

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA – CAMPUS ALEGRETE
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM ENGENHARIAS

LIANDRA CARVALHO DE LIMA

FABRICAÇÃO DE VIDROS BORO SÓDICO - CÁLCICOS TRANSPARENTES
UTILIZANDO SÍLICA PROVENIENTE DA CASCA DE ARROZ

ALEGRETE

2020

LIANDRA CARVALHO DE LIMA

**FABRICAÇÃO DE VIDROS BORO SÓDICO - CÁLCICOS TRANSPARENTES
UTILIZANDO SÍLICA PROVENIENTE DA CASCA DE ARROZ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharias da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharias, na área de concentração de Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Jacson Weber de Menezes

**Alegrete
2020**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

d732f de Lima, Liandra Carvalho
FABRICAÇÃO DE VIDROS BORO SÓDICO - CÁLCICOS
TRANSPARENTES UTILIZANDO SILICA PROVENIENTE DA CASCA
DE ARROZ / Liandra Carvalho de Lima.
62 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Pampa, MESTRADO EM ENGENHARIA, 2020.

"Orientação: Jacson Weber de Menezes".

1. Casca de arroz. 2. Produção de sílica através
da casca de arroz. 3. Produção de Vidros. 4.
Produção de vidros transparentes. I. Título.

LIANDRA CARVALHO DE LIMA

**FABRICAÇÃO DE VIDROS BORO SÓDICO - CÁLCICOS TRANSPARENTES
UTILIZANDO SÍLICA PROVENIENTE DA CASCA DE ARROZ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharias da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharias, na área de concentração de Tecnologia dos Materiais

Dissertação defendida e aprovada em: 21 de dezembro de 2020.

Banca examinadora:



Prof. Dr. Jacson Weber de
Menezes Orientador
UNIPAMPA



Prof. Dr. Luis Fernando de
Avila FT-UNICAMP, SP



Prof. Dr. Elias de Barros
Santos UNIFESP, SP



Prof^a. Dr^a Chiara Valsecchi
UNIPAMPA

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por estar de mãos dadas comigo em mais uma conquista e me reerguer a cada tropeço me tornando uma pessoa mais forte a cada momento de dificuldade.

Agradeço a meu pai Antônio, minha mãe Meri, minha irmã Liana, minha vó Edi e meu noivo Erielton, por todo apoio durante o curso e por segurarem a barra comigo, sem eles eu nada seria e essa vitória foi nossa.

Agradeço a Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA por me receber de braços abertos e permitir que esse sonho se tornasse realidade.

Um agradecimento especial a meu orientador Jacson Weber de Menezes, por ter sido mais que um professor, foi um grande amigo que sempre confiou em mim.

Agradeço também a professora Chiara Valsecchi por todos os ensinamentos durante a pesquisa.

Meu muito obrigado aos técnicos Rafaella Dornelles e Dieison Fantinelli por estarem sempre dispostos a ajudar.

Agradeço por fim a Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS por permitirem a realização de parte da pesquisa.

RESUMO

A utilização de materiais alternativos na fabricação de produtos industriais tem sido foco de pesquisas em diversas áreas. Neste sentido, este trabalho tem como objetivo a utilização da cinza da casca de arroz, considerado um material com alto teor de sílica, para a produção de vidros boro-sódico-cálcicos transparentes na região visível do espectro eletromagnético. Para este objetivo, primeiramente a casca de arroz foi calcinada em uma temperatura de 800 °C por 5 horas; a cinza resultante foi avaliada através de medidas de Fluorescência de Raios X, sendo determinado 93% de sílica. Por outro lado, a cinza contém íons metálicos em sua composição, especialmente os íons de ferro e manganês, que são elementos conhecidos por dar cor ao vidro. Para diminuir o efeito da cor devido a estes elementos, foi utilizado óxido de antimônio na composição do vidro uma vez que esse óxido pode reduzir Mn^{3+} a Mn^{2+} . Assim, os vidros foram produzidos a partir de misturas de SiO_2 , Na_2O , CaO , B_2O_3 , Sb_2O_3 considerando a adição de diferentes concentrações em massa de óxido de antimônio: 0,00;0,03; 0,50 e 2,00 mol%. Para efeito de comparação, uma amostra referência foi fabricada contendo sílica proveniente da areia e 0,00 mol% de óxido de antimônio na composição. A transparência do vidro foi avaliada e comparada com a amostra de referência através de medidas de espectroscopia na região do Uv-Vis. Medidas de solarização foram realizadas nas amostras fabricadas com o objetivo de avaliar se a transparência era permanente ou não. Além disso, medidas de fluorescência nas amostras com antimônio revelaram a presença de íons Mn^{2+} , o que permitiu justificar a mudança de cor dos vidros produzidos. Como complemento foram realizadas medidas de densidades dos vidros fabricados com o objetivo de verificar se estes poderiam ser aplicados na fabricação de microesferas retrorrefletoras considerando os parâmetros dados pela norma NBR 16184 (ABNT, 2013).

Palavras-chave: Casca de arroz, vidros, vidros transparentes.

ABSTRACT

The use of alternative materials in the manufacture of industrial products has been the focus of research in several areas. In this sense, this work aims to use rice husk ash, considered a material with high silica content, for the production of transparent boron-sodium-calcium glasses in the visible region of the electromagnetic spectrum. For this purpose, the rice husk was first calcined at a temperature of 800 °C for 5 hours; the resulting ash was evaluated by X-ray Fluorescence measurements, and 93% silica was determined. On the other hand, the ash contains metal ions in its composition, especially iron and manganese ions, which are elements known to give color to the glass. To reduce the color effect due to these elements, antimony oxide was used in the composition of glass since this oxide can reduce Mn^{3+} to Mn^{2+} . Thus, the glasses were produced from mixtures of SiO_2 , Na_2O , CaO , B_2O_3 , Sb_2O_3 considering the addition of different mass concentrations of antimony oxide: 0.00; 0.03; 0.50 and 2.00 mol%. For comparison, a reference sample was manufactured containing silica from sand and 0.00% of antimony oxide in the composition. Glass transparency was evaluated and compared with the reference sample by spectroscopy measurements in the Uv-Vis region. Solarization measurements were performed in the samples manufactured in order to evaluate whether the transparency was permanent or not. In addition, fluorescence measurements in antimony samples revealed the presence of Mn^{2+} ions, which allowed to justify the color change of the produced glasses. As a complement, measurements of densities of the manufactured glasses were performed in order to verify whether they could be applied in the manufacture of retroreflective microspheres considering the parameters given by the NBR 16184 standard (ABNT, 2013).

Keywords: Rice husk, glass, transparent glass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Microesferas de vidros empregadas na sinalização viária.	19
Figura 2 - Representação dos colorantes utilizados conforme a cor desejada para os vidros	22
Figura 3 - Espectro de absorção de vidros dopados com óxido de manganês.....	23
Figura 4 - Casca de arroz utilizada para produção de amostras de vidro.	26
Figura 5 - Etapas do processo de obtenção da CCA.....	27
Figura 6 - Bandejas de alumina utilizada em todo processo de obtenção da cinza.	28
Figura 7 - Estufa utilizada para retirada de umidade da casca.	28
Figura 8 - Forno Mufla utilizado para o processo de queima da CA e onde foram mantidos os moldes dos vidros.	29
Figura 9 - Vidrarias utilizadas na maceração da cinza. (a) cinza após a queima e (b) cinza após maceração.	30
Figura 10 - Equipamento utilizado na análise de Espectrometria de Fluorescência de Raios-x.	31
Figura 11 - Cadinhos de Platina utilizados na fusão dos vidros.....	37
Figura 12 - Forno mufla utilizado para fundição dos vidros.	39
Figura 13 - Molde de ferro-aço utilizado na produção de vidros	40
Figura 14 - Politriz utilizada no processo de preparação da amostra.	41
Figura 15 - Equipamento de espectrofotometria utilizado na caracterização.....	42
Figura 16 - Espectrômetro de fluorescência utilizado para analisar os vidros fabricados	42
Figura 17 - Materiais utilizados para realização da medida da densidade dos vidros produzidos.	43
Figura 18- Imagens de três vidros produzidos, onde pode ser observado a mudança de coloração com a adição de Sb_2O_3	45
Figura 19 - Espectros de transmitância dos vidros fabricados considerando a amostra de referência (vidro feito com areia) e amostras com diferentes concentrações de Sb_2O_3	49
Figura 20 - Espectros de transmitância para diferentes tempos de exposição ao UV (365 nm).	50
Figura 21 - Imagens dos vidros com: CCA e 0% Sb_2O_3 , CCA e 0,5% Sb_2O_3 e areia e 0% Sb_2O_3 antes e após a exposição ao UV.....	51

Figura 22 - Espectros de emissão das amostras produzidas com diferentes concentrações de óxido de antimônio.....	52
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação dos Óxidos segundo Zachariasen.....	16
Tabela 2- Safra da produção de arroz do MERCOSUL.	20
Tabela 3 - Composição química da CCA em percentual, segundo vários autores.....	21
Tabela 4 - Peso molecular dos óxidos	32
Tabela 5 - Quantidades em massa dos óxidos adicionados para 10g de vidro.....	33
Tabela 6 - Exemplo de massa dos componentes a serem utilizados na produção de vidros.....	35
Tabela 7 - Composição das amostras de vidros, variando a porcentagem de óxido de antimônio.....	36
Tabela 8 - Análise da composição química, por fluorescência de raios-X da CCA obtida através da calcinação da CA, em 800 °C.	44
Tabela 9- (TCC) Teoria do campo cristalino.....	46
Tabela 10 - Potenciais eletroquímicos.....	48

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Objetivos.....	13
1.2 Objetivo geral	13
1.3 Objetivos específicos.....	14
1.4 Estrutura do Trabalho.....	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Vidros: da produção às aplicações	15
2.2 A casca e a cinza da casca de arroz.....	19
2.3 Coloração dos vidros	21
2.4 Fabricações de vidros utilizando CCA	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1 Materiais e Equipamentos	26
3.1.1 Casca e Cinza	26
3.2 Produção dos Vidros Boro Sódico-cálcicos	31
3.2.1 Cálculos e composições químicas das amostras	31
3.2.2 Decomposição do bórax em trióxido de boro.....	33
3.2.3 Decomposição do carbonato de sódio em óxido de sódio.....	34
3.2.4 Decomposição do carbonato de cálcio em óxido de cálcio	35
3.3 Produção dos vidros	37
3.3.1 Preparação da amostra e Caracterização	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Fluorescência de raios X (FRX)	44
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	54
REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

Atualmente tem se ampliado o estudo de materiais alternativos que sirvam como matéria prima para produzir algum tipo de produto útil a sociedade. Pode-se citar alguns exemplos tais como: extração do óleo de abacate visando a produção de biodiesel; o bagaço da cana ou sabugo de milho na produção de biocombustível (etanol celulósico) quando submetidos a reações de hidrólise; cinza de serragem de madeira na produção de grafeno; produção de concreto de alto desempenho com materiais como a cinza da casca de arroz (CCA), entre outros (BUOSI, 2013), (MARQUES 2009), (MATTOS 2011), (SEVERO 2019), (PEDRONI, 2016). Para a fabricação de vidros, por exemplo, sabe-se que a matéria prima principal para sua produção é a sílica advinda de minerais de quartzo, conhecida por todos como areia. Porém, sabe-se que a extração desse mineral degrada o meio ambiente, causando diversos problemas tais como: erosão, assoreamento que envolve os cursos de água nos rios, remoção da vegetação nativa nas margens dos rios, entre outros (NOGUEIRA, 2016). Neste sentido, para a fabricação de vidros, a cinza da casca de arroz (CCA) aparece como um promissor material alternativo uma vez que este material apresenta em sua composição elevados teores de sílica (entre 60 e 95%) (JAMES; SUBBARAO, 1986) (GOVINDARAO, 1980)

O arroz está entre os cereais mais produzidos e consumidos no mundo. Nos últimos anos, o Brasil tem produzido uma média de aproximadamente 13 milhões de toneladas deste cereal por ano (2,17% da produção mundial) (FAO, 2006). Durante o beneficiamento do arroz, em torno de 20% do peso do grão corresponde a casca do arroz, ou seja, quase 2,5 milhões de toneladas de casca são produzidas todos os anos no Brasil. O Rio Grande do Sul, maior produtor do Brasil, utiliza cerca de 3% do total de casca de arroz produzida para a geração de energia elétrica e, aproximadamente 5% na secagem do grão (IRGA, 2018), o excedente, por não ter valor comercial normalmente é descartado sendo considerado um problema ambiental. No processo de queima da casca de arroz, na geração de energia e secagem do grão, é gerado a cinza da casca de arroz (20% da casca corresponde a CCA), a qual, normalmente é descartada na natureza.

Isto significa que se toda a casca fosse aplicada para a geração de energia elétrica e secagem do grão, quase 500 mil toneladas de CCA seriam geradas e descartadas na natureza todos os anos. Por outro lado, segundo informações da ABRAVIDRO

(Associação Brasileira de Distribuidores e Processadores de Vidros Planos), em 2017, as usinas que atuam no Brasil são capazes de produzir 6680 toneladas de vidros planos por dia (BENTES, 2018). Considerando, por exemplo, que 70% do vidro é areia, em um ano, a quantidade desta matéria prima utilizada na produção de vidros equivale a aproximadamente 1,7 milhões de toneladas. Desta forma, as 500 mil toneladas de CCA descartadas todo o ano poderiam ser utilizadas para auxiliar na produção deste vidro, diminuindo em quase 30% a utilização de areia mineral. Isto faria com que o ciclo da industrialização do arroz se fechasse, permitindo o seu total aproveitamento.

Uma vez que outros componentes químicos estão presentes na cinza da casca de arroz (SILVEIRA, 1995), a literatura mostra que, na produção de vidros, a direta utilização da CCA como substituinte da areia mineral gera vidros coloridos, principalmente devido aos óxidos de ferro e manganês presentes na sua composição. Do ponto de vista de aplicações práticas, vidros transparentes são os vidros mais utilizados e comercializados no mundo inteiro. Neste sentido, esta dissertação tem como objetivo a produção de vidros transparentes na região visível do espectro eletromagnético utilizando como fonte de sílica a cinza da casca de arroz. Para isso, foi feito um estudo da inserção de óxido de antimônio em diferentes percentuais buscando aumentar a transparência do vidro produzido. Além disso, com a ideia de diminuir os custos energéticos da produção de vidro, foi escolhido fabricar vidros boro-sódico-cálcicos uma vez que a incorporação de boro na composição baixa a temperatura de fusão do vidro. Diante destas considerações, este trabalho se justifica uma vez que vidros transparentes foram produzidos a partir de um material sustentável dando, portanto, uma aplicabilidade e valor comercial a CCA.

1.1 Objetivos

1.2 Objetivo geral

Produzir vidros boro sódico - cálcicos em baixas temperaturas (~1200 °C) e com alta transparência na região visível do espectro eletromagnético utilizando a cinza da casca de arroz como matéria prima fonte de sílica.

1.3 Objetivos específicos

- Avaliar a composição química da cinza da casca de arroz em uma temperatura constante de 800 °C utilizando a técnica de fluorescência de raios X.
- Produzir vidros boro sódico - cálcicos em forno tipo mufla a uma temperatura de 1200 °C.
- Avaliar a transparência visual dos vidros produzidos considerando a adição de diferentes percentuais de óxido de antimônio na composição do vidro.
- Avaliar a transparência dos vidros produzidos através de medidas de espectrofotometria UV-Vis na região visível do espectro eletromagnético.
- Realizar medidas de solarização com diferentes tempos de exposição (até aproximadamente 30h) para saber se a cor do vidro se altera com a radiação ultravioleta (UVA-365nm).
- Realizar medidas por fluorimetria para verificar a presença de Mn^{2+} na composição final do vidro.
- Realizar medidas de densidade para verificar potenciais aplicações na indústria vidreira.

1.4 Estrutura do Trabalho

Este trabalho encontra-se dividido em 5 capítulos. O capítulo 1 mostra uma justificativa e motivação do tema estudado bem como os objetivos deste trabalho. O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica apresentando resultados obtidos em outros trabalhos que serviram como fonte para o desenvolvimento desta pesquisa. O Capítulo 3 apresenta a metodologia adotada e a descrição da parte experimental, destacando os materiais utilizados e suas características no processo de produção dos vidros. No Capítulo 4 são apresentados, analisados e discutidos os resultados obtidos tanto do ponto de vista da fabricação bem como a sua caracterização. O Capítulo 5 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Vidros: da produção às aplicações

Todo o material que tem a estrutura atômica ou molecular de um líquido, a viscosidade de um sólido, sendo ele inorgânico, orgânico ou metal e exiba transição vítrea, é considerado um vidro (SHELBY, 1997). Vidros vem sendo produzidos desde o início da civilização, portanto, estes são materiais onde pesquisadores têm um conhecimento sólido a muito tempo. As técnicas de produção de vidros têm sido aperfeiçoadas com o decorrer dos tempos, mas basicamente podem ser resumidas em três etapas: fusão, moldagem e resfriamento.

A fusão é o processo tradicional para a produção de vidros. Esta etapa consiste basicamente em misturar as matérias primas e aquecer tudo em um forno em altas temperaturas (~1600 °C). Vidros podem ser gerados por outros processos tais como: por deposição de vapor, por processamento sol-gel de soluções e por irradiação de nêutrons de materiais cristalino (SHELBY, 1997)

Após a produção do vidro, este passa por um processo de moldagem, que consiste no aquecimento do vidro sobre um molde confeccionado em fibra cerâmica, manta seca ou molhada, ferro-aço, concreto celular ou gesso, entre outros; onde o vidro obterá a mesma forma do molde (DIAS 2014). O último passo, após a moldagem, consiste no processo de resfriamento do material onde existe uma contração do vidro e conseqüentemente a sua solidificação. (AKERMAN 2000). Os materiais mais utilizados na produção de vidros comuns, vistos no nosso dia a dia, são: o dióxido de silício, principal material constituinte do vidro, óxidos de sódio e cálcio. Além desses, outros materiais tais como óxidos de alumínio, cloreto de sódio e outros sais podem ser adicionados na composição do vidro, tendo normalmente o papel de formadores de rede, modificadores de rede ou fundentes. Os óxidos formadores de rede vítrea possuem a capacidade de formar o vidro e estão relacionados com a estrutura do poliedro de coordenação (NAVARRO, 1991). Neste sentido, a regra definida por Zachariasen ressalta que:

1. Cada ânion é ligado a apenas dois cátions.
2. O número de ânions vizinhos a um cátion deve ser pequeno (3 ou 4).
3. Os poliedros aniônicos compartilham vértices, mas não compartilham arestas ou faces.
4. Pelo menos três vértices do poliedro devem ser compartilhados.

Portanto, esses óxidos formadores de rede possuem estruturas em que os oxigênios formem um triângulo ao redor dos átomos A - (A_2O_3) ou formem um tetraedro - (AO_2) e (A_2O_5) ou um octaedro - (AO) e (A_2O_7). Os óxidos com estrutura - (A_2O) e (AO_3) não são capazes de formar vidros. (ZARZYCKI, 1991).

Uma análise sistemática dessas propriedades de coordenação foi feita por Zachariasen. Baseado nestas propriedades, a Tabela 1 mostra os principais óxidos formadores de rede. (ZARZYCKI, 1991).

Tabela 1- Classificação dos Óxidos segundo Zachariasen

Formadores	Modificadores	Intermediários
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
GeO_2	Na_2O	PbO
B_2O_3	K_2O	ZnO
P_2O_5	CaO	CdO
As_2O_3	BaO	TiO_2
As_2O_5		
V_2O_5		

Fonte: Autora. Adaptado de (NACIMENTO, 2000).

Os óxidos modificadores de rede têm a função de diminuir a viscosidade do vidro devido à quebra das ligações da estrutura vítrea, por isso são adicionados como fundentes. Dentre os principais óxidos modificadores, destacam-se os óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos como Li_2O , Na_2O , C_2O , CaO , BaO . (NACIMENTO, 2000). Já os óxidos intermediários têm a função de formador e/ou modificador de rede dependendo da

composição. Alguns óxidos intermediários estão também na Tabela 1 (AKERMAN, 2000).

A Sílica pura produz um vidro com muita qualidade, porém se torna caro pois necessita de altas temperaturas para a fusão (~1700 °C) e conformação. Os fundentes são substâncias adicionadas a sílica e têm a função de diminuir a temperatura de fusão da sílica pura, favorecendo a fundição dos grãos de areia. (KIM, et. al. 2004). Um dos principais e mais conhecidos fundentes é a barrilha - carbonato de sódio (Na_2CO_3) -, produto produzido industrialmente a partir da salmoura. (GATTAI, et al. 1990). Outro componente que auxilia na diminuição da temperatura de fusão sem modificar as propriedades mecânicas dos vidros é o CaO (com concentrações baixas, em torno de 10%), o qual é adicionado na forma de CaCO_3 (calcário) (AKERMAN, 2013).

Um outro componente que atua como fundente, além de formador da rede (tabela 1) é o óxido de Boro (DAMAZIO, et al 2017). Do ponto de vista de custo energético, vidros comuns que contenham boro em sua composição (não em altos percentuais), conhecidos como vidros boro-sódico-cálcicos, são interessantes uma vez que este componente baixa a temperatura de fusão dos vidros (DAMAZIO, et al 2017). Além disso, a inserção deste componente auxilia na diminuição da viscosidade da sílica fundida, melhorando algumas propriedades como a resistência a altas temperaturas e a choques térmicos, quando comparado com outros vidros (FELISBERTO, 2006). Para altos percentuais de óxido de Boro na composição do vidro comum, este passa a ser chamado de vidros borossilicatos. Tais vidros são aplicados em diversas áreas tais como: optoeletrônica; tecnologia de energia solar e nuclear; na área da termoquímica, entre outros (SINGH, et al. 2010). Além disso, vidros borossilicatos são empregados em materiais do dia a dia como por exemplo o pyrex e o marinex, produtos estes que apresentam muita resistência a choques térmicos (GUEDES, 2007). Esses vidros também são aplicados em vidrarias laboratoriais (béqueres, pipetas, buretas, entre outros), pois eles possuem elevada resistência a ataques químicos devido a menor quantidade de óxidos modificadores na sua composição. (AKERMAN, 2000).

Por outro lado, além dos vidros sódico-cálcicos (os mais comuns devido à sua alta produção e utilização), boro-sódico-cálcicos e os vidros borossilicatos, existem vários outros tipos de composições de vidros com interesse tecnológico. Por exemplo, o vidro de alta sílica ou sílica vítrea, que possui em sua composição aproximadamente 96% de

sílica, apresenta elevada resistência química e térmica, baixo coeficiente de expansão térmica de forma a se obter estabilidade dimensional e resistência a choques, sendo ideal para aplicações onde são exigidas baixas expansões térmicas, como os espelhos astronômicos, janelas de veículos espaciais, etc. (AKERMAN 2000). Para a produção de fibras ópticas também é utilizado uma sílica vítrea de alta pureza com dopagem controlada de óxido de germânio, obtida pelo processo de deposição de vapor. (AKERMAN. 2000). Os vidros silicato alcalino basicamente são formados por sílica e óxidos alcalinos. Os óxidos alcalinos, como os carbonatos (barrilha) por exemplo, são excelentes modificadores de rede, como já descrito anteriormente, portanto são incorporados na composição do vidro com o intuito de reduzir a viscosidade do vidro. Estes são muito aplicados na indústria de silicatos solúveis, como os adesivos, películas protetoras, produtos de limpeza, entre outros, pois o vidro é solúvel em água quando nele são incorporadas altas concentrações de álcalis. (ALVES, et al. 2001). Vidros silicato de chumbo possuem alto índice de refração, incrementando o seu brilho e sendo muito utilizados na indústria óptica e eletroeletrônica, como em tubos de TV, anteparos para blindagem de radiação γ e como vidro para solda. Estes são aplicados também em vidrarias e artigos finos como as taças e copos de cristal. (ALVES, et al. 2001). Os vidros alumino-silicato ou alumino borossilicato possuem alta resistência química e alta estabilidade térmica e são largamente utilizados em tubos de combustão, fibras de vidro para os reforços de plásticos e concretos resistentes à hidrólise (decomposição pela água), fabricação de filtros, roupas e cortinas a prova de fogo e invólucros de lâmpadas de mercúrio de alta pressão (ALVES, et al. 2001)

Dentre muitas outras aplicações e composições de vidros, uma aplicação de interesse prático na sociedade está na fabricação de vidros para utilização em sinalização viária. Para esta aplicação, os vidros fabricados devem ter alta transparência na região visível do espectro eletromagnético e ter a forma de microesferas para exibir o fenômeno da retroreflexão (SCHWAB 1999). A Figura 1 mostra um exemplo de microesferas retrorefletoras aplicadas a tinta asfáltica.

Figura 1 - Microesferas de vidros empregadas na sinalização viária.



Fonte: INTEBRA.

Embora para esta aplicação normalmente se utilize vidros sódico-cálcicos, a inserção de óxido de boro na composição pode ser um fator importante na produção uma vez que, conforme já mencionado, este material diminui o consumo energético (menor temperatura de fusão) no processo de fabricação, minimizando os custos.

2.2 A casca e a cinza da casca de arroz

O arroz é um dos mais importantes grãos em termos de valor econômico, além de ser o alimento básico para a maioria dos brasileiros. Destaca-se pela produção, sendo cultivado desde a agricultura familiar até grandes latifúndios, desempenhando um papel estratégico tanto na economia quanto no aspecto social. Nos países do Mercosul, o Brasil é o maior produtor de arroz (Tabela 2) com uma produção maior que a soma de todos os outros países juntos. Em termos mundiais o Brasil contribui com aproximadamente 1,5% da produção de arroz (IRGA 2019). A produção nacional de arroz tem sua maior concentração na Região Sul, que é responsável por mais de 80% da oferta nacional. (CONAB 2019). Quando pensamos no grão, este é composto pelo arroz em si e sua casca, sendo esta considerada um resíduo agrícola. O volume obtido da casca durante o beneficiamento do arroz é de 22% (CUNHA *et al.* 1986). De acordo com a FAO – Food

and Agriculture Organization of the United Nations, a produção mundial em 2018 foi de 772,5 milhões de toneladas de arroz em casca (arroz + casca). Desta forma, pode-se estimar uma quantidade de casca de quase 170 milhões de toneladas produzidas por ano. Embora parte desta casca seja utilizada em fornalhas de secadores, autoclaves da indústria arroseira e produção de energia. (NITZKE; BIEDRZYCKY – Terra de Arroz), boa parte desta casca é simplesmente descartada na natureza, causando impactos ambientais negativos.

Tabela 2- Safra da produção de arroz do MERCOSUL.

País	Produção (mil t)		
	2016/17	2017/18	2018/19
Argentina	1.330,0	1.370,0	1.288,0
Brasil	12.329,0	12,064,2	10.636,2
Uruguai	1.355,0	1.248,0	1.126,0
Paraguai	946,0	933,2	1.056,0
TOTAL	15.959,0	15.615,4	14.108,2

Fonte: Anuário Brasileiro do arroz 2019.

Os principais componentes da casca de arroz são a celulose e hemicelulose (constituindo quase 50%), além da lignina (26%) e componentes orgânicos (4%) como óleos e proteínas. A massa restante inclui os materiais inorgânicos (SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , MgO , CaO , Fe_2O_3 , MnO , P_2O_5) (ANGEL et al., 2009). Quando a casca de arroz é queimada, é gerado a cinza da casca de arroz (CCA), que corresponde de 14 a 25% da massa da casca do arroz (CHANDRASEKHAR et al., 2006). A queima pode ser feita de diversas formas tais como: processo artesanal a céu aberto, grelhas, processo industrializado por leito fluidizado com ou sem controle da temperatura (DELLA, 2001).

As formas estruturais da CCA variam conforme o tempo e temperatura da queima, além dos tipos de equipamentos utilizados. De qualquer forma, em todos os casos, um alto percentual de sílica é gerado. Com base nisso, vários autores realizaram estudos sobre a composição química da CCA, como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química da CCA em percentual, segundo vários autores.

Autores	Composição (%)													
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	TiO ₂	CuO	ZnO
Pouey (2006)	85,1	0,34	-	0,062	0,33	0,57	-	2,09	-	-	-	-	-	-
Nascimento (2015)	83,4	0,86	1,16	-	0,68	0,63	-	3,09	-	-	-	-	-	-
Kaewkhao (2011)	92,10	1,50	0,10	0,37	-	1,23	-	1,91	2,45	0,30	0,28	0,03	0,04	0,02
Gonçalves (2019)	73,68	0,94	0,10	0,36	1,54	0,87	-	1,30	0,03	-	-	-	-	-
Tuscharoena (2011)	87,20	-	0,97	0,82	-	3,12	-	6,23	1,64	-	-	-	-	-
Della (2001)	72,1	0,30	0,15	0,15	0,70	0,43	0,50	0,72	-	-	-	-	-	-
Qingge (2005)	92,4	0,30	0,40	0,11	0,30	0,70	0,07	2,54	-	-	-	-	-	-

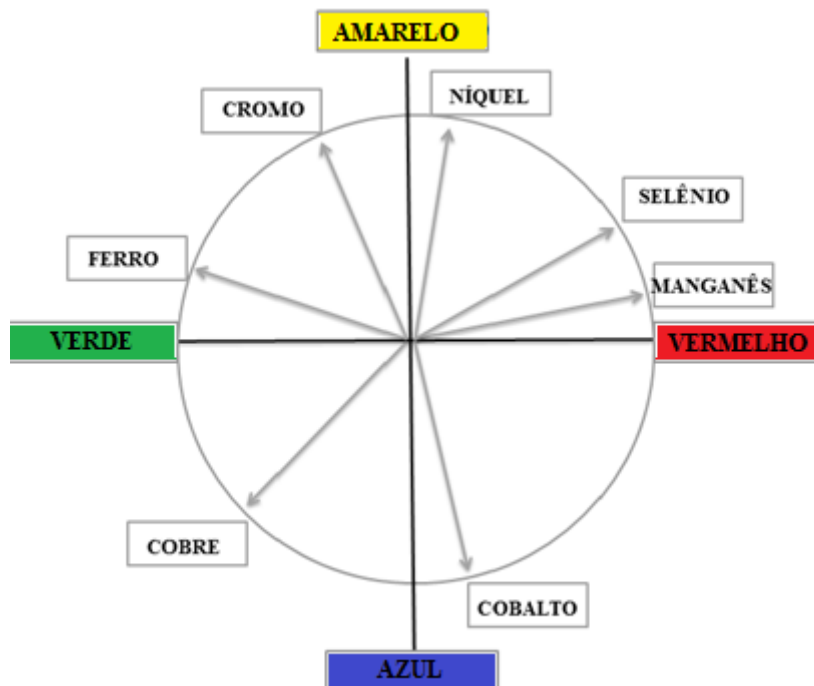
Fonte: Elaboração Própria.

De acordo com a tabela 3, observa-se na composição química que o maior percentual encontrado corresponde ao dióxido de silício. Este elevado teor de sílica (SiO₂) justifica sua utilização na fabricação de vidros. Por outro lado, pode-se observar a presença de alguns óxidos na composição, principalmente óxidos de ferro e manganês. Estes têm o potencial de alterar a cor do vidro no processo de fabricação. Desta forma, para a produção de vidros transparentes, deve-se utilizar algum mecanismo extra para a remoção da cor.

2.3 Coloração dos vidros

A cor é uma das características mais interessantes dos vidros, podendo variar do incolor transparente até uma infinidade de cores com uma opacidade total. Quando o vidro apresenta determinada cor é porque ele contém em sua formulação algum elemento que interfere ou filtra a luz que nele está incidindo (AKERMAN 2018). Os vidros industriais com sílica pura, já citados, são incolores. Porém, os vidros industriais produzidos com areia como matéria-prima podem ter alguma coloração devido a presença de íons metálicos presentes na areia. A Figura 2 mostra a cor que o vidro pode ter de acordo com a presença ou a adição de determinados elementos. Por exemplo, se manganês for adicionado ou estiver presente na composição do vidro, mais especificamente a presença do íon Mn³⁺, o vidro terá uma coloração avermelhada. Para eliminar o efeito da cor, um íon com coloração complementar pode ser adicionado.

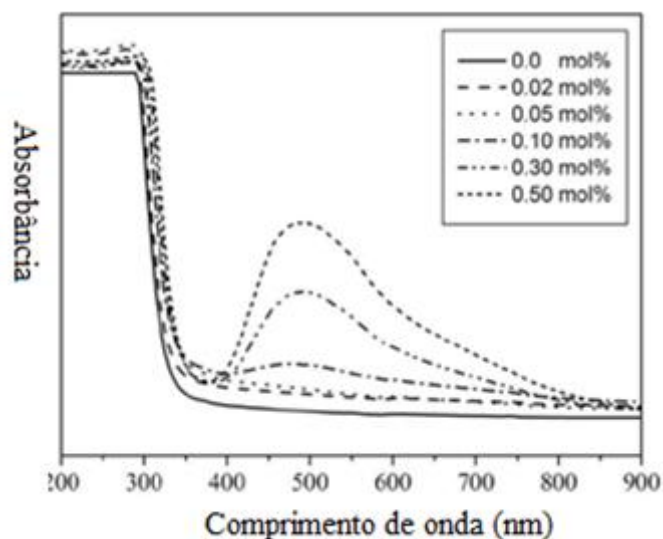
Figura 2 - Representação dos colorantes utilizados conforme a cor desejada para os vidros



Fonte: Autora, adaptado de AKERMAN 2000.

Os óxidos de metais de transição tais como de ferro e manganês podem ser considerados como óxidos dopantes na composição de vidros, uma vez que estes dão cor ao vidro. Um estudo feito por BRIAN et al. (1998) mostrou que tanto esses óxidos juntos como independentes, quando inseridos na composição dos vidros, absorvem uma parte visível do espectro eletromagnético. Em particular, a presença de óxido de manganês gera uma banda larga de absorção centrada em 500 nm. Esta banda de absorção está relacionada com as transições eletrônicas permitidas do cátion manganês na rede que compõe o vidro. (SRISITTIPOKAKUN et al 2010). A Figura 3 mostra os espectros de absorção de vidros sódico-cálcicos com composição $(65-x) \text{SiO}_2: 10 \text{CaO}: 25 \text{Na}_2\text{O}: (x) \text{MnO}_2$ considerando diferentes concentrações molares (x) de óxido de manganês. Nesta figura pode-se observar claramente que quanto maior for a quantidade de óxido de manganês, menor é a transparência em praticamente toda a faixa do espectro visível.

Figura 3 - Espectro de absorção de vidros dopados com óxido de manganês.



Fonte: Figura adaptada, retirada da referência (SRISITTIPOKAKUN et al 2010)

É conhecido na literatura que se existe a presença majoritária de íons Mn^{2+} na composição do vidro, este tenderá a ser levemente amarelado enquanto que se existe a presença de íons Mn^{3+} , conforme mencionado anteriormente, surge uma banda de absorção larga em torno de 500 nm, dando coloração ao vidro (LONG et al. 1998; SRISITTIPOKAKUN et al 2010).

2.4 Fabricações de vidros utilizando CCA

Existem alguns grupos de pesquisa que vem desenvolvendo vidros a partir da cinza da casca de arroz (CCA). A seguir serão relatados alguns trabalhos que fabricaram vidros utilizando CCA na composição em substituição a sílica convencional. Na maioria dos trabalhos publicados na literatura, os autores buscam introduzir algum óxido na composição do vidro com o objetivo de melhorar alguma propriedade, seja ela física, óptica ou estrutural.

Por exemplo, Tuscharoen e co-autores fabricaram vidros borossilicatos com diferentes adições de óxido de bário de acordo com a seguinte composição $x BaO: (80-x) B_2O_3: 20 CCA$ onde $x = 45, 50, 55, 60, 65$ e 70 (em percentual de peso) e analisaram as amostras quanto às propriedades estruturais, ópticas e principalmente de proteção contra a radiação. Segundo os autores, a adição de óxido de bário foi introduzida por ser um bom formador e modificador da rede, além de ter a propriedade de proteger da radiação

ionizante uma vez que este absorve fortemente raios-X e raios-gama. Os resultados mostraram que a adição de óxido de bário na composição, nos diferentes percentuais, praticamente não altera a transmitância óptica na faixa visível do espectro eletromagnético. Por outro lado, a proteção contra a radiação ionizante tende a aumentar com o aumento da presença deste óxido, mostrando potencialidades de aplicações neste sentido. (TUSCHAROEN2014)

Em um outro trabalho, Lee e co-autores estudaram o efeito da adição de óxido de zinco nas propriedades físicas, estruturais e ópticas de vidros produzidos a partir da CCA. A composição proposta pelos autores consistia de (x) ZnO: (1-x) CCA com $x = 0,50, 0,55, 0,57$ (em percentual de peso). Neste estudo, a influência de traços de outros elementos presentes na CCA foi desprezada e os resultados mostraram que existe um aumento da absorção na faixa de comprimentos de onda entre 300 e 800 nm com o aumento da quantidade de óxido de zinco. Por outro lado, os autores mostraram que, como o óxido de zinco atua como um formador ou modificador da rede, o aumento percentual deste óxido melhora as propriedades estruturais do vidro. (LEE et al 2017).

Ainda neste sentido, Maia e co-autores produziram vidros sódico-cálcicos a partir de cinzas de casca de arroz como fonte de sílica e resíduos de casca de ovos e conchas de ostras como fontes de óxido de cálcio. Nos seus estudos foram preparadas diferentes proporções destes resíduos junto com outras matérias primas e as amostras resultantes foram caracterizadas quanto às propriedades físicas, ópticas e térmicas. Os resultados mostraram que com a combinação dos resíduos é possível gerar vidros com propriedades similares àquelas de vidros comerciais de mesma natureza química. Neste mesmo trabalho, a CCA utilizada não apresenta quantidades significativas de óxido de manganês, de forma que os autores justificam a transparência dos vidros incolores e de coloração âmbar condicionada a ausência ou percentuais menores que 0,1% de Fe_2O_3 na composição vítrea. (MAIA et al 2017).

Com o foco em desenvolver materiais com permissividade dielétrica constante em uma ampla faixa de temperaturas e frequências para aplicações em microeletrônica e outras aplicações dielétricas, Danewalia e co-autores sintetizaram novos vidros e vitrocerâmicas (vidros com cristalização controlada) a partir de CCA e cinzas residuais de folhas da cana de açúcar. Os autores justificam que as folhas de cana possuem alta concentração de óxidos de metais alcalinos, que permitem reduzir o ponto de fusão

durante a fabricação dos vidros além de promover a sua formação. (DANEWALIA et al 2016).

Por outro lado, Kaewkhaoa e Limsuwanb adicionaram diferentes óxidos à CCA com o objetivo de produzir vidros de cores específicas considerando a adição de íons de metais de transição. Os vidros foram produzidos de acordo com a seguinte composição: (55-x) CCA: 13 B₂O₃:1 Al₂O₃: 6,3 CaO: 4,5 BaO: 0,2 Sb₂O₃: 20 Na₂O. Aqui x é o percentual molar dos dopantes, a saber: CoO = 0,50 mol%, CuO = 0,50 mol%, Cr₂O₃ = 0,03 mol%, MnO₂ = 1,00 mol% e Er₂O₃ = 3,00 mol %. Os resultados mostraram que os vidros podem ter as cores azul claro, marrom, azul escuro, rosa e verde; para isso, na composição da CCA deve ser adicionado um dos seguintes óxidos: de cobre (CuO), de manganês (MnO₂), de cobalto (CoO), de érbio (Er₂O₃) e de cromo (Cr₂O₃), respectivamente. Além disso, de acordo com a composição da CCA utilizada pelos autores, para x = 0 foi gerado vidros incolores. (KAEWKHAO et al 2011).

A literatura mostra também outros trabalhos introduzindo CCA com o objetivo de produzir vidros especiais tais como: vidros com pigmentos de aluminato de estrôncio dopado com európio e disprósio (simbolizado por SrAl₂O₄:Eu_{2p},Dy_{3p}) com o objetivo de produzir materiais fotoluminescentes com emissão no verde (LEE et al 2013) vidros bioativos mesoporosos feitos por sol-gel para utilização na regeneração de ossos (SHIOW-YI CHEN et al 2017).

Em um estudo recente, realizado no nosso grupo de pesquisa (GONÇALVES 2019), foi utilizado tratamento ácido na casca de arroz com o objetivo de remover os íons metálicos presentes na casca. Os resultados mostraram que tanto o ácido sulfúrico quanto o ácido clorídrico podem ser utilizados para remover os íons metálicos de ferro e manganês contidos na casca. Neste estudo, foram produzidos vidros sódico-cálcicos com a casca tratada e não tratada (com ácidos) e foi observado que utilizando a casca tratada, os vidros fabricados tiveram transparência, na região visível do espectro eletromagnético, semelhante aos vidros de mesma composição utilizando sílica proveniente da areia. Por outro lado, do ponto de vista industrial, tratamentos ácidos se tornam um problema, tanto do ponto de vista de custos devido a corrosão de equipamentos quanto a regulamentação para o descarte dos resíduos. Neste sentido, para a geração de vidros transparentes, a mudança do tratamento químico pela adição de algum outro óxido, do ponto de vista industrial, se torna mais atraente. Por outro lado, não foi encontrado na literatura artigos que buscam otimizar a produção de vidros, fabricados a partir da CCA, em termos de

transparência com a adição de outros óxidos na composição, considerando os traços de íons metálicos presentes na casca de arroz.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No decorrer deste capítulo serão descritos os materiais utilizados para a realização deste trabalho, assim como o detalhamento específico dos métodos de produção de cinza da casca de arroz e produção de vidros boro-sódico-cálcicos. Além disso, são resumidos os métodos de caracterização das amostras, particularmente a análise de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X e Espectrofotometria na região do Ultravioleta/Visível – Uv-vis, além da caracterização por solarização, fluorescência e medidas de densidade dos vidros.

3.1 Materiais e Equipamentos

3.1.1 Casca e Cinza

A casca de arroz é o produto essencial para a realização desta pesquisa. Como a cidade de Alegrete é uma das principais produtoras deste grão no Brasil, a casca utilizada nesta dissertação foi fornecida pela empresa PileccoNobre – Alegrete, RS. A Figura 4 mostra a casca de arroz doada pela empresa, a qual foi utilizada no processo de produção dos vidros.

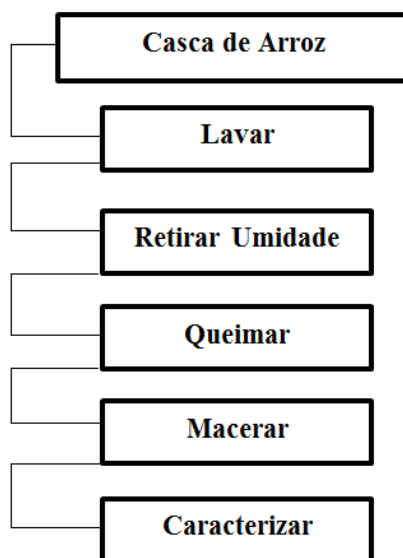
Figura 4 - Casca de arroz utilizada para produção de amostras de vidro.



Fonte: Autora.

O processo de calcinação da casca de arroz, para obtenção da cinza (CCA) está descrito no fluxograma da Figura 5.

Figura 5 - Etapas do processo de obtenção da CCA



Fonte: Autora

Abaixo seguem os detalhes da descrição de cada passo do fluxograma.

1° passo: As cascas foram lavadas em água corrente, por três vezes a fim de retirar os resíduos indesejados que normalmente estão presentes neste material.

2° passo: Logo após, as cascas foram acomodadas em bandejas de alumina, como ilustrada na Figura 6 para iniciar o processo de retirada de umidade, utilizando uma estufa da marca Biopar equipamentos eletroeletrônicos modelo S80AD, mostrado na Figura 7, em uma temperatura de 200 °C durante 24 horas.

Figura 6 - Bandejas de alumina utilizada em todo processo de obtenção da cinza.



Fonte: Autora.

Figura 7 - Estufa utilizada para retirada de umidade da casca.



Fonte: Autora.

3º passo: O processo de queima da CA foi realizado a uma temperatura de 800 °C por 5h utilizando um forno Mufla de marca Inti no laboratório de Metalografia na Universidade Federal do Pampa – Campus Alegrete, ilustrado na Figura 8. Essa escolha foi feita baseada em resultados de trabalhos anteriores do grupo de pesquisa, os quais demonstraram que nestas condições de temperatura e tempo de exposição, é encontrado um alto percentual de sílica bem como baixa quantidade de materiais orgânicos (GONÇALVES, 2019)

Figura 8 - Forno Mufla utilizado para o processo de queima da CA e onde foram mantidos os moldes dos vidros.



Fonte: Autora

4º passo: Com o auxílio de vidrarias como pistilo e almofariz, ilustrados na Figura 9(a), foram realizadas as macerações da cinza com o intuito de diminuir a granulação do material de forma a torná-lo um pó. A Figura 9 (b) mostra uma imagem da cinza em pó.

Figura 9 - Vidrarias utilizadas na maceração da cinza. (a) cinza após a queima e (b) cinza após maceração.



Fonte: Autora

5° passo: Uma vez produzida e macerada a cinza da casca de arroz, esta foi caracterizada em termos de sua composição química através da utilização da técnica de Fluorescência de raios X (FRX), em colaboração com o Grupo LATRAM – Laboratório de Lavra e Tratamento de Minérios da Unipampa Campus Caçapava do Sul. O equipamento utilizado foi o FRX da marca BRUKER, modelo Turbo SD, ilustrado na Figura 10.

3.1.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X

Esta é uma técnica de caracterização que consiste na análise multielementar, não destrutiva que pode ser realizada tanto em amostras sólidas como amostras líquidas. (SCHIMIDT 2002). Inicialmente, as amostras são excitadas por um feixe primário de raios-x e, a partir disso os elementos presentes podem absorver estes fótons emitindo uma fluorescência que caracteriza algum componente presente na amostra. A fluorescência emitida pela amostra, ou seja, a radiação secundária é detectada e classificada conforme a sua energia, de forma a revelar um espectro de fluorescência, fornecendo um gráfico de intensidade em função desta energia (DIAS 2017). Por comparação dos resultados com um banco de dados, as energias dos espectros revelam a composição da amostra enquanto

que a intensidade fica associada a concentração percentual dos elementos presentes na amostra. (SCHIMIDT 2002). Assim, é possível obter um mapeamento químico dos elementos presentes na amostra. Em particular, o equipamento utilizado neste trabalho permite detectar elementos com número atômico superior a 12.

Figura 10 - Equipamento utilizado na análise de Espectrometria de Fluorescência de Raios-x.



Fonte: GONÇALVES, 2019

3.2 Produção dos Vidros Boro Sódico-cálcicos

Uma vez produzida e caracterizada a cinza da casca de arroz, esta foi utilizada para a produção dos vidros.

3.2.1 Cálculos e composições químicas das amostras

Os vidros boro-sódico-cálcicos foram produzidos utilizando a CCA como fonte de sílica (SiO_2). Para efeito de comparação em termos de transparência óptica, foi produzido também uma amostra de referência onde foi utilizado areia como fonte de sílica. Além disso, para a produção de vidros em baixas temperaturas foram utilizados

outros óxidos: óxido de sódio (Na_2O), óxido de cálcio (CaO) e trióxido de boro (B_2O_3). Por outro lado, para produzir vidros transparentes, foi analisado o efeito da adição de trióxido de antimônio (Sb_2O_3) na cor do vidro resultante. Assim, foi definido uma composição do vidro a ser produzido considerando os seguintes percentuais em mol dos óxidos:

$$(40 - x) \text{SiO}_2 : 25 \text{Na}_2\text{O} : 3 \text{CaO} : 32 \text{B}_2\text{O}_3 : x \text{Sb}_2\text{O}_3 \quad (1)$$

onde x corresponde aos valores de 0,00; 0,03; 0,50 e 2,00 mol%, ou seja, cada aumento percentual de Sb_2O_3 está associada a uma diminuição de mesmo percentual de CCA. A Tabela 4 abaixo corresponde aos dados de peso molecular dos óxidos utilizados na produção dos vidros.

Tabela 4 - Peso molecular dos óxidos

Peso molecular (g/mol)	
SiO_2	60,08
Na_2O	61,98
CaO	56,08
B_2O_3	69,92
Sb_2O_3	291,52

A composição dos vidros foi baseada nos seguintes cálculos, considerando a formulação 1 e os dados apresentados na Tabela 4.

No caso da formulação do vidro, para $x = 0$, a massa total para um mol da composição final do vidro se torna:

$$(0,40 \text{mol} \times 60,08 \text{g/mol}) + (0,25 \text{mol} \times 61,98 \text{g/mol}) + (0,03 \text{mol} \times 56,08 \text{g/mol}) + (0,32 \text{mol} \times 69,92 \text{g/mol}) = 63,58 \text{g}$$

Com esta quantidade, é possível calcular a *razão entre as massas (RM)* que fornece a contribuição de cada óxido em relação à massa total.

$$\text{SiO}_2 = (0,40 \text{ mol} \times 60,08 \text{ g/mol}) / 63,58 \text{g} = 0,3780$$

$$\text{Na}_2\text{O} = (0,25 \text{ mol} \times 61,98 \text{ g/mol}) / 63,58\text{g} = 0,2437$$

$$\text{CaO} = (0,03 \text{ mol} \times 56,08 \text{ g/mol}) / 63,58\text{g} = 0,0265$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 = (0,32 \text{ mol} \times 69,92 \text{ g/mol}) / 63,58\text{g} = 0,3518$$

Para produzir uma determinada quantidade de massa da composição desejada para a fundição, é preciso multiplicar esta quantidade pela *razão entre as massas (RM)* para cada óxido. Como exemplo, suponha-se que a quantidade de composição pré-fundição totalize 10g; a Tabela 5 mostra quais seriam as quantidades de massa de cada óxido que devem ser adicionadas.

Tabela 5 - Quantidades em massa dos óxidos adicionados para 10g de vidro.

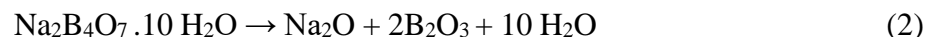
Óxidos	Razão de massas (RM)	RM x 10g
SiO ₂	0,3780	3,780
Na ₂ O	0,2437	2,437
CaO	0,0265	0,265
B ₂ O ₃	0,3518	3,518
Sb ₂ O ₃	0,0000	0,000
Massa Total		10,000g

Porém, para a fabricação dos vidros deste trabalho, o óxido de sódio (Na₂O) foi obtido a partir de carbonato de sódio (Na₂CO₃), enquanto que o óxido de cálcio (CaO) foi obtido do carbonato de cálcio (CaCO₃). Além disso, o trióxido de boro (B₂O₃) foi adicionado a partir de borato de sódio ou tetraborato de sódio hidratado, mais conhecido como bórax (Na₂B₄O₇·10H₂O).

Assim, houve a necessidade de calcular as quantidades corretas em massa dos reagentes carbonato de sódio, carbonato de cálcio e bórax para obter a quantidade desejada dos óxidos de acordo com a formulação 1. Abaixo seguem as relações que permitem converter as massas dos carbonatos e do bórax em termos dos óxidos descritos na formulação 1.

3.2.2 Decomposição do bórax em trióxido de boro

O bórax, quando aquecido, se decompõe de acordo com a reação abaixo:



Considerando a produção de trióxido de Boro, resultante da reação 1, 1 mol de bórax (381,37 g/mol) gera 2 moles de trióxido de Boro (69,91 g/mol). Sendo assim, a relação entre as massas moleculares considerando os coeficientes estequiométricos fica: (1 mol de bórax)/ 2 moles de trióxido de Boro) = $(381,37 \text{ g mol}^{-1} / 2 * 69,92 \text{ g mol}^{-1}) = 2,727$. Este número corresponde ao fator de conversão da massa desejada de B_2O_3 em relação a massa inicial de bórax.

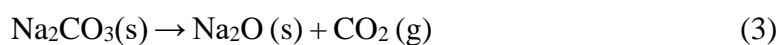
Como exemplo, para ter 5 g de B_2O_3 , deve-se usar uma quantidade de bórax equivalente a: $5 \text{ g} \times 2,727 = 13,635 \text{ g}$.

Por outro lado, de acordo com a equação 3, uma parte do bórax se decompõe em Na_2O . Neste caso, 1 mol de bórax (381,37 g/mol) resulta em 1 mol de Na_2O (61,98 g/mol). Sendo assim, a relação entre as massas moleculares fica: (1 mol de bórax/1 mol de Na_2O) = $(381,37 \text{ g mol}^{-1} / 61,98 \text{ g mol}^{-1}) = 6,153$. Este número corresponde ao fator de conversão da massa de bórax que resulta em óxido de sódio, ou seja, para o mesmo exemplo descrito anteriormente, dos 13,635g de bórax, após a decomposição, 2,216 g ($13,635 \text{ g} / 6,153$) correspondem a Na_2O . O restante da massa de bórax, descontando a massa de B_2O_3 , corresponde à água.

Assim, percebe-se que a utilização do bórax, após sua decomposição com a temperatura, permite produzir dois óxidos que fazem parte da formulação do vidro: B_2O_3 e Na_2O . É importante levar em consideração a presença do óxido de sódio na decomposição do bórax, uma vez que este deve ser somado ao óxido de sódio resultante da degradação do carbonato de sódio para alcançar a correta quantidade na composição final.

3.2.3 Decomposição do carbonato de sódio em óxido de sódio

A equação química que representa a decomposição do carbonato de sódio com a temperatura é:

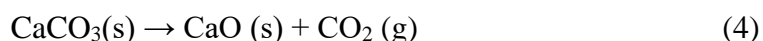


De acordo com a equação 4, 1 mol de Na_2CO_3 (105,99 g/mol) gera 1 mol de óxido de sódio (61,98 g/mol). Para este caso, o fator de conversão da massa desejada de Na_2O em relação a massa inicial de Na_2CO_3 se torna: $(105,99 \text{ g mol}^{-1} / 61,98 \text{ g mol}^{-1}) = 1,710$.

Como exemplo, para ter 2g de Na_2O , deve-se considerar uma massa de 3,42 g de Na_2CO_3 . A massa restante corresponde ao gás CO_2 . Aqui, novamente cabe lembrar que se bórax está presente na composição para a fabricação do vidro, é preciso descontar a massa de Na_2O oriunda da decomposição do bórax à massa gerada a partir do carbonato de sódio.

3.2.4 Decomposição do carbonato de cálcio em óxido de cálcio

A equação química que representa a decomposição por temperatura do carbonato de cálcio é:



De acordo com a equação 5, 1 mol de CaCO_3 (100,09 g/mol) gera 1 mol de óxido de cálcio (56,08 g/mol). Para este caso, o fator de conversão da massa desejada de CaO em relação a massa inicial de CaCO_3 se torna: $(100,09 \text{ g mol}^{-1} / 56,08 \text{ g mol}^{-1}) = 1,785$

Como exemplo, para ter 2g de CaO , deve-se considerar uma massa de 3,57 g de CaCO_3 . A massa restante corresponde ao gás CO_2 . Como exemplo geral Tabela 6 vamos considerar que deseja-se fazer vidro de acordo com os componentes e massas listadas anteriormente na Tabela 5. Para este caso seriam necessárias as seguintes massas de bórax, carbonato de sódio e carbonato de cálcio:

Tabela 6 - Exemplo de massa dos componentes a serem utilizados na produção de vidros.

Óxidos	Massa dos óxidos (g)	Componentes	Fator de conversão	Massa dos componentes (g)
SiO_2	3,780	CCA	1,075*	4,063
Na_2O	2,437	$\text{Na}_2\text{CO}_3 +$ Na_2O do bórax	$[2,437 - (\text{Na}_2\text{O}$ do bórax)] x 1,710	1,501
CaO	0,265	CaCO_3	1,785	0,473
B_2O_3	3,518	Bórax	2,727	9,593

Massa total	10,000			15,630
-------------	--------	--	--	--------

*O fator de conversão para o SiO₂ vem do fato que a CCA possui 93% de massa de SiO₂ conforme FRX.

Para se obter 3,518g de B₂O₃, é necessário 9,593 g de bórax. Desta massa de bórax, 1,559 g correspondem a Na₂O, os quais devem ser levados em consideração para determinar a quantidade de Na₂CO₃. Assim, para o exemplo da tabela, seria preciso adicionar: 2,437-1,559 = 0,878g de Na₂O. Este valor deve ser multiplicado pelo fator 1,710 para determinar a massa de Na₂CO₃ necessária, resultando em 1,501 g.

Considerando os fatores de conversão bem como os parâmetros discutidos acima, a tabela a seguir mostra os valores em gramas utilizados na produção de todas as amostras de vidro deste trabalho, considerando a cinza da casca de arroz com 93% de Sílica, e a areia utilizada na amostra referência, como tendo 100% de sílica. (Tabela 7)

Tabela 7 - Composição das amostras de vidros, variando a porcentagem de óxido de antimônio.

Amostra	Amostra 1 (0,00)	Amostra 2 (0,03)	Amostra 3 (0,50)	Amostra 4 (2,00)	Amostra 5 (areia)
Cinza	4,6616g	4,6549g	4,5516g	4,2358g	7,3588g
Na ₂ CO ₃	1,7082g	1,7070g	1,6889g	1,6338g	2,8994g
CaO	0,5416g	0,5414g	0,5356g	0,5182g	0,9195g
Boráx	11,0886g	11,0810g	10,9640g	10,6062g	18,8223g
Sb ₂ O ₃	0,0000g	0,0157g	0,2599g	1,0060g	0,0000g
Total	18,0000g	18,0000g	18,0000g	18,0000g	30,0000g

Para os vidros fabricados com cinza da casca de arroz, a massa final do vidro correspondeu a aproximadamente 66% da massa dos componentes. O restante são gases provenientes dos carbonatos bem como algum material orgânico que ainda estava presente na CCA. Para o vidro produzido com areia, houve a necessidade de utilizar 30g de componentes uma vez que foi observado uma redução significativa no rendimento, que para este caso, a massa final do vidro correspondeu a somente 25% da massa dos componentes.

3.3 Produção dos vidros

O controle preciso das massas dos diferentes componentes utilizados para fabricar o vidro foi feito utilizando uma balança analítica Marte: Modelo AY220 com o auxílio de uma espátula. A mistura foi homogeneizada com auxílio de pistilo e almofariz de porcelana.

Uma vez que os vidros são fabricados em temperaturas elevadas (normalmente maiores que 1200 °C), faz-se necessário a utilização de cadinhos (recipientes destinados a fundição de materiais) especiais capazes de suportar tal temperatura. Neste sentido, cadinhos de platina são indicados e estes foram os utilizados no presente trabalho. A fusão dos componentes foi feita com os cadinhos de platina destampados. Para a produção dos vidros, dois cadinhos de platina foram utilizados: um suporta aproximadamente 20 g de massa dos componentes enquanto o outro, um pouco menor, suporta aproximadamente 10 g. A Figura 11 mostra imagens dos cadinhos utilizados.

Figura 11 - Cadinhos de Platina utilizados na fusão dos vidros.



Fonte: Autora

Uma vez realizada a mistura dos materiais e estes sendo colocados no cadinho, este foi fundido em um forno tipo mufla da marca Pechini: Modelo ML 1300/Pch a 1200°C, ilustrado na Figura 12. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min para todo processo e foram feitas duas rampas nas temperaturas de 850 °C e 1000 °C, ambas por

1h, a fim de decompor os carbonatos de sódio e cálcio presentes na composição através da liberação de gás CO_2 . Por fim, a fundição completa do vidro ocorre quando o mesmo permanece em uma temperatura de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h.

Cabe ressaltar aqui que foram realizados diferentes testes para definir a melhor taxa de aquecimento, rampas, temperatura e tempo de forno utilizado no processo de fabricação dos vidros.

Por exemplo, para definir a taxa de aquecimento do forno, taxas de 5 e $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ foram testadas mantendo todos os outros parâmetros inalterados. Os resultados mostraram que as amostras de vidro tinham equivalência em toda a sua aparência. Sendo assim, para reduzir o tempo de processo e consequentemente o gasto energético, foi considerada a taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Por outro lado, os carbonatos liberam CO_2 na sua decomposição com a temperatura. Este gás, se não liberado completamente, resulta em vidros com bolhas. Assim, foram feitos também diversos testes com o intuito de eliminar estas bolhas indesejadas que aparecem no vidro após o processo de fabricação. Primeiramente foram testadas a permanência das amostras na temperatura de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ em três tempos diferentes: 120, 180 e 300 min. Em todos os casos não foi possível remover completamente as bolhas, porém foi observado que para um tempo de 120 min a quantidade de bolhas era maior, além de o vidro ser muito viscoso nesta temperatura. Assim foi considerado o tempo de 180 min para a produção dos vidros a $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Com o intuito de remover completamente estas bolhas foram feitos testes utilizando rampas com estágio de $600\text{ }^\circ\text{C}$, que é uma temperatura típica de decomposição dos carbonatos, sendo este estágio de temperatura mantido por 1h. Para este teste não foi observado mudanças significativas na quantidade de bolhas, sendo, portanto desconsiderado. O teste que determinou as rampas utilizadas no processo de fabricação dos vidros, contou com uma rampa com estágios em $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos, seguindo de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por mais 60 minutos. Logo após, o processo seguiu para $1200\text{ }^\circ\text{C}$, mantendo esta temperatura por 180 min (sempre mantendo a taxa de aquecimento como sendo de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Com este processo foi observado uma redução significativa e satisfatória em termos de bolhas dos vidros. Aqui cabe ressaltar que o problema das bolhas surgiu somente nas amostras com CCA que não tinham Sb_2O_3 na composição. Para todas as amostras que tinham a presença deste óxido, não foram observadas bolhas. Isso mostra que este óxido, além de ser o elemento

chave para tornar os vidros feitos com a CCA transparentes, é um excelente afinante uma vez que ele auxilia na nucleação e arrastamento das bolhas.

No que se refere a temperatura final de fabricação dos vidros, testes foram feitos com temperaturas de 1000 e 1100 °C. Embora tenha sido gerado o vidro nestas temperaturas, a viscosidade era muito alta, de forma a não ser possível verter o líquido do cadinho sobre o molde. Este problema da viscosidade foi resolvido produzindo os vidros a uma temperatura de 1200 °C. Ainda com relação a viscosidade, uma comparação entre os tempos de 180 e 300 min a 1200 °C mostrou que para ambos os tempos, a viscosidade foi semelhante, logo, o tempo de 180 min foi aquele considerado para a produção dos vidros.

Figura 12 - Forno mufla utilizado para fundição dos vidros.



Fonte: autora.

Uma vez feita a fusão, o líquido resultante foi vertido em moldes de aço inoxidável de forma retangular Figura 13 pré-aquecidos em uma temperatura de 300 °C, utilizando um forno Mufla marca Inti Figura 8, com auxílio de uma pinça de aço inoxidável. Essa temperatura de pré-aquecimento é necessária para diminuir as tensões superficiais dos vidros produzidos. Os moldes foram mantidos neste forno a uma temperatura de 300 °C por 1h. Após este tempo, o forno foi desligado e as amostras ainda dentro do forno foram

resfriados respeitando a diminuição natural da temperatura do forno, sendo as amostras retiradas após 24 horas.

Figura 13 - Molde de ferro-aço utilizado na produção de vidros



Fonte: Autora

3.3.1 Preparação da amostra e Caracterização

Após o resfriamento das amostras, estas foram cortadas, lixadas e polidas utilizando uma politriz metalográfica, marca Fortel, modelo PFL (Figura 14). Para polir o vidro e assim realizar as medidas ópticas, primeiramente foram utilizadas 4 lixas d'água de diferentes granulações começando pela de maior tamanho do grão. As granulações foram: 80, 120, 1200, até a mais fina de tamanho 2000, variando a direção da amostra entre horizontal e vertical. Para finalizar, as amostras foram polidas em um pano de polimento utilizando água e alumina líquida.

Figura 14 - Politriz utilizada no processo de preparação da amostra.



Fonte: autora.

Uma vez que as amostras estavam polidas, as amostras foram caracterizadas pela técnica de espectrofotometria Uv-Vis na faixa visível do espectro eletromagnético, entre 400 e 700 nm. Os espectros ópticos das amostras fabricadas foram realizados no equipamento da marca BEL PHOTONICS modelo UV-M51, mostrado na Figura 15.

Figura 15 - Equipamento de espectrofotometria utilizado na caracterização.



Fonte: Autora.

Para a realização de medidas de solarização, foi utilizado uma câmera escura considerando uma lâmpada UV com emissão em 365 nm e potência de 50 W. Já para as medidas de fluorescência, foi utilizado o fluorímetro Marca Varian modelo Cary Figura 16 disponível na central analítica do instituto de química da UFRGS. Este equipamento permite a análise, a identificação e a quantificação de substâncias químicas com moléculas suscetíveis a presença de fluorescência. Para as medidas foi considerado o comprimento de onda de bombeio de 380 nm.

Figura 16 - Espectrômetro de fluorescência utilizado para analisar os vidros fabricados



Fonte: Autora

Para realizar as medidas de densidade das amostras produzidas, foram utilizados os seguintes materiais e vidrarias: balança analítica, pipetador de três vias, béquer, pipeta graduada, proveta e conta-gotas. A Figura 17 mostra os materiais utilizados para realização desta medida.

Figura 17 - Materiais utilizados para realização da medida da densidade dos vidros produzidos.



Fonte: Autora

O procedimento consistiu em colocar água destilada em um béquer de 50 mL até a altura de 30 mL (marco escolhido). Logo após, para cada composição, as amostras foram inseridas neste béquer e o volume do líquido deslocado pelas amostras foi retirado com uma pipeta graduada de 5ml (precisão de 0,02 mL) até o marco escolhido (30 mL). O volume do líquido deslocado corresponde ao volume da amostra. Com este volume (v) e a massa (m) de cada amostra, a densidade (d) foi medida considerando a relação $d = m/v$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a metodologia adotada no capítulo anterior, neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos desde a fabricação dos vidros contendo CCA até as suas caracterizações.

4.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A Tabela 8 mostra os principais óxidos presentes na composição da cinza da casca de arroz obtida através da técnica de fluorescência de raios X. Para esta análise, a casca foi calcinada a 800° C por 5h. Como pode ser observado, o maior percentual consiste em óxido de silício, com cerca de 93% de peso percentual, o que justifica sua utilização na produção de vidros. Por outro lado, outros óxidos estão presentes na cinza com destaque para o óxido de manganês. Como descrito no capítulo 2, a presença deste íon metálico fornece uma coloração ao vidro. As medidas correspondem a uma média de cinco CCA produzidas nas mesmas condições com o respectivo desvio médio.

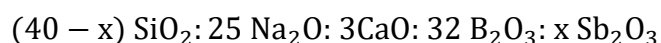
Tabela 8 - Análise da composição química, por fluorescência de raios-X da CCA obtida através da calcinação da CA, em 800 °C.

Óxidos	Percentual em massa
SiO₂	93,00 ± 2,00
Al₂O₃	1,41 ± 0,15
CaO	1,61 ± 0,16
MnO	0,35 ± 0,10
Fe₂O₃	0,14 ± 0,05

Fonte: Autora

4.2 Os vidros e suas características espectrais

Conforme descrito no capítulo 3, os vidros produzidos nesta dissertação seguem a seguinte formulação, considerando os seguintes percentuais em mol dos óxidos:



onde x corresponde aos valores de 0,00; 0,03; 0,50 e 2,00 mol%, ou seja, cada aumento percentual de Sb_2O_3 está associada a uma diminuição de mesmo percentual de CCA. Ainda para a amostra de referência, foi substituído a CCA que tem um percentual de 93% de sílica, conforme dados de FRX, por areia, a qual foi considerada como sendo 100% de SiO_2 .

A Figura 18 corresponde a sequência de 3 vidros fabricados, começando pelo vidro sem adição de Sb_2O_3 , passando pelo vidro com 2,00 mol% até o vidro de referência, com areia em substituição a CCA.

Figura 18- Imagens de três vidros produzidos, onde pode ser observado a mudança de coloração com a adição de Sb_2O_3



Fonte: Autora

Como já apresentado no capítulo 2, os óxidos de metais de transição tais como de ferro e manganês, íons estes presentes na composição da cinza da casca de arroz (como pode ser observado nas medidas por FRX descrito anteriormente), podem ser considerados como óxidos dopantes na composição de materiais vítreos já que estes dão cor ao vidro.

Em particular, a presença de óxido de manganês gera uma banda larga de absorção centrada em 500 nm, banda está relacionada com as transições eletrônicas permitidas do cátion manganês na rede que compõe o vidro. (SRISITTIPOKAKUN et al 2010). Mais especificamente a literatura mostra que se existe a presença majoritária de íons Mn^{2+} na composição do vidro, este tenderá a ser transparente enquanto que se existe a presença de íons Mn^{3+} , surge esta banda de absorção larga em torno de 500 nm, dando coloração ao vidro (LONG et al. 1998; SRISITTIPOKAKUN et al 2010). A coloração devido a absorção em torno de 500 nm está relacionado com a transição eletrônica ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ (Tabela 9).

Tabela 9- (TCC) Teoria do campo cristalino

N° elétrons d	Spin alto - Campo Fraco		Spin baixo - Campo Forte	
	t_{2g}	e_g EECC(Δ_0)	t_{2g}	e_g EECC(Δ_0)
$Mn=d^3$	3	1-0,6	5	0 -1,6 + P

EECC = energia de estabilização do campo ligante; P = Energia de emparelhamento.

Fonte: Autora

Considerando a teoria do campo cristalino (TCC), a coloração dos vidros também pode ser relacionada com as cores das transições d-d, dependendo da energia dos orbitais d. Conforme aTabela 9, o ligante de campo fraco ($\Delta < P$ – spin alto, onde P é a energia de emparelhamento) provoca um pequeno desdobramento dos orbitais d, de forma que todos os elétrons fiquem desemparelhados em t_{2g} e e_g (spin alto). Neste caso, fótons com comprimento de onda no vermelho, de baixa energia, poderão ser absorvidos, transmitindo a cor azul. Para ligantes de campo forte, ($\Delta > P$ – spin baixo) os elétrons ocupam apenas os orbitais t_{2g} , pois o desdobramento é maior, podendo absorver fótons de mais alta energia, na região do azul, apresentando assim cor avermelhada. (SHRIVER; ATKINS, 2003)

Conforme a literatura, complexos aquosos de Mn^{3+} apresentam valores de $\Delta_0 = 21.200 \text{ cm}^{-1}$, em spin alto, já que o ligante OH^- é considerado um ligante fraco (KALLIES; MEIER 2001). Já o ligante silicato, SiO_2^{4-} , não é normalmente encontrado nas séries espectroquímicas, e pode se tornar difícil determinar o estado de spin do íon Mn^{3+} . Contudo, segundo Yoon (YOON, 1977) em vidros sódio silicatos e borossilicatos, os valores de Δ_0 são encontrados em média, entre 12-14% menores em respeito aos complexos em água. Particularmente, os íons Mn^{3+} apresentam Δ_0 5% inferior ao meio aquoso. Com isso, é possível afirmar que os íons Mn^{3+} apresentam configuração de spin alto em vidros predominantemente silicatos, com Δ_0 de cerca 20.200 cm^{-1} . Esta diferença energética corresponde a uma absorção a 495 nm, que corresponde perfeitamente com o pico de absorção encontrado nos espectros UV-Vis.

Desta forma, pode-se observar na figura 20 (a) que o vidro sem a presença de antimônio exibe coloração avermelhada indicando a presença do íon Mn^{3+} na sua composição. Por outro lado, após adição de óxido de antimônio na composição do vidro fabricado, ocorre uma reação deste óxido com o óxido de manganês, reduzindo Mn^{3+} em Mn^{2+} , uma vez que se observa que o vidro tende a ser transparente na medida que se usa Sb_2O_3 .

Neste sentido, a presença de um material específico que reaja com os íons transformando Mn^{3+} em Mn^{2+} (reação redox) pode auxiliar na cor do vidro final. Um dos elementos que podem fazer esta redução é o antimônio (Sb), pois durante o aquecimento do material, o processo de oxidação do Sb^{3+} para Sb^{5+} pode reduzir os metais presentes na amostra. O potencial redutor do antimônio (Sb^{3+}/Sb^{5+} , $E^0 = 0,649 \text{ V}$) tem sido amplamente utilizado para a síntese de vidros que contém nanoestruturas em sua matriz vítrea (SOM; KARMAKAR, 2010). Na Tabela 10 é possível identificar os potenciais eletroquímicos para definição de uma reação espontânea ($\Delta E > 0$).

$$\Delta E = E_{\text{red}} - E_{\text{oxi}}$$

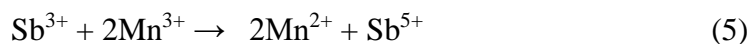
$$\Delta E = 1,541 - 0,649 = 0,892 \text{ V}$$

Tabela 10 - Potenciais eletroquímicos

$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	$E^\circ \text{ (v) oxi} = -1,541 \text{ V}$
$\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+} + 2\text{e}^-$	$E^0 \text{ (v) red} = 0,649 \text{ V}$

Fonte: Autora

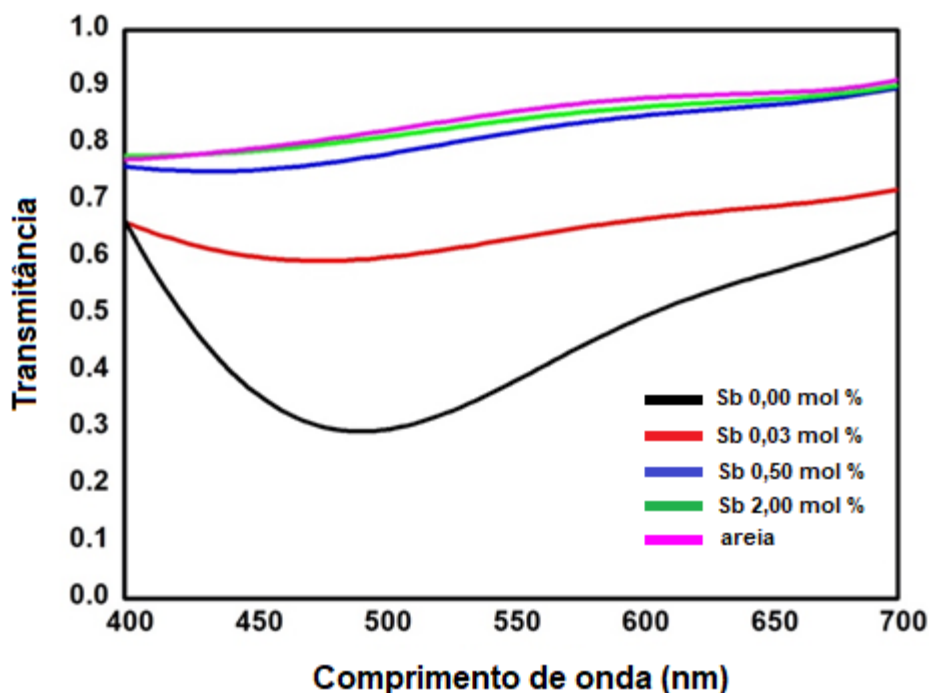
Sendo assim, a presença de antimônio na composição de um vidro que tenha o íon Mn^{3+} , pode reagir com este íon transformando-o em Mn^{2+} (reação redox) de forma que a cor mude de um avermelhado para transparente. Em um trabalho publicado por LONG et al. (1998), os autores mostram que o antimônio, atuando como este agente redutor, reage conforme a seguinte reação redox:



Desta forma, conforme pode ser observado na Figura 18(b), a presença do antimônio tornou o vidro transparente, o que indica que houve esta reação redox. Para analisar o efeito da adição do Sb_2O_3 na transparência dos vidros, diferentes percentuais em mol deste óxido foram adicionados à composição na fabricação. A figura 21 mostra os espectros de transmitância das amostras, na faixa visível do espectro eletromagnético entre 400 e 700 nm amostras, com a presença de 0,00; 0,03; 0,50 e 2,00 mol% na composição. Todas as amostras medidas possuem 10 mm de espessura. Como pode ser observado, o espectro da amostra que não tem a presença de Sb_2O_3 revela claramente a presença de uma banda em torno de 500 nm, evidenciando a presença do íon Mn^{3+} . Por outro lado, pode-se observar que com a adição mínima de Sb_2O_3 (0,03% mol), a banda de absorção em 500 nm começa a diminuir. Mais especificamente, para a espessura medida, a transparência em torno de 500 nm aumenta em 100%. Este resultado confirma que o antimônio está atuando como agente redutor na reação o manganês. Entretanto, é possível ainda observar uma coloração avermelhada (muito pouca) nas amostras com este percentual de 0,03% mol. Assim outros percentuais foram considerados e conforme pode ser observado na Figura 19, percentuais de 0,50% mol já são suficientes para que o vidro tenha uma transparência na faixa visível do espectro eletromagnético semelhante à amostra de referência (areia na composição). Estes

resultados demonstram que vidros transparentes podem ser fabricados utilizando a CCA (contendo diferentes óxidos considerados como sendo impurezas) com a simples adição de Sb_2O_3 em baixas concentrações.

Figura 19 - Espectros de transmitância dos vidros fabricados considerando a amostra de referência (vidro feito com areia) e amostras com diferentes concentrações de Sb_2O_3



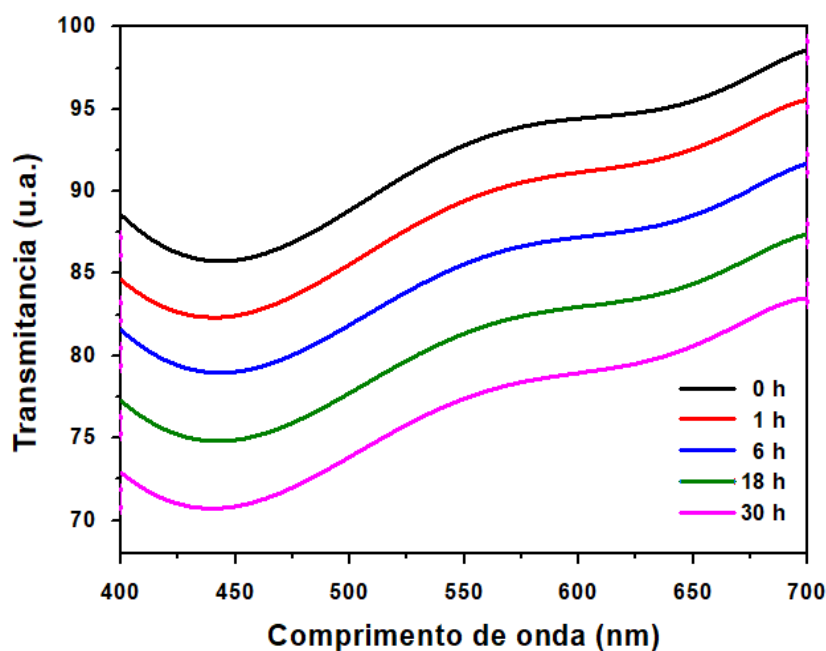
Fonte: Autora.

Por outro lado, ainda considerando a reação redox (equação 6), um estudo mostrou que se o vidro for exposto a radiação ultravioleta por longos períodos de tempos - processo conhecido como solarização -, existe uma reação de troca de elétrons no sentido contrário a esta reação dentro da matriz vítrea. Os autores relatam que, embora com uma intensidade menor, isto faz com que uma banda de absorção característica da presença de íons Mn^{3+} reapareça, colorindo o vidro novamente. A exposição à radiação UV atua até que um equilíbrio se estabeleça na matriz vítrea. Os autores afirmam ainda que esta intensidade da banda de absorção diminui bastante quando é aumentado a quantidade de antimônio em relação ao manganês.

Neste sentido, com o objetivo de avaliar se as amostras produzidas apresentam o processo de solarização, foi analisada a amostra com transparência similar a amostra de referência, porém com menor percentual Sb_2O_3 (0,50% mol). Os ensaios foram realizados

expondo a amostra ao UV (50W) por: 1h, 6h, 18h e 30h. Para cada tempo de permanência ao UV, a amostra foi analisada por espectroscopia. A Figura 20 mostra os resultados dos espectros após o processo de solarização.

Figura 20 - Espectros de transmitância para diferentes tempos de exposição ao UV (365 nm).



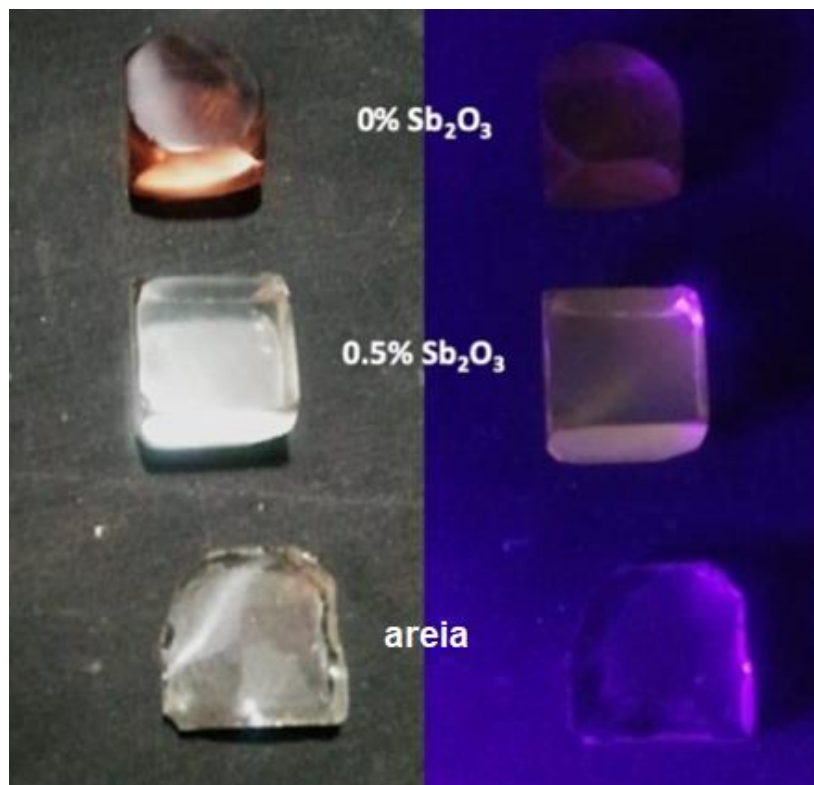
Fonte: Autora

Como pode ser observado, não existe variação da transparência óptica do vidro após as exposições (os espectros foram deslocados no eixo y para melhor visualização). O processo de solarização - reversão do equilíbrio Mn-Sb e como consequência a volta da banda de absorção devido a presença do íons Mn^{3+} - para o tempo de exposição não ocorreu nos vidros produzidos, de forma que a transparência observada após o processo de fabricação se mantém, mesmo em condições extremas de exposição à radiação UV.

Durante as medidas de solarização, foi observado que as amostras com a presença de Sb_2O_3 apresentaram um brilho característico, com uma coloração alaranjada, ou seja, uma fluorescência em torno de 600 nm. Esta fluorescência não foi observada nas amostras sem a presença de Sb_2O_3 . A Figura 21 mostra imagens de três amostras sob iluminação normal e iluminação por lâmpada UV. As amostras foram: vidro feito com areia (referência) sem antimônio, vidro feito com CCA sem antimônio e vidro feito com CCA

e 0,5% Sb_2O_3 . Como pode ser observado, somente a amostra com a presença de Sb_2O_3 na composição apresenta uma luminescência.

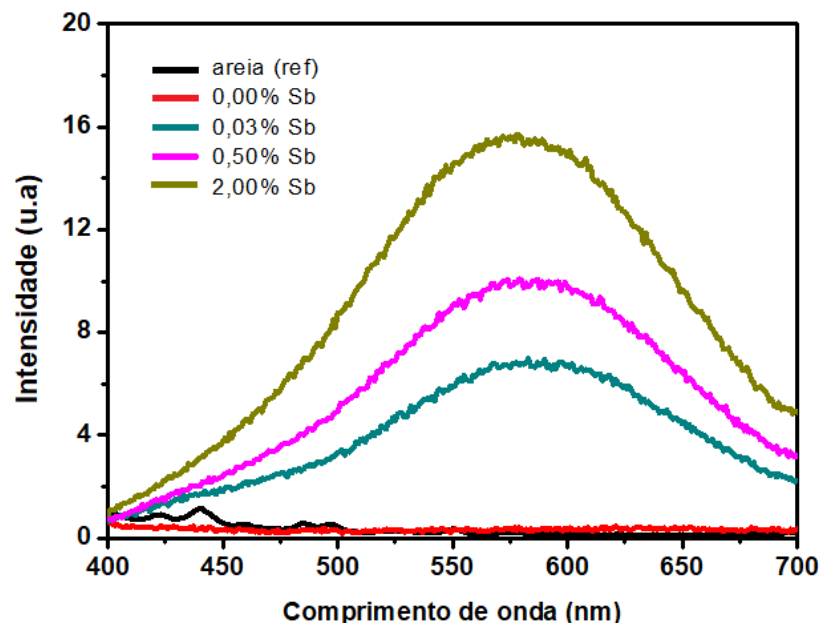
Figura 21 - Imagens dos vidros com: CCA e 0% Sb_2O_3 , CCA e 0,5% Sb_2O_3 e areia e 0% Sb_2O_3 antes e após a exposição ao UV.



Fonte: Autora

É conhecido que os picos de luminescência de íons dependem do estado de oxidação e simetria de coordenação com átomos de oxigênio da rede vítrea (ELISA; SAVA; DIACONU; URSU; PATRASCU, 2009). No trabalho de (ELISA, et al. 2009) foi mostrado que o íon Mn^{2+} tem um pico de absorção em 280 e 365 nm e este tem uma fluorescência típica com pico em torno de 600 nm. Considerando este trabalho, foi realizado um estudo baseado nas características luminescentes das amostras, utilizando o comprimento de onda de 380 nm como fonte de excitação, com o objetivo de avaliar se existia um pico em torno de 600 nm. Todas as medidas foram feitas considerando as amostras de vidro com espessuras de 10 mm. A Figura 21 mostra os espectros de emissão das amostras produzidas com diferentes concentrações de óxido de antimônio.

Figura 22 - Espectros de emissão das amostras produzidas com diferentes concentrações de óxido de antimônio.



Fonte: Autora.

Como pode ser observado, somente as amostras com a presença de antimônio exibem fluorescência, com uma banda larga e um pico em torno de 600 nm. De acordo com (BAMFORD, 1997) o pico de intensidade em torno de 600 nm é devido aos íons Mn^{2+} num sítio de rede modificada (no caso, arranjo de coordenação octaédrica).

Sendo assim, a característica emissão alaranjada dos vidros confirma a presença de íons Mn^{2+} em uma simetria octaédrica. Desta forma, pode-se afirmar que de fato a presença de antimônio na composição do vidro reagiu com o manganês tornando o íon Mn^{3+} em Mn^{2+} , de forma a mudar a coloração de um avermelhado para transparente.

4.3 Medidas de densidade

Para finalizar, os vidros produzidos foram avaliados quanto à sua densidade. Considerando o procedimento experimental descrito no capítulo 3, os resultados mostraram que os vidros produzidos possuem uma densidade média de $2,55 \pm 0,05$ (g/cm^3). Pode-se dizer que não houve alterações desta densidade para as amostras com diferentes percentuais de antimônio. Para aplicações em microesferas retrorrefletoras, a norma NBR 16184 (ABNT, 2013) revela que a densidade de massa das microesferas para

os diferentes grupos de aplicação deve ser entre 2,4 a 2,6 g/cm³. Neste sentido, os vidros fabricados neste trabalho se encaixam nesta aplicação uma vez que estes estão de acordo com a norma NBR 16184.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos nesta dissertação permitiram obter conclusões de que é possível produzir vidros boro-sódico-cálcicos utilizando a cinza da casca de arroz como substituta da sílica proveniente da areia. Bem como, a inserção de óxido de Boro na composição permitiu gerar vidros a 1200 °C, ou seja, em temperaturas mais baixas que vidrossilicatos comerciais. Com a utilização de óxido de antimônio (Sb_2O_3) em percentuais baixos, foi possível produzir vidros com alto grau de transparência na região do espectro visível.

A reação do óxido de antimônio (Sb_2O_3) com o óxido de manganês fez com que o Mn^{3+} se transformasse em Mn^{2+} , resultando em uma mudança de coloração do avermelhado para o transparente. Desta forma, considerando que a CCA possui óxido de manganês na sua composição, a inserção de óxido de antimônio pode ser considerado uma boa solução para tornar o vidro transparente. Uma análise foi feita nas amostras fabricadas considerando o processo de solarização que corresponde a reversão do equilíbrio Mn-Sb e como consequência a volta da banda de absorção devido a presença dos íons Mn^{3+} . Para o tempo de exposição analisado, o processo de solarização não ocorreu, de forma que a transparência observada após o processo de fabricação se manteve, mesmo em condições extremas de exposição à radiação UV.

Medidas através de espectros de fluorescência revelaram picos de emissão em torno de 600 nm, para amostras com Sb_2O_3 na composição dos vidros. De acordo com a literatura, esta emissão corresponde a presença de íons Mn^{2+} , o que permitiu confirmar a presença deste íon nos vidros fabricados, justificando assim a coloração transparente dos vidros com antimônio na composição. Além de tornar o vidro transparente, foi observado que a presença de antimônio favorece a diminuição de bolhas nos vidros produzidos, ou seja, este óxido funciona como um excelente afinante uma vez que ele auxilia na nucleação e arrastamento das bolhas. No que se refere a densidade, não foram notadas diferenças significativas entre os vidros produzidos. As medidas revelaram que os vidros produzidos possuem uma densidade média de $2,55 \pm 0,05$ (g/cm^3), densidade esta que se encaixa em diversas aplicações, destacando-se as microesferas retrorrefletoras.

REFERÊNCIAS

AKERMAN, M. **Introdução ao vidro e sua produção**. São Paulo: ABIVIDRO, 2013. Disponível em <http://www.certev.ufscar.br/documentos/arquivos/introducao-ao-vidro>. Acesso em abril de 2020.

AKERMAN, M. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**. Apostila: Saint – Gobain Vidros Brasil, Centro técnico de elaboração do vidro, 2000.

ALVES, F. J. L; GIMENEZ, I de F; MAZALI, I.O. **Vidros**. Química Nova na Escola. Cadernos temáticos, Edição Especial, p.13-24, 2001. Disponível em <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_divulgacao_vidros.pdf> Acesso em: abril de 2020.

ANGEL, J. D. M; VÁSQUEZ, T. G. P; JUNKES, J. A; HOTZA, D. **Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado**. Química nova, 2009.

BAMFORD, R. C. **Colour Generation and Control in Glass**. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam and New York, 1977.

BENTES, I. **O VIDRO PLANO – ABRAVIDROS**. Ano 61 - nº 548, página 24, agosto, 2018. Disponível em <https://pdf.magtab.com/leitor/136/edicao/19461>. Acesso em: Abril de 2020.

BISCOE, J; ROBINSON, JR. C.S; WARREN, B.E. **X-Ray study of boric oxide-silica glass**. Journal of the american ceramic society. Vol, 22. Nº 6. 1938.

BOURHIS, ERIC LE, **Glass: Mechanics and Technology**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, 2008.

BUOSI, M, G. **Extração do óleo de abacate (*Persea americana Mill*) visando à produção de biodiesel e sua caracterização**. Trabalho de conclusão de curso superior de Tecnologia em biocombustíveis – UFPR/setor Palotina. 2013. Disponível em:

<https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/35141/tccGabrielaMB.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: abril de 2020.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**. Safra 2017/18. n.12 p. 25 - 32. 2018. Disponível em: <http://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/safra-de-graos-poeraatingir2279-milhoes-detoneladasem20172018/AcompanhamentodaSafraBrasileiraGros4Levantamento20172028.pdf/iew>. Acesso em maio de 2020.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**. Safra 2019/20. n.3. V 7 p. 11. 2019. Disponível em <<http://www.conab.gov.br>> Acesso em maio de 2020.

CUNHA, J. C. C; et al. Relatório do projeto de pesquisa “**aproveitamento energético da casca de arroz**”. Porto Alegre: CIENTEC – FINEP, 1986.

DAMAZIO, M. Z. L; PETERSON, M; SANTOS, P. C; ZACCARON, A; ROSSO, F; NANDI, S, V; OLIVEIRA, M. C; **Estudo da utilização de matéria-prima fundente oriundo da mineração de boro em processo de cerâmica vermelha**. Cerâmica Industrial, julho/agosto 2017. P. 30. Disponível em: <https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/10.4322/cerind.2017.003/pdf/ci-22-4-27.pdf> Acesso em abril de 2020.

DANEWALIA, S. S; SHARMA, G; THAKUR, S; SINGH, K. **Agricultural wastes as a resource of raw materials for developing low-dielectric glass-ceramics**. ScientificReports 6:1-12.DOI: 10.1038/srep24617.2016. Disponível: em www.nature.com/articles/srep24617. Acesso em: maio de 2020.

DELLA, V.P; KÜHN,I; HOTZA, D. **Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria prima na fabricação de refratários de sílica**. Química Nova, São Paulo, v.24, n.6, p. 778-782, 2001.

DELLA, V.P.; KÜHN,I.; HOTZA, D. **Reciclagem de resíduos agro-industriais: cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica**. Cerâmica Industrial, v.10, n.2, p.22-25, 2005.

DIAS, N. L. B.; OLIVEIRA, F. D.; ANJOS, J.M. **The utilization and multidisciplinary relevance of X-rays spectroscopy.** Rev. Bras. Ensino Fís. vol.39 n°4 São Paulo, 2017. Disponível em <https://doi.org/10.1590/1806-9126-rbef-2017-0089>. Acesso em maio de 2020.

DIAS, S. V. **Estudo do processo de recozimento na reciclagem de vidros para fabricação de produtos utilitários.** Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais. P. 30. Campina Grande, 2014. Disponível em <http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2017.013> acesso em maio de 2020.

ELISA, M; SAVA, B; DIACONU, A; URSU, D; PATRASCU, R. **Fluorescence of copper manganese and antimony ions in phosphate glass host.** Journal of Non-Crystalline Solids, July 2009.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Statistical data bases.** Capturado em 15 abr. 2006. Online. Disponível na Internet: <http://www.fao.org>. Acesso em: Abril 2020.

FEITOSA, c. a. c. **Síntese, cristalização e caracterização de vidros do sistema $Ti_2O-BaOB_2O_3$.** 2004. P 208. Tese (Doutorado), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

FELISBERTO, B. C.; **Rendimento e cor de selênio e seus compostos na coloração d vidros sodo-cálcicos.** Dissertação apresentada à Escola politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. P. 10-11. 2006.

FERREIRA, S. A. F.; **Preparação de vidros boratos dos sistemas $50B_2O_3-15PbO-(35-x) Li_2O-xNa_2O$ e $50B_2O_3-15PbO-(35-x) LiF-xNaF$ e determinação do efeito dos alcalinos mistos.** 2010. p 85. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

FOLETTTO, E.L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R.S.; PORTUGAL, U.L.; JAHN, S.L. **Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz.** Química Nova. 2005.

GATTAI, B. B.; LUNARNINI, F. C.; YAMAUTI, M. F. Y.; ARMADA, S. L. S.; **Produção de vidraria de laboratório. In: Tecnologia em vidros científicos.** São Paulo:

Corning do Brasil, 1990. (Apostila do Convênio Instituto Mauá de Tecnologia e Corning do Brasil).

GONÇALVES, S. L. J; **Fabricação de vidros utilizando sílica proveniente da cinza da casca de arroz.** Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia. 2019. Universidade Federal do Pampa. Alegrete RS.

GOVINDARAO, V. M. H. **Utilization of rice husk - A preliminary analysis.** J. Sci. Ind. Res, n. 39, p. 495 - 515, 1980. Disponível em: <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/6742193>. Acesso em: abril de 2020

GUEDES, S; **Efeitos da tempera térmica e química em um dielétrico de vidro.** Dissertação apresentada ao Instituto de pesquisas tecnológicas do estado de São Paulo. IPT. São Paulo, 2017.

HOFFMANN, R. **Metodo avaliativo da geração regionalizada de energia, em potências inferiores a 1MW, a partir da gestão dos resíduos de biomassa - o caso da casca de arroz.** Tese de Doutorado em Engenharia - UFRGS, Porto Alegre, 1999. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/11967>. Acesso em: maio 2018.

INSTITUTO RIOGRANDENSE DO ARROZ. **Boletim de Resultados da Lavoura de Arroz - Safra 2017/18. Porto Alegre.** 2018. Disponível em: <https://irga-admin.rs.gov.br/upload/arquivos/201807/30100758-boletim-final-da-safra-201-18-final.pdf>. Acesso em: abril de 2020.

INTEBRA – Disponível em <<https://intebra.com.br/microesferas-vidro-sinalizacao/>>

JAMES, J.; SUBBARAO, M. **Characterization of Silica in Rice Husk Ash.** American Ceramic Society Bulletin, v. 65, p. 1177 - 1180, 1986. Disponível em: <https://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=7908359>. Acesso em: abril 2020.

KAEWKHAO, J; LIMSUWAN, P - **Utilization of rice husk fly ash in the color glass production** – Sciverse sciense direct 2011.

KALLIES, B; MEIER, R. **Electronic Structure of 3d $[M(H_2O)_6]^{3+}$ ions from Sc^{III} to Fe^{III}: A Quantum Mechanical Study Based on DFT Compositions and Natural Bond Orbital Analyss.** 2000.

KIM, U.; CARTY, W. M.; SINTON, C. W. **Selective batching for improved commercial glass melting.** In: Advances in fusion and processing of glass III. Ceramic Transaction. V 141. The American Ceramic Society, Ed. J. R. Varner et al, p. 99-106. 2004.

KRISHNARAO, R.V.; SUBRAHMANYAM, J. e KUMAR, T.J. **Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash.** Journal of the European Ceramic Society, 21. p. 99-104. 2001.

LASSALI, L. A. T – **Gerenciamento de resíduos químicos normas e procedimentos gerais.** Universidade de São Paulo Prefeitura do Campus Administrativo de Ribeirão Preto Laboratório de Resíduos Químicos. Ribeirão Preto, São Paulo. Disponível em https://www.sorocaba.unesp.br/Home/CIPA/normas_gerenciamento.pdf. Acesso em maio de 2020.

LEE, S. C; MATORI, A. K; AZIZ AB, HJ. S; KAMARI, M. H; ISMAIL, I; ZAID, M. H. M. **Influence of zinc oxide on the physical, structural and optical band gap of zinc silicate glass system from waste rice husk ash.** Optik, V 136, May 2017, P 129-135. www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0030402617301778#!. Acesso em maio de 2020.

LEE, T; OTHMAN, R; YEOH, Y. F. **Development of photoluminescent glass derived from rice husk. 2013.** Disponível em: http://www.researchgate.net/publication/256762640_Development_of_photoluminescent_glass_derived_from_rice_husk. Acesso em maio de 2020.

MAIA, O. G. B; SOUZA, T. M; ARCARO, S; DE OLIVEIRA, N. M. T; WERMUTH, B. T; OLIVEIRA, N. P. A; RODRIGUES NETO, B. J. **Caracterização de vidro sódico-cálcico produzidos a partir de resíduos sólidos.** Cerâm. Ind., vol. 22, n° 2, p.32-39, 2017.

MARÇAL, B. S. L. R; SILVA, P. H. M; LIMA, S. E; LOURO, L. H. L. **Production of borosilicate glasses from residues of ornamental rocks.** Materials Science Forum 2012. Disponível em - doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.629. Acesso em maio de 2020.

MARIN, D. **Revalorization of Rice Husk Waste as a Source of Cellulose and Silica.** *Fiberand Polymer* Vol 16. 2015.

MARQUES, F. **O alvo é o bagaço.** *Revista Pesquisa Fapesp*, edição 163 – setembro 2009. Disponível em <https://revistapesquisa.fapesp.br/2009/09/01/o-alvo-e-o-bagaco/>. Acesso em: abril de 2020.

MATTOS, A. L. A.; ROSA, M. de F.; SOUZA FILHO, M. de S. M. de; MORAIS, J. P. S.; ARAÚJO JÚNIOR, C. P. de. **Painéis elaborados com resíduos da casca de coco-verde.** Embrapa Agroindústria Tropical – Fortaleza, CE Dezembro, 2011. Disponível em <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/55353/1/CIT11004.pdf>. Acesso em abril 2020.

MEHTA, P. K.; PITT, N. **Energy and industrial materials from crop residues.** *Resource Recovery and Conservation*, v. 2, n. 1, p. 23-38, 1976. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304396776900159>. Acesso em: junho 2018.

NACIMENTO, M. L. F. **Condutividade elétrica de vidros de boratos, silicatos e silico-sulfatos de íons alcalinos.** 2000. Dissertação (Mestrado em física). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2000.

NAVARRO, J. M. F. **El Vidrio: Constitución, fabricación, propiedades.** Madrid: Consejo superior de investigaciones científicas, 2ª ed. 1991.

NOGUEIRA, F, R, G. **A extração de areia em cursos D'água e seus impactos: proposição de uma matriz de interação** - Trabalho Final de Curso apresentado ao Colegiado do Curso de Engenharia Ambiental E Sanitária da Universidade Federal de Juiz de Fora, 2016. Acesso em: abril 2020.

PEDRONI, C, G; SANTOS, S. **A utilização de cinza de casca de arroz e borracha de pneu na produção de concreto de alto desempenho.** Apresentado no Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC'2016 Foz do Iguaçu, Brasil.2020.

PERKAMPUS, H. H. **UV-VIS Spectroscopy and its Applications.** Springer Science & Business Media, 2013. Disponível em:

https://books.google.com.br/books?hl=ptBR&lr=0&id=6ejwCAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq=UVVIS+Spectroscopy+and+its+Applications&ots=bOQUos0OSR&sig=i_Zgc_YQAWDK2EesehRKtNB0Otg#v=onepage&q=UVVIS%20Spectroscopy%20and%20its%20Applications&f=false. Acesso em maio de 2020.

POUEY, M.T. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Brasil. 2006.

POUEY, M.T.; DAL MOLIN, D.C.C.; BERGMANN, C.P. **Avaliação de diferentes processos de moagem de cinzas de casca de arroz residuais com diferentes características mineralógicas através do Índice de Atividade Pozolânica**. In: 49º Congresso Brasileiro do Concreto – CBC 2007, Bento Gonçalves, Anais. Bento Gonçalves: CBC 2007.

ROCHA, P. R. F; TEIXEIRA, G. S. L. **Strategies to increase sensitivity in UV-VIS**.

SCHIMIDT, F; BUENO, S. M. I. M; POPPI, J. R. **Aplicação de alguns modelos quimiométricos à espectroscopia de fluorescência de raios-x de energia dispersiva**. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP. Química Nova vol.25 n°6. São Paulo 2002.

SCHWAB, F. S. M. **Estudo do desempenho dos matéria de demarcação viária retrorrefletivos**. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Ouro Preto. 1999

SEVERO, S, L; ARMAS, G, E, L; PERES, M, D; RODRIGUES, B, J; CAMPANELLI, A, D. **Caracterização da cinza de serragem de madeira por fluorescência de raios-X e espectroscopia Raman**. Agosto 2019 vol. 1 num. 6 - XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica.

SHELBY, J.E. **Introduction to Glass Science and Technology**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. Pág 3. 1997

SHIOW-YI CHEN; PO-FONG CHOU; WAI-KONG CHAN; HSIU-MEI LIN. **Preparation and characterization of mesoporous bioactive glass from agricultural waste rice husk for targeted anticancer drug delivery.** *Ceramics International*.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica.** 3. ed.2003.

SILVEIRA, A, A. **A utilização de cinza de casca de arroz com vistas à durabilidade de concretos: estudo de ataque por sulfatos.** Dissertação Mestrado em Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 35 - 139. 1996. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/3468>. Acesso em: abril 2020.

SILVEIRA, A, A.; DAL MOLIN, D, C, C.. **A Influência do Tratamento Térmico da Cinza de Casca de Arroz na pozolanicidade e na Resistência à Compressão de Argamassas.** I Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. Goiânia, v. 16, n. 17, 1995. p. 15 - 24, 1995. Disponível em: <https://www.gtargamassas.org.br/eventos/file/1-a-influencia-do-tratamento-termico-da-cinza-da-casaca-de-arroz-na-pozolanicidade-e-a-resistencia-a-compressao-de-argamassas>. Acesso em maio de 2020.

SINGH, K. KUMAR, V; PANDEY, O. P. **Structura optical properties of barium borosilicate glasses.** *Physica B* 2010; **405**: 204-207.

SOM, T; KARMAKAR, B. **Surface Plasmon Resonance and Enhanced Fluorescence Application of Single-step Synthesized Elliptical Nano Gold-embedded Antimony Glass Dichroic Nanocomposites.** Springer ScienceBusiness Media, LLC 2010.

SOUZA, C. L; **Estudo das propriedades ópticas e estruturais dos vidros borossilicatos dopados com Érbio e Prata.** Dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em física, p 40. Universidade de Juiz de fora, 2013.

SRISITTIPOKAKUN, N. et al. **Coloration in Soda-Lime-Silicate Glass System Containing Manganese.** *Advanced Materials Research*, v. 93 - 94, p. 206 - 209, 2010. Disponível em: <https://www.scientific.net/AMR.93-94.206>. Acesso em: maio de 2020.

TEIXEIRA, R.S; RINCÓN, Ma. J; ROMERO, M.; MAGALHÃES, S. R; SANTOS, A. T G.; **Utilização da cinza de bagaço de cana de açúcar para produzir material vitro-**

cerâmico do sistema SiO₂-CaO-Na₂O. Departamento de Física, Química e Biologia Faculdade de ciência e tecnologia (FCT, Universidade Estadual Paulista (UNESP). Presidente Prudente – São Paulo.

TOFFOLI, S. **Estrutura e formação dos vidros.** Escola politécnica da USP - PMT5783 – Fundamentos de Ciência e Engenharia de Materiais. São Paulo, 2014. Disponível em [http://www.pmt.usp.br/pmt5783/AulaCer%C3%A2mica3\(Vidros\)-2014.pdf](http://www.pmt.usp.br/pmt5783/AulaCer%C3%A2mica3(Vidros)-2014.pdf). Acesso em abril de 2020.

TUSCHAROEN, S; KAEWKHAO, J; LIMSUWAN, P; CHEWPRADITKUL, W. **Structural, Optical and Radiation Shielding Properties of BaO-B₂O₃-Rice Husk Ash Glasses.** Procedia Engineering 32 (2012) 734 – 739 – Novembro 2011. Volume 43, Issue 2, February 2017, P. 2239-2245.

YOON, I. J. **Absorption spectra of transition metal ions in glasses as functions of oxygen pressure, temperature, and composition.** Restropective Theses and dissertations. 1977

ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state.** Cambridge Press, 1991.