciais de água, entre as estruturas cristalinas contem menos de 5 moles de água formando uma estrutura cristalina de $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 6,7H_2O$ alguns ânions poliboratos como bórax

(2) - mineral natural com impurezas

Os boratos quimicamente processados, tais como: o bórax pentahidratado e o ácido bórico, expressam altos e constantes teores de B_2O_3 com traços de impurezas. Por estarem livres de materiais refratários contaminantes, possuem baixo ponto de fusão. Os tamanhos das

partículas são menos importantes do que a mineralogia e são geralmente produzidos em formas granulares.

O uso do bórax decahidratado na produção de vidro industrial, atualmente, tem sido superado pelo pentahidratado por apresentar menor hidratação, conseqüentemente, melhores propriedades de estocagem e manuseio. A maior aceitação do boro decahidratado está na China, local onde há maior produção.

Os boratos de sódio e ácido bórico são produzidos por cristalização, a partir de uma solução aquosa e quente dos minerais de boro. Neste processo os minerais são dissolvidos em água quente, as partículas insolúveis e as argilas são retiradas, e o borato de sódio recuperado por resfriamento, em um sistema de cristalização. Os cristais formados são lavados em um filtro à vácuo para remover as impurezas solúveis antes da secagem [SIMON & SIMITH; 2000].

Na europa o ácido bórico é produzido a partir da colemanita por meio de uma reação com ácido sulfúrico onde se obtém o sulfato de cálcio (gypsum) e demais minerais que são separados da solução do ácido bórico por filtração.

A colemanita é produzida com cerca de 75 a 85 % de pureza, e contém muitos contaminantes que são formados por outros elementos, tais como: Mg, Si, Al, Fe, Sr, S e As. Este material é importante, porém sua aplicação deve ser cautelosa principalmente com o uso de materiais que possuem certos requisitos, tais como: vidros especiais, que necessitam de um baixo nível de As para evitar ataques aos cadinhos de platina usados na obtenção do fundido. Nas fritas utilizadas na indústria cerâmica, usa-se em menor escala, porque requer maior controle devido à influência do Fe na cor do esmalte [SIMON & SIMITH; 2000].

2. 4 – O uso do boro como matérias-primas da industria cerâmica

Um grande número de matéria-prima é usado na preparação do vidro cerâmico, os óxidos metálicos necessários para a preparação podem ser obtidos de várias matérias-primas diferentes. Na pratica, existem fatores limitantes, tais como: custo, disponibilidade, características físicas e químicas dos componentes.

As matérias-primas são produtos químicos refinados ou minerais, e freqüentemente contêm mais de um dos óxidos requeridos para o sistema vítreo, esses tendem a apresentar maior variação e contêm mais impurezas. O que deverá ser cuidadosamente considerado ao introduzi-lo na formulação do vidro. As matérias-primas antes de serem diretamente usadas nos esmaltes são transformadas em fritas por meio de fusão e posteriormente resfriadas.

Os principais constituintes das fritas, de acordo com seu mecanismo de ação, são:

- a. Vitrificantes: SiO_2 e B_2O_3
- b. Fundentes : Na_2O , K_2O , B_2O_3 , PbO , Li_2O
- c. Estabilizantes: CaO , BaO , MgO , PbO , Al_2O_3 , ZnO
- d. Opacificantes: ZrO_2 , SnO_2 , TiO_2
- e. Devitrificantes: ZnO , CaO , BaO , MgO , TiO_2

Cada óxido poderá ser classificado como formadore e modificador de rede. Os formadores de rede são os óxidos dos elementos, silício, boro, fósforo, arsênio e germânio, caracterizados, principalmente, pela habilidade que o cátion tem de ligar-se a outros quatro, no caso do boro, a três outros átomos de oxigênio. Independentemente de sua coordenação tetragonal ou trigonal no vidro, os elementos formadores de redes formam ligações muito fortes com o oxigênio. Os óxidos dos elementos formadores de vidros são todos capazes de existir no estado vítreo mesmo independente das combinações com outros óxidos [SIMON; SIMITH; 2000 & STEFANOVE 1991].

Os elementos modificadores de rede são normalmente de raio iônico consideravelmente maior do que os formadores de rede, razão principal do efeito de modificador sobre as propriedades dos vidros [NAVARRO, 1991; SIMON & SIMITH; 2000].

O óxido de boro é um excelente formador de vidro, porém, nunca deverá ser usado como único na obtenção do vidro, salvo em casos especiais, devido a sua alta solubilidade em água. Entretanto, é um componente essencial para os vidros:

- f. neutros para laboratório;
- g. termo-resistente e de alta estabilidade as mudanças bruscas de temperaturas;
- h. fibras de vidro, entre outros, vidros especiais.

Os vidros de borossilicatos constituem um grupo à parte, tanto por sua particular característica estrutural quanto pelas aplicações tecnológicas. Em proporções discretas é um aditivo de grande importância para os vidros sódicos e cálcicos comuns, atuam acelerando a fusão, melhorando varias propriedades, tais como:

- i. estabilidade química;
- j. resistência ao ataque térmico; e
- k. índice de refração.

O boro tem comportamento similar ao silício como formador de vidro. As suas unidades estruturais em coordenação triangular e tetraédrica alternam no retículo vítreo com os tetraédros do SiO_2 . Na ausência de óxidos modificadores, ou em concentrações baixas destes óxidos, os íons do boro adotam uma coordenação triangular, que se modifica em tetraédrica quando se atinge uma certa concentração molar. A presença do óxido bórico na mistura favorece a fusibilidade e diminui a tensão superficial do vidro fundido, o que facilita e permite reduzir os tempos de fusão [PEREZ, 1991; NAVARRO,1991; STEFANOV 1991].

2. 5 – Os vidros de boratos

Os primeiros estudos sobre a estrutura dos vidros bóricos foram realizados por [NAVARRO, apud BISCOE e WARREN] utilizando-se da difração de raios X, o que, os levaram a estabelecer um modelo reticular formado por coordenadas triangulares planas de $[BO_3]$ com uma desordem aleatória. Posteriormente foi obtida uma informação mais precisa por outras técnicas analíticas permitindo [NAVARRO apud KROGH-MOE] estabelecer que a maioria dos íons B^{+3} se encontravam formando grupos borato, onde cada íon boro estava ligado a três oxigênios, como pode ser observado na Figura 1 abaixo:

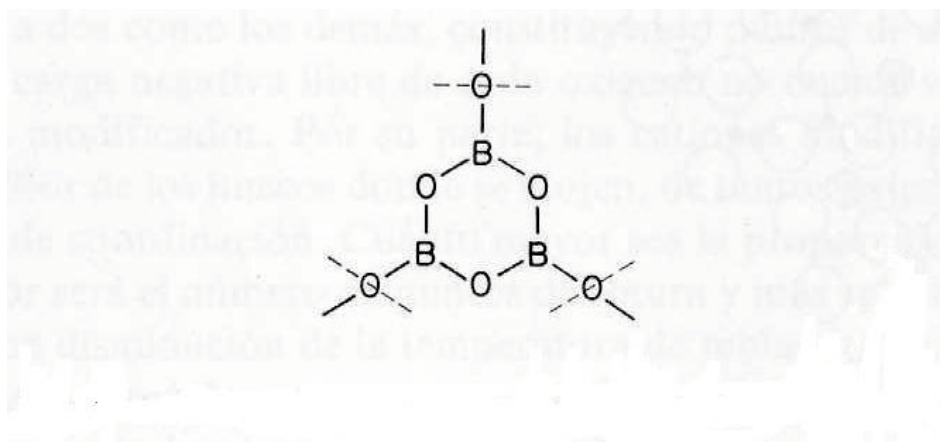


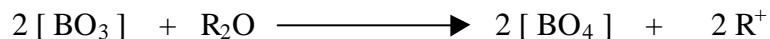
FIGURA 1 - Estrutura do grupo borato mais comum presente nas estruturas dos vidros

Este grupo está unido entre si por coordenadas triangulares distribuídas aleatoriamente, demonstrando que para os vários vidros de silicato há a crescente incorporação dos óxidos modificadores, o que resulta em um contínuo desequilíbrio da rede, observado pela progressiva deterioração de suas propriedades (aumento do coeficiente de dilatação térmica linear, diminuição da viscosidade, redução da resistência mecânica, etc.). Os vidros de borato mostram um comportamento anômalo.

A entrada dos íons alcalinos dão lugar ao borato, há uma variação de sinal, o que dá início, a um progressivo fortalecimento reticular até alcançar um valor máximo para uma determinada concentração, que acima da qual, volta-se à desestabilidade da rede.

A aparição destes máximos e mínimos nas curvas de variação das propriedades dos vidros de boratos é devido aos conteúdos de óxidos alcalinos, conhecidos como anomalias bóricas. Esse fato tem sido explicado desde as primeiras interpretações feitas por Bisco e Warren em 1930, como conseqüência da troca progressiva das propriedades das coordenadas triangulares dos íons B^{+3} para as tetraédricas $[BO_4]$ mais rígidas [SIMON; SIMITH; 2000, NAVARRO,1997].

Os excessos de oxigênio introduzidos na rede pelos óxidos alcalinos seguem o seguinte mecanismo:



Assim mostra que o íon boro dispunha de oxigênio na ponte, formando elos de coordenação tetraédrica que cercam novamente o retículo e fortalecem as estruturas. Uma vez esgotados todos estes oxigênios, os íons boro restantes se coordenam de forma triangular e a estrutura volta a se enfraquecer.

Este ponto está situado, na maioria dos casos, em uma percentagem molar de cerca de 16 % de óxidos de alcalinos. Os estudos de [NAVARRO apud BRAY e O'KEEFE] realizados por ressonância magnética nuclear, demonstram que o máximo de íons boro tetracoordenados atingem uma percentagem molar de 30% de óxidos de alcalinos, como pode ser observado na Figura 2.

Na figura ao lado podemos observar a proporção dos íons boro tetracoordenados em função das concentrações molares dos óxidos alcalinos nos vidros binários de borato, segundo os estudos de O'keefe e Beekenkamp.

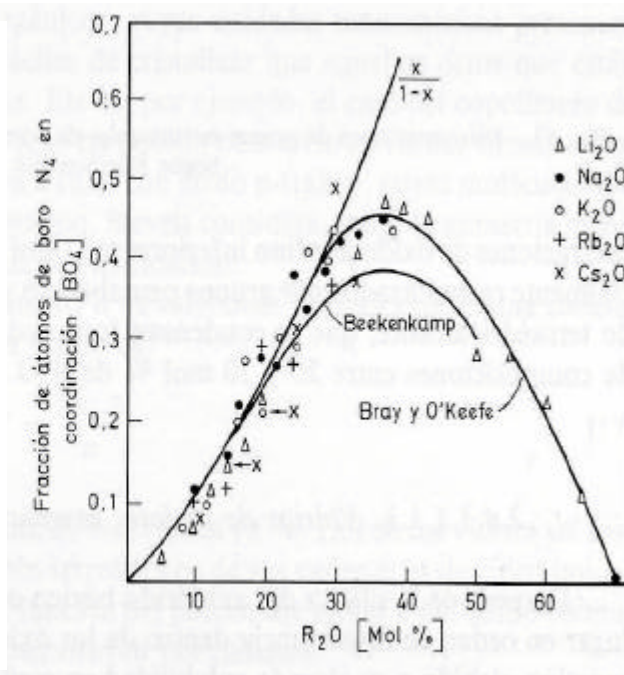
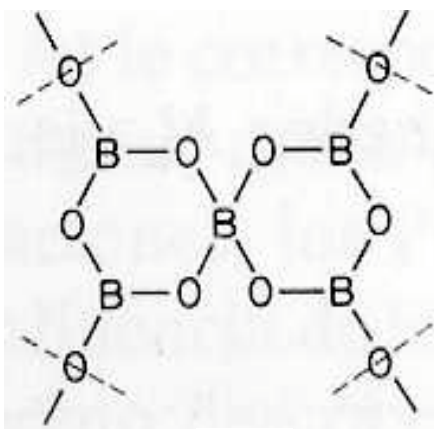
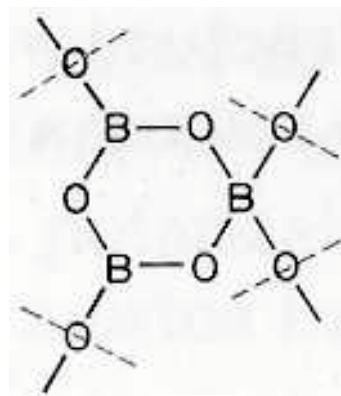


Figura 2 - demonstra a proporção entre os íons boratos e os alcalinos nos vidros

A partir do ponto de 30% molar, há uma queda decrescente dos íons tetracoordenados até uma concentração aproximada de 70% molar. Acima desta concentração só há boro coordenado triangularmente [NAVARRO, 1991].



a



b

Figura 3: (a) Estrutura do pentaborato triborato; (b) Estrutura do triborato.

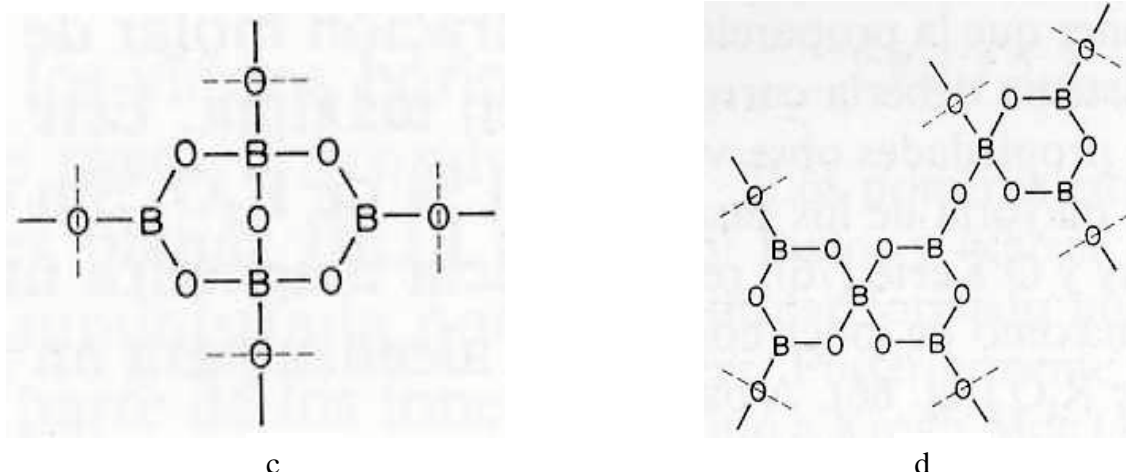


Figura 4: (a) Estrutura do tetraborato; (b) Estrutura do pentaborato e triborato.

Desta forma, a proporção de íons boro tetracoordenados se mantém, na prática abaixo de um limite teórico [NAVARRO apud BEEKENKAMP], o que pode ser justificado considerando que os tetraédros $[BO_4]$ que não podem estar unidos entre si, e os íons de oxigênios na ponte, só existem em coordenadas triangulares, porém não nas tetraédricas. Estudos dos vidros binários de boratos foram posteriormente completados por [NAVARRO apud KONIJNENDIJK] mediante o uso das técnicas de espectroscopia de infravermelho e raman.

Os resultados confirmaram as observações feitas pelos pesquisadores referente à existência de diferentes grupos estruturais de boratos que se alternam com os bórax. Óxidos alcalinos em concentrações inferiores a 20 % nos grupos bórax vêm sendo parcialmente remarcados por grupos pentaboratos e triboratos, com um íon boro coordenado tetraédricamente, que se condensa formando grupos tetraboratos. As Figuras 3 e 4 mostram os diferentes grupos de boratos presentes nos vidros de boratos binários, segundo o conceito de Konijnendijk.

2. 6 - Esmalte cerâmico com uso do boro

O termo esmalte cerâmico é usado para definir um material fino e reluzente aplicado sobre a massa cerâmica, resultante da aplicação de uma mistura especial que funde em altas temperaturas durante o processo de sinterização. Em poucas palavras, um esmalte é um revestimento vítreo, em geral formado fundamentalmente por silicatos espalhados sobre uma placa de massa cerâmica.

A principal diferença entre um esmalte cerâmico e um vidro industrial está no fato de que o esmalte funde formando um filme fino de forma a se obter um extrato sutil que possui ligações fortes com o substrato cerâmico, considerando a homogeneidade dos esmaltes cerâmicos, que é inferior aos vidros industriais. Os esmaltes são menos intensamente desgastantes e espessos contendo elementos que não reagiram para formação de cristais em particular nas zonas de interação entre o esmalte e a massa.

O freqüente uso do boro na composição dos esmaltes deve-se, à redução da temperatura de fusão do esmalte, quando usado em quantidades pequenas melhora a resistência à gretagem, a resistência ao ataque químico, conferindo ao esmalte maior dureza e melhor brilho. Há de se ressaltar o uso adequado do óxido bórico, pois em quantidades altas produz efeitos negativos, causando opacidade leitosa no esmalte e aumento o número de defeitos em forma de bolhas [STEFANOV, 1991].

2. 7 - Métodos para determinação do boro

São muitos os métodos para a determinação do boro. Mesmo sendo considerado um elemento relativamente complicado de se determinar, principalmente quando em concentrações

muito baixas e em matrizes carregadas, há a necessidade de selecionar cuidadosamente a metodologia analítica que permita a determinação do boro, dentre as quais pode-se citar:

2.7.1 Métodos Espectrofotométricos (calorimétrico)

Esta metodologia é baseada no uso de reagentes específicos para o desenvolvimento da cor da solução problema. Entretanto esta metodologia sofre muitos interferentes de várias espécies químicas que se formam complexos na solução analítica principalmente os metais como alumínio, cobre, ferro, zinco e molibdênio. O pH da solução é outro problema que precisa ser rigorosamente controlado, para garantir que haja o desenvolvimento da cor de forma eficiente e cujo metal de interesse não seja mascarado. O desenvolvimento da cor torna-se um grande problema principalmente em amostras com matrizes muito carregadas como: solo, geológicas, cerâmicas e minérios com alto teor de ferro. Há de se considerar que nas amostras com baixas concentrações de boro, o limite de sensibilidade fica muito baixo o que torna esta técnica analítica inadequada [SAH and BROWN; 1997].

2.7.2 Método Fluorimétrico

Esta metodologia baseia-se na formação de complexos fluorescentes do metal de interesse, quando tratado com determinados reagentes específicos, geralmente em meio ácido. A diferença entre os métodos fluorimétrico e o espectrofotométrico consiste basicamente no tipo de reagentes que são usados para formar o complexo. Há de se considerar que o limite de detecção apresentado pelo método fluorimétrico é consideravelmente menor do que o do

espectrofotométrico com o desenvolvimento de cor. Entretanto, esta metodologia não está livre dos interferentes relativos às espécies químicas formadas [SAH and BROWN; 1997].

2.7.3 Método Ionométrico

A determinação do boro usando o método potenciométrico consiste em formar um complexo do boro com o flúor, em cuja determinação, usa-se um eletrodo seletivo de (FB_4^-) . Para esta metodologia não há necessidade da separação do boro, quando se trata de matrizes complexas. Todavia, este método é seriamente comprometido por matrizes que apresentam possibilidade de mudança do potencial eletrônico da solução analítica. Apresenta um limite de detecção baixo, mas este não é um método popular, mas poderá ser aplicado para as seguintes matrizes: rochas, minérios e amostras ambientais [SAH and BROWN; 1997].

2.7.4 Espectrometria de absorção atômica (EAA) e emissão atômica (EEA)

A espectrometria de (EAA) e (EEA) são metodologias baseadas na atomização do metal de interesse em uma chama de óxido nitroso com acetileno e ar, no caso do boro. Esta metodologia apresenta baixa sensibilidade para o boro, geralmente requer pré-concentração, principalmente para os casos em que o boro se apresenta como elemento traço. Esta é uma metodologia bastante conhecida, mas que apresenta muitos interferentes, em certos casos o boro precisa ser separado da matriz analítica ou pré-concentrado para poder atingir a faixa analítica ideal [SAH & BROWN; 1997].

2.7.5 Métodos com fonte de Plasma

São muitos os tipos de equipamentos analíticos com fontes de plasma. Esta técnica apresenta alta sensibilidade, baixos limites de detecção para o boro geralmente entre 10 µgB/l a 15 µgB/l para soluções de amostras de solos e geológicas. Os instrumentos com fonte de plasma geralmente eliminam os interferentes químicos, que são espécies químicas formadas decorrentes da matriz da amostra ou da metodologia de digestão adotada. O interferente mais comum que ocorre nas técnicas com fonte de plasma é o de comprimento de onda próximo do boro, como no caso do ferro que possui comprimento de onda muito próximo. Para amostras com alto teor de ferro a dificuldade na determinação do boro é alta [SAH & BROWN; 1997].

WELZ (1985) afirma que o boro pode ser determinado por espectrometria de absorção atômica usando chama de óxido nitroso, acetileno e ar, com um limite de detecção de 1 mg/l, este é um dos elementos que possui a mais baixa sensibilidade em espectrometria de absorção atômica. Possui linhas de ressonância de 249,7 a 249,8 nm, que são as mais usadas.

Alguns pesquisadores citam, que na determinação de boro em soluções aquosas, provenientes de matrizes complexas, interfere químicamente, formando substâncias refratárias na atomização o que interfere no sinal do analito. Por esta razão e pela baixa sensibilidade do analito na chama, estes pesquisadores recomendam a extração, conseqüentemente a pré-concentração do boro, visando o enriquecimento do sinal.

O esta metodologia de extração e pré-concentração, consiste na solubilização do boro com os solventes, MIBK (Metil isobutil cetona), 2-etil-1,3-hexadiol formar complexo com clorofórmio, que posteriormente são extraídos. O clorofórmio não é um solvente adequado para a combustão na chama de óxido nitroso, acetileno e ar e o MIBK é um solvente altamente tóxico, para ensaios de rotina não seria recomendado. Sugere-se que ao escolher o solvente para o

processo de extração, deva-se certificar de que seja o mais adequado para o método de determinação selecionado [AGAZZI,1967; HOSSNER, 1968; WAGNER,1969; MELTON,1969; HOLAK,1971 apud WELZ 1985].

O boro ocorre como elemento traço em plantas, água e materiais biológicos. É usado como suprimimento em alimentação e como conservante dos alimentos. A determinação do boro por espectrometria de absorção atômica apresenta interferentes na chama. Entretanto, o sinal apresentado pelo boro pode ser enriquecido convertendo-o em um composto volátil (ácido bórico metil éster) que deverá ser introduzido diretamente na chama de óxido nitroso acetileno e a mistura gasosa com ao boro separado da matriz. Este recurso é recomendado principalmente quando o boro se apresenta como elemento traço das amostras [ELTON-BOTT, 1976].

Um dos recursos utilizados para aumentar a sensibilidade analítica do boro na chama é transformar o boro em fluoreto e este, é então, introduzido diretamente na chama. Esta metodologia de separação, requer sistemas especiais que permita recolher todo o gás gerado na reação com o fluoreto de boro, garantindo que não haja perda e este é então introduzido direto na chama [CHAPMN, DALE, 1977].

O boro foi determinado em uma solução aquosa adicionando o bário como agente enriquecedor do sinal do boro. Entre os metais enriquecedores de sinal estudado neste trabalho o bário foi o que apresentou o melhor resultado, houve um aumento significativo da sensibilidade do sinal na chama analítica, o que permitiu a quantificação do boro em concentrações de até 2 µg/ml [SZYDLOWSKY, 1979].

Um grupo de pesquisadores estudaram a modificação de um método calorimétrico para a determinação de boro em amostras de água potável que apresentam concentração inferior a 300µg/l. Como esta concentração apresenta um sinal analítico muito baixo, houve a necessidade de forma um complexo o complexante azometine-H. Mediante a pré-concentração, foi possível a determinação do boro com um limite de detecção de 0,015mg/l em amostras de água livre dos

interferentes. O método demonstrou-se seletivo para boro em amostras de água [AZNÁREZ, MIR, 1984 And HARP, 1997].

2. 8 Determinação de boro em frita e vidro

MÀS and CERDÀ (1991), trabalharam com amostras de fritas cuja solubilização foi feita utilizando o método de fusão alcalina com uma mistura equimolar de carbonato de sódio, carbonato de potássio e solução aquosa de ácido clorídrico, para solubilização do fundido. A solução analítica resultante da fusão alcalina foi neutralizada com carbonato de cálcio e submetida ao sistema de refluxo por 10 min com a finalidade de eliminar o gás carbônico para poder ser titulada. Para a titulação, construiu-se um sistema que permite o ajuste do pH e adição do manitol automaticamente, minimizando assim o tempo do analista. Neste sistema usa-se o método titrimétrico com adição de manitol, que é o agente enriquecedor de acidez mais recomendado.

BERRY (1976) e sua equipe de pesquisadores compararam a determinação de boro em vidros utilizando as técnicas de espectrometria de absorção atômica em chama e a técnica titrimétrica com adição de manitol. A solubilização das amostras foi feita usando ácido fluorídrico em vasos fechados, e fusão alcalina com carbonato de sódio. Foram solubilizadas 5 g da amostra usando 40 ml de ácido fluorídrico 40%, sendo que para a completa solubilização da amostra foram necessários cerca de 30 min em aquecimento. Foi usado banho-maria com temperatura controlada para não ultrapassar 100°C de temperatura. Os resultados obtidos foram considerados excelentes. As amostras de trabalho possuíam concentrações entre 5,64 % a 6,81 % de B₂O₃. O maior problema encontrado na determinação de boro por espectrometria de absorção

atômica, foi o entupimento da fenda do queimador, devido à formação de carbetos pela combustão incompleta do acetileno.

Para solubilização das amostras de vidro em vasos abertos, uma equipe de pesquisadores trabalhou com soluções aquosas de ácido fluorídrico em temperatura ambiente. Experiências preliminares demonstraram que adição de concentrações baixas de ácido fluorídrico, provocavam a redução do sinal analítico do boro. Trabalhando com 1,5 g do padrão certificado, National Bureau of Standard (NBS) 93a vidro de borossilicato, usou-se 10 ml de HF com 40 % de concentração, gerando uma solução final de 2,8 M. Os padrões de calibração e o branco também devem ter a mesma concentração de HF utilizada anteriormente nas soluções de trabalho. O valor de boro certificado no padrão 93a é de 12,56 % de B_2O_3 e o encontrado com a técnica citada foi 12,60% [KILROY, 1976].

A determinação quantitativa do boro por utilização da técnica de espectrometria de emissão atômica utilizou-se o comprimento de onda de 518nm conforme recomendação da literatura. A amostra foi digerida com uma mistura ácida (água regia e ácido fluorídrico) com dissolução a temperatura ambiente. Com a finalidade de avaliar a eficácia do método, este foi comparado com o ASTM-C 169 parte 13, que é um método volumétrico e complexométrico com manitol. O método volumétrico apresentou um erro de + 3,5 % e o método instrumental o erro foi de - 0,7%. Com o propósito de minimizar a interferência provocada pelos fluoretos, recomenda-se adicionar a mesma quantidade de ácido fluorídrico da amostra nas soluções padrão e de calibração do instrumento [MORROW, 1972].

2.9 Técnicas de solubilização

A grande maioria das técnicas analíticas disponíveis atualmente exige que as amostras estejam solubilizadas, ou seja, em forma de soluções líquidas, o que implica em dificuldades para o químico analista. No caso dos vidros e fritas, há dificuldade na solubilização da matriz, que é formada por silício, onde só é possível solubilizar utilizando mistura ácidas incluindo o ácido fluorídrico (HF) ou fusões alcalinas.

Há um número muito grande de materiais inorgânicos que permanece intratável na dissolução, mesmo depois de ter sido submetido a vários métodos baseado em aquecimento com diversos ácidos concentrados. Dentre estes materiais podemos destacar os silicatos.

Muitos silicatos podem ser dissolvidos pelo uso de ácido fluorídrico, devendo-se considerar que, em certos casos particulares, há necessidade de se determinar o silício. Com o uso do HF, o silício é perdido da matriz formando uma substância volátil com o flúor (SiF_4). Este mesmo comportamento se aplica para o elemento boro que se transforma em um composto BF_3 , este composto é volátil.

Nestes casos, o método alternativo de solubilização de matriz de silicato é baseado na decomposição por fusão [ZDENEK, POVONDRA; 1989 and FURMEN, 1975].

2.9.1 Decomposição por fusão

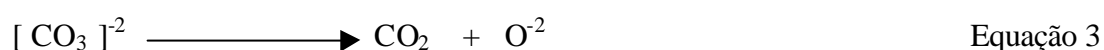
A fusão é uma técnica que trabalha a elevadas temperaturas, onde ocorrem transformações e mudanças radicais na estrutura do material em análise.

O mecanismo da reação que ocorre durante o processo de fusão é muito similar ao que ocorre com as soluções ácidas. Um dos fatores limitantes das soluções analíticas obtidas por fusão é a alta viscosidade da solução analítica final, que pode resultar em uma baixa razão de difusão dos íons libertados na chama, favorecendo a formação de substâncias refratárias na interface da chama, em consequência da falta de homogeneidade do fundido. O processo também pode ser afetado pelos seguintes fatores: pelo caráter químico dos solventes, pelas propriedades químicas das substâncias a serem decompostas e pela energia das ligações químicas entre os átomos ou íons da estrutura da amostra [ANDERSON; 1991].

Os métodos de fusão ainda são os mais comumente utilizados para digestão de matrizes de silicatos. As razões que explicam o sucesso desta metodologia de decomposição foram as seguintes:

- a. os eletrólitos inorgânicos fundente são solventes extremamente poderosos;
- b. as temperaturas de fusão são muito mais elevadas que nas decomposições com ácidos, que chegam à cerca de 1200°C, dependendo do fundente utilizado. Quanto aos ácidos, a temperatura de digestão fica entre 300 a 400°C. A reatividade e a decomposição são muito mais favoráveis em temperaturas mais elevadas;
- c. O fundente comporta-se como um ácido ou uma base Lewis. O carbonato de sódio (Na_2CO_3) é um fundente básico muito utilizado para a decomposição de silicatos e outros compostos refratários. Sua eficácia pode aumentar quando for combinado com oxidantes como KNO_3 e KClO_3 , ou Na_2O_2 para amostras que requerem um ambiente oxidante. O K_2CO_3 ou NaKCO_3 (uma mistura de 1:1 de Na_2CO_3 e K_2CO_3) também são usados em certas aplicações.

Quando aquecido o K_2CO_3 é uma excelente fonte de íons O^{2-} .



Os íons O^{2-} (base de Lewis) reagem com a sílica formando um ácido de Lewis.



Este sal potássico de $[SiO_3]^{-2}$ é solúvel em água, o que permite a solubilização da sílica [VOGEL,1998; ANDERSON 1991].

Para o desenvolvimento deste trabalho foi escolhido como fundente o carbonato de potássio, considerando-se que não há nenhuma restrição em relação a este fundente comparado com o carbonato de sódio, pois em muitos casos, o potássio é indicado como supressor de ionização em análises por EAA e o sódio pode ser interferente em certos casos, e, ainda, o sódio gera excesso de contaminação em todo o ambiente do laboratório, tanto nos materiais de laboratório como no instrumento analítico. O que exige mais atenção e cuidado com as análises e ensaios de rotina.

Esta técnica de solubilização possui inconvenientes que devem ser considerados, entre eles destacamos:

- a. alta diluição para as soluções analíticas para a determinação dos elementos traços;
- b. podem ocorrer perdas por formação de complexos insolúveis;
- c. elevadas concentrações de sais que podem representar uma matriz analítica muito pesada, o que caracteriza um interferente em potencial;
- d. introdução de outros contaminantes através do fundente.

Apesar dos inconvenientes acima citados, esta técnica de solubilização é bastante eficaz. Deve-se avaliar o quanto cada uma representa no procedimento metodológico a que se destina [ZDENEK, POVONDRA, 1989; and SAH and BROWN; 1997].

2.10 Espectrometria de absorção atômica por chama

O Espectrômetro de Absorção Atômica (E. A. A.) surgiu na década de 50 e nunca um equipamento tornou-se tão popular e usado quanto o E. A. A. Surgiu-se com fama de ser totalmente livre de interferentes, possibilitando assim a quantificação de muitos elementos em uma mesma solução, sem separações prévias nem demoradas manipulações. Cresceu e sofisticou-se com geradores de hidrêtos e forno de grafite.

Os princípios básicos da Espectrometria de Absorção Atômica podem ser expressos por três afirmações fundamentais, sendo elas:

- a. todos os átomos podem absorver luz;
- b. o comprimento de onda no qual a luz é absorvida, é específico para cada elemento químico;
- c. a quantidade de luz absorvida é proporcional à concentração dos átomos absorvedores.

Os instrumento de E. A. A. o qual aplica esses três princípios básicos para obter uma análise quantitativa, constitui-se fundamentalmente de:

- d. fonte de energia radiante que gera a luz que é característica do elemento de interesse;
- e. atomizador para criar a população de átomos;
- f. monocromador para separar a luz, de qualquer outra radiação, no comprimento de onda característico do elemento de interesse;
- g. sistema óptico para direcionar o feixe de luz da fonte através dos átomos para o monocromador;
- h. detector sensível à luz;
- i. sistema eletrônico adequado que meça a resposta do detector e traduza essa resposta em uma medida analítica (ex .: Absorbância, concentração) [LAJUMEN, 1992; WELZ, 1991].

2.10.1 Princípio teórico

Quando uma solução com sal metálico, (ou com outro composto metálico) for aspirada para a chama (ex: acetileno e ar), formam-se vapores que contêm átomos do metal. Um grande número de átomos metálicos no estado gasoso permanecem em seus estados fundamentais. Estes átomos, no estado fundamental, podem absorver energia radiante que tenha comprimento de onda específico da sua ressonância, este comprimento de onda é em geral, o comprimento da onda da radiação que os átomos emitiriam se fossem excitados acima do estado fundamental. Por isso, se a luz do comprimento de onda de ressonância passar por uma chama que contém os átomos no estado gasoso, parte desta luz será absorvida e o grau desta absorção será proporcional ao número de átomos no estado fundamental presente na chama. Este é o fundamento básico da espectrometria de absorção atômica [RATTI,1994 and VOGEL, 1998].

Medidas quantitativas em E. A. A. são baseadas na Lei de Lambert-Beer: “A técnica de espectrometria de absorção atômica é um método relativo e não absoluto. O resultado quantitativo só pode ser obtido por comparação da solução da amostra com a solução padrão de referência”. A escolha do método de calibração ideal e as soluções de referência são muito importantes, a fim de eliminar ou minimizar interferentes.

A lei de Lamberte-Beer é usualmente obtida usando, a intensidade da radiação monocromada emitida da fonte de radiação, denominada I_0 . Esta radiação passa através do atomizador com um comprimento de onda b , a intensidade da luz vai diminuir para o valor de I . A radiação da intensidade da luz de comprimento dl é $-dl$ o que é diretamente proporcional à intensidade da luz I , para o comprimento db , e o número de átomos absorvidos N . O número de átomos é diretamente proporcional à concentração do metal na solução analítica c , segundo a equação 5 .

$$-dl = K l c d b$$

Equação 5

Onde:

K = coeficiente de absorção

b = comprimento de onda da luz

c = Concentração da solução

Integrando temos:

$$-\int \frac{dl}{l} = k \times c \int_o^b db$$

Equação 6

$$\log (l_o / l) = k' \times c \times b$$

Equação 7

A lei de Lambert-Beer é normalmente expressa como:

$$A = a.b.c \quad \text{sendo: } A = \text{Log} (l_o / l)$$

Equação 8

Onde

a = constante relacionada com o coeficiente de absorção;

b = constante relacionada com o cominho ótico;

c = a concentração da amostra (nº de átomos por ml)

Para obterem-se resultados quantitativos utilizando-se a absorção atômica, consiste em determinar-se as absorbâncias das soluções padrão com concentrações conhecidas e então, comparar esses resultados com a absorbância da amostra desconhecida.

Na faixa linear do metal de interesse, as absorbâncias são diretamente proporcionais às concentrações, isto facilita as comparações entre as absorbâncias dos padrões e das amostras por meio de curvas de calibração e de absorbância em função da concentração do elemento de interesse [WELZ, 1991].

Sendo este método relativo, o sinal produzido pela solução da amostra é comparado com o sinal produzido pela solução de referência. Se as amostras possuírem características físicas e químicas muito diferentes das soluções usadas como referência, podemos considerar que podem ter ocorrido as seguintes interferências:

- a. **Interferência química**, este efeito ocorre mais comumente na chama, pode ser produzido pela solução analítica. Este mecanismo pode ser dividido em dois grupos:
 - i. A atomização do analito não se completa, permanecendo em fase sólida ou em fase condensada;
 - ii. os átomos em forma de vapores, podem reagir na chama com outros radicais presentes na fase gasosa e formar compostos refratários. Há vários métodos de redução dos interferentes químicos, porém não os discutiremos neste trabalho.

- b. **Interferência de ionização** ocorre devido à ionização parcial do analito na chama. Este tipo de interferência é mais comum para os elementos com baixo potencial de ionização como: os metais alcalinos e alguns alcalinos terrosos. Este tipo de interferência pode ser reduzido ou removido com a adição de excesso de um elemento que ioniza mais facilmente do que o analito. A este processo se chama solução tampão para reduzir a ionização do analito [LAJUMEN, 1992; WELZ,1991; BERMEJO, 1983].

- c. **Interferência física**, esta interferência é originalmente proveniente das mudanças das características físicas da solução, tais como: viscosidade, tensão superficial, pressão de vapor e temperatura. Diversas propriedades da solução têm efeito; na amostra, no capilar de sucção, no transporte da amostra, na mistura da amostra, na evaporação do solvente, na vaporização do analito e no espalhamento da luz [LAJUMEN, 1992; WELZ,1991; BERMEJO, 1983].

Geralmente as soluções usadas em espectrometria de absorção atômicas são muito diluídas, e podem ser eliminadas mediante a uso reagentes com alta pureza. Porém as propriedades físicas podem ser alteradas se a solução contiver concentração elevada de ácidos, sais ou compostos orgânicos. As soluções que apresentam viscosidade elevada, podem causar problemas na sucção e nebulização conseqüentemente, produzindo uma redução no sinal de absorbância. A interferência devido à alta viscosidade pode ser evitada usando o mesmo solvente para as amostras e padrões de calibração. Amostras que apresentam dificuldades de determinação, devido ao interferente provocado pela alta viscosidade das soluções analíticas, recomenda-se manter a semelhança da matriz tanto para as soluções analíticas, como para as soluções dos padrões usados na calibração do equipamento. Este fenômeno de interferência poderá ser avaliado usando a metodologia da adição do padrão nas soluções analíticas. A interferência fica evidenciada mediante construção e comparação das curvas de calibração, usando método da adição do padrão e mínimos quadrados. Se ocorrer intersecção das curvas fica comprovado que há interferentes [WELZ,1991].

- d. A Interferência espectral** ocorre quando uma linha de ressonância espectrométrica emitida da fonte de radiação sobrepõe à linha de absorção de outros elementos presentes na atomização, isto ocorre devido a frequência de ressonância em espectrometria de absorção atômica em chama. No entanto, este efeito pode ser corrigido ou eliminado usando-se outra linha analítica [LAJUMEN, 1992; WELZ,1991; BERMEJO, 1983].

2.11 Metodologia estatística

Todas as medidas físicas possuem um certo grau de incerteza. Quando se faz uma medida, procura-se manter esta incerteza em níveis baixos e toleráveis, de modo que o resultado

possua confiabilidade aceitável, sem a qual a informação obtida não terá valor. A aceitação ou não dos resultados de uma medida, dependerá de um tratamento estatístico adequado.

O método dos mínimos quadrados só é válido para amostras que não apresentam efeito matriz, efeito este, que pode reduzir ou aumentar o sinal do analito.

Nem sempre é possível superar o efeito matriz de uma amostra por comparação com os padrões, especialmente quando a composição total da amostra é desconhecida. Quando o efeito matriz não é possível de ser removido, o método da adição do padrão deverá ser usado. De qualquer modo, este método é corretamente aplicável somente para avaliação de interferentes que modifiquem as características das soluções de calibração em relação às soluções analíticas. Este método consiste em tomar quatro alíquotas iguais da solução analítica, e transferi-las para balões volumétricos de mesmo volume, adicionando-se, em seguida, os pontos de calibração da mesma curva usada para os mínimos quadrados respeitando a faixa analítica ideal. A prova em branco deverá sempre constar do processo analítico, seguindo-se todo o processo de tratamento aplicado para a amostra, mas não deverá conter o material correspondente à amostra.

Os equipamentos computadorizados dispõem deste método em sua memória, basta selecionar esta opção. Tal método consiste na extrapolação para o eixo esquerdo do X, cujo valor representa um número negativo, que deverá ser considerado em módulo. Este valor pode também ser obtido calculando-se a regressão normalmente. O valor da extrapolação é extraído da relação de a/b , onde a é a razão de intersecção e b o grau de inclinação da linha de regressão.

Este método não apresenta tanta precisão quanto o método de calibração por interpolação, ou seja, dos mínimos quadrados, mas é bastante aplicado, porém não é recomendado na aplicação para rotinas laboratoriais, pois é bastante laborioso [LAMASHITA, 1996, MILLER, 1993].

2.11.1 Exatidão e precisão do método

A exatidão e a precisão de um método podem ser caracterizadas, aplicando-se ao método a determinação de quantidade conhecida do analito ou substância em pesquisa. Com os resultados obtidos na série de determinações, calcula-se: a média e o desvio padrão das determinações.

Coefficiente de Variação: O coeficiente de variação indica a dispersão dos resultados em torno da média, ou seja, é uma medida da dispersão em relação ao valor da média.

$$C. V. = \sigma / \mu \quad \text{Equação 9} \quad \left\{ \begin{array}{l} C. V. = \text{coeficiente de variação} \\ \mu = \text{Média das medidas} \\ \sigma = \text{desvio padrão das medidas} \end{array} \right.$$

Exatidão: é comumente definido como sendo o grau de concordância entre o resultado de uma medição e o valor verdadeiro do mensurando.

Precisão: é comumente definido como sendo o grau de dispersão de uma série de medidas em torno da média [LAMASHITA, 1996; VOGEL, 1998; MILLER, 1993].

A precisão e a sensibilidade dos métodos são avaliadas a partir do conhecimento do Desvio padrão em função do nível de concentração.

$$S_m = S / \sqrt{n} \quad \text{Equação 10} \quad \text{Onde:} \quad \left\{ \begin{array}{l} S_m = \text{desvio padrão da média} \\ S = \text{desvio padrão da medida} \\ n = \text{numero de terminações} \end{array} \right.$$

Para estabelecer o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) são utilizados os mesmos cálculos obtidos por meio de determinações em laboratório.

Segundo recomendação da INTERNATIONAL UNION FOR PURE AND APPLIED CHEMISTRY – IUPAC, os critérios de detecção e quantificação são resumidos pelas seguintes relações, LD limite de detecção e LQ limite de quantificação, que podem ser expressos segundo as equações abaixo:

$$LD = \frac{\text{Média da leitura do branco}}{\text{Sensibilidade}} \quad \text{Equação 11}$$

$$LQ = \frac{\text{Média da leitura do branco} + 10 \times \text{desvio padrão}}{\text{Sensibilidade}} \quad \text{Equação 12}$$

Considera-se o Limite de Detecção como sendo o valor médio de dez leituras da prova em branco, mais três vezes o desvio padrão das mesmas. E para o Limite de Quantificação como sendo o valor médio de dez leituras da prova em branco, mais dez vezes o desvio padrão do branco das mesmas, ambos divididos pela sensibilidade da curva de calibração. Na prática, deve-se determinar a média e o desvio padrão do branco por meio de leituras alternadas durante a realização das medidas das amostras analíticas [LAMASHITA, 1996]

$$E_n = \frac{X_{\text{encontrado}} - X_{\text{referência}}}{(\mathbf{S}^2_{\text{encontrado}} + \mathbf{S}^2_{\text{referência}})^{1/2}} \quad \text{Equação 13}$$

Erro Normalizado é um parâmetro utilizado para avaliar o desempenho de novos métodos, laboratórios diferentes, analistas. Considera-se o desempenho adequado quando o E_n for menor ou igual à unidade [MILLER, 1993].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Abaixo estão relacionados os equipamentos e materiais que foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho:

- a. Balança analítica, Mettler;
- b. Balões volumétricos com capacidade de 100 ml;
- c. Espectrômetro de absorção atômica em chama, UNICAM 969, com lâmpada de deutério para correção de background, lâmpada de cátodo oco monoelementar, para boro;
- d. Microondas PROVCTO DGT 100, com seus devidos acessórios;
- e. Máquina de fusão, modelo Claissi A10;
- f. Cadinhos de liga de platina/ouro;
- g. Sistema de tratamento de água do tipo Milli-Q e deionizador
- h. Vasos de teflon usados no microondas; e
- i. Peneiras de malha 200 mesh.

3.1 – Reagentes usados

- a. Ácido Clorídrico 37% para análise (p. a.);
- b. Ácido bórico para análise (p. a.);
- c. Material de referência National Institute of Standard and Technology (NIST) 1835;
- d. Material de referência National Institute of Standard and Technology (NIST) 092;
- e. Amostra de frita com resultado obtido de laboratório de referência;
- f. Carbonato de potássio para análise (p. a.);
- g. Nitrato de chumbo para análise (p. a.);
- h. Ácido fluorídrico 48% para análise (p. a.).

3.2 Equipamentos Utilizados

- a. Para as digestões por fusão alcalina foi utilizada uma máquina de fusão, modelo Flux 10 da Claisse. O programa utilizado foi o mesmo sugerido pelo fabricante para fusão de vidro.
- b. Para as digestões ácidas usou-se um equipamento de microondas modelo DGQ100, PROVECTO. Os parâmetros da Tabela 4 foram utilizados em todas as etapas dos estudos desenvolvidos neste trabalho. Os parâmetros foram obtidos a partir das recomendações do fabricante, que constam no manual do equipamento e a eficácia foi comprovada no estudo realizado no item 3.3.

Tabela 4 - parâmetros operacionais para digestão das amostras.

Etapas	Tempo (min)	Potência (Watts)
1	10	330
2	5	700
3	2	000
4	3	500
5	2	800

No primeiro passo, usou-se um tempo maior com um potencia mais baixa, pois se trata da primeira etapa da digestão, o que permitir digerir os constituintes que possuem facilidade de para solubilizar, evitando gerar excesso de substâncias gasosas e conseqüentemente o aumento da pressão interna do vaso. Progressivamente vai-se aumentando a potencia e reduzido o tempo para poder digerir os materiais refratários que ainda podem estar insolúveis. Não se recomenda, o uso de potencias altas em tempos longos, a fim de evitar excessos pressão interna nos vasos e

conseqüentemente possível acidente. Sugere-se que no meio do programa da digestão, reserve-se uma etapa sem aplicação da potencia, o que permite a redução da pressão e mais tempo para que a reação se complete, isso justifica o tempo zero usado na etapa três da digestão utilizada conforme Tabela 4.

- a. Para as determinações utilizou-se um equipamento de Espectrômetro de Absorção Atômica por chama, modelo 969 da UNICAM com lâmpada de cátodo oco de boro e deutério como corretor de “background”. A tabela 5 apresenta os parâmetros do E. A. A., utilizados para determinar o boro em todas a etapas deste trabalho.

Tabela 5 - parâmetros operacionais do E. A. A. para determinação de boro

Comprimento de onda (nm)	248,9
Corrente da lâmpada (mA)	15
Fenda espectral (nm)	0,5
Atomizador (5cm)	Padrão
Chama	Oxido nitroso, acetileno e ar
Altura do queimador (mm)	3 mm
Faixa do fluxo do oxidante (l.min ⁻¹)	4,3 - 4,6

Os parâmetros acima foram estudados e otimizados utilizando-se soluções padrão, preparadas com diferentes concentrações. Cada item foi cuidadosamente ajustado para obter-se o melhor sinal do boro. A seleção da mistura gasosa de óxido nitroso, acetileno e ar, deve-se às características químicas do boro na chama, que é um metal refratário [WELZ,1991and BERMEJO,1983].

3.3 Dificuldades encontradas na otimização do método

WELS 1985, afirma que a determinação de boro em soluções aquosas é possível, porém, para soluções com concentrações baixas os interferentes são muito acentuados. Por esta razão, e pela baixa sensibilidade do boro na chama, recomenda-se que se faça a extração do boro, por meio de um solvente adequado, que garanta o enriquecimento do sinal do boro na chama.

Analisando-se a realidade das amostras que possuímos, cujo interesse na concentração do boro está acima de meio por cento em uma matriz vítrea. Consideramos que neste nível de concentração não há necessidade da extração do boro. Visando a praticidade da aplicação do método que deverá ser aplicado em rotinas do laboratório não será extraído o boro das amostras.

Vários pesquisadores afirmam que o boro poderá ser digerido com ácido fluorídrico. Entretanto temos experiências de laboratório analítico e referências que o boro é volátil na presença de HF, o que não permite a solubilização do vidro por este meio [ZDENEK, POVONDRA and VOGEL].

Para realizar os estudos preliminares, utilizamos uma frita cuja concentração de boro é 2,13% de B_2O_3 , finamente moída, totalmente passante em malha 200 mesh. Como proposto no projeto de desenvolvimento deste trabalho, duas metodologias de digestão do vidro e dos minérios de boro, serão estudadas, cuja descrição resumida do realizado segue abaixo:

- a. Digestão com ácido fluorídrico para vasos fechados, este sistema de digestão consentiu em pesar cerca de 2,00 g da frita finamente moída diretamente nos vasos de teflon adicionar 5ml de ácido fluorídrico e 2ml do ácido clorídrico, fechar os vasos a aplicar o programa do digestor por microondas conforme parâmetros da Tabela 4. Resfriar até temperatura ambiente, transferir o conteúdo dos vasos para balões de 100ml, adicionar cerca de 20ml de uma solução de 200 mg/l de Silício, para eliminar o excesso de HF,

completar o volume com água destilada, realizar as determinações no EAA usando os parâmetros da Tabela 5.

A fim de certificar-se dos resultados obtidos, este estudo foram realizados três vezes cada determinação. Os melhores resultados de recuperação do boro ficaram entre 64 a 68% de B_2O_3 recuperado. Conclui-se que esta metodologia deverá ser estudada com mais cuidado e não seria viável no momento para as aplicações de rotina no laboratório.

- b. Digestão com ácido fluorídrico em vasos abertos com temperatura controlada. Neste estudo utilizamos as mesmas quantidades de material e reagentes que foram utilizadas no item a, porém, a digestão foi realizada em chapa aquecedora e banho de areia, com temperatura controlada entre $70^{\circ}C$ a $80^{\circ}C$ para evitar que ocorra a perda do boro [BERRY,1976 and CHAPMN, DALE, 1977]. Após todo o material ter sido digerido, o conteúdo dos vasos foi transferido para balões de 100ml adicionou-se 20ml de uma solução de 200mg/l de silício para eliminar o excesso HF. Completou-se o volume com água destilada, e realizou-se as determinações no EAA usando os parâmetros da Tabela5. Para esta metodologia foi feito um único estudo, pois a mesma se mostrou demorada. Só para a digestão foram necessárias cerca de 20 horas em banho de areia, o que o torna inviável. O Resultado do boro recuperado foi entre 25 a 30% de B_2O_3 . Conclui-se que esta metodologia deverá ser descartada considerando que a recuperação de boro foi muito baixa com tempo de resposta muito longo.

- c. Digestão por fusão alcalina e precipitação com nitrato de chumbo. Neste estudo utilizamos 2,00g de amostras e 8 gramas de carbonato de potássio como fundente. Foram pesados diretamente nos cadinhos de platina. A fusão foi realizada utilizando a máquina de fusão (Modelo: FLUX10 da Claisse). O fundido foi transferido para béqueres de

250ml e solubilizados com 20ml de uma solução 25% em volume de ácido clorídrico. Após a completa solubilização da amostra, adicionou-se 20ml da solução 10% de nitrato de chumbo, formou-se um precipitado, filtrou-se para balão de 100ml lavando bem o precipitado com água, e completou-se o volume com água deionizada. Para as determinações foi utilizado o EAA conforme os parâmetros da Tabela 5. Optou-se pela fusão alcalina com carbonato de potássio, considerando que o potássio apresenta mais a dificuldade para gerar substâncias refratárias na chama, uma vez que, o potássio é usado como supressor de ionização para determinação de vários metais por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama [FURMEN, 1975]. Os resultados obtidos ficaram entre 70 a 75% de boro recuperado. Este resultado ainda é bastante insatisfatório. Possivelmente o boro tenha sido co-precipitado juntamente com o cloreto de chumbo [ZDENEK, POVONDRA 1989; VOGEL; 1998].

- d. Com base nos dados obtidos no item anterior e visando reduzir os sais na solução final, iniciou-se um novo estudo utilizando carbonato de potássio como fundente. Foi usado 1,5 grama da amostra e 5gramas do fundente. A fusão foi realizada utilizando-se a máquina de fusão (Modelo: FLUX10 da Claisse). O fundido foi transferido para béqueres de 250ml e solubilizado com 20ml de uma solução 25% em volume de ácido clorídrico. Após a completa solubilização foi filtrado direto em balões de 100ml, neste estudo não foi realizado a etapa de precipitação com nitrato de chumbo. Paralelamente foi realizada a prova em branco, cujo objetivo é eliminar interferente dos reagentes e do processo. Esta prova consta de todas as etapas realizadas com as amostras, entretanto a amostra não está presente, ou seja, possui todos os reagentes e etapas do processo menos a amostra. Para as determinações foi utilizado o EAA conforme os parâmetros da Tabela 5.

Os resultados obtidos foram satisfatórios, pois apresentaram recuperação superior a 95% de B_2O_3 na amostra. Este resultado levou a definir a metodologia a ser aplicada com o material de referência citado anteriormente, há necessidade de ajustes pequenos e coleta de mais dados.

- e. Para a digestão do minério de boro pesou-se cerca 1,0g Material de Referência – NIST 1835, em vasos de microondas adicionou-se 10ml de ácido clorídrico 37%, agitou-se manualmente por cerca de 5 minutos. Acrescentou-se cerca de 10ml de água deionizada. Em seguida os vasos foram fechados e levados para o microondas e aplicou-se o programa conforme parâmetros da Tabela 4. As soluções obtidas nos vasos foram transferidas para balões de 100ml e completou-se o volume com água [ZDENEK, POVONDRA].

Os resultados obtidos foram excelentes, pois apresentaram recuperação superior a 98% de B_2O_3 na amostra. Estes levaram a definir a metodologia a ser aplicada com o material de referência citado anteriormente, coletar de mais dados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Depois do estudo obtido para o material de referência NIST-1835; National Institute of Standard and Technology, que corresponde a um minério de boro, cujo certificado informa a concentração de $18,74 \pm 0,12\%$ de B_2O_3 .

Após o material ter sido seco em estufa por duas horas a temperatura de $105 \pm 5^\circ C$, dez alíquotas, cujas massas variaram entre 0,4g a 0,7g, foram pesadas. As pesagens foram realizadas direto nos vasos do microondas, adicionou-se 5ml de ácido clorídrico 37%, sobre agitação, continua agitando manualmente por cerca de 5 minutos, adiciona-se mais cerca de 10ml de água deionizada, fecha-se os vasos, aplica-se o programa conforme parâmetros da Tabela 4. Após o término do programa, resfria-se até temperatura ambiente e transfere-se o conteúdo dos vasos, para balões volumétricos de 100ml e completa-se o volume com água deionizada. Junto a este processo foi realizado a prova em branco. Em seguida realizou-se a leitura no Espectrômetro de Absorção Atômica por Chama, cuja curva utilizada pode ser observada no gráfico 1.

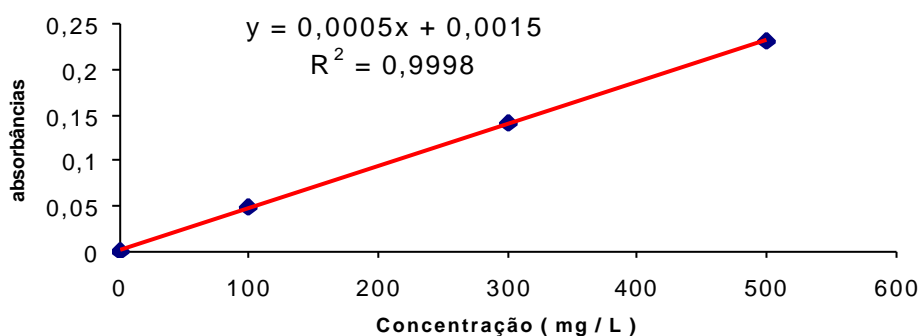


Gráfico 1 – Curva de calibração utilizada para a determinação do Boro.

Para calibrar o equipamento usamos soluções padrão de boro com as seguintes concentrações: 100mg/l; 300mg/l e 500mg/l de forma que as concentrações das soluções analíticas se localizassem nos intervalos dos pontos extremos da curva de calibração garantindo a interpolação dos resultados. A curva de calibração utilizada na interpolação dos resultados das determinações como pode ser observada, apresenta linearidade adequada. Para cada amostra da tabela 6 foram tomadas três leituras, cuja média está representada individualmente de 1 a 10. Os valores da tabela já estão compensados o branco.

Tabela 6 - Resultados de boro obtidos para o material NIST-1835

Nº de Amostras	Peso da amostra (gramas)	Boro encontrado (%) B ₂ O ₃
1	0,6370	18,64
2	0,6442	18,56
3	0,5580	18,80
4	0,4781	18,98
5	0,5955	18,71
6	0,5992	18,88
7	0,5082	18,93
8	0,4950	18,92
9	0,5933	18,68
10	0,5826	18,69
-----	Média	18,78
Desvio padrão		0,14
Coeficiente de Variação relativo (%)		0,76
Erro normalizado (E _n)		0,22

Avaliando os resultados de B_2O_3 para cada determinação, podemos observar que os valores não são dispersos, que podem ser comprovados avaliando-se o coeficiente e variação, cujo valor obtido é inferior a 2%, limite de variação máximo que se permite para considerar os resultados não dispersos quando se trabalha com valores elevados. Com relação à média encontrada que é de 18,78%, comparando a média de referência 18,74%, verifica-se que o método apresentou excelente reprodução que é confirmada aplicando-se o recurso de cálculo do erro normalizado.

Aplicando o erro normalizado utilizando o desvio padrão dos dois resultados disponíveis, o valor de referência e o encontrado, obtemos um valor de 0,22 em módulo. Considera-se bom desempenho para um valor do erro normalizado inferior a um (1). Portanto, o método mostrou um excelente desempenho. Concluímos, que se conservadas, todas as condições que foram utilizadas na realização deste trabalho o método é plenamente aplicável para a determinação de boro em seus minérios.

4.1 VIDRO – NIST- 092 Material de referência

O material de referência NIST-092 National Institute of Standard and Tecnology, este é um vidro alcalino, que consta no certificado de análise química $0,70 \pm 0,12$ % de B_2O_3 . O material de referência NIST 092, após ter sido seco em estufa com temperatura de 105 ± 5 ° C, foi pesado aproximadamente 1,5g do em cadinhos de platina, adicionou-se 5,00 g de carbonato de potássio, homogeneizou-se e levou-se para a maquina de fusão.

O fundido do cadinho foi dissolvido em uma solução aquosa de 25% de ácido clorídrico, transferido para balão de 100ml obtendo-se a solução analítica. A mesma quantidade de

carbonato de potássio que foi utilizada para fusão da amostra usou-se para a prova em branco. Foi realizado o mesmo processo com a amostra, porém não se colocou a amostra.

Os padrões de calibração do equipamento de absorção atômica foram preparados usando a solução da prova em branco da amostra como solvente. Este procedimento tem como objetivo minimizar os interferentes físicos na chama do EAA, devido o excesso de sais produzidos pela fusão alcalina nas soluções analíticas. Foram preparadas três soluções padrão para calibração com as seguintes concentrações de 20mg/l, 30mg/l e 50mg/l; construiu-se a curva de calibração pelo método dos mínimos quadrados que foi usada para a determinação do percentual de boro na amostra. Como as soluções analíticas poderiam apresentar interferentes físicos, pelo excesso de sal, devido a fusão com carbonato, paralelamente também foram usados os método de calibração com adição do padrão, objetivando a avaliação do interferente físico.

Para todas as séries de soluções obtidas, inclusive para os padrões, simultaneamente, foi preparada uma solução de prova em branco, que consta de todas as etapas e reagentes do processo de preparação, exceto o analito. Esta prova em branco, tem como objetivo principal identificar possíveis contaminantes e desvios do processo de preparação de obtenção dos resultados.

As curvas de calibração usadas para a determinação do boro no vidro (NIST 092) e na frita, foram preparadas usando alíquotas da solução de 100 mg/l para obter-se os pontos de concentrações de 20mg/l; 30mg/l e 50mg/l. Os valores para os pontos da curva de calibração foram selecionados considerando o melhor sinal produzido pelo boro na chama, nas faixas das concentrações das soluções analíticas obtidas.

O gráfico 2 contempla o método de calibração do EAA usando os mínimos quadrados e adição do padrão.

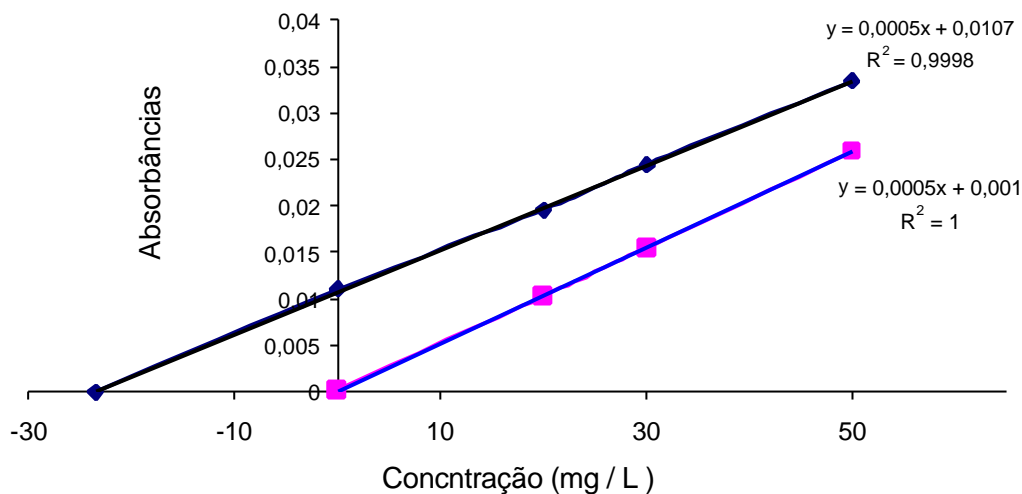


Gráfico 2 – Curvas de calibração utilizadas para as determinações do boro.

Para a preparação das curvas de calibração, foi utilizado como solvente a solução do branco obtida durante o processo de digestão das amostras, tanto para o método dos mínimos quadrados como, para o da adição do padrão. Este recurso visa aproximar ao máximo a matriz das soluções padrões de calibração com as soluções analíticas usadas para a determinação do boro.

Observamos, os pontos de calibração de ambas as curvas e podemos constatar que as linhas de tendência estão paralelas, com uma leve tendência à intersecção no infinito, o que indica que o interferente físico foi minimizado, o que poderá ser justificado, devido utilização das soluções da prova em branco como solvente na preparação dos padrões de calibração do equipamento para a determinação de boro nas amostras, para o vidro.

A tabela 7 apresenta os resultados de B_2O_3 encontrado no material de referência NIST-92 aplicando os dois métodos de interpolação utilizados. Podemos observar que os valores não são dispersos considerando com critério de avaliação o desvio padrão encontrado nos dois casos.

Tabela 7 - Dados e resultados obtidos material de referência - NIST 092

Nº de Amostra	Peso da amostra (gramas)	Valor encontrado para o boro	
		Método dos Mínimos quadrados	Método de Adição do padrão
		B ₂ O ₃ (%)	B ₂ O ₃ (%)
1	1,5112	0,712	0,688
2	1,4950	0,609	0,663
3	1,5228	0,618	0,676
4	1,4954	0,703	0,698
5	1,4930	0,678	0,670
6	1,4976	0,653	0,699
7	1,4976	0,710	0,720
8	1,5024	0,655	0,700
9	1,4941	0,642	0,656
10	1,4954	0,717	0,693
Média		0,669	0,686
Desvio padrão		0,04	0,02
C. V. (%)		6,0	3,0
Erro Normalizado (E _n)		0,6	0,3

O coeficiente de variação não é recomendado como um parâmetro ideal de avaliação de dispersão de dados quando se trabalha com valores baixos. Para este caso, estaremos usando com parâmetro de desvio padrão o erro normalizado para a avaliação do desempenho do método.

Avaliando as médias ($0,669 \pm 0,04$ e $0,686 \pm 0,03$) comparando a média do certificado $0,70 \pm 0,03$ do certificado, podemos observar que os valores encontrados apresentam tendência de erros para menos, comparados como a média apresentada no certificado do material, observa também que esta tendência se acentua, para o método dos mínimos quadrados utilizado na

calibração do EAA, comprovando a interferência suave na solução analítica. Esta interferência deve-se ao fato da matriz das soluções analíticas apresentar grande quantidade de sais, baixa sensibilidade do boro na chama devido e a baixa concentração do mesmo nas soluções analíticas. Avaliando o erro normalizado, podemos concluir que as reproduções dos resultados foram satisfatórias para ambos os métodos aplicados na calibração do equipamento, bem como, para o método de digestão da amostra. Como sugestão, para melhorar o sinal do boro na chama e eliminar o interferente físico devido a metodologia de digestão, tenta-se extrair o boro, segundo os pesquisadores [AGAZZI,1967; HOSSNER, 1968; WAGNER,1969; MELTON,1969; HOLAK,1971 apud WELZ 1985].

4.2 – Determinação de B_2O_3 na frita

Frita é um tipo de vidro bastante utilizado nas indústrias cerâmicas é um dos principais constituintes dos esmaltes cerâmicos

Para obter resultado de concentração intermediária entre os dois materiais de referência estudados, o mineral de boro NIST-1835 e o vidro NIST 092, buscamos uma frita comum, que representa a realidade das amostras que o laboratório possui. Material que apresenta semelhança, tanto nas concentrações de boro apresentado, como matriz constituinte da frita. O material selecionado foi uma frita que o laboratório possui, é um material de referência secundário, cuja análise química foi obtida em um laboratório industrial que possui competência e especialidade neste tipo de análise, o valor apresentado é de 2,13 % de B_2O_3 .

A frita após ter sido seca em estufa com temperatura de 105 ± 5 ° C. Em seguida pesou-se massas de aproximadamente 1,0 g do material em cadinhos de platina, adicionou-se 5,00 g de carbonato de potássio, homogeneizou-se e levou-se para a máquina de fusão. O fundido do cadinho foi dissolvido em uma solução aquosa de 25% de ácido clorídrico, transferido para balão de 100ml obtendo-se a solução analítica. A mesma quantidade de carbonato de potássio que foi

utilizada para fusão da amostra, para a prova em branco cujo processo segue as mesmas etapas realizadas com a amostra, porém isenta da mesma.

Tabela 8 - Resultado de óxido de boro obtido para a frita

Nº de Amostras	Peso da amostra (gramas)	Boro encontrado (%) B_2O_3
1	1,0275	2,14
2	1,039	2,11
3	1,0385	2,05
4	1,0441	2,15
5	0,9288	2,05
6	1,0582	2,03
7	1,0196	2,13
8	1,0332	2,19
9	1,0136	2,17
10	1,0329	2,43
média		2,14
Desvio padrão		0,11
C. V. (%)		5,32

Os padrões da curva de calibração do equipamento de absorção atômica foram preparados, usando a solução da prova em branco da amostra, como solvente. Este procedimento tem como objetivo minimizar os interferentes físicos na chama do EAA, devido o excesso de sais produzidos pela fusão alcalina nas soluções analíticas. Os resultados obtidos podem ser observados na tabela 8.

Observamos que os resultados apresentaram dispersão menor quando comparados com os resultados do NIST-92. Houve melhor reprodução do valor de referência. O gráfico de calibração para obtenção destes resultados foi o mesmo para a amostra NIST-092 sem adição do padrão.

Para estes resultados não foi possível calcular o erro normalizado, pois faltam dados para realização do cálculo do desvio padrão. Conclui-se que este método poderá ser aplicado para amostras de fritas.

Tabela 9 – resultados dos dados estatísticos

Amostras	Limite de detecção (mg / L)	Limite de determinação (mg / L)	Precisão do método (%)	Exatidão (%)	Erro normalizado (E_n)
NIST 1838	4,8	8,8	4,5	4,0	0,22
NIST 092 (mínimos quadrados)	4,0	8,0	1,3	1,4	0,33
FRITA	3,0	7,0	3,6	1,0	-----

Para a determinação dos Limites de Detecção e de Quantificação foi considerado o conceito mencionado anteriormente. Entretanto, para a precisão e exatidão do método considerou-se que a exatidão do método poderia ser expressa pela diferença entre a média obtida e o valor médio certificado para cada amostra, multiplicado por cem, para poder expressar em percentual, que pode ser observado na tabela 9. Para a precisão do método consideramos o desvio padrão da média. Este desvio pode ser considerado como um índice de precisão do método [MILLER, 1993].

A opção dos diferentes intervalos das massas que foram utilizadas nos três estudos e devem-se à conciliação da concentração de boro no material, a faixa de sinal ideal do metal na chama, aliada ao volume da solução final, minimizando o uso inadequado dos materiais de referência utilizados.

5. CONCLUSÃO

Uma das grandes dificuldades para a determinação de boro usando Espectrometria de Absorção Atômica por Chama está no fato do boro ser um dos metais que apresenta a menor sensibilidade na chama. Em alguns casos este fator fica ainda bastante agravado dependendo do processo de digestão e da matriz analítica, como caso do vidro, é um dos que podemos considerar crítico, devido dificuldades apresentadas na digestão e excesso de sais formado com os constituintes do vidro, como silício, alumínio, entre outros.

Entretanto, avaliando os valores da tabela 9, observamos que os resultados obtidos neste trabalho, para o material de referência NIST –1835, cuja digestão foi realizada por ataque ácido e uso de microondas, foram ótimos. O método estudado apresentou limites de detecção de 4,8mg/l e de quantificação de 8,8mg/l. Os desvios encontrados foram, 4,0% referentes ao valor verdadeiro de referência, 4,5% com relação à dispersão em torno da média encontrada e erro normalizado de 0,22.

Para o material de referência NIST–092 que é um vidro cuja digestão usada foi fusão alcalina com carbonato de potássio, apresentou limites de detecção de 4,0mg/l e de quantificação de 8,0mg/l. Os resultados obtidos apresentaram, desvios referentes ao valor verdadeiro de referência de 3,1%. Com relação à dispersão em torno da média de 3,5% e erro normalizado de 0,30 evidenciando que o método poderá ser aplicado para a determinação de boro em vidro utilizando sistema de digestão por fusão alcalina, com precisão e exatidão satisfatória, em material que apresenta a concentração de boro até 0,7 % de B_2O_3 .

Para o material frita, que é um vidro usado na indústria cerâmica, cuja digestão usada foi fusão alcalina com carbonato de potássio, apresentou limites de detecção de 3,0mg/l e de quantificação de 7,0mg/l. Os resultados obtidos apresentaram desvios referentes ao valor verdadeiro de referência de 1,0% e em relação à dispersão em torno da média encontrada de

3,6%, evidenciando que o método poderá ser aplicado para a determinação de boro em vidro utilizando sistema de digestão por fusão alcalina e determinação por EAA, com ótima precisão e exatidão dos resultados.

Conclui-se que conservando, todas as condições que foram utilizadas na realização deste trabalho os métodos são plenamente aplicáveis para a determinação de boro em seus minérios, vidros e fritas, para materiais que apresentem concentração de B_2O_3 maior ou igual a 0,70%.

5.1 Sugestão para trabalhos futuros

- a. buscar faixas menores para a determinação do boro utilizando outras técnicas analíticas;
- b. digestão com ácido fluorídrico para matrizes vítreas juntamente com a pré-concentração, buscando redução no limite de determinação, utilizando técnicas analíticas espectrométricas
- c. extração do boro de matrizes orgânicas como águas, alimentos, plantas, fármacos, entre outros.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, R.; **Sample Pretreatment and Separation**. Analytical Chemistry by Open Learning, Chichester, John Wiley, 1991. 60 – 80p
- ANDREW, BERRY, E. **Determination of boron in glass by Atomic Absorption Spectrophotometry**, Cer. Bul; v. 55, nº 6, 1976. 583 – 584 p.
- AZNÁREZ, JOSÉ ; MIR, M. JOSÉ; **Spectrophotometric Determination of Boron with Curcumin after Extraction with 2-Methylpentane-2,4-Diol – Chloroform**, Analyst, vol. 109, Feb.1984. 183-184 p.
- BERMEJO, F. MARTINEZ; BERMEJO, PILAR B.; BERMEJO, ADELA B. **Química Analítica General Cuantitativa e Instrumental**. Espanha: Paraninfo, 1983. 810 – 813 p.
- CHAPMAN, J. F. and DALE, L. S.; **Improved Sensitivity for Boron and Silicon in Flame Spectrometry By a Fluoride evolution Technique**; Analytica Chimica Acta, 89, 1977. 363-368 p.
- ELTON-BOTT, R. R.; **The Determination of Boron in Plant Tissue by Atomic Absorption Spectrometry**; Analytica Chimica Acta, 86, 1976. 281-284 p
- FURMEN, HOWELL N. **Standard Methods of Chemical Analysis**. 6 ed. New York: Huntngton, 1975. 209 – 238 p.
- KILROY, W. P; MOYNIHAN, C. T. **Atomic Absorption Analysis of Borosilicate Glass**. Anal. Chim. Acta, v. 83, 1976. 389 –392 p.
- LAJUMEN, L. H. J., **Spectrochemical Analysis By Atomic Absorption And Emission**, University Of Oubu, Finland, 1992. 66-68 p.

- LAMASHITA, CÉLIA OMINE, et al. **Estatística Básica Aplicada à Análise Química**. Apostila de Curso Ministrado pela Divisão de Química do IPT. São Paulo: 1996. 115 p. Trabalho não publicado.
- MÁS, F, at al. **Automatic System for the determination of boron in ceramic frits**. J. of Automatic Chemistry , v. 13, n.3, May / jun 1991. 107-110 p.
- MILLER , J. C; MILLER J. N. **Estatística para Química Analítica**. 2 ed. São Paulo: Iberoamericana, 1993. 180 p.
- MORROW, ROY W.; **Determination Boron in Glass by Flame Emission Spectroscopy**, Analytical Letters, 5(6), 1972. 371-376 p.
- NAVARRO, JOSÉ MARIA; **El Vidrio**; Consejo Superior de Investigaciones Científicas - Fundación Centro Nacional del Vidrio, Real Fabrica de Cristales La Granja, Segunda Edición; Madrid, 1991, 667 p.
- PEREZ, H. ALGORA. **Apuntes de Esmaltes y Colores Cerámicos**, Espanha: Educació Ia Ciéncia. 1991. 59 – 67 p.
- RATTI, GIULIANA. **Análises Químicas na Engenharia Mineral**, Tese de título de Dr. em Engenharia de Mineral. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994. 82 p. Tese de Doutorado.
- SAH, R. N.; BROWN, P. H.; **Boron determination – A Review of analytical Methods**, Microchemical Journal, 56, 1997. 285-304 p.
- SIMON, J. M. ; SIMITH, R. A.; **Borote Raw Materials**, Glass Technology; vol. 41, 6, dec 2000 , 169 – 173 p.
- STEFANOV, STEFANO AND SVELTAN BATSCHWAROV; **Smalti Ceramici**, Grupo, editoriale Faenza Editrice s.p.a., Faenza (Ra),1991, 263p.
- SZYDLOWSKI, F. JAMES; **Boron in Natural Waters by Atomic Absorption Spectrometry with Electrothermal Atomization**; Analytical Chimica Acta, 106, 1979. 121-125 p.

VOGEL, ARTHUR, et all. **Análises Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: Livros técnicos e Científico, 1998. 247 – 248 p.

WLEZ, B. **Atomic Absortion Spectrometry**. 2 ed. Berlin: Springer Verlag, 1985. 275 –276p.

ZDENEK, SULCEK; POVONDRA, PAVEL. **Methods of Decomposition in Inorganic Analysis** Florida: Boca Raton, 1989. 3 –241 p.

ANEXO 1

1. BREVE HISTÓRICO DO VIDRO ATRAVÉS DOS TEMPOS

No princípio considerava-se que todos os materiais produzidos pelos homens eram vidros, isso desde os tempos remotos, os quais vêm sendo acompanhados passo a passo pelo mundo, permitindo combinar o útil com o belo. Ao longo de sua milenar história, o vidro foi sendo incorporado a cultura dos povos, primeiramente para expressar suas manifestações artísticas, um pouco mais tarde aumentando o acervo dos conhecimentos científicos e tecnológicos.

A obsidiana foi à rocha mineral vítrea mais importante e mais usada pelo homem pré-histórico. Esta rocha é encontrada em regiões vulcânicas, possui características compacta, anidra, de natureza ácida, que só se apresenta em forma de grandes blocos redondos, brilhantes, translúcidos ou transparentes, podendo também ser de cores parda, acinzentado escuro, muito raramente com tonalidades verde ou vermelha.

Desde o princípio, a rocha de obsidiana permite realizar dupla finalidade, funcional e ornamental para o homem de todas as épocas, que sempre busca os diversos materiais para manejá-los. A obsidiana é utilizada desde o período Neolítico (8.000 A.C.), para fabricar diferentes utensílios domésticos rudimentares, instrumentos defensivos, tais como: machado, raspadores, pontas de lanças, etc.

Para a confecção dos utensílios aproveita-se as bordas cortantes da rocha, que coincidentemente suas fraturas ofereciam. A esta vantagem unia-se também a sua dureza, devido ao efeito do brusco resfriamento de sua formação, a rocha é transformada em um verdadeiro vidro, o qual pode ser comprovado que quando submetido a um impacto estilhaça em pequenos fragmentos, característica dos vidros. E dotada de brilho e belo aspecto, sendo bastante usada como decoração, foi utilizada para confeccionar os primeiros espelhos. [NAVARRO; 1991].

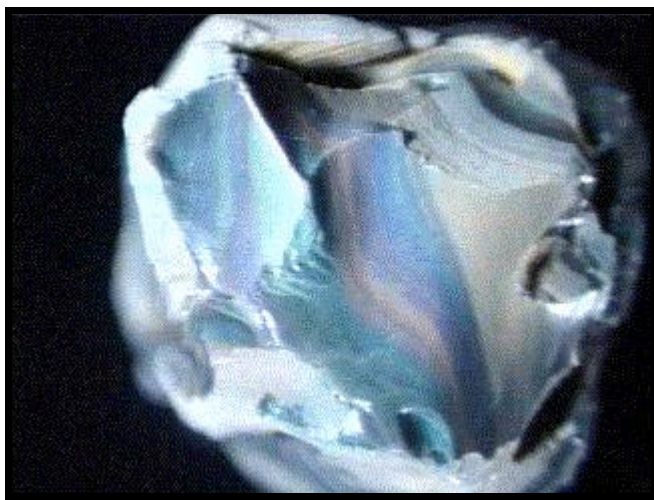


Figura 1: Rocha obsidiana.

1. 2 Vidro na época antiga

O descobrimento do fogo permitiu ao homem contato com as altas temperaturas, que possibilitou o desenvolvimento do artesanato proveniente das olarias, metalurgia e vidraria. Não tem condições de situar geograficamente e nem cronologicamente, as primeiras aparições dos objetos de vidro fabricados pelo homem. É provável que o vidro tenha surgido casualmente. Alguns autores supõem que o vidro tenha sido descoberto pelos primeiros fundidores de metais, provavelmente ao tratar os minerais de cobre obtinha-se escórias vítreas coloridas. Esta suposição vem sendo sustentada, pelo fato de que os primeiros vidros obtidos foram de cores azuis e verdes. [NAVARRO; 1991].

1. 3 Fabricação dos vidros no Egito e na Síria

As amostras mais antigas de vidros que se tem conhecimento, foram encontradas no Egito, mas, provavelmente estas peças tenham sido importadas de outros Países. Um dos vidros mais antigo descoberto data-se de 12.000 A.C., trata-se de um revestimento de vidro de cor verde aplicado sobre pequenos pedaços de pedras. Por cerca do ano 9.000 A.C., os Egípcios já

conheciam a técnica de fabricação do vidro, que pode ser comprovado pelas peças encontradas, as quais, representam figuras de areia recoberta com vidro de cor verde. O objeto inteiramente de vidro mais antigo que se tem conhecimento é um amuleto de cor azul escuro, correspondente ao período de 7.000 A.C [NAVARRO; 1991].

As primeiras manifestações da arte com vidro são intensamente colorida em tons azuis e verdes, isso é devido às elevadas proporções dos óxidos metálicos utilizados no processo de obtenção. Pode-se pensar que se trata simplesmente de escórias metalúrgicas, confirmando a teoria anterior que os vidros artesanais nasceram de uma derivação da metalurgia, no entanto, supõem-se que todas essas amostras provinham da Síria, pois, desfrutavam de uma cultura artesanal muito mais desenvolvida do que a do Egito.

No Egito, por volta de 1.500 A.C., depois da XVIII dinastia, teve início a fabricação de vidro, correspondente a esta época, pode-se associar a primeira peça de vidro que se tem referência histórica, com certeza. A peça é uma estátua, em forma de pérola, em vidro azul turquesa que imita um anjo e possui o selo do Faraó Amenothep I (1557 –1530 A.C.).

O vidro em sua origem teve um caráter ornamental fundamental e com tendência a imitar as pedras preciosas, conseqüentemente teve o seu valor mercadológico significativamente aumentado. [NAVARRO; 1991].

O vidro em sua origem teve um caráter ornamental fundamental e com tendência a imitar as pedras preciosas, conseqüentemente teve o seu valor mercadológico significativamente aumentado. [NAVARRO; 1991].

No processo de obtenção do vidro, devido às temperaturas insuficientes dos equipamentos rudimentares usados na época, os vidros só poderiam ser obtidos como uma pasta opaca em um estado plástico altamente viscoso, isso era, o que se moldava para se obter as peças de vidro. Esta pasta era preparada a partir de uma mistura de sílica e álcalis provenientes das cinzas de vegetais, a mistura era obtida por moagem em jarros de argilas cuidadosamente

selecionados. O produto proveniente da fusão da mistura era levemente colorido, as suas cores eram acentuadas em tons azul e verde, com a adição de óxidos metálicos. Esta mistura, era novamente fundida em jarro rústico de argila, depois, este era rompido para a liberação do conteúdo. O conteúdo era limpo das impurezas provenientes do jarro, era novamente aquecido até o estado pastoso que permitia moldar em forma cilíndrica. O cilindro obtido era enrolado em uma barra metálica de forma espiral, onde era rolado obliquamente sobre uma superfície plana até que, a barra de vidro pudesse se transformar em uma vareta fina. Em seguida resfriava. Posteriormente a barra de metal era removida. O espiral de vidro voltava para o aquecimento até redução do diâmetro em cerca de 3mm, tornando-se uma vara delgada, está era a forma principal das matérias-primas da época, utilizada para elaborar as diferentes peças de vidro. [NAVARRO; 1991].

Os vidreiros egípcios foram os criadores de outra importante técnica, tão bela como original, que vários séculos depois, no princípio da nossa era, os vidreiros romanos assimilaram com sofisticada habilidade. O chamado “mil flores” o vidro mosaico. Este vidro se fabrica esticando previamente as varinhas delgadas de vidros de diferentes cores reunidas em um feixe. Este feixe era sintetizado, formando uma vara mais grossa como uma cinta de secção multicolorida, cortava-se em discos delgados formando placas, e estas eram unidas entre si por suas bordas, como peças de um mosaico e então eram soldadas no fogo para se transformar vasos, cuias ou outras peças. [NAVARRO; 1991].

A produção de vidrarias no Egito alcançou seu auge durante a segunda metade do segundo milênio antes de nossa era, no baixo império da XVIII dinastia. A maior parte das peças foi fabricada pela técnica do núcleo de areia, que consistia, em vasilhas cujas variedades mais peculiares eram pequenas ânforas ovaladas de gargalo estreito, com asas em sua parte superior e jarras pequenas. [NAVARRO; 1991].

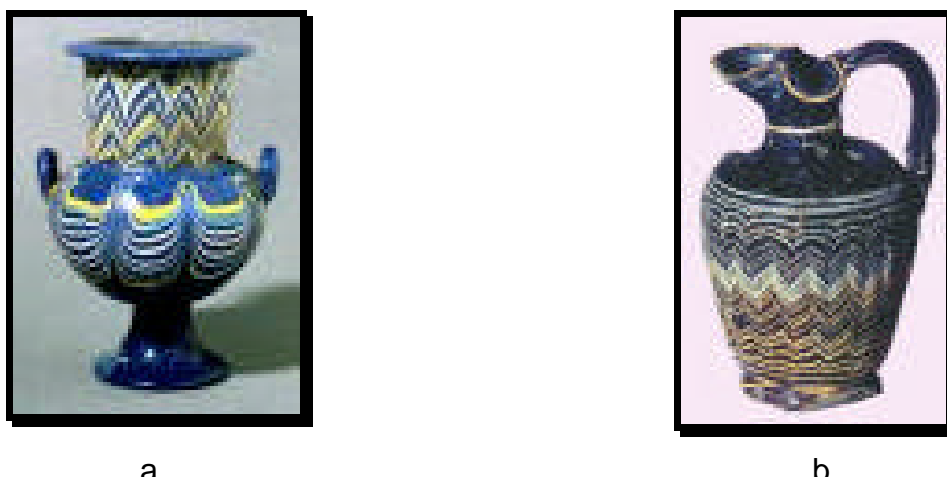


Figura 2: (a) ânfora egípcia correspondente a XVIII dinastia; (b) Jarra encontrada na tumba de Tutamés.

O vidro egípcio foi exportado para países vizinhos como Síria e a Palestina, o que irradiou por todo o mediterrâneo oriental até a Grécia, Creta e Chipre. No fim do segundo milênio, deu-se o início da redução na produção dos vidros egípcios. Esta redução ocorreu devido à decadência da técnica do uso do núcleo de areia, que foi substituída pela modelagem a quente e o entalhado a frio [NAVARRO; 1991].

Os vidros desta época se caracterizam por serem praticamente incolor. Suas formas mais típicas são côncava, em forma das atuais garrafas e jarras bem bojudas, fabricadas por prensagem a quente, torneada e tralhada a frio em blocos de vidro. Entre estas últimas uma amostra de singular valor, é o conhecido vaso, encontrado nas ruínas de Nínive, pertencente ao Rei Assírio Sargon II (722 – 795 A.C.), possui cores verdes, semitransparentes e em sua parte superior tem gravado o nome do Rei. [NAVARRO; 1991].

Os vidreiros alexandrinos seguiam as antigas tradições egípcias, mostraram uma maior destreza na elaboração dos vidros coloridos, empregando as técnicas fenícias que também fabricaram recipientes prensados e talhados, entre eles os recipientes rústicos em forma de conchas que constitui uma das mais belas peças.



Figura 3a: Recipiente em forma de peixe



Figura 3b Vaso do Rei Asírio Sargon II

No século II A.C., ocorreu em Sidon um acontecimento que transformou a arte do vidro, foi a invenção do cano para soprar o vidro. Supõe-se que esta seja a primeira invenção verdadeiramente revolucionária em seus métodos de fabricação, a importância da incorporação desta nova invenção técnica na arte vidreira, só pode ser comparada às técnicas vidreiras que haveriam de surgir cerca de vinte séculos depois, que são os modernos sistemas automáticos de conformação de vidro.

O emprego do cano de sopro trouxe consigo um melhoramento na qualidade dos vidros, pois permite trabalhar com temperaturas consideravelmente mais elevadas, do que se conseguia anteriormente para a obtenção das peças de vidro. Por esta razão, parece seguro que o vidro soprado foi iniciado em Sidon pelos vidreiros fenícios, cujo conhecimento tecnológico sobre os fornos eram muito mais avançados do que os egípcios. A partir de então, se inicia a verdadeira arte dos vidros ocos. A arte vidreira então tem uma grande explosão em suas formas diferenciadas, desenhos novos, conseqüentemente as técnicas clássicas e tradicionais foram sendo abandonadas. [NAVARRO; 1991].

Em meados do século VI A.C., surgiu um número elevadíssimo de recipientes fabricado pelo processo egípcio de núcleo da areia. Peças em formas gregas, principalmente no estilo atíca, conhecidas por vidros púnicos ou de vidros fenícios, que na realidade são de origem incerta.

A ausência deste tipo de peças entre os achados arqueológicos egípcios, leva a pensar que estas peças têm maior probabilidade de ter origem asiática, fabricadas nas oficinas dos assírios e babilônicos, imitando o estilo atíço que imperava na época. Estes recipientes de vidro, com desenhos muitos parecidos com os das vasilhas cerâmicas, podendo ser incluídos dentro de umas das formas dos alabastros, arribalos, jarros e ânforas.

Acreditava-se que nos alabastros, mantinham os líquidos mais frios e em decorrência desta crença, estas peças eram especialmente preparadas para armazenar os perfumes da época.

Os referidos recipientes têm formas cilíndricas ou cônicas com a base arredondada, boca estreita e prolongada com a base em forma de disco. Sua característica principal é possuir abas que em alguns casos, são empregadas por uma espécie de pequenas orelhas situadas na parte superior da boca, conforme pode ser observado na figura abaixo [NAVARRO; 1991].



Figura 4: (a) arribalo grego do século V A.C.;
(b) arribalo greco-púnico do século III a II A. C.; (c) anforisco do II A. C.

1.4 O vidro na antiga Roma

Os vidreiros alexandrinos introduziram procedimentos decorativos talhados, polidos e os vidros multicoloridos. Os conhecimentos dos vidreiros orientais, as suas habilidades com a

técnica do vidro soprado, o espírito pragmático dos romanos e a importância econômica do seu império, foram fatores determinantes para a grande expansão dos produtos de vidros e de sua repercussão social. O vidro se converteu em um produto de consumo, passando a ser privativo de reduzidas minorias privilegiadas, posteriormente foi considerado um produto vulgar caracterizando sinal de pobreza.

O vidro colorido perdeu o valor que havia adquirido em épocas anteriores, mas desde o primeiro momento, os vidros romanos tiveram tendência incolor e foram considerados mais requintados para diversos tipos de recipientes. A fabricação dos vidros ocios foi a primeira e mais importante das múltiplas aplicações práticas e ornamentais que se deu ao vidro romano. Os copos de metais utilizados foram prontamente substituídos por vidros com inúmeras diversidades de formas. [NAVARRO; 1991].



Figura 5: Peças de vidro do século I a III D. C.

Entre os recipientes que foram fabricados com mais abundância até os nossos dias pode-se destacar, os unguentários, os quais são obtidos por sopro, adquirindo diversas variedades de formas. O seu uso foi se tornando cada vez mais popular, podendo ser aplicado inclusive na arquitetura. Os vidreiros romanos substituíram pela primeira vez a fabricação do vidro soprado

pelo plano, que consistia em colocar o vidro fundido sobre uma mesa, que provavelmente seria de pedra, metálica ou de madeira previamente umedecida.

A composição dos vidros planos fabricados naquela época, tem uma semelhança muito grande com os vidros planos fabricados atualmente, uma análise destes vidros revela uma composição química média de:

$\text{SiO}_2 = 69 \%$	$\text{MgO} = 11 \%$
$\text{Na}_2\text{O} = 17 \%$	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 3 \%$

Este vidro tinha uma grande aplicação óptica em Roma, onde foram fabricadas as primeiras lupas simples, que consistiam em ampolas de vidro que se enchiam com água.

As técnicas decorativas também introduziam inovações alcançando uma perfeição decorativa.

Entre os objetos de vidro torneado e talhado destaca-se, por sua beleza e harmonia, a jarra usada para armazenar água, a “hidra”.



a



b

Figura 6: (a) Hidra torneada do século I D. C.; (b) Vaso Romano do século III D. C.

Entre os objetos de vidro torneado e talhado destaca-se, por sua beleza e harmonia, a jarra usada para armazenar água, a “hidra”.

As peças mais valiosas saíram das mãos dos Diatretari foi o famoso vaso diatreta, consistia em um vaso em forma de campana rodeado de uma envoltura colada em uma delgada camada filigrana de vidro, unido em uma única peça [NAVARRO; 1991], conforme mostrado na Figura 7.



Figura 7: Vasos diatreta que caracterizam os mil anos do império Romano.

A habilidade artística na fabricação dos vasos diatreta revelada só poderá ser comparada com os vasos camafeus. Estes belos exemplares eram confeccionados a partir de um vidro de base geralmente de cor azul muito escura, o qual, era recoberto de uma capa de vidro branco opaco que talhava em relevo formando distintos motivos [NAVARRO; 1991].

A fabricação do vidro camafeu se desenvolveu em Roma principalmente durante os primeiros séculos de era Cristã. Entre os exemplares deste tipo de vidro que foram encontrados destacamos o vaso azul de Pompéia, o vaso Priapo e o famoso vaso Portland, que é um dos mais belos e valiosos exemplares de vidro que se tinha fabricado em todos os tempos [NAVARRO; 1991].



Figura 8: Vasos camafeus, peças romanas dos primeiros séculos da era Cristã.

Outra peça muito famosa de vidro do tipo filigrana talhada é o vaso do Licurgo de fabricação romana do final do século IV.

O mérito deste vaso, mais que a beleza de sua talha, está no *dicroísmo*¹ uma particularidade muito rara entre os vidros da época. Este fenômeno óptico, ao realçar a cor do vidro resulta na cor verde oliva quando observado em baixa reflexão da luz, e vermelho púrpura se for observado por transparência. Este efeito é devido à dispersão de partículas coloridas de prata e ouro no estado fundamental e pode ser comprovado espectroscopicamente. Outra técnica importante que envolvia os vidreiros romanos foi os trabalhos alexandrinos, o qual eram pinturas sobre vidros com cores vitrificáveis. Foram usadas suspensões de esmaltes orgânicos de diferentes cores para pintar sobre o vidro a decoração desejada [NAVARRO; 1991].

¹Propriedades das substâncias anisotrópicas que tem diferentes coeficientes de absorção da luz polarizada em planos diversos



Figura 9: Vasos Licurgo do século IV.

Outra decoração de vidro que inovou a manufatura vidreira romana, foi o fio dourado, uma decoração de grande beleza, cujos resultados eram obtidos empregando-se resina sobre o vidro de ouro delgado, recortado com os motivos ornamentais, que depois eram recobertos com camada de vidro ou resina transparente.

Nas catacumbas romanas, nos diferentes símbolos do cristianismo e dos judeus há vários exemplares deste tipo de vidro. No desenvolvimento da manufatura vidreira romana pode-se destacar dois períodos bastante diferenciados:

- a. nos primeiros séculos da nossa era se caracterizava por vidros fabricados por uma coloração esverdeada mais ou menos intensa;
- b. o século III distingue-se por uma relação da qualidade da massa, e por uma evolução das técnicas de trabalho que chegam ao aperfeiçoamento máximo;

Com o declínio do ocidente se inicia no final do século IV uma decadência do artesanato vidreiro, que se manifesta na monotonia de suas formas, falta de criatividade das decorações, bem como, a estabilização da qualidade do vidro, que chama atenção para os deficientes graus de acabamento e uma grande quantidade de intensificação de defeitos nas cores.

A partir da metade do século I da era cristã, a fabricação do vidro surgido na Itália, começou a estender-se por toda a Europa, através dos distintos países que compunham o império romano.

Os artesãos e muitos vidreiros de origem Síria, estabeleceram suas oficinas em diversas regiões de Europa. Os vidreiros bizantinos convergiam o estilo clássico ocidental com a tradição oriental. Sua produção em menor volume e melhor qualidade obtinha maior atenção às técnicas decorativas [NAVARRO; 1991].

1.5 O Vidro a partir da época medieval

A era medieval foi uma época de crise em todas as atividades artísticas e industriais, conseqüentemente afetando a indústria vidreira.

Os vidros fabricados pelos artesões da época foram chamados "Waldglas", este nome deve-se aos locais das instalações das oficinas, que eram em bosques onde poderiam retirar a madeira para os fornos e o potássio para a formulação das cinzas. Era a continuação dos vidros produzidos nos últimos anos do império romano, pela composição contendo sódio, potássio e cálcio, pelas cores predominantemente verdes e pelo formato das peças. Sendo, portanto, um período de menor variedade de formas e maior pobreza decorativa. [NAVARRO; 1991].

1.6 Vidro em Veneza

Após um longo período de crise e desmoronamento da cultura romana, o vidro alcançaria novamente outro período de máximo esplendor, em Veneza.

Junto com o Egito, Roma e Veneza representam outro grande centro do artesanato vidreiro em sua evolução vitrórica.

A arte dos cristaleiros venezianos, cuja especialidade era o talhado em cristal que foi sendo aperfeiçoado por todos os vidreiros do século XVI que detinham o domínio e completo aperfeiçoamento desta técnica, permitindo criar peças com a mais refinada arte. A qualidade dos vidros venezianos, a perfeição técnica, a beleza e delicadeza se espalham por todo o mundo medieval. Em Veneza o vidro alcançou a sua máxima busca na exaltação das suas formas. As peças são produzidas mais rápidas e melhores incrementadas. De maneira que, suas formas e espessuras vão sendo gradativamente sofisticadas, se convertendo, deste modo, em um jogo de luzes e cromatismo. Vejamos, abaixo, a beleza de algumas dessas peças [NAVARRO; 1991].



Figura 10: Peça veneziana do início do século XVI.

1.7 Vidro Germânico

Depois do século X, a fabricação dos vidros soprados se estendeu por diversas regiões da Alemanha e outros centros europeus tais como Turingia, Silesia e Bohemia. Devido à dificuldade de matéria-prima em certas regiões todos os vidros fabricados eram formados basicamente por potássio, o que os diferenciavam significativamente dos demais vidros das regiões, cuja natureza era sódica. Com o passar do tempo, sua composição foi evoluindo dando origem ao famoso vidro Bohemia que no século XIV, passa a ser um importante competidor com os vidros venezianos. Dois exemplares podem ser observados abaixo [NAVARRO; 1991].



Figura 11a: Vaso com tentáculos, conhecido como vaso do estilo do Éden



Figura 11b: Vaso do início do século XVI.

1. 8 – Vidro na Espanha

Durante o domínio romano funcionaram na Península Ibérica inúmeros fornos para vidros, cuja forma e detalhes de construção havia sido descrito por *Rico Síntaba*.

O maior parte dos fornos estava instalado nos ateliês de fabricação de vidros, que se instalaram ao longo da costa Mediterrânea Oriental, dentro das atuais Províncias de Alicante, Valencia e Tarragona. Estas regiões foram escolhidas para as instalações, devido as grandes riquezas e facilidade em obter-se o carbonato de sódio, importante matéria-prima na fabricação dos vidros.

Durante o tempo de domínio visigótico, destaca-se o interesse pelo luxo e ornamentação dos objetos pessoais. Os vidros coloridos, cuja fabricação foi deixado por San Isidoro, contêm dados interessantes em suas etimologias, repercutindo um desenvolvimento rico e atual para a época, tentando imitar as pedras preciosas que eram usadas como adornos e uma variedade grande de jóias entre outras peças.



Figura 12: Coroa de recsvinto do tesouro Guarrazar do século VII.

As peças mais importantes desta arte visigótica são as coroas que integraram o famoso tesouro guardado em Guarrazer (Toledo) e conservado no museu de Arqueologia de Madri. Nesta peça há pequenos objetos de vidro alternados com pérolas e safiras distribuídos ao seu redor. Os objetos procedentes do império visigótico são em geral mais rústicos e de qualidade inferior àquelas do final do império romano.

Em meados do século XIII as publicações de livros importantes contribuíram para a Espanha com uma série de conhecimentos tecnológicos sobre os vidros, cujo conteúdo apresentava uma diversidade muito grande sobre dados sobre a composição: dos vidros, corantes e esmaltes, bem como, informações sobre fornos, cadinhos e a tecnologia dos vidros soprados.

1. 9 - O Vidro a partir do século XVII, sua evolução tecnológica e contribuição para a ciência.

O século XVII teve decisiva importância no desenvolvimento do vidro, em um breve espaço de tempo ocorreu uma série de acontecimentos, que resultaram em diversos fatores que deu início a um grande impulso para a ciência e tecnologia do vidro e a extensão de sua fabricação.

Um dos primeiros fatos que merece consideração, devido à divulgação dos conhecimentos, são os primeiros trabalhos escritos publicados, nestes registros existiam apenas textos que tratavam sobre o vidro e sobre seus métodos de fabricação, que até então, eram praticamente monopolizados pelos vidreiros venezianos. Uma das obras que cabe citar, é DE RE METALICA, do médico e geólogo Jorge Agricola, surgiu em 1556 em BASILÉA, que continha algumas noções sobre fabricação de vidros e construção de fornos, e a famosa pirotecnia que havia sido publicada em 1540, pelo Italiano Vanoccio Biringuccio. Isto explica a grande

acolhida que encontrou o livro *De Arte Vitroaria* escrito pelo Florentino Antônio Neri e surgido em Florência no ano de 1612. Esta obra fundamentalmente constitui o primeiro tratado completo que foi escrito sobre a fabricação dos vidros e obteve reconhecimento em sua época.

O livro de Neri teve um grande valor, pois pela primeira vez uma obra era escrita com critérios sistemáticos e fundamentos da tecnologia dos vidros com estilo moderno. A aparição desta obra foi bastante oportuna, pois teve lugar em uma circunstância histórica que propiciava um clima científico mais favorável para a difusão. O século XVII teve uma enorme tendência científica, pois se iniciava o pensamento moderno e começavam a germinar as novas e avançadas idéias precursoras da ciência, dos nossos dias. O vidro não podia permanecer à margem dela nem as novas ciências alheias aos problemas dos vidros, o melhoramento deste material, o aperfeiçoamento dos processos e o avanço tecnológico, em muitos casos se achava superado.

A maior contribuição que o vidro prestou à ciência e a humanidade está na óptica, cujo grande desenvolvimento ocorreu no século XVII, com o surgimento dos primeiros instrumentos ópticos.

As lupas já eram conhecidas desde muitos séculos atrás, no entanto, não há índices precisos do seu uso, pois surgiram, simultaneamente, em lugares distintos.

Em 1590, um óptico holandês chamado Johon Lepperhey, construiu a primeira lente que logo foi aperfeiçoada por Galileu Galilei em 1609.

Pouco depois em 1611 Kepler desenhou uma lente astronômica com ocular convergente que foi construída pelo jesuíta Sheiner. Em 1616, outro jesuíta Nicolás Zucchins, montou o primeiro telescópio astronômico de espelho. Posteriormente, Hooke em 1674, introduziu algumas modificações, mais tarde, Isac Newton desenvolveu um novo tipo de telescópio [NAVARRO; 1991].

Paralelamente os instrumentos ópticos de largo alcance evoluíram para os sistemas microscópicos. O comerciante Holandês Leeu Wenhoek, que por vários anos havia se dedicado

com grande cuidado aos cortes de lentes de grande aumento, a partir de pequenas esferas de vidro, cuja especialidade e destreza facilmente pode ser superada pelas lentes saídas das oficinas, algumas podiam alcançar até 200 vezes de aumento, o que permitiu realizar as primeiras observações do mundo microscópico.

O primeiro microscópio composto foi construído em 1590 por Zacharias Jansen e melhorado por Galileu em 1612, e mais tarde por Hooke, o mesmo que em 1665 foi incorporada a ocular [NAVARRO; 1991].

Outra ciência a se beneficiar do desenvolvimento do vidro foi a química referente ao índice de refração, isso foi possível devido o comportamento isotrópico do vidro na construção de instrumentos ópticos.

Pela grande resistência química, o vidro se tornou um material ideal para a construção de uma grande variedade de recipientes que os alquimistas e os químicos modernos, necessitavam para o desenvolvimento de seus experimentos, desenvolvidos por esta ciência na época [NAVARRO; 1991].

Com o uso do vidro foram fabricados recipientes e instrumentos diversos, tais como: vasos, retortas, alambiques, termômetros, entre outros.

Durante a idade média foram os vidreiros Venezianos quem fabricaram a maior quantidade de aparatos de vidros para uso científico. No final do século XVII, a fabricação de peças de vidro para laboratório passou a ser cuidada diretamente pelo famoso químico francês Lous Proust.

No século XVII o vidro sofreu influência do estilo barroco, por se caracterizar pela introdução de uma série de importantes melhorias em sua tecnologia e seus processos de fabricação e ficou conhecido como o século dos espelhos.

Em 1675, o químico inglês, George Ravenscroft, iniciou a fabricação do vidro de chumbo na Inglaterra. No entanto, essa idéia já havia sido considerada na obra de Neri. Mas, sem

dúvidas, o mérito do aperfeiçoado vidro de chumbo atribui-se a George Ravenscroft, este tipo de vidro ficou conhecido na época como “Flint” que rapidamente denominou-se cristal inglês, anos mais tarde tornou-se o rival dos vidros alcalinos e alcalinos terrosos [NAVARRO; 1991].

O principal fator que contribuiu para o grande desenvolvimento de toda a ciência pode ser atribuído ao vidro óptico, que possibilitou desenvolver novos instrumentos sofisticados tais como: refratômetros, polarímetros, interferômetros, espectroscópios, entre outros. Diante desses novos campos e desafios havia necessidade de novos vidros ópticos juntamente com os conhecimentos mais apurados de suas propriedades. Esta importante contribuição veio da Alemanha, por Otto Schott, que iniciou a moderna investigação científica do vidro [NAVARRO; 1991].

Schott trabalhou em contínua colaboração com o físico Ernest Abbe no estudo de novos sistemas ópticos referente à construção e para correções, os quais necessitavam dispor de vidros com uma ampla gama de índices de refração e coeficientes de dispersão. Diante desta necessidade, Schott possibilitou o uso de novos metais, na formulação dos vidros, que até então, não eram usados, obtendo-se uma grande diversidade de vidros e estabelecendo-se uma variação muito grande de suas propriedades físicas em função da composição química [NAVARRO; 1991].

Quanto maior o consumo de materiais vítreos, maior a produção requerendo, fabricação de fornos com maior capacidade para fusão e mecanização dos seus métodos. A primeira grande fabricação de garrafas em sistemas mecânicos se deu em 1880, baseado na patente do inglês Ashley.

A invenção de lâmpada incandescente por Tomas Edson e a rápida comercialização contribuíram para o aumento da produção, cuja fabricação se deu em Nova York, em 1879 pela Empresa Corning Glass Works [NAVARRO; 1991].

Logo após a primeira guerra mundial o vidro e sua tecnologia desenvolveram-se simultaneamente em todos os campos, houve o aperfeiçoamento dos sistemas automáticos de fabricação, melhoramento dos materiais refratários que revestiam os fornos de fusão, novos tipos de vidros foram obtidos e uma explosão do avanço no conhecimento das propriedades técnicas e tecnológicas. Surgiram patentes, e rapidamente, em 1915 inicia-se a produção comercial dos vidros resistentes ao calor do tipo “pyrex”. No mesmo ano começa a se institucionalizar em vários países as investigações científicas no campo dos vidros. A Alemanha funda em 1922 a Deutsche Glastechnische Gesellschaft, na Grã Bretanha em 1917 a Society of Glass technology que vem a se somar com a American Ceramic Society fundada nos Estados Unidos em 1899. Nos anos 30, por incentivo do professor W. E. S. Turner constituiu-se a Internacional Comissão on Glass. O progresso continuou com novos produtos especiais, em 1939 surge o mercado do vidro “Vycor”, de alto conteúdo de sílica. Em 1952, a indústria do vidro plano experimenta o avanço revolucionário com o novo método de fabricação de vidro flotado patenteado pela Empresa Inglesa Pilkington Brothers [NAVARRO; 1991].

A Empresa norte Americana Corning Glass Works, anuncia, em 1957 os primeiros produtos vitrocerâmicos obtidos por desvitrificação controlada.

A conquista do vidro torna-se, cada vez mais, espetacular em seus diferentes campos de aplicação, e sua interdependência tecnológica com o avanço de outras ciências. O último século supera a intensidade e diversidade das realizações dos cinco mil anos anteriores. O vidro em todas as suas manifestações encontra-se, cada vez mais, ligado à civilização técnica de nossos dias, até o ponto de suas múltiplas aplicações [NAVARRO; 1991].