

---

## RESUMO

Vidros comerciais de base silicato do tipo sodo-cálcico, apresentam coloração pela presença de óxidos de metais de transição, tais como ferro e cobalto, ou pela presença de elementos não-metálicos, tais como o selênio. Geralmente, a presença de selênio metálico ( $\text{Se}^0$ ) num vidro silicato confere-lhe a cor rosa (depende de seu estado de oxidação). Desse modo, industrialmente, adiciona-se selênio à composição de vidros quando se deseja produzir vidros róseos ou, mais freqüentemente, quando se deseja mascarar a cor esverdeada conferida pela presença de ferro, o principal contaminante das matérias-primas naturais. Entretanto, o selênio é encontrado em pequenas quantidades na natureza, daí seu alto custo. Além disso, da quantidade inicial de selênio colocada na composição de vidros industriais sodo-cálcicos, quase 80% são vaporizados durante a etapa de fusão do vidro. Este trabalho é dedicado ao estudo do efeito da adição de diferentes compostos portadores de selênio como matéria-prima em substituição ao selênio metálico, visando a redução da volatilização de selênio durante a fusão. Além do selênio metálico, foram utilizados selenitos de sódio, de bário, de zinco e de ferro. Os vidros foram obtidos por fusões em escala de laboratório, em cadinhos de alta alumina, a  $1500^\circ\text{C}$ , em forno elétrico. A seguir determinou-se a composição química de cada vidro obtido, por fluorescência de raios X e sua cor, através da determinação de suas coordenadas cromáticas no sistema  $\text{CIEL}^*a^*b^*$ . A análise dos resultados teve como principal conclusão que a concentração final de selênio no vidro é função apenas de sua quantidade no banho, independentemente do composto químico que lhe forneceu.

Palavras-chave: 1.Selênio 2.Vidros 3.Cor em vidros

---

---

## ABSTRACT

Commercial silicate glasses of the soda-lime system attain color by the presence of transition metal oxides, such as iron and cobalt, or by the presence of non-metallic elements, like selenium. Usually, the presence of metallic selenium ( $\text{Se}^0$ ) in a silicate glass results in a light pink coloration (depends on its oxidation state). Therefore, industrially, selenium is added to a glass composition when the objective is to obtain a pink color glass, or, more often, when the objective is to mask the greenish coloration resultant from the presence of iron, the most usual contaminant in the natural raw-materials. However, selenium occurs in the nature only in small quantities. Besides, from the initial selenium added to industrial soda-lime batch compositions, almost 80% volatilize during melting. This work is dedicated to the study of the effect of adding selenium from different raw-materials, substituting for the metallic selenium, with the principal objective of reducing the loss of this element during glass melting. Along with metallic selenium, sodium, barium, zinc, and iron selenites were employed. The glasses were obtained in laboratory scale meltings in alumina crucibles, at  $1500^\circ\text{C}$ , in an electrical furnace. After that, the chemical composition of each glass was obtained by X-ray fluorescence, and its color was measured according to the chromatic coordinates in the CIEL\*a\*b\* method. The main conclusion that can be drawn from the analysis of the results is that the selenium concentration in the final glass is a function only of the quantity of selenium present in the melt, independently of the chemical compound which supplied such selenium.

Key-words: 1.Selenium 2.Glass 3.Glass color

---

---

## SUMÁRIO

<b>Resumo</b>	i
<b>Abstract</b>	ii
<b>Sumário</b>	iii
<b>Lista de Figuras</b>	v
<b>Lista de Tabelas</b>	vi
<b>Lista de abreviaturas e siglas</b>	vii
<b>1. Introdução</b>	1
Objetivos	3
<b>2. Revisão de Literatura</b>	4
2.1. O estado vítreo e o ponto de transição vítrea	5
2.2. Vidros silicatos	7
2.3. Tipos de vidros fabricados pela indústria	10
2.3.1. <i>Sílica fundida</i>	10
2.3.2. <i>Vidros sodo-cálcicos</i>	10
2.3.3. <i>Vidros borossilicatos</i>	10
2.3.4. <i>Vidros aluminossilicatos</i>	11
2.3.5. <i>Vidros ao chumbo (Cristais)</i>	11
2.4. Matérias-primas	11
2.4.1. <i>Matérias-primas naturais</i>	12
2.4.2. <i>Matérias-primas industriais</i>	12
2.4.3. <i>Rejeitos</i>	12
2.5. Função dos óxidos - um ponto de vista industrial	12
2.5.1. <i>Óxidos formadores de rede ou vitrificantes</i>	12
2.5.2. <i>Modificadores de rede</i>	13
2.5.3. <i>Óxidos estabilizantes</i>	14
2.5.4. <i>Afinantes</i>	15
2.5.5. <i>Oxidantes e Redutoras</i>	15
2.5.6. <i>Colorantes</i>	16
2.5.7. <i>Descolorantes</i>	16
2.6. A cor	17
2.7. Controle da cor	19
2.8. A cor em vidros	22
2.9. Metais de Transição e Terras Raras	23
2.10. Efeito da óxido-redução	24
2.11. Controle da óxido-redução	26
2.12. Controle da cor no vidro	27
2.13. Selênio: História	28
2.14. Colorização e descolorização	32
2.15. Selênio e seus compostos	34
2.15.1. <i>A influência da quantidade e a natureza dos compostos de selênio</i>	38

---

---

2.15.2. <i>O comportamento dos compostos de selênio no aquecimento</i>	39
2.15.3. <i>As reações dos compostos de selênio no vidro fundido</i>	40
2.15.4. <i>A influência da atmosfera do forno</i>	41
2.15.5. <i>A influência do oxigênio nas reações</i>	43
2.15.6. <i>A influência da acidez da fusão na seqüência de reações</i>	44
2.15.7. <i>A influência da temperatura e da duração da fusão</i>	45
2.15.8. <i>A influência do recozimento</i>	46
2.15.9. <i>A influência de cacos coloridos na fusão</i>	47
2.15.10. <i>A pressão de vapor do selênio metálico</i>	47
2.16. <i>O selênio no mercado mundial</i>	49
2.17. <i>Emissões de SeO<sub>2</sub></i>	51
2.18. <i>Selenetos de Metais de Transição</i>	52
2.19. <i>Estudo do estado de óxido-redução do selênio no vidro</i>	54
<b>3. Materiais e Métodos</b>	55
3.1. <i>Materiais</i>	55
3.1.1. <i>Matérias-primas vidreiras</i>	55
3.1.2. <i>Cadinhos de alta alumina</i>	56
3.2. <i>Métodos</i>	59
3.2.1. <i>Fusões experimentais</i>	60
3.2.2. <i>Formulação</i>	61
3.2.3. <i>Preparação das amostras</i>	66
3.2.4. <i>Métodos de análise</i>	66
<b>4. Resultados e discussão</b>	69
4.1. <i>Análise química</i>	70
4.1.1. <i>Etapa 1</i>	71
4.1.2. <i>Etapa 2</i>	73
4.1.3. <i>Etapa 3</i>	74
4.1.4. <i>Análise dos rendimentos</i>	76
4.1.5. <i>Comparação de resultados</i>	79
4.2. <i>Análise de cor</i>	80
<b>5. Conclusões</b>	84
<b>6. Referências</b>	85

---

---

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1: Ponto de transição vítrea $T_g$	7
Figura 2: Representação da unidade tetraédrica	8
Figura 3: Representação bidimensional de estruturas	8
Figura 4: Perda da conectividade da rede vítrea	14
Figura 5: Iluminante, Objeto e Observador	18
Figura 6: Luz interagindo com o objeto	18
Figura 7: Espectro de luz completo com o espectro visível	19
Figura 8: Espaço tricrométrico	20
Figura 9: Espaço tricrométrico, visão das coordenadas	21
Figura 10: Recipientes de vidros coloridos	22
Figura 11: Especificação de cor do vidro cinza e bronze.	28
Figura 12: Selênio retido em uma mistura de $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$	41
Figura 13: O efeito da oxidação em selenito de sódio com o vidro fundido	44
Figura 14: Pressão de vapor do selênio metálico	48
Figura 15: Preço do selênio no mercado	50
Figura 16: Imagens de Microscópio eletrônico de Transmissão	53
Figura 17: Imagem de Microscópio Eletrônico de Varredura	53
Figura 18: Tarugo de vidro	57
Figura 19: Matérias-primas utilizadas na preparação da dispersão	57
Figura 20: Preparação da dispersão	58
Figura 21: Sequência de colagem dos cadinhos	58
Figura 22: Cadinhos na estufa	59
Figura 23: Cadinhos prontos	59
Figura 24: Pó de vidro para homogeneização	60
Figura 25: Forno utilizado nas fusões	60
Figura 26: Posição dos cadinhos no forno	63
Figura 27: Ilustração do equipamento de FRX	67
Figura 28: Ilustração do equipamento de espectrofotometria	68
Figura 29: Representação do corte do cadinho	71
Figura 30: Representação da variação da quantidade de selênio	75
Figura 31: Ilustração da curva de rendimento	78
Figura 32: Parâmetros de cor da etapa 2	82
Figura 33: Parâmetros de cor da etapa 3	83

---

---

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Óxidos colorantes empregados	25
Tabela 2: Valores dos parâmetros para a cor bronze e cinza	27
Tabela 3: Diferentes valências do selênio	35
Tabela 4: Quantidade de selênio e selenito de zinco	37
Tabela 5: Análise química das matérias-primas utilizadas	56
Tabela 6: Porcentagem mássica dos óxidos	61
Tabela 7: Composição mássica das matérias-primas	61
Tabela 8: Quantidade química das matérias-primas 1º etapa	63
Tabela 9: Quantidade química das matérias-primas 2º etapa	64
Tabela 10: Quantidade química das matérias-primas 3º etapa	65
Tabela 11: Resultado da análise química por FRX	72
Tabela 12: Cálculos de rendimento	77
Tabela 13: Parâmetros obtidos pela análise espectrofotométrica	81

---

---

**LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS**

Float	Processo onde o vidro fundido flutua sobre um banho de estanho
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
J. Am. Chem Soc.	Jornal of American Chemistry Society
IR ou IV	Infravermelho
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
CIELab	Espaço tricromático da CIE
L*	Define o brilho no espaço tricromático
a*	Define o matiz de cor do vermelho para o verde
b*	Define o matiz de cor do amarelo para o azul
ra	Raio atômico
d	Densidade
UV	Ultravioleta
XRD	Difração de raios-X
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Orbitais moleculares
ESR	Ressonância eletrônica de spins
g	Razão do momento magnético ao momento angular
PL	Fotoluminescência
ppm	Parte por milhão
UV/Vis/NIR	Ultravioleta/visível/infravermelho

---