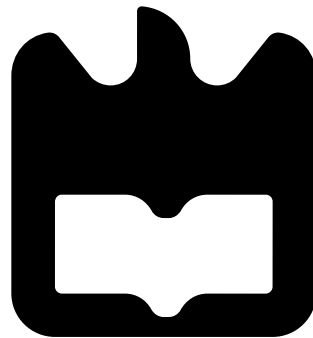




Daniel Marques  
Duarte

Aperfeiçoamento dos equipamentos de produção  
da fibra de vidro







Daniel Marques  
Duarte

Aperfeiçoamento dos equipamentos de produção  
da fibra de vidro





**Daniel Marques  
Duarte**

**Aperfeiçoamento dos equipamentos de produção  
da fibra de vidro**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica de Manuel Almeida Valente, Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro



**o júri**

presidente

**Prof. Doutora Margarida Maria Resende Vieira Facão**  
Professora Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

vogais

**Prof. Doutor Manuel Almeida Valente**  
Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro (orientador)

**Prof. Doutora Maria do Carmo Lança**  
Professora Auxiliar do Departamento de Ciências dos Materiais da Universidade Nova de Lisboa





## agradecimentos

Venho por este meio expressar a minha gratidão ao Dr. Pedro Mota e ao Eng. Wilfried Naber pela oportunidade de ingressar no estágio na empresa Volcalis-Isolamentos Minerais S.A. e pelo conhecimento transmitido. Agradeço também ao Eng. Nelson Costa e ao Eng. Rodrigo Salgueiro pelo auxílio e orientação prestado ao longo do estágio.

Agradeço também ao meu orientador Professor Dr. Manuel Valente pelo conhecimento transmitido, interesse, apoio e orientação concedida durante o presente trabalho.

Agradeço ainda ao grupo de *Novos Materiais e Biosistemas* do Departamento de Física da Universidade de Aveiro pela disponibilidade laboratorial concedida, apoio prestado e conhecimento transmitido, em especial pelo Eng. Bruno Melo.

Finalmente, agradeço aos meus amigos, à Andreia e, em especial, à minha família pelo apoio oferecido.



## Resumo

O presente trabalho teve como objetivo acompanhar e auxiliar o desenvolvimento da empresa Volcalis-Isolamentos Minerais S.A., nomeadamente na instalação de um forno para a produção de fibra de vidro.

Durante o estágio fui requerido para procurar possíveis fornecedores de matérias-primas para a empresa e estudar modelos de cálculos teóricos, em função da composição da fibra de vidro (lã mineral), de algumas propriedades importantes, como, por exemplo, a viscosidade e a resistividade do vidro a altas temperaturas e a densidade do vidro à temperatura ambiente.

Foi discutido os métodos e processos da produção de vidro para adquirir conhecimentos da produção da fibra de vidro e dos outros produtos finais do vidro.

Posteriormente, foi realizado cálculos teóricos para a determinação da viscosidade em função da temperatura, a densidade do vidro e a resistividade em função da temperatura com o objetivo de atingir um melhor desempenho na produção da fibra de vidro.

Foi preparado em laboratório um vidro com as matérias-primas que irão ser utilizadas industrialmente. Estas amostras foram caracterizadas por análise térmica diferencial, cálculo de densidade e condutividade elétrica e espectroscopia de impedância.

Com a análise térmica diferencial conseguiu-se identificar a temperatura de transição de fase. Com a caracterização elétrica mediu-se a condutividade dc, a condutividade ac e propriedades dielétricas no vidro para uma gama de frequências de  $10^3$  até  $10^6$  Hz, entre 160 a 650 K.



## Abstract

The main objective of the present work was to collaborate in the installation of a new factory of mineral wool by Volcalis-Isolamentos Minerais S.A. enterprise.

During the internship I was required get in touch with raw material's suppliers and study the theoretic models to calculate, in function of mineral wool's composition, the necessary raw materials and the properties of the melted glass at high temperatures, namely, viscosity and resistivity, and glass density at room temperature, with the aim of choosing the raw material suppliers.

Another objective was to be come familiar with the preparation process of mineral wool and other glass final products the industrial methods and production.

Theoretic calculations were made to find relations between the viscosity and temperature. The same was made for the relation between resistivity and temperature to achieve a better performance in the production of mineral wool. It was also performed a density determination at room temperature.

Glass samples had been prepared with raw materials that will be used industrially. These samples were characterized by differential thermal analysis, density and electrical conductivity calculation and impedance spectroscopy.

With differential thermal analysis, it was possible to identify the phase transition temperature. The dc electrical conductivity, ac conductivity and dielectric properties (impedance spectroscopy) in the glass were measured and analyzed (impedance, dielectric constant and modulus) in the frequencies range from  $10^3$  to  $10^6$  Hz and between 160 and 650 K.



# Conteúdo

<b>Conteúdo</b>	<b>i</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>iii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>vii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Breve história do vidro</b>	<b>4</b>
<b>3 Matéria-prima do vidro</b>	<b>6</b>
3.1 Composição da matéria-prima . . . . .	7
3.2 Cálculo da percentagem de matéria-prima . . . . .	9
3.3 Conversão de %wt para %mol . . . . .	11
<b>4 Métodos e processos da produção industrial</b>	<b>13</b>
4.1 Mistura das matérias-primas . . . . .	13
4.2 Fundição das matérias-primas . . . . .	13
4.2.1 Fornalha elétrica . . . . .	17
4.3 Operações de forma primárias . . . . .	18
4.3.1 Operações de forma de vidro plano . . . . .	18
4.3.2 Operações de forma de vidro oco . . . . .	18
4.4 Fabrico de fibra de vidro . . . . .	19
4.4.1 Bucha e o equipamento associado . . . . .	19
4.4.2 Fibrização . . . . .	20

<b>5</b>	<b>Análise teórica das propriedades do vidro</b>	<b>23</b>
5.1	Viscosidade . . . . .	23
5.1.1	Equação Vogel-Fulcher-Tammann . . . . .	23
5.1.2	Cálculo teórico . . . . .	24
5.1.3	Pontos de referência da viscosidade . . . . .	24
5.1.4	Influência da composição . . . . .	26
5.1.5	Resultado teórico . . . . .	26
5.2	Densidade do vidro à temperatura ambiente . . . . .	28
5.3	Resistividade elétrica . . . . .	29
5.3.1	Cálculo teórico . . . . .	29
5.3.2	Influência da composição . . . . .	30
5.3.3	Resultado teórico . . . . .	31
5.4	Valor “ <i>Krebs erzeugender Index</i> ” . . . . .	31
<b>6</b>	<b>Técnicas experimentais de caracterização do vidro à temperatura ambiente</b>	<b>33</b>
6.1	Preparação das amostras . . . . .	33
6.1.1	Polimento das amostras . . . . .	34
6.2	Medição da densidade . . . . .	34
6.3	Análise térmica diferencial . . . . .	34
6.4	Caracterização elétrica . . . . .	36
6.4.1	Condutividade DC . . . . .	36
6.4.2	Condutividade AC . . . . .	37
<b>7</b>	<b>Resultados experimentais</b>	<b>40</b>
7.1	Medição da densidade . . . . .	40
7.2	Análise térmica diferencial . . . . .	40
7.3	Caracterização elétrica . . . . .	41
7.3.1	Condutividade DC . . . . .	41
7.3.2	Condutividade AC . . . . .	41
<b>8</b>	<b>Conclusões</b>	<b>46</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>48</b>



# Lista de Figuras

4.1	Esquema e uma misturadora “ <i>pan-type</i> ”, à esquerda (retirado de [18] ) e à direita (retirado de [19]), respetivamente. . . . .	14
4.2	Exemplos de “ <i>throats straight</i> ”, à esquerda, e “ <i>sunken</i> ”, à direita, dimensões em mm (imagem retirada de [21]). . . . .	16
4.3	Esquema de uma fornalha elétrica, à esquerda, e fotografia da mesma à direita (retirado de [23]). . . . .	17
4.4	Esquema de uma bucha, com o seu bocal formando um menisco durante a atenuação do vidro para fibra (adaptada de [24]). . . . .	20
4.5	Esquema da visão frontal de um sistema de formação de fibra rotativo para fabrico de fibra de vidro (adaptado de [26]). . . . .	21
4.6	Vista aumentada do “ <i>spinner</i> ” apresentado na imagem 4.5 (adaptado de [26]). . . . .	21
5.1	Gráfico da viscosidade em função da temperatura e os pontos de referência para a produção desse vidro. . . . .	27
5.2	Gráfico da resistividade elétrica em função da temperatura. . . . .	32
6.1	Fotografia das amostras de vidro. À esquerda encontra-se pequenos bocados e à direita observa-se uma amostra de vidro para medição de propriedades elétricas. . . . .	33
6.2	Esquema de um equipamento de DTA (imagem adaptada de [47]). . . . .	35
6.3	Gráfico de DTA um vidro, com reações endotérmicas e exotérmicas (imagem adaptada de [47]) . . . . .	35
7.1	Resultado de DTA e identificação da $T_g$ . . . . .	41
7.2	Representação de $\ln \sigma_{DC}$ em função de $1000/T$ e ajuste das retas para determinação da $E_a$ . . . . .	41
7.3	Representação de $\epsilon'$ em função de $f$ a várias temperaturas entre 160 a 400 K. . . . .	41
7.4	Representação de $\epsilon'$ em função de $f$ a várias temperaturas entre 300 a 650 K. . . . .	41
7.5	Representação de $\epsilon''$ em função de $f$ a várias temperaturas entre 160 a 400 K. . . . .	42

7.6	Representação de $\varepsilon''$ em função de $f$ a várias temperaturas entre 300 a 650 K. .	42
7.7	Representação de $M'$ em função de $f$ a várias temperaturas entre 160 a 400 K.	42
7.8	Representação de $M'$ em função de $f$ a várias temperaturas entre 300 a 650 K.	42
7.9	Representação de $M''$ em função de $f$ a várias temperaturas entre 160 a 400 K.	43
7.10	Representação de $M''$ em função de $f$ a várias temperaturas entre 300 a 650 K.	43
7.11	Representação de $M''$ em função de $M'$ , a várias temperaturas entre 160 a 400 K.	43
7.12	Representação de $M''$ em função de $M'$ , a várias temperaturas entre 300 a 650 K.	43
7.13	Representação de $\sigma_{AC}$ em função de $f$ para várias temperaturas. . . . .	44
7.14	Representação de $\tan(\delta)$ em função de $f$ para várias temperaturas. . . . .	44
7.15	Representação de $\ln(\sigma_{AC}T)$ em função de $1000/T$ , para temperaturas entre 160 a 400 K, para $f = 10^5$ Hz, e ajuste das retas para determinação das duas $E_a$ . .	45
7.16	Representação de $\ln(\sigma_{AC}T)$ em função de $1000/T$ , para temperaturas entre 300 a 650 K, para $f = 10^5$ Hz, e ajuste das retas para determinação das duas $E_a$ . .	45
7.17	Representação de $\ln(f_{max})$ , para os máximos de $M''$ , para temperaturas entre 160 a 400 K, em função de $1000/T$ e ajuste da reta para determinação da $E_a$ . .	45
7.18	Representação de $\ln(f_{max})$ , para os máximos de $M''$ , para temperaturas entre 300 a 650 K, em função de $1000/T$ e ajuste das retas para determinação das $E_a$ . .	45

# Lista de Tabelas

3.1	Algumas matérias-primas utilizadas no fabrico de vidro, os óxidos principais, a percentagem de óxido oferecido e a função do óxido na estrutura vítrea (baseado em [13]). . . . .	6
3.2	Diferentes matérias-primas para a produção de fibra de vidro disponíveis em Portugal, com as respetivas composições químicas, modo de entrega e respetiva granulagem. . . . .	9
3.3	Exemplo de composições químicas, em percentagem, de matérias-primas e a composição final desejada do vidro. . . . .	10
3.4	Análise da diferença entre a composição calculada e a composição pretendida. . . . .	11
3.5	Exemplo da composição química dada pela última linha da tabela 3.3 convertida para %mol. . . . .	12
4.1	Caracterização técnica e esquemas do tipo de fornalhas contínuas (baseado em [21]). . . . .	16
5.1	Coefficientes e “ <i>t-values</i> ” para os valores $\log_{10}(\eta/(\text{Pa}\cdot\text{s})) = 1.5, 6.6$ e $12.0$ . Valores retirados de [28]. . . . .	25
5.2	Concentração máxima, em %mol, de cada componente para o cálculo da viscosidade. Valores retirados de [28]. . . . .	26
5.3	Resultado do cálculo dos pontos para determinar o gráfico de $\log \eta$ vs $T$ . . . . .	27
5.4	Coefficientes e “ <i>t-values</i> ” para o cálculo da densidade. Valores retirados de [41]. . . . .	28
5.5	Concentração máxima, em %mol, de cada componente para o cálculo da densidade. Valores retirados de [41]. . . . .	29
5.6	Coefficientes e “ <i>t-values</i> ” para os valores de $T=1000$ °C, $1200$ °C e $1400$ °C. Valores retirados de [42]. . . . .	30
5.7	Concentração máxima, em %mol, de cada componente para o cálculo da resistividade elétrica. Valores retirados de [42]. . . . .	31
5.8	Resultado do cálculo dos pontos para determinar o gráfico de $\log \rho$ vs $T$ . . . . .	31

7.1	Valores de $E_a$ para as diferentes medições. . . . .	44
-----	-------------------------------------------------------	----

# Lista de Símbolos

$A$	área da superfície	$\varepsilon_r$	permitividade dielétrica relativa
$c$	comprimento do bocal	$\varepsilon_s$	permitividade estática
$C_p$	capacidade da amostra	$\varepsilon_\infty$	permitividade dielétrica a alta frequência
$d$	densidade	$\eta$	viscosidade
$d_l$	densidade do líquido	$\rho$	resistividade
$d_s$	densidade do sólido	$\sigma$	condutividade
$D$	deslocamento elétrico	$\tau$	tempo de relaxação
$E$	campo elétrico	$\chi$	suscetibilidade elétrica
$E_a$	energia de ativação		
$f$	frequência		
$F$	fluxo de vidro		
$h$	altura do vidro		
$I$	intensidade de corrente		
$k_B$	constante de Boltzmann = $1.381 \times 10^{-23}$ J/K = $8.617 \times 10^{-5}$ eV/K	DTA	“ <i>Differential Thermal Analysis</i> ” análise térmica diferencial
$l$	espessura	KI	“ <i>Krebserzeugender Index</i> ”
$m_{fl}$	massa do fluido deslocado	UE	União Europeia
$m_s$	massa do sólido		
$m_{sub}$	massa do sólido submerso		
$M$	módulo dielétrico		
$P$	polarização		
$P_c$	potência calorífica		
$P^{atm}$	peso atômico		
$r$	raio do bocal		
$R$	resistência		
$R_p$	resistência da amostra		
$T$	temperatura		
$T_g$	temperatura de transição de vidro		
$V$	diferença de potencial		
$Z$	impedância dielétrica		
$\varepsilon$	permitividade		
$\varepsilon_0$	permitividade no vácuo = $8.854 \times 10^{-12}$ C <sup>2</sup> N <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>		



# Capítulo 1

## Introdução

Devido às alterações climáticas a União Europeia (UE) tem vindo, nos últimos anos, a implementar severas medidas e metas para cumprir no sentido de as minimizar. Um exemplo destas medidas, a médio prazo, é o objetivo 20-20-20, onde se pretende atingir uma diminuição de 20% de emissões de gases de efeito estufa em 2020, comparado com os níveis de 1990, com 20% da energia consumida, na UE, ser renovável e um aumento de eficiência energética de 20% [1]. Um exemplo a longo prazo é o corte entre 80-95% das emissões de gases com efeito estufa até 2050, relativamente aos valores de 1990 [2]. O setor da construção está marcado como sendo um dos setores mais relevantes devido ao consumo de energia nas habitações, que chega a atingir 40% da energia total consumida pela UE [3]. Sendo um setor em constante evolução prevê-se, por consequência, um aumento do consumo de energia nas habitações, devido ao aquecimento, ar condicionados, entre outros.

Para contrariar o aumento do consumo de energia neste setor, reduzir a dependência energética da UE e diminuir as emissões de gases com efeito de estufa, duas medidas devem de ser tomadas: diminuir o consumo de energia; e a utilização de energia proveniente de fontes renováveis. Um fator importante para a diminuição do consumo de energia nos edifícios, é o seu isolamento e o isolamento das instalações de aquecimento e fornecimento de água quente.

Na perspetiva do cidadão, esta medida traz outras vantagens a curto prazo, pois um isolamento correto proporciona um maior conforto térmico e uma poupança na fatura de energia, já que é necessário menos energia para o arrefecimento no verão e aquecimento no inverno. Além disso, alguns materiais isolantes permitem também a redução do ruído na habitação proveniente do exterior devido ao isolamento acústico dos materiais utilizados para isolamentos térmicos.

Atualmente existe uma grande variedade de materiais isolantes que podem ser aplicados na construção ou em obras de renovação, nomeadamente, poliuretano, lã de rocha e mineral, poliestireno, vidro celular, cortiça, fibra de madeira e de celulose, argamassa isolante, tela refletora e argila expandida. Para a seleção do material isolante a utilizar deve-se ter em conta os seguintes fatores:

- Resistência térmica;
- Local de aplicação;

- Custo;
- Facilidade de aplicação, ou seja, impacto durante a operação, manutenção ou substituição futura;
- Requisitos de códigos de construção, como por exemplo, capacidade de resistência ao fogo;
- Durabilidade do material isolante;
- Desempenho acústico, ou seja, o isolamento acústico do material;
- Impermeabilidade do ar, por outras palavras, prevenção de infiltrações de vapor;
- Disponibilidade do produto.

A lã mineral é um ótimo material isolante, já que serve tanto para isolamento de paredes exteriores, interiores, coberturas e caixas de ar, como também serve para isolar instalações de aquecimento e de fornecimento de água quente. É dos poucos materiais resistentes ao fogo, sendo que alguns dos materiais isolantes libertam gases tóxicos durante a sua combustão. A sua durabilidade é boa, já que o desempenho e isolamento térmico não é afetado com o tempo nem degrada com a sua exposição solar. Além disso, comparado com os materiais referidos anteriormente, é o segundo material com maior isolamento térmico, atrás do poliuretano [4] e é igualmente bom no isolamento acústico.

O setor da construção é responsável pelo consumo de 70% da lã mineral fabricada. Esta, pode também, ser usada em outras aplicações, como, por exemplo: aplicações de aquecimento e ventilação; instalações industriais, tais como, instalações químicas e marinha; proteção contra fogos; barcos; entre outros [5].

O setor da lã mineral representa 10% da produção total da indústria de vidro atual. Este setor abrange a produção de lã mineral e lã de rocha, que são, basicamente, fibras de diferentes tamanhos entrelaçadas aleatoriamente, impregnadas com uma resina de forma a criar um género de colchão. O termo fibra de vidro, algumas vezes, é usado para descrever a lã mineral, mas este material não pode ser confundido com os produtos do setor de fibra de vidro de filamento contínuo, que são produzidos por processos diferentes e com aplicações e funcionalidades totalmente distintos [5].

A presente tese está organizada da seguinte forma:

- Neste capítulo, além da motivação geral, será feita uma breve apresentação da empresa Volcalis - Isolamentos Minerais, S.A., onde grande parte deste trabalho foi realizado, e o grupo onde se engloba;
- No capítulo 2 é apresentada uma breve história do vidro desde a sua descoberta até à atualidade;
- No capítulo 3 vão ser abordadas as matérias-primas do vidro, as propriedades das matérias-primas da fibra de vidro e o cálculo necessário da utilização de cada uma destas. Este foi um dos principais trabalhos realizados para a empresa, tal como a escolha das matérias-primas;
- Ao longo do capítulo 4 é resumida a informação do processo do fabrico de vários vidros, desde a mistura das matérias-primas à forma final, dando especial atenção ao forno



elétrico e à produção da fibra de vidro;

- No capítulo 5 são discutidas e calculadas algumas das propriedades mais importantes para a produção da fibra de vidro;
- No capítulo 6 é apresentada e discutida a preparação das amostras para os testes;
- Os resultados práticos e a sua discussão são apresentados no capítulo 7;
- E, por último, no capítulo 8 estão as conclusões do trabalho e perspectivas de trabalhos futuros

Esta tese foi realizada no âmbito do desenvolvimento da empresa Volcalis - Isolamentos Minerais, S.A., empresa situada em Bustos, que pretende instalar um forno para a produção da lã mineral.

O objetivo inicial era colaborar na instalação do respetivo forno, com a escolha das matérias-primas, fornecedores, etc. com a vista à otimização da produção.

Esta empresa é uma das empresas do Grupo Preceram, maior produtor de tijolo cerâmico em Portugal. Este grupo é composto por várias empresas além da Volcalis - Isolamentos Minerais, S.A., estas são:

- Preceram - Indústrias de Construção, S.A., em Pombal;
- Preceram Norte, Cerâmicas, S.A., em Águeda, ambas produtoras de tijolo cerâmico;
- A empresa Só Argilas, Comércio de Barros, S.A. em Bustos, que se dedica à exploração, extração e comercialização de argilas em bruto e barros preparados;
- A empresa Argex - Argila Expandida, S.A. que se dedica à produção de argila expandida, também situada em Bustos;
- A empresa Gyptec Ibérica - Gessos Técnicos, S.A., localizada na Figueira da Foz, que se dedica à produção de placas de gesso laminado.

A empresa Volcalis - Isolamentos Minerais, S.A. vai reforçar o grupo no setor de isolamento da construção civil, sendo uma mais valia para o Grupo Preceram, porque, além da venda direta dos seus produtos finais, provavelmente poderá ser fornecedor da empresa do mesmo grupo, a Gyptec Ibérica - Gessos Técnicos, S.A..

A escolha deste tema foi devido sobretudo à oportunidade de poder aprofundar o conhecimento do fabrico de vidro, nomeadamente o fabrico da fibra de vidro, uma vez que sempre tive especial interesse na área industrial e torna-se um grande prazer poder trabalhar com o Grupo Preceram, devido à sua dimensão e à sua história, e poder colaborar no desenvolvimento de uma instalação industrial desde o seu início.

## Capítulo 2

# Breve história do vidro

Desde os primórdios da humanidade que o vidro é um material fabricado e utilizado. Tribos muito antigas descobriram um vidro, obsidiano, que é um vidro vulcânico baseado em sílica que se forma naturalmente através do arrefecimento rápido de lava vulcânica, utilizando-o para criar, por exemplo, pontas de flechas [6].

A produção de vidro sintético foi iniciada, cerca de 3000 a.C., utilizando uma mistura de sílica, proveniente da areia, cal (lime) e um alcalino, como, por exemplo, soda, sendo estes os principais ingredientes do vidro até ao século XVII [7]. Esta nova tecnologia foi crescendo lentamente tendo melhorias na composição química e nas técnicas de produção e manipulação, conseguindo adaptar este material a novas aplicações. O desenvolvimento da produção do vidro teve grande avanço durante o período romano, nos primeiros quatro séculos d.C., conhecido como *First Golden Age of Glass*. Durante este período, as peças em vidro eram caras e conhecidas como símbolo de alto nível social e vida saudável. Devido às suas características como ser limpo, versátil e bonito, o vidro foi substituindo as peças em cerâmica e foram produzidas peças como jarros, garrafas, frascos, copos, taças, tigelas, pratos, entre outros, em distintas regiões sob o controlo do império romano [6, 8].

Após o colapso do império Romano, no século V d.C., a produção de vidro sofreu alterações devido às influências regionais, por exemplo, a parte oriental foi influenciada pela cultura islâmica, e, na zona ocidental a produção de vidro parou em algumas regiões e noutras a produção de peças em vidro era feita apenas para satisfação de necessidades locais [6].

Em Itália, a tradição de produzir vidro nunca morreu e o conhecimento desta arte foi partilhado e adquirido pelos produtores de vidro Bizantinos e Sírios. Este foi um dos fatores para a produção de vidro voltar a desenvolver-se e a prosperar. A ilha de Murano, perto de Veneza, tornou-se num grande centro de produção de vidro, onde se desenvolveu pela primeira vez o cristal, um vidro fino, muito leve, transparente e sem falhas na sua forma. Com este desenvolvimento, entre os séculos XIII e XVI, entramos na *Second Golden Age of Glass* [6, 8, 9].

Em Portugal, as primeiras referências a fornos para produção de vidro são do século XV. Em Lisboa encontrava-se a maioria das vidrarias na altura, isto porque a capital reunia todas as condições necessárias para este negócio: um mercado favorável, pois existia um número considerável de consumidores com poder de compra; abundância em combustível, por esta

altura utilizava-se lenha; areia e erva maçacote, sendo estes os fornecedores de silício e de carbonato de sódio, respetivamente, necessários para a produção de vidro. Além das vidrarias de Lisboa, encontravam-se vidrarias nos distritos de Santarém, Setúbal e uma em Aveiro. Em meados do século XVI, dentro dos muros da capital, existiam quatro oculistas, quatro vidraceiros e oito fabricantes de espelhos [10]. À medida que o consumo de vidro aumentava, crescia assim a produção e, com isto, novos fornos de vidro foram instalados um pouco por todo o país, preferencialmente, na faixa litoral entre Porto e Lisboa e no Ribatejo, destacando o período entre os séculos XV e XIX onde a produção de vidro cresceu imenso no país.

No século XVIII, algumas fábricas produziam mais de um milhão de garrafas por dia, através de técnicas de sopro [5]. Durante o século XIX, foram usadas as primeiras máquinas automáticas, e uma fornalha contínua foi inventada e, mais tarde, utilizada na indústria o *Float process* [9].

No final do século XVIII, uma descoberta química permitiu a alteração da composição das matérias-primas com a substituição do alcalino por sódio do sal marinho para a produção do vidro. Por esta altura, produtores franceses e alemães de vidro comercial começaram a produzir fibra de vidro [11]. Posteriormente, Deslandes mostrou que ao adicionar *limestone* ao vidro este ficaria com maior durabilidade química, e assim, o *limestone* passou a ser usado na produção do vidro.

As primeiras aparições da fibra de vidro foram, simplesmente, como decoração fina em vasos de vidro egípcios e sírios, mas a produção em maior escala de fibra de vidro apareceu só em meados do século XVIII produzida por franceses e alemães. Uma das primeiras aplicações da fibra de vidro foi em filtros, mas antes dos mercados ficarem estabilizados começou a segunda guerra mundial, e como muitos outros produtos, a fibra de vidro foi declarada como sendo um material estratégico devido às suas propriedades [11].

Em 2005, na UE, o setor de fibra de vidro empregava mais de 21 mil pessoas distribuídas por 62 instalações a produzir 3.6 milhões de toneladas de produto [5]. Os três principais produtores da UE eram a Saint-Gobain, com 21 instalações por 13 países da UE, Rockwool International, com 15 instalações em 10 países da UE e Paroc, com 7 fábricas em 4 estados membros.

Atualmente, em Portugal existem 3 unidades de fabrico de lã de rocha, uma em Vila das Aves, outra em Santo Tirso e outra em Vilar Formoso, todas da mesma empresa, a Termolan. A Termolan iniciou o fabrico de lã de rocha em 1975, sendo a pioneira e única em Portugal [12]. Brevemente, a empresa Volcalis-Isolamentos Minerais S.A. vai iniciar a produção em Bustos.

## Capítulo 3

# Matéria-prima do vidro

Consoante as propriedades desejadas para o vidro, as matérias-primas, e as percentagens dos diferentes óxidos formadores ou modificadores, utilizadas são diferentes. Na tabela 3.1 estão algumas matérias-primas, as seus principais componentes químicos, assim como os principais óxidos utilizados para a produção do vidro, a percentagem final de óxido fornecida normalmente por cada matéria-prima e o papel desempenhados por esse óxido no vidro.

Matéria-prima	Comp. química	Óxido	% de óxido	Função do óxido
Areia	SiO	SiO <sub>2</sub>	99.8	Formador
Cabornato de sódio	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	58.5	Modificador
<i>Limestone</i>	CaCO <sub>3</sub>	CaO	56.0	Modificador
<i>Dolomite</i>	CaCO <sub>3</sub> -MgCO <sub>3</sub>	CaO	30.5	Modificador
		MgO	21.5	Modificador
Feldspato	K <sub>2</sub> (Na <sub>2</sub> )O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - -6SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	68.0	Formador
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.5	Formador
		K <sub>2</sub> (Na <sub>2</sub> )O	12.8	Modificador
Litargírio	PbO	PbO	99.9	Modificador
Boráx	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> -5H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	21.8	Modificador
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48.8	Formador
Ácido bórico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56.3	Formador
Sienito	(Rocha)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.3	Formador
		Na <sub>2</sub> (K <sub>2</sub> )O	14.8	Modificador
Carbonato de bário	BaCO <sub>3</sub>	BaO	76.9	Modificador

Tabela 3.1: Algumas matérias-primas utilizadas no fabrico de vidro, os óxidos principais, a percentagem de óxido oferecido e a função do óxido na estrutura vítrea (baseado em [13]).

A capacidade de vitrificar de um dado fundido depende da proporção dos óxidos formadores do vidro e dos óxidos modificadores na sua composição. Os óxidos formadores, são os óxidos responsáveis pela criação da rede atômica do vidro. Por outro lado, os óxidos modificadores complementam a rede atômica diminuindo a temperatura de fusão e melhorando algumas propriedades, tais como, a viscosidade, a durabilidade química, entre outros.

Os constituintes secundários alteram a cor do vidro, assim como, algumas condições do

processo do fabrico do vidro, como, por exemplo, o aparecimento de bolhas de ar.

A pureza e o tamanho do grão das matérias-primas são variáveis a ter em conta para quem analisa a disponibilidade no mercado e os custos durante a seleção destas. O tamanho de grão médio e a sua distribuição das matérias-primas são muito importantes para os materiais refratários, tais como a areia, feldspato entre outros. A utilização de grãos de grande dimensão tem como resultado pedras residuais no processo de fundição, enquanto que, em oposição, se os grãos forem muito finos irão ser libertados pós durante a preparação antes da fusão. Esta situação pode provocar, durante o processo de fabrico, uma reação demasiado rápida que, em tanques de fusão alimentados a combustíveis fósseis, pode originar uma espuma que poderá criar isolamento térmico sobre o material fundido diminuindo as taxas de fusão [13].

Entre as matérias-primas minerais, encontra-se facilmente óxido de ferro, que para concentrações elevadas dá uma cor, verde, castanho ou preta, ao produto final e dificulta o processo de fusão.

Devido a estes inconvenientes, a pureza das matérias-primas é um fator importante durante a seleção das mesmas. Dependendo da matéria-prima, o intervalo de valores aceitáveis são de 0.005 a 0.03% para o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na areia e até 0.1% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no feldspato e na *limestone*. Além de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a areia pode conter outros contaminantes, tais como,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [13].

### 3.1 Composição da matéria-prima

Um dos trabalhos realizados durante esta tese foi entrar em contacto com empresas fornecedoras de matérias-primas para o fabrico do vidro e a seleção das mesmas.

Na tabela 3.2 está resumida a informação química das matérias-primas, disponíveis em Portugal, necessárias para fabrico de fibra de vidro, assim como a distribuição do tamanho de grão do material e o seu modo de entrega.

Esta tabela foi elaborada com base nos dados recolhidos através do contato com as empresas fornecedoras, na maioria portuguesas, a pedido da Volcalis - Isolamentos Minerais, S.A.. Após a resposta das empresas fornecedoras ao pedido das fichas técnicas foi também solicitado amostras do produto.

Podemos verificar que a composição dos matérias-primas não está completa, ou seja, a soma da percentagem dos óxidos não é 100%, isto pode acontecer, porque o material pode ter perdas durante a fusão, como, por exemplo, emissões de  $\text{CO}_2$ , ou o material pode conter impurezas não especificadas que são desprezáveis que não podem ser ignoradas porque podem trazer defeitos ao produto final ou resultar em problemas durante o processo de produção.

Para a escolha do fornecedor existem diversas variáveis a ter em conta, como, por exemplo: qualidade do produto oferecido; o custo; o modo de entrega; a quantidade de produção; entre outros.

Este é um processo que tem de ser cuidadosamente analisado do ponto de vista técnico, ambiental e financeiro pelas entidades competentes da empresa. Um dos objetivos da empresa Volcalis-Isolamentos Minerais S.A. é a minimização da quantidade de  $\text{CO}_2$  libertada durante a produção do vidro, e por isso irá utilizar um forno elétrico e houve o cuidado na seleção das matérias-primas que libertem a menor quantidade de  $\text{CO}_2$ .

Matéria-prima	Análise (wt%)			Modo de entrega	Tamanho de grão (mm)		
	Típica		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Areia A	SiO <sub>2</sub>	99.3	0.08	(i)	Bigbag	0.2%	<0.080
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18		(ii)	Sacos	6.7%	<0.160 e ≥ 0.080
	CaO	0.01		(iii)	Cisterna	63.7%	<0.315 e ≥ 0.160
	MgO	0.06				29.2%	<0.630 e ≥ 0.315
	Na <sub>2</sub> O	0.20				0.5%	≥0.630
	K <sub>2</sub> O	0.20					
	Ti <sub>2</sub> O	0.20					
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01					
Areia B	SiO <sub>2</sub>	99.4	0.06	(i)	Bigbag	1.8%	<0.080
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20		(ii)	Sacos	7.4%	<0.160 e ≥ 0.080
	CaO	0.02		(iii)	Cisterna	53.9%	<0.315 e ≥ 0.160
	MgO	0.07				36.3%	<0.630 e ≥ 0.315
	Na <sub>2</sub> O	0.18				0.6%	≥0.630
	K <sub>2</sub> O	0.20					
	Ti <sub>2</sub> O	0.20					
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01					
Areia C	SiO <sub>2</sub>	99.3	0.06	(i)	Sacos de	0.3%	<0.125
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.38			25 Kg	35.9%	<0.250 e ≥ 0.125
	CaO	0.01		(ii)	Bigbags	59.0%	<0.355 e ≥ 0.250
	Na <sub>2</sub> O	0.01				4.5%	<0.500 e ≥ 0.355
	K <sub>2</sub> O	0.05				0.1%	≥0.500
	Ti <sub>2</sub> O	0.09					
Areia D	SiO <sub>2</sub>	> 98.9	0.20	(i)	Sacos de	2.5%	<0.125
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.80	max		25 Kg	21.0%	<0.180 e ≥ 0.125
	CaO	< 0.05		(ii)	Bigbags	67.5%	<0.250 e ≥ 0.180
	MgO	< 0.03				35.0%	<0.355 e ≥ 0.250
	Na <sub>2</sub> O	< 0.05				0.5%	≥0.355
	K <sub>2</sub> O	< 0.05					
	Ti <sub>2</sub> O	< 0.35					
Dolomite A	SiO <sub>2</sub>	0.01	0.06	(i)	Sacos	22.6%	<0.080
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01		(ii)	Cisterna	10.1%	<0.160 e ≥ 0.080
	CaO	37.8		(iii)	Bigbags	8.2%	<0.315 e ≥ 0.160
	MgO	15.5				24.9%	<0.630 e ≥ 0.315
	Na <sub>2</sub> O	0.03				22.7%	≥ 1.25
	K <sub>2</sub> O	0.01					
	Ti <sub>2</sub> O	0.012					
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03					
Dolomite B	SiO <sub>2</sub>	0.045	<0.01	(i)	Paletes com	Informação não disponibilizada pelo fornecedor.	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.01			1200 Kg		
	CaO	30.3		(ii)	Sacos de		
	MgO	21.4			40 Kg		
	SO <sub>3</sub>	< 0.012					
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.014					
Dolomite Calcinada	SiO <sub>2</sub>	< 0.045	-	(i)	Bigbags de	Informação não disponibilizada pelo fornecedor.	
	CaO	> 50.00			1000 e		
	MgO	> 25.00			2000 Kg		
	SO <sub>3</sub>	< 1.25		(ii)	Cisterna		
Feldspato	SiO <sub>2</sub>	67.0	0.13	(i)	Sacos	Informação não disponibilizada pelo fornecedor.	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.0		(ii)	Cisterna		
	Na <sub>2</sub> O	3.5		(iii)	Bigbags		

Matéria-prima	Análise (wt%)		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Modo de entrega	Tamanho de grão (mm)	
	Típica					
	K <sub>2</sub> O	7.5				
Borax Pentahidratado	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48.9	<0.001	(i)	Sacos de 25 Kg	Informação não disponibilizada pelo fornecedor.
	Na <sub>2</sub> O	21.7				
	SO <sub>4</sub>	< 0.001				
Nefelina Sintética	SiO <sub>2</sub>	56.0	0.19	(i)	Sacos de 25 Kg	Informação não disponibilizada pelo fornecedor.
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.0				
	CaO	8.7		(ii)	Bigbags	
	MgO	> 0.5				
	Na <sub>2</sub> O	5.4				
	K <sub>2</sub> O	1.8				
	TiO <sub>2</sub>	< 0.3				
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0.3				
	MnO	< 0.3				
Soda Ash Densa	Na <sub>2</sub> O	58.3	0.007	-		0.7% <0.125
	CaO	0.046		-		98.6% <1 e ≥ 0.125
	MgO	0.05		-		0.7% ≥ 1
Limestone A	SiO <sub>2</sub>	0.1	0.04	(i)	Sacos	18.4% <0.080
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1		(ii)	Cisterna	7.1% <0.160 e ≥ 0.080
	CaO	55.3		(iii)	Bigbags	10.3% <0.315 e ≥ 0.160
	MgO	0.32				31.3% <0.630 e ≥ 0.315
	Na <sub>2</sub> O	0.01				16.8% <1.25 e ≥ 0.630
	K <sub>2</sub> O	0.02				
	Ti <sub>2</sub> O	0.01				
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01				
Limestone B	SiO <sub>2</sub>	0.45	0.156			Informação não disponibilizada pelo fornecedor.
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.188				
	CaO	55.04				
	MgO	0.2				
	K <sub>2</sub> O	0.027				

Tabela 3.2: Diferentes matérias-primas para a produção de fibra de vidro disponíveis em Portugal, com as respetivas composições químicas, modo de entrega e respetiva granulagem.

### 3.2 Cálculo da percentagem de matéria-prima

O cálculo da percentagem das matérias-primas utilizadas para obter o produto final com composição específica é feito através da resolução de um sistema de equações lineares, onde os valores introduzidos são os valores da composição química das matérias-primas [14].

As técnicas utilizadas para os cálculos devem ser simples, fáceis e compreensíveis para fácil consulta de qualquer pessoa durante o processo de produção [15].

Um sistema de equações lineares é facilmente resolvido, se for convertido para uma matriz. Nesta matriz deverá ser incluída a composição química das várias matérias-primas para o fabrico do vidro, como, por exemplo, a areia, a dolomite, entre outros. A maneira mais simples é resumir a informação sobre a composição química de todos os materiais numa tabela. Na última linha podemos adicionar a composição química final desejada. Um exemplo pode ser observado na tabela 3.3.

Matéria-prima (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Areia	99.30	0.18	0.01	0.06	0.20	0.02	0.00	0.08
Feldspato	67.00	17.00	0.00	0.00	3.50	7.50	0.00	0.13
Dolomite	0.05	0.01	30.3	21.4	0.00	0.00	0.00	0.01
<i>Soda Ash</i>	0.00	0.00	0.05	0.05	58.30	0.00	0.00	0.10
Borax	0.00	0.00	0.00	0.00	21.7	0.00	48.9	0.00
Composição	63.86	2.05	6.17	4.39	16.15	0.87	6.43	0.08

Tabela 3.3: Exemplo de composições químicas, em percentagem, de matérias-primas e a composição final desejada do vidro.

Assim, a informação da tabela 3.3 é facilmente convertida numa matriz e a última linha desta pode ser convertida num vetor coluna.

Nas matrizes representadas em (3.1) encontra-se a matriz onde podemos ver a informação da tabela 3.3 e um vetor coluna B que resume a composição pretendida do vidro final. Se a matriz for quadrada, o sistema é de fácil resolução sendo o resultado a percentagem a utilizar de cada matéria-prima. Mas, geralmente, e como é o caso apresentado, não se obtém uma matriz quadrada, o que resulta, geralmente, num sistema impossível de calcular diretamente.

$$A = \begin{bmatrix} 99.30 & 67.00 & 0.05 & 0.00 & 0.00 \\ 0.18 & 17.00 & 0.01 & 0.00 & 0.00 \\ 0.01 & 0.00 & 30.30 & 0.05 & 0.00 \\ 0.06 & 0.00 & 21.40 & 0.05 & 0.00 \\ 0.20 & 3.50 & 0.00 & 58.30 & 21.7 \\ 0.02 & 7.50 & 0.00 & 0.00 & 0.00 \\ 0.00 & 0.00 & 0.00 & 0.00 & 48.90 \\ 0.08 & 0.13 & 0.01 & 0.10 & 0.00 \end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix} 63.86 \\ 2.05 \\ 6.17 \\ 4.39 \\ 16.15 \\ 0.87 \\ 6.43 \\ 0.08 \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

Para ser possível calcular este sistema, foram implementadas algumas medidas. Uma delas é agregar quatro óxidos em dois grupos, um grupo denominado de R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que soma os óxidos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e um grupo denominado RO que soma o CaO e o MgO [16]. No nosso caso, ainda não conseguimos obter um matriz quadrada. Para tal, iremos ignorar, num caso pontual, um óxido em que a sua percentagem seja um valor relativamente baixo comparado com os restantes. No presente caso, o elemento ignorado será o K<sub>2</sub>O, porque, na composição final, a sua percentagem é relativamente baixa e só duas matérias-primas o contêm.

O vetor  $M\%$ , que representa a percentagem de cada matéria-prima, é calculado utilizando a equação (3.2), onde o denominador tem como objetivo normalizar o vetor.

$$M\% = \frac{\text{inv}(A') \times B}{\sum [\text{inv}(A') \times B]} = \begin{bmatrix} 0.4587 \\ 0.0926 \\ 0.1646 \\ 0.1777 \\ 0.1066 \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

onde  $A'$  é a matriz  $A$  com as alterações implementadas. Este resultado significa que teremos de utilizar 45.87% de areia A, 9.26% de feldspato, 16.46% de dolomite A, 17.77% de soda ash densa e 10.66% de borax pentahidratado.



Após o cálculo do vetor  $M\%$  teremos de analisar as diferenças entre a composição final através das percentagens do resultado de  $M\%$  e a composição final esperada. Para obter a composição final utilizando as percentagens calculadas multiplica-se a matriz  $A$  e o vetor  $M\%$ , sem a normalização.

Se forem utilizadas a criação dos grupos RO e  $R_2O_3$  tem de se ter em especial atenção às diferenças nos valores de  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , CaO e MgO. Assim como, se for ignorado algum óxido também tem de se ter especial atenção a esse valor. Se as diferenças forem significativas, tenta-se fazer um pequeno reajuste no cálculo.

Num caso extremo, e se for economicamente viável, ou seja, se os custos não aumentarem, pode-se utilizar uma matéria-prima cuja composição seja diferente. A análise da diferença da composição calculada e a composição pretendida para o valor representado em (3.2) está representado na tabela 3.4.

Matéria-prima (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Composição pretendida	63.86	2.05	6.17	4.39	16.15	0.87	6.43	0.08
Composição calculada	63.87	2.04	6.17	4.39	16.15	0.87	6.43	0.08
Diferença	+0.01	-0.01	-	-	-	-	-	-

Tabela 3.4: Análise da diferença entre a composição calculada e a composição pretendida.

É de notar que este é meramente um cálculo teórico e ignora certos fatores que podem introduzir erro, tais como, variação de humidade, diferença entre o material entregue e o esperado pela fonte de abastecimento e perdas por volatilização.

### 3.3 Conversão de %wt para %mol

Quando é apresentada a composição química do vidro esta é geralmente apresentada em %wt, como é o caso da composição apresentada na tabela 3.3, que significa o peso percentual, ou seja, é a massa de uma matéria-prima, ou óxido, a dividir pela soma das massas de todas as matéria-primas, ou todos os óxidos. Mas, para o cálculo de certas propriedades do vidro, é utilizada a unidade %mol, que significa o número de moles de um óxido a dividir pela soma dos números de moles de todos os óxidos na composição. Para realizar essa conversão basta aplicar a seguinte equação

$$\%mol_i = \frac{\%wt_i \times \frac{1}{P_i^{atm}}}{\sum_{k=1}^j \left( \%wt_k \times \frac{1}{P_k^{atm}} \right)} \quad (3.3)$$

onde  $i$  é um dado óxido da composição,  $j$  é o número total de óxidos na composição e  $P^{atm}$  é o peso atômico desse óxido.

Na tabela 3.5 encontra-se a composição da última linha da tabela 3.3 em %mol, calculada através da equação (3.3).

Matéria-prima (%mol)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Composição	63.85	1.21	6.61	6.54	15.65	0.55	5.55	0.03

Tabela 3.5: Exemplo da composição química dada pela última linha da tabela 3.3 convertida para %mol.

Para a seleção das matérias-primas, ficou discutido desde o início que um dos objetivos da empresa era tentar minimizar as emissões de CO<sub>2</sub>, sendo assim, tentou-se desde o princípio não utilizar *limestone* devido à libertação de gases que ocorre durante a fusão. Quando se fez uma simulação da composição final com diversas matérias-primas a utilizar, observou-se que não é necessário a sua utilização.

A nível de análise química das diferentes areias, a areia A, B e C, são areias com pequenas quantidades de impurezas, ao contrário da areia D.

O feldspato, utilizado para produção de vidro, é um produto ao qual foi encontrado só um fornecedor português.

O borax pentahidratado e nefelina sintética são produtos que só foram encontrados em armazéns de revenda, por isso, a sua aquisição tem de ser refletida sobre se compensa a compra a esse armazém ou à empresa fornecedora.

Em relação à dolomite, foi utilizada a dolomite A apesar de conter mais impurezas que a B, porque com a utilização da dolomite A obtém-se uma composição química do vidro final mais próxima da composição desejada. A dolomite, tal como a *limestone*, é uma matéria-prima que liberta muitos gases durante a sua fusão. Por isso, a Volcalis-Isolamentos Minerais S.A. tem como objetivo ir introduzir, após o início de fabrico, a dolomite calcinada lentamente na sua produção. A dolomite calcinada é um produto com a mesma composição química da dolomite, mas que liberta menos gases durante a sua fusão.

## Capítulo 4

# Métodos e processos da produção industrial

O processo industrial da produção de vidro pode ser dividido em quatro partes: mistura das matérias-primas, fundição das matérias-primas, operações de forma e a produção da fibra de vidro.

### 4.1 Mistura das matérias-primas

A precisão do peso dos vários constituintes é importante, assim como uma mistura completa de todos os ingredientes e a prevenção de segregação após a mistura.

Na produção em grandes quantidades a utilização da pesagem individual de componentes ou de medidores com peso pré-definido aumenta a precisão e permite fazer ciclos mais rápidos enquanto os componentes são libertados para uma correia de colheita que os transportará para a misturadora. As misturadoras podem operar tanto num armazém próprio atrás da fornalha, para onde a mistura será transportada, como por cima da fornalha, alimentando-a diretamente. Durante a mistura, em alguns sistemas, é injetado um líquido, geralmente, água, que servirá tanto como componente da mistura como de supressor de pó para um posterior manuseamento.

Existem vários modelos de misturadoras, mas as mais comuns são a “*pan-type*”, ver figura 4.1, “*Muller-type*”, a “*ribbon*”, a “*orbiting screw*”, a “*ploughshare*” e a “*ring trough*” [13, 17]. A escolha da misturadora tem em conta a mistura de ingredientes utilizados. A entrada de uma solução homogeneizada para a fundição é importante, pois consegue aumentar a produtividade e diminuir o consumo de energia do forno [17].

### 4.2 Fundição das matérias-primas

O processo de transformação da mistura das matérias-primas em vidro passa pela sua fusão, e posterior solidificação rápida do material fundido.

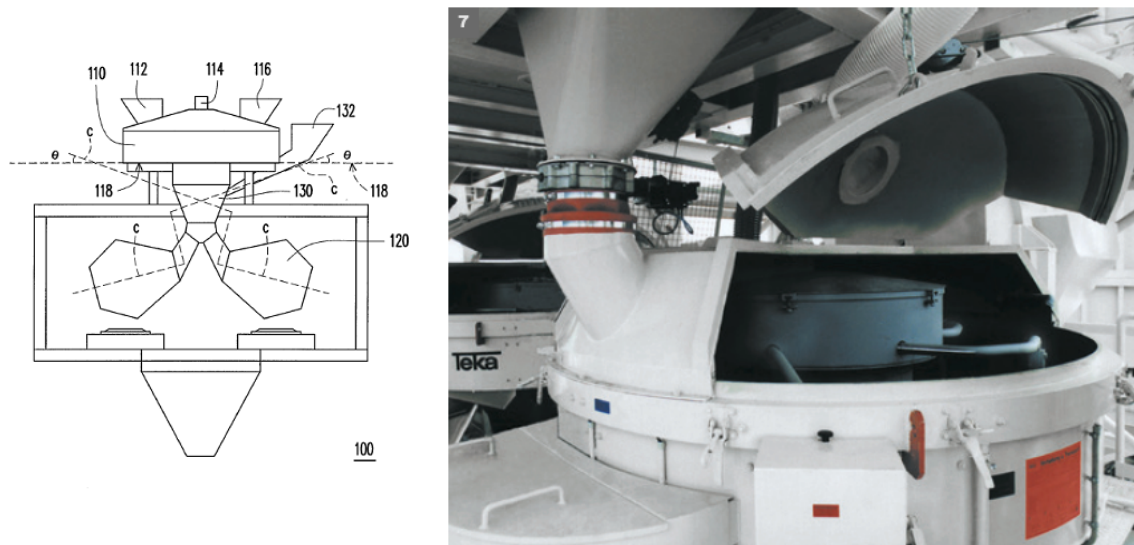


Figura 4.1: Esquema e uma misturadora “*pan-type*”, à esquerda (retirado de [18] ) e à direita (retirado de [19]), respetivamente.

Existem três passos para transformar a mistura das matérias-primas num vidro líquido que são: fundição, refinamento e homogeneização e condicionamento.

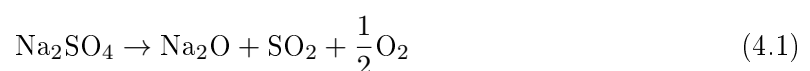
O processo da fundição consiste em subir progressivamente a temperatura até 1300-1400 °C, dependendo da composição do vidro [9].

Durante o aquecimento, ocorrem algumas reações, tais como, desidratação, dissociação de carbonatos e de sulfatos com libertação de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>, formação de componentes por reações de estado sólido, dissociação de constituintes refratários a temperaturas inferiores ao seu ponto de fusão, entre outros.

Após a fundição, o líquido não é homogéneo e contém inúmeras bolhas, resultante das reações durante a fusão, que estão presas no líquido devido à sua viscosidade.

Para resolver estes dois problemas é executado o segundo passo: refinamento e homogeneização. Este processo consiste em aumentar a temperatura para reduzir a viscosidade. O movimento ascendente das bolhas, de acordo com a lei de Stokes, aumenta e a homogeneidade é melhorada.

Por último, um agente de refinamento como, por exemplo, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pode ser adicionado. A adição destes agentes, no final deste passo, produz uma enorme quantidade de gás que se aglomera às pequenas bolhas já existentes, aumentando assim o seu volume e arrastando-as mais rapidamente para a superfície para serem libertadas do líquido. Esta quantidade de gás é libertada através da dissociação dos agentes a temperaturas superiores a 1200 °C, descrita pela seguinte equação [9]:



O sulfato de sódio tem uma solubilidade limitada de  $\approx 1\%$ . Quando existe em excesso, ele

emerge para a superfície do líquido onde pode ser eliminado pela adição de carbono evitando assim a corrosão dos elementos refratários.

A heterogeneidade do vidro depende das composições químicas do mesmo e pode causar alterações em alguns parâmetros no produto final, tal como, a cor, a densidade e índice de refração. O tamanho do grão das matérias-primas pode influenciar o grau de heterogeneidade. Uma solução torna-se mais homogênea se forem utilizadas matérias-primas em géis ou coloidais. Uma boa mistura de matérias-primas antes da fusão e uma agitação mecânica ou injeção de ar ou de vapor durante a fusão são métodos para a redução da heterogeneidade [20].

No final do processo de refinamento e homogeneização a viscosidade do vidro é muito baixa para manusear e conceder-lhe a sua forma. Para tal, realiza-se o último passo do processo de fundição, o condicionamento, que consiste em diminuir a temperatura para um intervalo entre 1000-1200 °C, aumentando assim a viscosidade do líquido.

As fornalhas para fazer a fundição podem ser divididas em dois géneros, a fornalhas descontínuas e contínuas.

As fornalhas descontínuas englobam as “*pot furnaces*” e as “*day tanks*”, as fornalhas “*cross-fired tank*”, “*cross-fired tank with throat*”, “*end-fired tank with U shaped flame*”, “*end-fired tank with double crown*” e “*side-fired tank*” constituem o grupo das fornalhas contínuas [21].

Nas fornalhas contínuas os passos de fundição, refinamento e homogeneização e condicionamento são executados simultaneamente em várias zonas desta.

As “*pot furnaces*” e as “*day tanks*” são fornalhas que trabalham em ciclos de 24 h não tendo a necessidade de mudanças de turnos para os trabalhadores. A vantagem das “*pot furnaces*” é que a produção de pequenas quantidades de vidro podem ser económicas e diferentes tipos de vidro podem ser fundidos na mesma fornalha. Por outro lado as desvantagens são o elevado consumo de energia devido à produção de vidro ser limitada e as limitações colocadas nas temperaturas de fusão e de refinamento devido ao material de que é feita a fornalha. Nas “*pot furnaces*” todos os passos da fusão do vidro são feitos na mesma zona em tempos diferentes, ao contrário de alguns “*day tanks*” mais recentes que têm a zona de fusão e de refinamento separados.

Existem vários tipos de fornalhas contínuas, diferindo no design e nos detalhes técnicos, mas todas elas podem ser englobadas em grupos maiores referidos na tabela 4.1. Estas fornalhas diferem pela barreira entre a zona de fusão e de condicionamento e pela direção das chamas.

As fornalhas contínuas exigem um grande controlo no processo de fundição, a respeito do tempo e do espaço, no processo de refinamento, na transferência do vidro fundido para a zona de condicionamento, ou “*working end*”, e o seu arrefecimento nesta. As fronteiras entre a zona de fundição e de refinamento com a “*working end*” são de uma grande importância.

No caso de tanques abertos, como é, por exemplo, o “*open cross-fired tank*”, a fronteira entre a “*working end*”, e a zona de fusão e refinamento, “*melting end*”, é feita através da redução de altura e da largura da fornalha. Neste caso, o processo de arrefecimento do líquido é lento e, portanto, exige uma zona de condicionamento grande, adquirindo uma vantagem de obtenção do vidro com uma configuração em camadas, que é ideal para o fabrico de vidros planos.

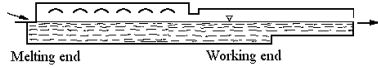

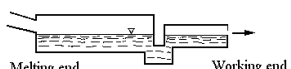
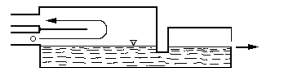
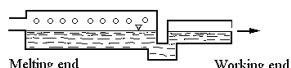
Tipo	Esquema da fornalha ( → direção do fluxo do vidro)	Separação das zonas de fusão e de trabalho	Direção das chamas
“Open cross-fired tank”		Redução da altura e da largura	Através do fluxo do vidro
“Cross-fired tank with throat”		“Sunken throat”	Através do fluxo do vidro
“End-fired tank with U shaped flame”		“Sunken throat”	Chama em forma de U e inversa
“End-fired tank with double crown”		“Straight throat”	Chama em forma de U constante
“Side-fired tank”		“Sunken throat”	Paralelo e através do fluxo do vidro

Tabela 4.1: Caracterização técnica e esquemas do tipo de fornalhas contínuas (baseado em [21]).

A implementação de um canal junto ao chão da fornalha, designado como “throat”, dá uma separação mais definida de temperaturas entre as zonas de “melting end” e de “working end” e, assim, a zona de condicionamento pode ser significativamente menor.

A temperatura do vidro que passa para a “working end” é influenciado pela profundidade e pela posição da “throat”, sendo que, a diferença entre “straight throat” e a “sunken throat” é a profundidade, pois na “sunken” é criado uma cavidade no chão da fornalha aumentando assim a profundidade como se observa na figura 4.2. A construção da “throat” tem também como objetivo minimizar as correntes de fluido da “working end” para a “melting end” melhorando assim a eficiência térmica da fornalha. Além disso, a construção de uma fornalha de duas câmaras permite uma separação entre as secções de fusão e de refinamento.

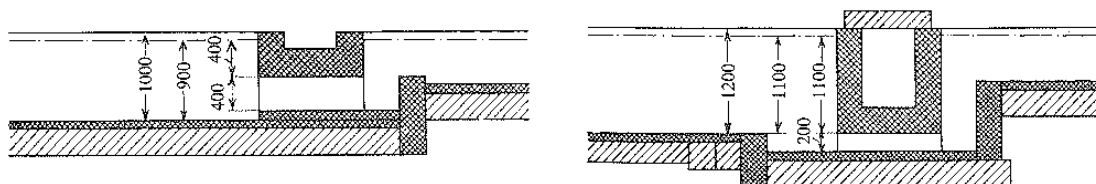


Figura 4.2: Exemplos de “throats straight”, à esquerda, e “sunken”, à direita, dimensões em mm (imagem retirada de [21]).

O vidro é fundido com recurso a chamas de gás ou de óleo que, a respeito de direção e posição destas podem ser distinguidas em dois tipos de fornalhas as “cross-fired” e as “U shaped flame”. No caso da “cross-fired”, as chamas são direcionadas através do fluxo do vidro e são usadas, principalmente, por fornalhas largas com grande área de fusão, mas no caso

das fornalhas com medidas insuficientes é utilizado a forma de U para compensar. Dentro do líquido, devido ao aquecimento, existirá um gradiente de densidades originando assim um fluxo de convecção que é benéfico para a produção de vidro pois aumentará a homogeneização.

As altas temperaturas atingidas nas fornalhas, durante este processo, exigem uma recuperação de calor eficiente em conjunto com uma boa transferência de calor para proporcionar ao ar de combustão alguma energia térmica, e assim subir a temperatura deste, antes de entrar para a fornalha, assegurando assim uma boa eficiência térmica.

#### 4.2.1 Fornalha elétrica

Além destas existe a fornalha elétrica, que tem algumas vantagens, como, uma melhor eficiência térmica para fornalhas pequenas, uma manutenção mais fácil e barata, melhores taxas de fusão por metro cúbico e desempenho ambiental em termos de emissões diretas [5].

O funcionamento básico deste género de fornalha consiste numa caixa de materiais refratários suportada por uma estrutura de aço com eléctrodos inseridos quer no topo, de lado ou no fundo do forno. O calor utilizado para a fusão é dado pela lei de Joule  $P_c = RI^2$ , onde  $P_c$ , em J/s, é o potência calorífica,  $I$  a corrente elétrica, em A, e  $R$  é a resistência do material, em  $\Omega$ , sendo neste caso a do vidro [22].

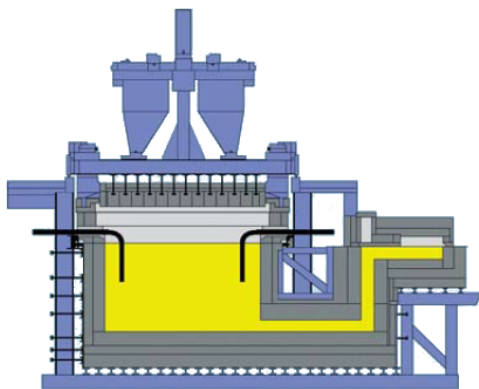


Figura 4.3: Esquema de uma fornalha elétrica, à esquerda, e fotografia da mesma à direita (retirado de [23]).

Na figura 4.3 encontra-se representado um exemplo de fornalha elétrica. Nesta fornalha, o processo de fusão, refinamento e homogeneização ocorre todo no mesmo local, mas em zonas verticalmente diferentes.

Os eléctrodos são posicionados nas faces da fornalha e podem ser substituídos, caso haja necessidade, sem parar o funcionamento desta. Além dos eléctrodos laterais, existe um eléctrodo no topo desta ou por baixo, mas no segundo caso, a substituição dele torna-se mais difícil. Os eléctrodos utilizados são divididos em 2 ou mais sub-eléctrodos para garantir maior controlo no gradiente de temperatura vertical ao longo da fornalha.

Esta fornalha consegue fundir até 180 toneladas de vidro num ciclo de 24h.

## 4.3 Operações de forma primárias

Após o arrefecimento do líquido na “*working end*” o vidro sai da fornalha pronto a ser moldado, os métodos utilizados são diferentes consoante o produto final for vidro plano, vidro oco, como por exemplo, garrafas, copos, lâmpadas, etc., ou fibras de vidro, que falaremos mais à frente. Estes métodos utilizados são denominados como operações de forma primárias.

### 4.3.1 Operações de forma de vidro plano

“*Float process*” - Este processo é assim denominado porque o vidro fundido sai da fornalha e vai flutuar num banho de estanho fundido. A face que se encontra em contacto com o metal adquire a forma plana da superfície do banho enquanto a outra superfície fica perfeitamente plana através da ação das tensões de superfície que tendem a dispersar o vidro pelo banho. A espessura do vidro pode ser alterada através da quantidade do líquido introduzido no banho ou aumentando o tamanho do banho. O resultado deste processo são superfícies planas de grande qualidade que não necessitam de passar por outro processo.

“*Rolling*” - O vidro passa entre dois rolos refrigerados de metal que o solidifica em forma de folha. O vidro final não é perfeitamente plano ou transparente sendo que este terá de percorrer por outros processos. Apesar do vidro não ser totalmente transparente este processo é utilizado para criar vidros de superfícies com relevo. O relevo encontra-se embutido num ou em ambos os rolos, e, por contato, é transferido para uma superfície ou para ambas.

Este processo também pode ser utilizado para a criação de vidro com reforço de fio metálico. O processo de criação deste vidro é: após o vidro passar pelos rolos, cobrir o vidro com uma matriz de fio, e posteriormente, colocar outra camada de vidro por cima da matriz e fundindo, com recurso a temperaturas elevadas, ambas as camadas de vidro com o fio entre estas.

“*Drawing*” - Quando uma placa metálica mergulha no líquido e sobe lentamente, traz consigo o líquido que fica menos viscoso, devido ao arrefecimento. Esta ascensão é interrompida quando acontece a rutura entre o líquido suspenso do restante. O movimento contínuo de puxar tende a reduzir a largura, no produto final, e à rutura da folha com o restante líquido devido às tensões superficiais. Para contrariar este problema e permitir um processo contínuo sem rutura, as superfícies do vidro após serem puxadas do líquido são arrefecidas e solidificadas, criando assim a estabilidade necessária para vidros planos com a área desejada. Este método necessita de processos posteriores para as superfícies do produto final ficarem com uma qualidade desejada.

### 4.3.2 Operações de forma de vidro oco

**Prensagem** - O material da prensagem consiste em três peças, o molde, que se separa em duas partes, o êmbolo e o anel, que serve para juntar as duas partes do molde. Neste tipo de sistemas verte-se uma quantidade pré-definida de líquido para dentro do molde e é exercido uma pressão com o êmbolo sobre o vidro dando a este o formato desenhado no molde. O vidro é removido do molde após este arrefecer, não perdendo assim o seu formato. A temperatura do molde é importante, pois se estiver demasiado quente, o vidro adere ao molde sendo necessário remove-lo e, caso seja um processo mecânico, existe a necessidade de interromper o fabrico,



por outro lado, se o molde estiver muito frio produz imperfeições na superfície. A prensagem é utilizada em fabricação de peças com paredes relativamente espessas, tais como pratos, alguns jarros, entre outros.

**Sopro** - Idêntico ao processo anterior, sendo diferenciado no processo de pressão, sendo que a pressão exercida pelo êmbolo é substituído pela pressão exercida pelo ar injetado dentro do molde.

Peças mais detalhadas necessitam de processos mais complexos. Um dos casos são os recipientes de boca estreita, como por exemplo, as garrafas de vidro, que são feitas através de um processo de dois passos, o processo “sopro-e-sopro”. O primeiro passo, o líquido é introduzido num pré-molde e é transportado, através da gravidade e, também, da pressão de ar introduzido, para o fundo do molde, após isto, é injetado ar pelo fundo do molde, onde se encontra o líquido e assim este ganha uma forma temporária deste pré-molde. Após o vidro ficar consistente, é transportado para o molde final, aquece-se o líquido para ficar moldável e volta-se a injetar ar para este ganhar a forma deste último molde.

Também existe o processo “prensagem-e-sopro” em que a execução do processo é igual ao anterior mas a pressão exercida no vidro no pré-molde é substituída por um êmbolo.

## 4.4 Fabrico de fibra de vidro

A fibra de vidro, utilizada na produção da chamada “lã mineral”, é formada através de pequenas fibras de vidro, com determinada viscosidade, que no final, após arrefecimento, se aglomeram formando placas, com auxílio de uma resina, à base, por exemplo, de compostos fenólicos.

### 4.4.1 Bucha e o equipamento associado

A bucha é um vaso de liga de platina, com forma retangular, ou cilíndrica, em que no topo tem uma entrada para o vidro derretido e na base tem um ou mais bocais por onde o vidro passa, sendo que este tem uma ligação à corrente elétrica para aquecimento da bucha para um maior controlo de viscosidade do vidro quando este passa nos bocais.

A forma de cada bocal e a consistência das formas entre os bocais são importantes para atingir uniformidade entre fibras. O bocal, representado na figura 4.4, tem a forma cónica e uma altura de 3 a 6 mm abaixo da base, com uma grossura, geralmente, entre 0.2 a 0.3 mm.

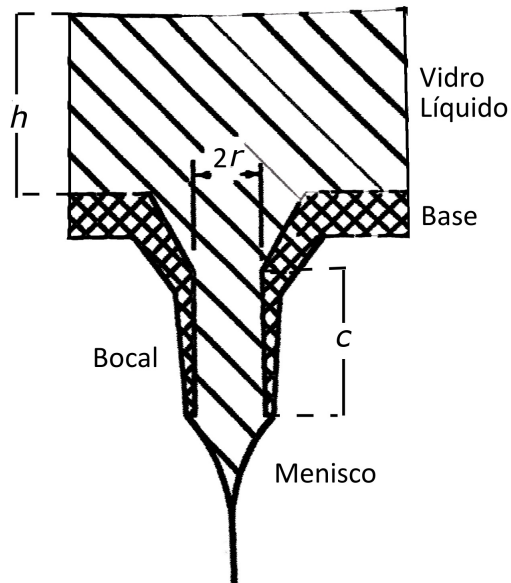


Figura 4.4: Esquema de uma bucha, com o seu bocal formando um menisco durante a atenuação do vidro para fibra (adaptada de [24]).

A quantidade de fluxo do vidro,  $F$ , através da bucha é descrita, aproximadamente pela equação de Poiseuille [25]

$$F \propto \frac{r^4 h}{c \eta} \quad (4.2)$$

onde  $r$  é o raio do bocal,  $c$  é o comprimento do bocal,  $h$  é a altura do vidro derretido acima da bucha e  $\eta$  é a viscosidade do vidro derretido.

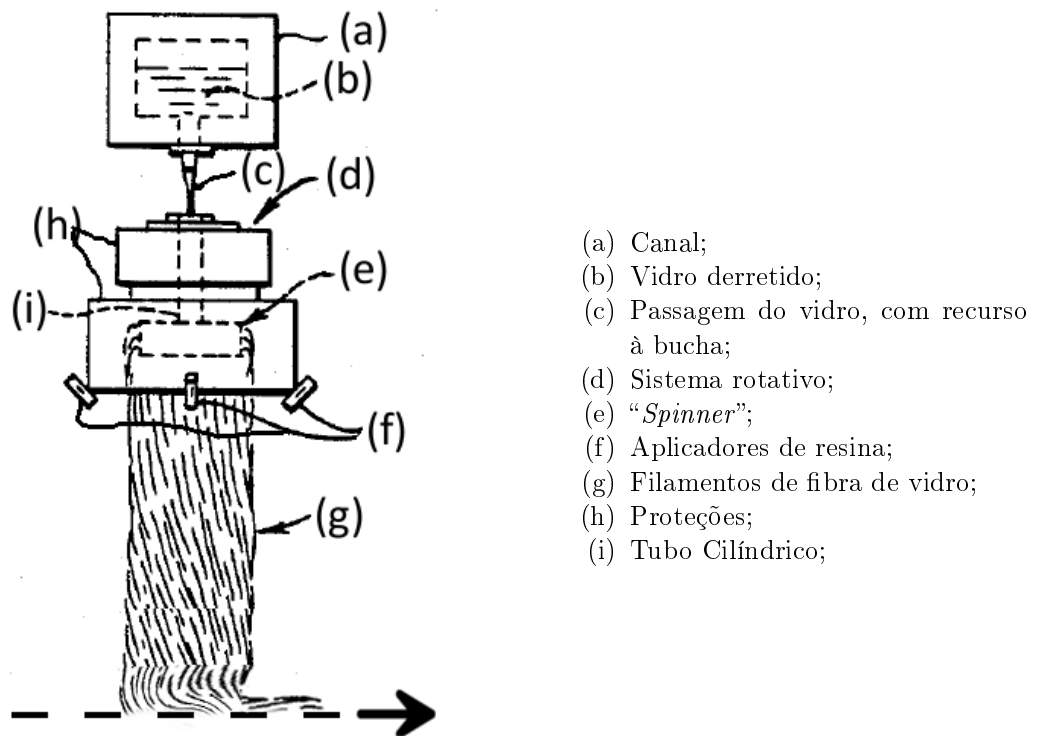
Esta equação demonstra que o peso da fibra produzida no bocal é independente da taxa de fluxo. Para uma dada bucha a taxa de atenuação, que é a razão entre o tamanho da fibra e o diâmetro da bucha, é ajustada para dar à fibra a densidade linear correta. Na prática, cada bucha é ajustada por tentativa para a temperatura de modo a conseguir as melhores condições de produção.

#### 4.4.2 Fibralização

Na figura 4.5 está representado um esquema de um exemplo de um sistema de formação de fibra centrífugo ou rotacional. O vidro derretido encontra-se dentro de um canal ligado diretamente ao forno. Este vidro deve apresentar uma viscosidade de, aproximadamente, 1000 poises. Após a temperatura estar correta e estabilizada, o vidro passa pela bucha e entra dentro do “*spinner*”.

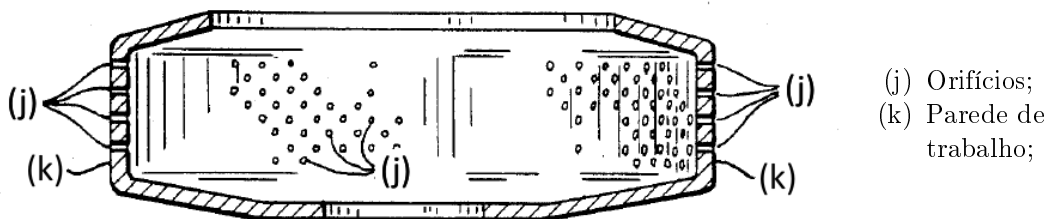
O “*spinner*”, representado na figura 4.5 e 4.6, que se encontra preparado para atingir elevadas rotações, como, por exemplo, 2000 a 3000 rotações por minuto [11], contém um cilindro e uma parede de trabalho que possui inúmeros orifícios, cujo diâmetros podem variar

entre 0.5 a 1 mm [24], para fornecer inúmeros fluxos de pré-filamentos de modo a serem fibralizados.



- (a) Canal;
- (b) Vidro derretido;
- (c) Passagem do vidro, com recurso à bucha;
- (d) Sistema rotativo;
- (e) "Spinner";
- (f) Aplicadores de resina;
- (g) Filamentos de fibra de vidro;
- (h) Proteções;
- (i) Tubo Cilíndrico;

Figura 4.5: Esquema da visão frontal de um sistema de formação de fibra rotativo para fabrico de fibra de vidro (adaptado de [26]).



- (j) Orifícios;
- (k) Parede de trabalho;

Figura 4.6: Vista aumentada do "spinner" apresentado na imagem 4.5 (adaptado de [26]).

Em conjunto com o "spinner", localizado acima deste, encontram-se um conjunto de ventiladores, ou jatos de ar ou vapor, para a fibralização do material, que formará uma mistura de fibras entrelaçadas com uma gama de diâmetros e comprimentos aleatórios.

Após o arrefecimento do vidro, um material ligante é aplicado nas fibras através dos apli-

cadores de resina existentes à saída da bucha durante a queda. A resina pode ser à base de compostos fenólicos e de óleo mineral, acrílica, ou, recentemente desenvolvida, materiais de compostos orgânicos baseados em açúcar. A resina proporciona integridade, resiliência, durabilidade e qualidade ao produto final [5].

A resina depositada nas fibras é dissolvida em água para abranger maioritariamente todas as fibras que têm uma área muito grande. A água é apenas um transporte para a resina que, posteriormente, durante a cura, é evaporada.

A fibra revestida com a resina irá para uma correia coletora formando uma camada de fibras. Esta camada de fibras irá ser transportada para um forno para secar o produto e curar a resina. O produto é então arrefecido ao ar e cortado com o tamanho desejado antes do embalamento.

A resina é preparada misturando uma resina parcialmente polimerizada, ou seja, concentrada, com certos aditivos que melhoram a eficiência da aplicação, promovem a adesão da resina à lã, eliminam a formação de poeira, conferem resistência à água e ajudam a diluir a resina.

A utilização de água durante o fabrico de fibra é muito importante sendo que, por tonelada de lã mineral produzida é utilizado 3 a 5 m<sup>3</sup> de água. Esta água perde-se por evaporação, principalmente na cura da lã mineral, arrefecimento e limpeza de equipamentos.

Muita água é pulverizada em grande parte ao longo do processo de fabrico para evitar a acumulação de fibras e material resinoso, o que poderia causar incêndios ou bloqueios. Esta também é utilizada para limpar a correia coletora e outras secções de produção. Geralmente, o sistema de águas de uma fábrica de produção de fibra de vidro é em circuito fechado, ou seja, é recolhida, filtrada e reutilizada.

## Capítulo 5

# Análise teórica das propriedades do vidro

Durante o processo de fabrico da fibra de vidro existem certas propriedades que se devem ter em conta para uma melhor qualidade do produto final, para não danificar o sistema de fabrico, para ter maior eficiência no fabrico deste e para atingirem os valores padrão necessários para serem vendidos.

### 5.1 Viscosidade

A viscosidade é provavelmente a propriedade mais importante na produção da fibra de vidro, principalmente na fusão, pois influencia diretamente no consumo de energia do forno e na fibralização.

A viscosidade,  $\eta$ , tem de ser bem controlada para manter a qualidade e o processo contínuo da produção de fibra, como já foi referido anteriormente.

A viscosidade vai depender, principalmente, da composição química do vidro e da temperatura a que o material fundido se encontra.

Um estudo da viscosidade em função da temperatura para um vidro, é algo que não existe em Portugal, então existe a necessidade de estudar teoricamente esta propriedade.

#### 5.1.1 Equação Vogel-Fulcher-Tammann

A equação Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) é a mais comum equação que descreve a dependência da viscosidade,  $\eta$ , com a temperatura,  $T$ , através da seguinte relação [27]

$$\log_{10} \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (5.1)$$

onde  $A$ ,  $B$  e  $T_0$  são constantes. A unidade física SI da viscosidade é o pascal-segundo, Pa·s, mas também é comum ser utilizado o poise, 1 P=0.1 Pa·s=dPa·s.

### 5.1.2 Cálculo teórico

Para a previsão da viscosidade a dada temperatura vamos aplicar o método desenvolvido por A. Fluegel [28]. Este método foi selecionado, entre outros métodos de outros autores, tais como os publicados nas referências [29–31], devido à utilização do elevado número de dados de composição-viscosidade para o seu desenvolvimento, obtendo um método muito preciso, e com um intervalo de valores “*input*” superior aos outros métodos. Neste método a composição do vidro em %mol é usada como variável independente para determinar as temperaturas para os três valores pré-definidos de viscosidade, sendo estes  $\log_{10}(\eta/(\text{Pa}\cdot\text{s})) = 1.5, 6.6$  e  $12.0$ . A equação para determinar a temperatura para cada valor pré-definido é

$$T(^{\circ}\text{C}) = b_0 + \sum_{i=1}^n \left[ b_i C_i + \sum_{k=i}^n \left( b_{ik} C_i C_k + \sum_{m=k}^n b_{ikm} C_i C_k C_m \right) \right] \quad (5.2)$$

onde os valores de  $b$  são os coeficientes que se encontram na tabela 5.1 e os valores  $C$  são as concentrações dos componentes do vidro, em %mol, excluindo a sílica, e  $n$  é o número total dos componentes do vidro, excluindo a sílica.

Os valores das concentrações estão limitados e podem ser consultados na tabela 5.2, sendo o valor mínimo de 0. O erro do coeficiente é dado pela divisão do coeficiente pelo “*t-value*” correspondente apresentado na tabela 5.1.

Resumindo, o cálculo de  $\Delta T$  é feito através da seguinte expressão:

$$\Delta T(^{\circ}\text{C}) = \sum_{i=1}^n \left[ b_i t_i^{-1} C_i + \sum_{k=i}^n \left( b_{ik} t_{ik}^{-1} C_i C_k + \sum_{m=k}^n b_{ikm} t_{ikm}^{-1} C_i C_k C_m \right) \right] \quad (5.3)$$

onde os valores  $t$  são os valores “*t-value*”.

### 5.1.3 Pontos de referência da viscosidade

Existem certos pontos de referência de viscosidade que são importantes para a produção de vidro e após a previsão feita pelo método anteriormente descrito saberemos a que temperatura serão esses pontos.

Estes valores podem ser consultados nas referências [20, 30, 32–37].

A identificação da temperatura de fusão é determinada através da temperatura correspondente para a viscosidade de  $10^2$  dPa·s. A temperatura típica usada na indústria da fibra de vidro para o processo de fibralização corresponde à viscosidade de  $10^3$  dPa·s, enquanto que para moldar o vidro, através das distintas técnicas das outras indústrias, é utilizado a temperatura referente à viscosidade de  $10^4$  dPa·s.

O ponto de amolecimento de Littleton, é a temperatura à qual a fibra de vidro, ou qualquer outro material de vidro, pode deformar a uma velocidade constante sob o seu próprio peso, e acontece quando a viscosidade é  $10^{7.65}$  dPa·s. Este ponto de referência indica também o limite inferior de temperatura para a formação de formas no vidro, ou seja, abaixo desta temperatura correspondente a esta viscosidade não é possível moldar o vidro.

Variável	$\log_{10}(\eta) = 1.5$		$\log_{10}(\eta) = 6.6$		$\log_{10}(\eta) = 12.0$	
	Coefficiente	“ <i>t-value</i> ”	Coefficiente	“ <i>t-value</i> ”	Coefficiente	“ <i>t-value</i> ”
$b_0$	1824.497	—	939.479	—	624.829	—
$\text{Al}_2\text{O}_3$	19.341	16.68	5.812	10.67	4.929	16.68
$\text{Ba}_2\text{O}_3$	-22.347	-3.75	-4.366	-6.23	-1.121	-3.75
$(\text{Ba}_2\text{O}_3)^2$	0.60376	11.69	-0.17367	-4.99	—	—
$\text{CaO}$	-17.453	-20.28	-1.791	-7.64	6.840	20.93
$\text{CaO}^2$	0.12038	5.09	—	—	-0.08269	-14.07
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-8.453	-1.77	-11.013	-8.21	-8.453	-1.77
$\text{K}_2\text{O}$	-31.907	-27.61	-20.659	-22.15	-12.460	-21.02
$(\text{K}_2\text{O})^2$	0.61234	9.51	0.58116	8.45	0.39706	8.42
$(\text{K}_2\text{O})^3$	-0.006662	-6.13	-0.009370	-5.99	-0.005382	-5.05
$\text{MgO}$	-5.038	-12.38	0.930	2.88	1.141	4.41
$\text{Na}_2\text{O}$	-30.610	-53.42	-19.051	-25.01	-12.854	-29.36
$(\text{Na}_2\text{O})^2$	0.27887	25.22	0.32209	8.93	0.35785	15.09
$(\text{Na}_2\text{O})^3$	—	—	-0.002080	-3.59	-0.004179	-10.37
$\text{Ba}_2\text{O}_3 \times \text{Na}_2\text{O}$	-0.28237	-7.95	0.32005	13.98	0.38413	18.10
$\text{Ba}_2\text{O}_3 \times \text{K}_2\text{O}$	-0.27890	-3.27	0.42514	16.31	—	—
$\text{Ba}_2\text{O}_3 \times \text{CaO}$	—	—	-0.24066	-9.82	-0.20958	-7.91
$\text{Ba}_2\text{O}_3 \times \text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	-0.33380	-4.55
$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Na}_2\text{O}$	-0.23085	-3.16	0.08442	2.71	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{K}_2\text{O}$	—	—	0.48055	7.95	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{MgO}$	-0.44589	-3.53	—	—	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{CaO}$	-0.93909	-12.38	—	—	-0.13741	-5.44
$\text{Na}_2\text{O} \times \text{K}_2\text{O}$	0.06169	3.35	0.15519	3.53	0.06169	3.35
$\text{Na}_2\text{O} \times \text{CaO}$	-0.10283	-8.56	0.09392	6.65	-0.10283	-8.56
$\text{K}_2\text{O} \times \text{MgO}$	0.59449	2.51	0.26354	9.29	0.27425	3.61
$\text{K}_2\text{O} \times \text{CaO}$	0.29628	2.78	0.47564	14.72	0.22470	6.09
$\text{MgO} \times \text{CaO}$	-0.17394	-4.19	-0.15553	-6.35	-0.21563	-8.30
$\text{Ba}_2\text{O}_3 \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Na}_2\text{O}$	—	—	-0.033573	-6.23	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Na}_2\text{O} \times \text{CaO}$	0.033620	5.44	-0.006780	-2.71	—	—
$\text{Na}_2\text{O} \times \text{MgO} \times \text{CaO}$	—	—	-0.012589	-4.64	0.013868	4.21

Tabela 5.1: Coeficientes e “*t-values*” para os valores  $\log_{10}(\eta/(\text{Pa}\cdot\text{s})) = 1.5, 6.6$  e  $12.0$ . Valores retirados de [28].

Entre as viscosidade de  $10^{13}$  a  $10^{14.5}$  dPa·s ocorre a libertação do “*stress*” do vidro, sendo que a primeira, o ponto superior de “*annealing*”, o “*stress*” desaparece em 15 minutos enquanto que na segunda, o ponto “*strain*”, o “*stress*” reduz para 10% após 15 horas e abaixo desse ponto não é aconselhável reduzir o “*stress*” do vidro.

O “*stress*” do vidro é definido como tensões internas, conhecidas por tensões térmicas, que são introduzidas no vidro quando este é exposto a uma diferença de temperatura muito grande num curto espaço de tempo. Devido a isto, podemos definir que a temperatura de transição de vidro,  $T_g$ , que é a temperatura onde o vidro fica viscoelástico, acontece, aproximadamente, aos  $10^{13}$  dPa·s.

Componente (%mol)	$\log_{10}(\eta)$		
	1.5	6.6	12.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.30	12.70	10.00
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.15	16.97	16.97
CaO	33.47	33.10	50.14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.99	2.15	0.57
K <sub>2</sub> O	41.67	30.00	34.05
MgO	16.90	20.00	16.61
Na <sub>2</sub> O	44.00	42.00	42.00

Tabela 5.2: Concentração máxima, em %mol, de cada componente para o cálculo da viscosidade. Valores retirados de [28].

#### 5.1.4 Influência da composição

Apesar do modelo não conter como variável independente a percentagem de SiO<sub>2</sub> esta é considerada no coeficiente  $b_0$ , tal como as interações de outros componentes com SiO<sub>2</sub>.

O aumento de %mol de SiO<sub>2</sub> na composição vai aumentar a viscosidade, especialmente a altas temperaturas. A baixas temperaturas existem outros elementos que contribuem para o aumento da viscosidade [28, 38]. Por outro lado a altas temperaturas, o B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reduz significativamente a viscosidade, enquanto que a baixas temperaturas a influência deste é oposta, contribuindo para o aumento da viscosidade, mas a sua contribuição, tal como o SiO<sub>2</sub>, não é das mais significativas.

A introdução de alumina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vai aumentar a eliminação de átomos de oxigénio sem ligação, promovendo um aumento significativo, especialmente em baixas temperaturas, da viscosidade.

Os óxidos alcalinos são, no vidro, óxidos modificadores de rede que provocam a formação de átomos de oxigénio sem ligação, reduzindo assim a viscosidade do vidro. Geralmente, o Na<sub>2</sub>O reduz mais a viscosidade do que o K<sub>2</sub>O, que por sua vez é mais relevante que o CaO e que o MgO, sendo este último o que provoca menos número de átomos de oxigénio sem ligação. Esta ordem depende da composição do vidro final.

Apesar dos óxidos alcalinos reduzirem a viscosidade é de notar que a interação entre estes pode ter um efeito negativo na redução da viscosidade, ou seja, pode aumentar a viscosidade, como é possível observar no valor da interação Na<sub>2</sub>O×K<sub>2</sub>O na tabela 5.1.

A baixas temperaturas, o CaO e o MgO aumentam a viscosidade, apesar do efeito provocado pelo MgO não ser muito relevante, o CaO tem uma contribuição elevada.

#### 5.1.5 Resultado teórico

Os valores calculados, para o modelo anteriormente apresentado e utilizando a composição química do vidro descrito na tabela 3.5, encontram-se na tabela 5.3.



No gráfico 5.1 encontra-se representado esses pontos e o seu ajuste com a equação (5.1). Além disto, encontram-se alguns pontos de referência para esta composição, tais como, a sua temperatura de fusão, a temperatura de fibralização, ponto de amolecimento de Littleton e a  $T_g$ .

$\log_{10}(\eta[\text{Pa}\cdot\text{s}])$	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
1.5	$1154 \pm 44$
6.6	$688 \pm 42$
12	$543 \pm 30$

Tabela 5.3: Resultado do cálculo dos pontos para determinar o gráfico de  $\log \eta$  vs  $T$ .

Os valores do ajuste dos pontos da tabela 5.3 à equação (5.1) são

$$\begin{aligned}
 A &= -2.8731 \\
 B &= 3786.7792 \\
 T_0 &= 288.8850 \text{ (}^{\circ}\text{C)}
 \end{aligned}
 \tag{5.4}$$

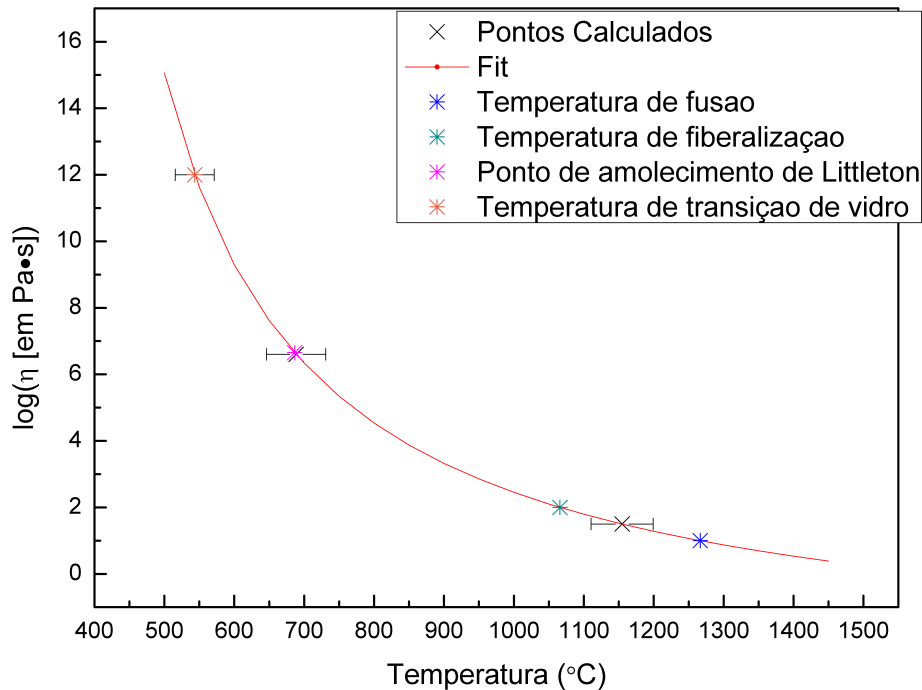


Figura 5.1: Gráfico da viscosidade em função da temperatura e os pontos de referência para a produção desse vidro.

Pelo gráfico 5.1 é possível observar que a temperatura de fusão e a temperatura de fibralização desta composição é de  $1266 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e de  $1065 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , respetivamente.

O ponto de amolecimento encontra-se à temperatura de  $686 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . A  $T_g$ , por sua vez, encontra-se a  $543 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## 5.2 Densidade do vidro à temperatura ambiente

Para o controlo de qualidade do vidro na indústria, a densidade é um fator importante pois uma análise química completa é um processo complicado e que demora tempo, e, geralmente, a composição do vidro pode ser controlada se forem analisadas certas propriedades físicas do vidro, sendo a mais conveniente a densidade.

O cálculo da densidade é um processo relativamente simples, bastante preciso e rápido sendo que é possível verificar rapidamente se a composição do vidro produzido é constante.

O modelo para a determinação da densidade utilizado foi desenvolvido por A. Fluegel, sendo que usa o mesmo tipo de cálculo, ou seja, as equações (5.2) e (5.3) são utilizadas apesar das constantes serem diferentes e o resultado final da densidade,  $d$ , é expresso em  $\text{g/cm}^3$ .

A justificação para a utilização deste método, em vez de outros descritos em [31, 39, 40] é, tal como no caso do método de cálculo da viscosidade, o número elevado de valores de densidade utilizados para o desenvolvimento do método, tornando bastante exato, e com um intervalo de valores “*input*” muito abrangente a muitas composições químicas de vidro.

Os valores de  $b$  e os “*t-values*” estão na tabela 5.4. Os limites máximos da concentração, em %mol de cada componente, para este método, podem ser consultados na tabela 5.5. Os limites mínimos de concentração são 0, à exceção do  $\text{SiO}_2$  que tem como concentração mínima 40 %mol.

Variável	Coefficiente	“ <i>t-value</i> ”	Variável	Coefficiente	“ <i>t-value</i> ”
$b_0$	2.121560704	—	$\text{CaO} \times \text{B}_2\text{O}_3$	-0.000032258	-2.092
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.010525974	35.881	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{B}_2\text{O}_3$	-0.000720268	-13.172
$(\text{Al}_2\text{O}_3)^2$	-0.000076924	-6.656	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{B}_2\text{O}_3$	-0.000735749	-40.312
$\text{Ba}_2\text{O}_3$	0.005792830	10.463	$\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3$	-0.000253454	-25.772
$(\text{Ba}_2\text{O}_3)^2$	0.000129174	1.774	$\text{K}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3$	-0.000371858	-16.801
$(\text{Ba}_2\text{O}_3)^3$	-0.000019887	-7.846	$\text{MgO} \times \text{CaO}$	0.000057248	6.104
$\text{Na}_2\text{O}$	0.018129123	56.619	$\text{MgO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$	0.000167218	9.425
$(\text{Na}_2\text{O})^2$	-0.000264838	-17.402	$\text{Na}_2\text{O} \times \text{MgO}$	-0.000300745	-24.909
$(\text{Na}_2\text{O})^3$	0.000001614	6.324	$\text{Na}_2\text{O} \times \text{CaO}$	-0.000228249	-33.107
$(\text{K}_2\text{O})$	0.019177312	45.971	$\text{K}_2\text{O} \times \text{MgO}$	-0.000337747	-18.418
$(\text{K}_2\text{O})^2$	-0.000319863	-10.065	$\text{K}_2\text{O} \times \text{CaO}$	-0.000349578	-34.280
$(\text{K}_2\text{O})^3$	0.000001910	2.386	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{CaO}$	-0.000102444	-11.081
$\text{MgO}$	0.012106040	40.234	$\text{Na}_2\text{O} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$	-0.000371343	-9.014
$(\text{MgO})^2$	-0.000061159	-6.155	$\text{Na}_2\text{O} \times \text{K}_2\text{O} \times \text{B}_2\text{O}_3$	-0.000032967	-20.018
$\text{CaO}$	0.017992367	96.518	$\text{Na}_2\text{O} \times \text{MgO} \times \text{CaO}$	-0.000009143	-4.827
$(\text{CaO})^2$	-0.000054780	-13.586	$\text{Na}_2\text{O} \times \text{MgO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$	-0.000012286	-5.083
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.036995747	39.942	$\text{K}_2\text{O} \times \text{MgO} \times \text{CaO}$	-0.00001217	-3.871
$\text{Na}_2\text{O} \times \text{K}_2\text{O}$	-0.000395491	-28.880	$\text{K}_2\text{O} \times \text{MgO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$	-0.000041908	-6.635
$\text{Na}_2\text{O} \times \text{B}_2\text{O}_3$	0.000242157	23.393	$\text{K}_2\text{O} \times \text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$	-0.000012421	-3.624
$\text{K}_2\text{O} \times \text{B}_2\text{O}_3$	0.000259927	17.703	$\text{MgO} \times \text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$	-0.000011236	-10.395
$\text{MgO} \times \text{B}_2\text{O}_3$	-0.000206488	-5.685	$\text{Na}_2\text{O} \times \text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$	-0.000005106	-5.525

Tabela 5.4: Coeficientes e “*t-values*” para o cálculo da densidade. Valores retirados de [41].

Com isto, o valor da densidade, para o vidro com composição igual à composição referida na tabela 3.5, é de  $2.53 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ .

Componente	Concentração máxima (%mol)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20.000
$\text{B}_2\text{O}_3$	23.097
$\text{CaO}$	40.000
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	10.000
$\text{K}_2\text{O}$	30.000
$\text{MgO}$	30.000
$\text{Na}_2\text{O}$	40.460

Tabela 5.5: Concentração máxima, em %mol, de cada componente para o cálculo da densidade. Valores retirados de [41].

### 5.3 Resistividade elétrica

A condutividade elétrica no vidro é uma medida de facilidade do movimento das cargas elétricas.

A importância da resistividade elétrica, que é o inverso da condutividade, na produção do vidro está relacionada diretamente com a utilização do forno elétrico.

A resistividade,  $\rho$ , em  $\Omega \cdot \text{cm}$ , é dada por

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (5.5)$$

onde  $R$ , em  $\Omega$ , é a resistência do vidro,  $A$ , em  $\text{cm}^2$ , é a área da superfície, neste caso, a altura do forno vezes a largura deste, e  $l$ , em  $\text{cm}$  é a espessura, neste caso, a espessura do forno [33].

Para relacionar a resistividade elétrica com a temperatura,  $T$ , iremos usar uma função idêntica à equação Vogel-Fulcher-Tammann, sendo que

$$\log_{10} \rho = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (5.6)$$

onde  $A$ ,  $B$  e  $T_0$  são constantes. Esta é a única equação que descreve com sucesso muitos dos resultados experimentais de diferentes autores [31].

#### 5.3.1 Cálculo teórico

O método para o cálculo teórico da resistividade elétrica em função da temperatura é feito através das equações (5.2) e (5.3), tal como utilizado na determinação teórica da viscosidade. Os valores dos coeficientes e os “*t-values*” para estas equações podem ser consultados na tabela 5.6.

O uso do método criado por A. Fluegel [42] em vez de métodos como [31, 43] deve-se sobretudo à consideração de interações iônicas durante a condução elétrica.

Variável	T=1000 °C		T=1200 °C		T=1400 °C	
	Coefficiente	"t-value"	Coefficiente	"t-value"	Coefficiente	"t-value"
$b_0$	2.84198	—	2.41516	—	1.79516	—
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.07117	10.31	0.04730	8.77	0.01838	5.77
$\text{Ba}_2\text{O}_3$	0.00837	7.31	—	—	—	—
$\text{CaO}$	0.02759	12.62	—	—	-0.00614	-2.51
$\text{CaO}^2$	—	—	-0.000380	-7.26	-0.000503	-6.27
$\text{K}_2\text{O}$	-0.14530	0	-0.12087	0	-0.05532	-9.01
$(\text{K}_2\text{O})^2$	0.002760	0	0.001593	0	-0.001657	-3.71
$(\text{K}_2\text{O})^3$	-0.0000212	0	-0.0000022	0	0.0000499	5.29
$\text{MgO}$	0.01529	11.32	0.00516	4.58	—	—
$\text{Na}_2\text{O}$	-0.18391	-56.80	-0.16245	-62.32	-0.11008	-20.79
$(\text{Na}_2\text{O})^2$	0.004844	20.24	0.003874	19.52	0.001807	6.93
$(\text{Na}_2\text{O})^3$	-0.0000524	-12.02	-0.0000374	-10.19	-0.0000104	-2.57
$\text{Ba}_2\text{O}_3 \times \text{K}_2\text{O}$	0.009835	9.60	0.005114	5.81	0.001709	2.06
$\text{Ba}_2\text{O}_3 \times \text{Al}_2\text{O}_3$	-0.006400	-13.87	-0.004637	-12.84	-0.002288	-7.16
$\text{Ba}_2\text{O}_3 \times \text{MgO}$	0.001413	2.76	0.001891	4.67	0.001399	3.81
$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Na}_2\text{O}$	-0.003263	-9.27	-0.001979	-7.20	-0.000631	-3.68
$\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{K}_2\text{O}$	-0.001344	-4.07	-0.000627	-2.44	—	—
$\text{Na}_2\text{O} \times \text{K}_2\text{O}$	0.007281	34.44	0.005861	38.07	0.002823	9.17
$\text{Na}_2\text{O} \times \text{MgO}$	-0.001447	-10.16	-0.000975	-8.29	-0.000584	-7.08
$\text{Na}_2\text{O} \times \text{CaO}$	-0.000994	-6.97	0.000510	6.73	0.000754	6.74
$\text{K}_2\text{O} \times \text{CaO}$	0.000288	1.70	0.001641	14.90	0.001607	13.05
$\text{Na}_2\text{O} \times \text{K}_2\text{O} \times \text{CaO}$	0.000332	7.82	-0.000161	4.42	—	—

Tabela 5.6: Coeficientes e "t-values" para os valores de  $T=1000$  °C,  $1200$  °C e  $1400$  °C. Valores retirados de [42].

Para o cálculo teórico da resistividade elétrica em função da temperatura considerando a composição química do vidro, é necessário calcular a resistividade elétrica para uma determinada temperatura. As temperaturas fixas pelo método são  $1000$  °C,  $1200$  °C e  $1400$  °C.

Os limites máximos da concentração de cada componente estão na tabela 5.7. Os valores mínimos de cada componente é  $0$  %mol, exceto o  $\text{SiO}_2$  em que o seu mínimo é  $49.01$  %mol. Nos valores da tabela 5.6 de  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $(\text{K}_2\text{O})^2$  e  $(\text{K}_2\text{O})^3$  para as temperaturas a  $1000$  °C e a  $1200$  °C o "t-value" é de  $0$ , porque os seus coeficientes são considerados constantes devido a estes terem sido forçados a tender para uma média, devido ao resultado do modelo para o sistema binário de  $\text{SiO}_2$ - $\text{K}_2\text{O}$ , durante o desenvolvimento do método.

### 5.3.2 Influência da composição

Geralmente, vidros sem óxidos modificadores de rede, como por exemplo, sílica pura ou vidros de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , têm uma grande resistividade elétrica [33]. Se substituirmos  $\text{SiO}_2$  por  $\text{B}_2\text{O}_3$  a resistividade aumenta moderadamente, isto acontece, porque esta substituição diminui a mobilidade dos elétrons [42].

Componente	Concentração máxima (%mol)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.00
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.18
CaO	30.00
K <sub>2</sub> O	30.00
MgO	30.00
Na <sub>2</sub> O	35.00
SiO <sub>2</sub>	86.21

Tabela 5.7: Concentração máxima, em %mol, de cada componente para o cálculo da resistividade elétrica. Valores retirados de [42].

No entanto, qualquer vestígio de metais alcalinos, como é o caso do Na<sub>2</sub>O e do K<sub>2</sub>O, faz diminuir a resistividade, apesar de, se existirem ambos na fórmula do vidro a resistividade elétrica tende a aumentar [31]. Este efeito diminui com o aumento da temperatura.

A utilização do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vai causar uma diminuição da resistividade, ao contrário dos óxidos alcalinoterrosos, como por exemplo, o CaO e o MgO, que causam um ligeiro aumento da resistividade elétrica.

### 5.3.3 Resultado teórico

O valor dos pontos calculados para o cálculo da resistividade em função da temperatura para a composição do vidro descrito na tabela 3.5 encontram-se na tabela 5.8. Na figura 5.2 encontra-se o gráfico com estes pontos e o seu ajuste à equação (5.6).

$T$ (°C)	$\log_{10}(\rho[\Omega \cdot \text{cm}])$
1000	$1.09 \pm 0.23$
1200	$0.72 \pm 0.17$
1400	$0.48 \pm 0.23$

Tabela 5.8: Resultado do cálculo dos pontos para determinar o gráfico de  $\log \rho$  vs  $T$ .

Os valores do ajuste à equação (5.6) são

$$\begin{aligned}
 A &= -0.6243 \\
 B &= 1240.4308 \\
 T_0 &= 277.4775 \text{ (°C)}
 \end{aligned}
 \tag{5.7}$$

## 5.4 Valor “*Krebs erzeugender Index*”

Nestes últimos anos foi discutido que a exposição do homem à fibra de vidro pode causar doenças, como, por exemplo, o cancro, independentemente do tamanho das fibras inaladas [44]. A solução para este problema é fazer com que as fibras inorgânicas inaladas e acumuladas tanto nos pulmões como no peito se dissolvam pelos fluidos corporais, ou, por outras palavras, que sejam bio-solúveis, e assim, posteriormente sejam expulsas do organismo.

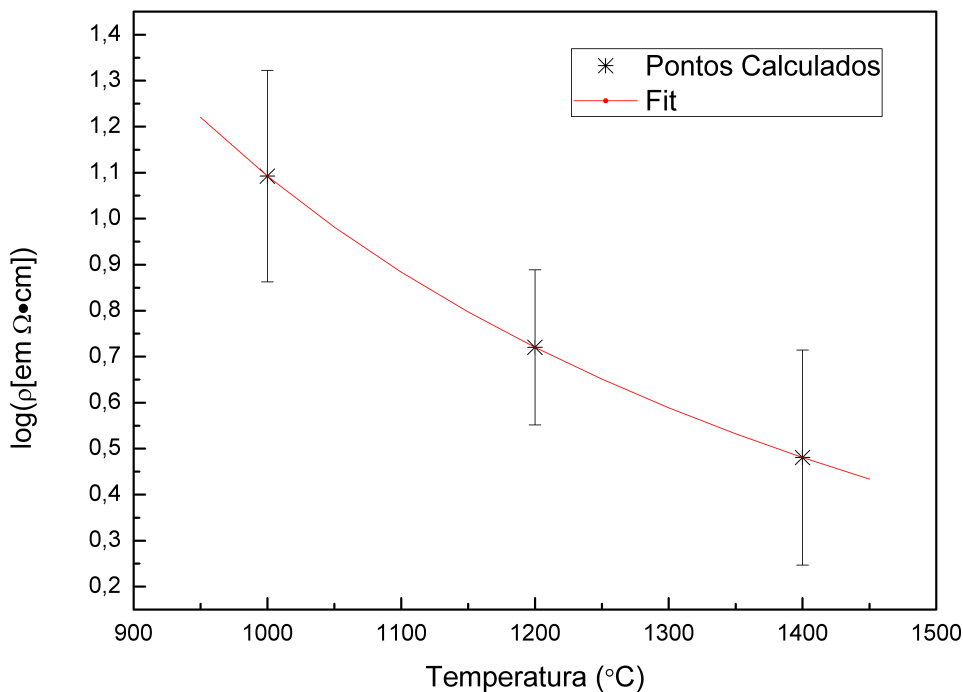


Figura 5.2: Gráfico da resistividade elétrica em função da temperatura.

Para determinar o índice cancerígeno, através da composição química de uma fibra inorgânica, foi introduzido, em 2004, o “*Krebs erzeugender Index*” (KI). Este valor é determinado pela subtração do dobro do conteúdo, em %wt, de  $Al_2O_3$  à soma do conteúdo, em %wt, dos restantes óxidos descritos na equação (5.8) [45].

$$KI = Na_2O + K_2O + CaO + MgO + BaO + B_2O_3 - 2 \times Al_2O_3 \quad (5.8)$$

Além do valor KI, a quantidade inalada também influencia o perigo de contrair doenças respiratórias. Então, pode-se classificar a fibra cancerígena se for inalada uma pequena quantidade e esta tenha um valor KI abaixo de 30 ou se for inalada uma grande quantidade e apresentar um valor KI entre 30 a 40. Pode-se considerar uma fibra não-cancerígena uma fibra cuja composição tenha um valor KI superior a 40, independentemente da quantidade inalada.

Uma das complicações para obter uma grande bio-solubilidade na fibra é a abdicação de estabilidade química no vidro, por isso, durante a concepção da composição do vidro para criar a fibra é preciso considerar tanto uma boa estabilidade química como um bom valor KI.

A lã de rocha será testada para avaliar a bio-solubilidade das fibras de vidro. Estes testes precisam de ser executados por entidades certificadas.

## Capítulo 6

# Técnicas experimentais de caracterização do vidro à temperatura ambiente

### 6.1 Preparação das amostras

Os vidros analisados neste trabalho, ver figura 6.1, foram obtidos no Departamento de Física da Universidade de Aveiro por fusão num forno elétrico. Foram preparados cerca de 20 g de matérias-primas para fundir, utilizando, aproximadamente, 9.226 g de areia A, 1.852 g de feldspato, 3.208 g de dolomite A, 3.572 g de soda ash densa e 2.142 g de borax pentahidratado das amostras fornecidas pelas empresas. Estes valores são as percentagens calculadas no capítulo 3.2 da presente tese.

Após mistura, as matérias-primas foram moídas num almofariz e colocadas dentro de um cadinho de alumina e fundidas a 1350 °C, durante 30 minutos, num forno elétrico da *TermoLab MLR*. O vidro fundido foi vertido numa placa de aço inoxidável para arrefecimento.

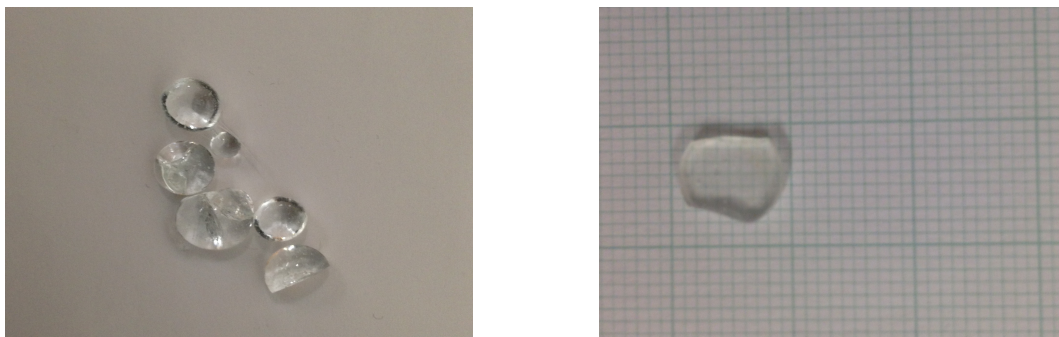


Figura 6.1: Fotografia das amostras de vidro. À esquerda encontra-se pequenos bocados e à direita observa-se uma amostra de vidro para medição de propriedades elétricas.

### 6.1.1 Polimento das amostras

Para uma boa medição das propriedades elétricas, as amostras devem ter, aproximadamente, uma espessura de 1 a 2 mm, isto porque a resistividade dos vidros é relativamente elevada, e as suas faces paralelas.

Deste modo, para obter estes pré-requisitos, duas amostras foram polidas, ver figura 6.1 à direita. Esta fase divide-se em duas partes: em primeiro, um polimento mais grosseiro com uma lixa de água de grau 120, para diminuir a espessura da amostra mais rapidamente. E em segundo, um polimento com uma lixa de grau 800, mais fino, para a obtenção de uma superfície mais regular.

## 6.2 Medição da densidade

Para a medição da densidade das amostras utilizou-se o método de Arquimedes. Este consiste na aplicação do princípio de Arquimedes que permite calcular a densidade através da força de impulsão a que um sólido imerso num líquido está sujeito.

A densidade do objeto,  $d_s$ , é a densidade do líquido,  $d_l$ , multiplicado pela razão entre as massas do sólido,  $m_s$ , e a massa do líquido deslocado,  $m_{fl}$  [46]

$$d_s = \frac{m_s}{m_{fl}} \cdot d_l \quad (6.1)$$

E sabendo que a diferença entre  $m_s$  e a massa do sólido submersa no líquido,  $m_{sub}$  é igual a  $m_{fl}$  obtemos

$$d_s = \frac{m_s}{m_s - m_{sub}} \cdot d_l \quad (6.2)$$

A densidade das amostras foi medida, usando como líquido água destilada ( $d_l \approx 1 \text{ g/cm}^3$ ), numa balança *Adam Equipment ADP 110*.

## 6.3 Análise térmica diferencial

Algumas propriedades importantes do vidro são facilmente detetadas com métodos de análise térmica, um exemplo destes métodos é a análise térmica diferencial (DTA).

O equipamento de DTA, ver figura 6.2, mede a diferença da temperatura entre a amostra e uma referência, que é um material termicamente inerte na gama das temperaturas das medições, que são aquecidas homogeneamente dentro do forno [47].

O equipamento utilizado, da *Linseis Aparatus*, tem duas hastes com termopares ligadas de forma diferencial e dois suportes para os cadinhos com a amostra e a amostra de referência. A amostra e a referência são aquecidas a uma taxa de temperatura constante, como podemos ver na figura 6.2.



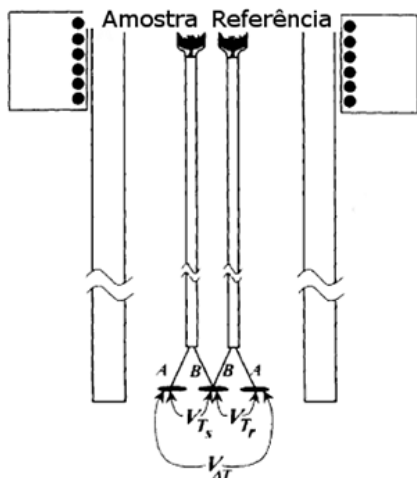


Figura 6.2: Esquema de um equipamento de DTA (imagem adaptada de [47]).

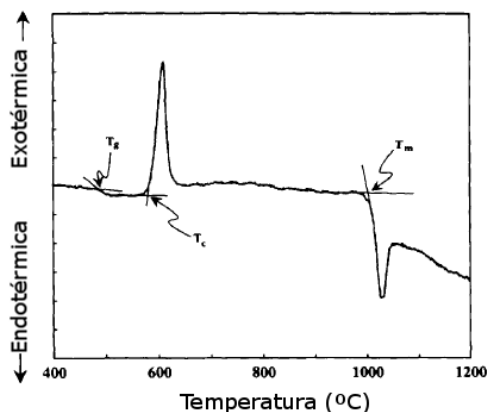


Figura 6.3: Gráfico de DTA um vidro, com reações endotérmicas e exotérmicas (imagem adaptada de [47])

A medição da diferença de temperaturas entre a amostra e a referência é feita através de um termopar diferencial, ou seja, dois termopares convencionais, interligados com polaridades opostas, ver figura 6.2. Uma das junções deste encontra-se em contacto com o cadinho da amostra e a outra junção em contacto com o cadinho do material de referência. A detecção da variação da temperatura será feita através da diferença de potencial entre os dois termopares [47].

Define-se uma transformação endotérmica, uma transformação que absorve energia, por outro lado, durante uma transformação exotérmica irá ocorrer libertação de energia, em forma de calor.

Na ausência de transformações da amostra, geralmente, não haverá diferença de temperaturas entre a amostra e a referência. Quando a amostra sofre uma transformação, tal como o processo de cristalização, onde ocorre libertação de calor, o termopar irá detetar uma diferença de temperatura entre a amostra e a referência. Devido a isto, esta técnica é útil para determinar a temperatura de transição vítrea, da cristalização do vidro, que é um processo exotérmico, temperatura de fusão da amostra, que é um processo endotérmico entre outras transições de fase [48].

Na figura 6.3 é possível observar a  $T_g$  sendo associado ao primeiro pico, de seguida observa-se uma transformação exotérmica associada à cristalização do vidro e, por volta dos 1000 °C observa-se uma transformação endotérmica que corresponde à temperatura de fusão do vidro. Para determinar as temperaturas a que ocorrem estas transformações é necessário intersectar a reta tangente à curva do ponto de inflexão com a extrapolação da *baseline*, através desse é possível obter o valor da temperatura [47].

Na figura 6.3 está ilustrado um exemplo da determinação das temperaturas das transformações para aquele vidro.

Para a utilização de DTA foi usado 40 mg de vidro triturado em pó e, como referência, 40 mg de alumina em pó. A taxa de aquecimento aplicada durante o procedimento foi de 5 e

10 °C por minuto.

## 6.4 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica da amostra de vidros foi efetuada para diferentes gamas de baixas temperaturas entre 200 a 400 K, ou seja, -73.15 a 126.85 °C, e para altas temperaturas entre ambiente e 400 °C.

Para baixas temperaturas foram realizadas medições para a corrente contínua, DC, e corrente alternada, AC, entre  $10^2$  a  $10^6$  Hz, e para altas temperaturas as medições só foram realizadas AC.

### 6.4.1 Condutividade DC

Os resultados da condutividade,  $\sigma$ , vs. temperatura,  $T$ , podem ser descritos a partir da seguinte equação [49, 50]

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \left[ -\frac{\Delta H_m}{k_B T} \right] \quad (6.3)$$

onde  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $\sigma_0$  é uma constante e  $\Delta H_m$  é a entalpia da migração das cargas.

Temos  $\Delta H_m = \Delta E_m + P\Delta V_m$ , mas como  $P\Delta V_m \ll \Delta E_m$ , temos que  $\Delta H_m = \Delta E_m = E_a$ , onde  $E_a$  é a energia de ativação. Então, após esta aproximação, para determinar a  $E_a$  usamos a equação de Mott [51]

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \left[ -\frac{E_a}{k_B T} \right] \quad (6.4)$$

Em alguns casos, a segunda equação, com a aproximação  $1/T \ll \exp(1/T)$ , apresenta um melhor ajuste. A determinação de  $E_a$  é feita através da linearização da equação (6.4).

O valor de  $\sigma = 1/\rho$  pode ser calculada utilizando a equação (5.5) e a lei de Ohm,  $V = RI$ , onde  $V$ , em Volts, é a diferença de potencial nos terminais da resistência e  $I$ , em A, é a intensidade da corrente que atravessa a resistência, resultando na seguinte equação

$$\sigma_{DC} = \frac{I l}{V A} \quad (6.5)$$

Para a medição da condutividade DC a baixas temperaturas, foi utilizado uma sistema composto por um crióstato de banho, uma bomba de vácuo, um eletrômetro, um controlador de temperatura e um computador.

Para atingir a temperatura mínima pretendida, o crióstato foi preenchido com hélio líquido, para aumentar a condutividade térmica e para manter uma homogeneidade da temperatura na zona de amostra, e mergulhado em azoto líquido. Atingido o valor pretendido da temperatura, fez-se vácuo no crióstato e com o controlador de temperatura este foi controlado durante as medições.

As medições foram feitas, de 5 em 5 °C, com o aquecimento da amostra com recurso a uma resistência de platina e com uma diferença de potencial constante de 100 V aplicada à amostra.

### 6.4.2 Condutividade AC

Ao aplicar um campo elétrico,  $E$ , a um material dielétrico uniforme e isotrópico, como o caso do vidro, podemos relacionar a polarização,  $P$ , com  $E$  da seguinte forma

$$P = \chi \varepsilon_0 E \quad (6.6)$$

onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade no vácuo e  $\chi$  é a suscetibilidade elétrica.

O valor do deslocamento elétrico,  $D$ , é dado por [52]

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (6.7)$$

Aplicando esta equação aos valores das propriedades dielétricas de um vidro e uma vez que  $E$ ,  $D$  e  $P$  têm a mesma direção podemos escrever

$$D = \varepsilon_0 (1 + \chi) E = \varepsilon_0 \varepsilon_r E = \varepsilon E \quad (6.8)$$

onde  $\varepsilon_r = 1 + \chi = \varepsilon/\varepsilon_0$  é a permissividade dielétrica relativa e  $\varepsilon$  é a permissividade.

A polarização pode ser de diferentes tipos, tais como [53]

- **Polarização por deformação**, onde existem dois subgrupos
  - *Polarização eletrónica* é o deslocamento do núcleo e dos eletrões do átomo sob a ação do campo  $E$ . Isto ocorre porque os eletrões são partículas muito leves e, devido a isso, a sua resposta à variação do campo aplicado ocorre num curto intervalo de tempo;
  - *Polarização atómica* é o deslocamento dos átomos ou de um grupo de átomos numa molécula sob a influência do campo  $E$ ;
- **Polarização de orientação** ocorre quando a aplicação do campo  $E$  promove a orientação dos dipolos elétricos dos átomos. Esta orientação é contrariada pela agitação térmica das moléculas. No entanto, esta polarização é dependente da frequência aplicada do campo  $E$  e da temperatura.
- **Polarização iónica** Durante a aplicação do campo  $E$ , os iões positivos deslocam-se na direção o campo  $E$  e os negativos em sentido contrário, resultando um momento dipolar elétrico no material.

Quando um campo AC é aplicado ao material, as variáveis  $D$  e  $\varepsilon$  são dependentes da resposta do material, e nem sempre  $D$  está em fase com  $E$ , implicando que  $\varepsilon$  será uma variável complexa dependente da frequência do campo

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (6.9)$$

onde  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  são a constante dielétrica e as perdas dielétricas, respetivamente, e são determinadas pelas equações (6.10) e (6.11)

$$\varepsilon' = C_p \frac{l}{A} \frac{1}{\varepsilon_0} \quad (6.10)$$

$$\varepsilon'' = \frac{1}{R_p} \frac{l}{A} \frac{1}{\omega \varepsilon_0} \quad (6.11)$$

onde  $d$  é a espessura da amostra,  $A$  a área da superfície desta,  $C_p$  é a capacidade da amostra,  $R_p$  é a resistência da amostra e  $\omega$  é a frequência angular dada por  $\omega = 2\pi f$  é a frequência angular.

O fator perdas,  $\tan(\delta)$ , é definido por [54]

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (6.12)$$

O modelo de Debye é utilizado para descrever o fenómeno da relaxação dielétrica. Este modelo considera um decaimento exponencial de relaxação dielétrica [55]

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (6.13)$$

onde  $\tau$  é o tempo de relaxação,  $\varepsilon_s$  é a permitividade estática, ou seja, quando  $\varepsilon(\omega = 0)$ , e  $\varepsilon_\infty$  é a permitividade a alta frequência.

Este modelo descreve que, ao representar  $\varepsilon''$  em função de  $\varepsilon'$  obtém-se um semicírculo de raio  $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/2$ , centrado no ponto  $([\varepsilon_s - \varepsilon_\infty]/2, 0)$ . Este modelo só é válido quando não existe interação entre os diferentes dipolos elétricos.

Outro modelo que descreve o processo de relaxação é o modelo de Cole-Cole. Este modelo considera que existe uma distribuição de tempo de relaxação e sendo representado pela seguinte equação [56]

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (6.14)$$

onde  $\alpha$  é um parâmetro que varia entre 0 e 1. A representação de  $\varepsilon''$  em função de  $\varepsilon'$  deste modelo, difere do anterior apenas na posição do semicírculo, pois neste modelo, o centro do círculo estará deslocado do eixo principal e o valor  $\alpha\pi/2$  indica o valor do ângulo feito entre o eixo e a linha que une o centro do círculo à interseção das altas frequências. Quando  $\alpha = 0$  estamos no modelo de Debye.

O modelo de Cole-Davidson demonstra que [57]

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad (6.15)$$

onde  $\beta$  é um parâmetro que varia entre 0 e 1, provocando uma assimetria na vertical que o modelo Cole-Cole mantém do modelo de Debye. Esta assimetria torna-se mais notável quando  $\beta$  tende para 0.

Por fim, sendo o método que descreve com sucesso a generalidade dos casos, o método de Havriliak-Negami. Este modelo engloba os dois modelos descritos anteriormente, sendo descrito pela seguinte equação [58]

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\left[1 + (i\omega\tau)^{(1-\alpha)}\right]^{-\beta}} \quad (6.16)$$

e os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , tal como nos modelos anteriores, variam entre 0 e 1.

A caracterização do vidro pode também ser feita com base no modelo do módulo dielétrico,  $M^* = 1/\varepsilon^*$ , e considera [49]

$$M^* = M' + iM'' = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} + i\frac{\varepsilon''}{(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} \quad (6.17)$$

Neste modelo as contribuições provenientes das interfaces amostra-eléctrodo são minimizadas.

O estudo da impedância dielétrica,  $Z = Z' + iZ''$ , em função da frequência permite estudar como a amostra se comporta, num modelo de resistência em paralelo com condensador, ao longo das diferentes frequências.

Para a determinação da  $E_{a(AC)}$ , através do estudo da condutividade elétrica, utilizamos o mesmo princípio utilizado na condutividade DC com a aplicação da equação (6.4). O valor de  $E_{a(AC)}$  pode também ser calculado através das propriedades dielétricas. A representação das propriedades dielétricas, como, por exemplo,  $M''$  ou  $Z''$ , em função da frequência vai apresentar picos para certas temperaturas. Com isso, e utilizando a seguinte equação [59, 60]

$$f_{max} = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (6.18)$$

onde  $f_{max}$  é a frequência para qual os máximos ocorrem e  $f_0$  é uma constante. Com a linearização da equação (6.18) é possível determinar o valor de  $E_a$ .

Esta representação é utilizada para calcular  $\tau$ , em segundos, sendo este [61]

$$\tau = \frac{1}{\omega_{max}} = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (6.19)$$

Para a medição da condutividade AC,  $\sigma_{AC}$ , a baixas temperaturas o sistema utilizado é idêntico ao sistema utilizado para as medições DC, apenas foi adicionado um sistema *LCR meter network Analyser Agilent 429*, que vai variar a frequência do campo eléctrico aplicado na amostra entre  $10^2$  a  $10^6$  Hz no modo  $C_p$ - $R_p$ , que significa que a amostra é considerada um condensador,  $C_p$ , em paralelo com uma resistência,  $R_p$ .

As medidas de  $\sigma_{AC}$  são calculadas através de [62]

$$\sigma_{AC} = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' \quad (6.20)$$

Para a medição da condutividade AC a altas temperaturas, foi utilizado um sistema em que dois eléctrodos estão em contacto directo com a amostra, sendo que esta é aquecida e é feita uma medição em cada  $10^\circ\text{C}$ . Foi aplicado um campo eléctrico na amostra que varia com o tempo a uma frequência de  $10^2$  a  $10^6$  Hz no modo  $C_p$ - $R_p$ ,

## Capítulo 7

# Resultados experimentais

### 7.1 Medição da densidade

Foram medidas 5 amostras aleatoriamente escolhidas com a mesma composição de vidro e, para cada medição, a amostra foi medida duas vezes.

Com os valores foi feita uma média, sendo o resultado final de  $2.52 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ . Este valor coincide com o valor previsto no capítulo 5.2. Deste modo, este resultado dá credibilidade ao método da análise teórica da densidade.

### 7.2 Análise térmica diferencial

Na figura 7.1 está ilustrado três medidas diferentes do mesmo vidro.

Na primeira medida usou-se uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Como o gráfico era inconclusivo em relação às transformações executamos uma segunda medida com a mesma taxa de aquecimento, pois pensamos que poderia haver um mau contacto com a referência. Então utilizamos outra amostra de vidro. A segunda medição apresentou-nos outro gráfico inconclusivo. Devido a isso, e de modo a tentar obter um resultado mais detalhado para comparar com os resultados anteriores executou-se uma terceira medida com uma taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Nesta terceira medida verificou-se que apenas obtemos um pico, que identificamos como a  $T_g$ , que coincide, aproximadamente, com as duas primeiras medições.

A  $T_g$  foi calculada para todas as medições, sendo os resultados, aproximadamente, 569, 536 e  $563 \text{ }^\circ\text{C}$ , respetivamente. Os resultados da primeira e terceira medição estão mais próximos. Como vimos anteriormente na secção 5.3.3, os valores esperados para esta composição em específico seria  $543 \pm 30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Todos os valores estão de acordo com o previsto e, apesar dos valores da segunda medida não estarem em concordância com os outros dois valores, está mais próximo do valor previsto.

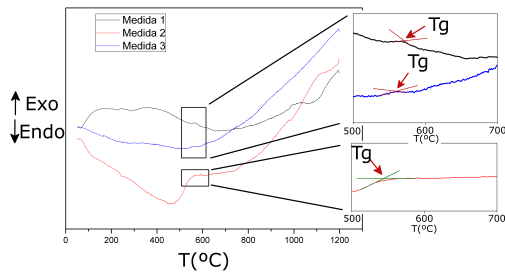


Figura 7.1: Resultado de DTA e identificação da  $T_g$ .

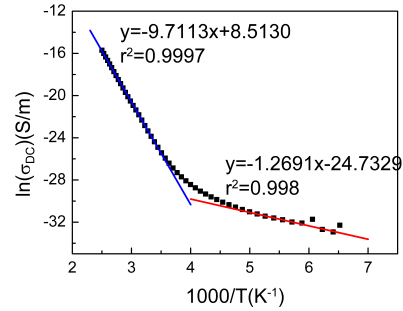


Figura 7.2: Representação de  $\ln \sigma_{DC}$  em função de  $1000/T$  e ajuste das retas para determinação da  $E_a$ .

## 7.3 Caracterização elétrica

### 7.3.1 Condutividade DC

Para a determinação da  $E_a$ , representou-se um gráfico 7.2 de  $\ln \sigma_{DC}$  em função de  $1000/T$  e verificou-se que existem dois regimes de condução termicamente ativados, um para uma região de temperatura inferior a 250 K, representado na linha a vermelho no gráfico 7.2, e outro para temperaturas superiores, representado na linha azul.

As energias de ativação são, para a linha vermelha do gráfico 7.2,  $0,109 \pm 0,002$  eV, e para a linha azul,  $0,826 \pm 0,004$  eV.

### 7.3.2 Condutividade AC

Nos gráficos 7.3 esta representado  $\epsilon'$  em função da frequência para a gama de baixas temperaturas, que são  $T=160, 220, 240, 280, 320, 360$  e  $400$  K.

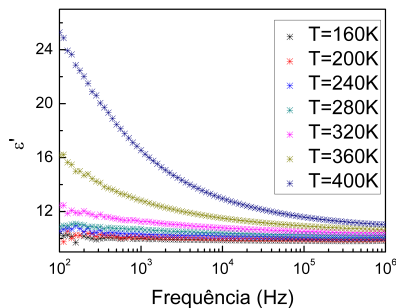


Figura 7.3: Representação de  $\epsilon'$  em função de  $f$  a várias temperaturas entre 160 a 400 K.

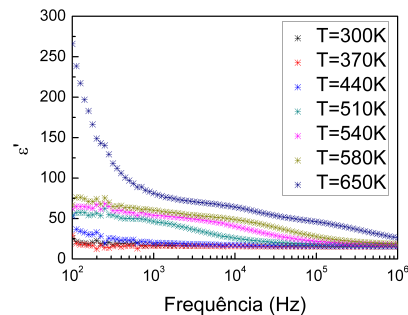


Figura 7.4: Representação de  $\epsilon'$  em função de  $f$  a várias temperaturas entre 300 a 650 K.

Para a gama de altas temperaturas, que tem os valores de  $T=300, 370, 440, 510, 540, 580$  e  $650$  K, a representação de  $\varepsilon'$  em função de  $f$  está na figura 7.4.

A representação de  $\varepsilon''$  em função de  $f$  encontra-se nas figuras 7.5 e 7.6, para a gama de baixas e altas temperaturas, respetivamente.

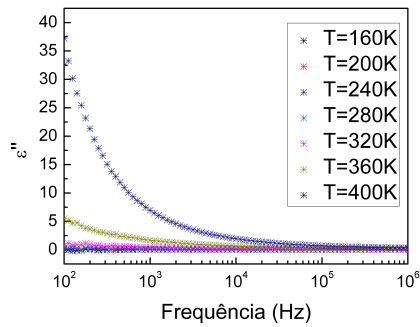


Figura 7.5: Representação de  $\varepsilon''$  em função de  $f$  a várias temperaturas entre 160 a 400 K.

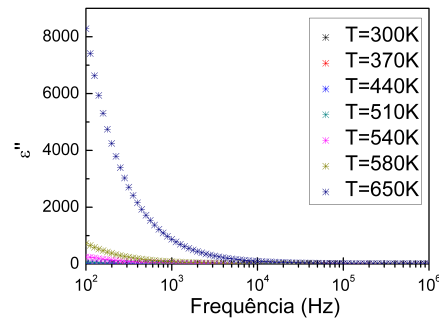


Figura 7.6: Representação de  $\varepsilon''$  em função de  $f$  a várias temperaturas entre 300 a 650 K.

Nas representações de  $M$  as relaxações são mais evidentes, que em  $\varepsilon$  ou  $Z$ , devido às interações na interface. Sendo assim, na figura 7.7 esta representada  $M'$  em função de  $f$  para a gama de baixas temperaturas. Para a gama de altas temperaturas a representação de  $M'$  em função de  $f$  está na figura 7.8.

Pela mesma ordem, em primeiro a gama de baixa temperatura seguido da gama de alta temperatura, nas figuras 7.9 e 7.10, respetivamente, estão representados os valores de  $M''$  em função de  $f$ .

Para o primeiro caso, começa-se a observar um pico, à volta dos 128 Hz, à temperatura de  $\approx 380$  K, sendo o pico mais definido o representado nos  $T=400$  K. No segundo caso, é possível a observação de dois picos, sendo que a algumas temperaturas só é possível a observação de um deles.

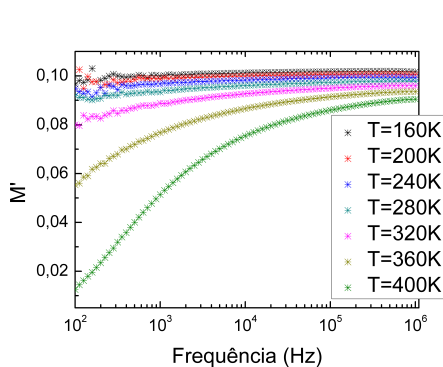


Figura 7.7: Representação de  $M'$  em função de  $f$  a várias temperaturas entre 160 a 400 K.

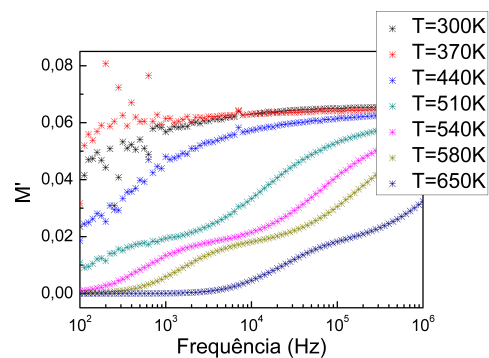


Figura 7.8: Representação de  $M'$  em função de  $f$  a várias temperaturas entre 300 a 650 K.



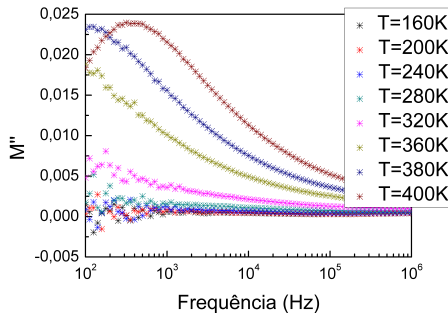


Figura 7.9: Representação de  $M''$  em função de  $f$  a várias temperaturas entre 160 a 400 K.

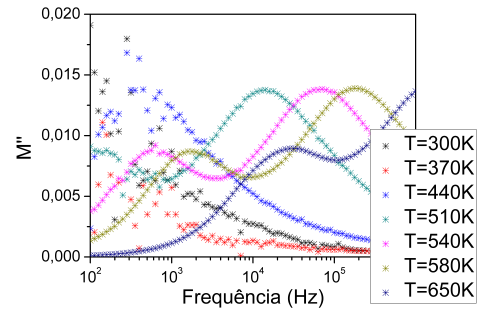


Figura 7.10: Representação de  $M''$  em função de  $f$  a várias temperaturas entre 300 a 650 K.

Na figura 7.10, para as temperaturas mais baixas, é observado um grande ruído para baixas frequências.

Nas figuras 7.11 e 7.12 esta representado  $M''$  em função de  $M'$ , para  $T < 400$  K para  $T > 300$  K, respetivamente. Nestes gráficos é possível observar que as amostras têm relaxação.

No gráfico 7.12 é possível observar dois picos, que indicam a existência de dois tempos de relaxação.

A existência do pico menor, que se apresenta no lado esquerdo, deve-se à relaxação no grão, e a existência do pico maior deve-se à relaxação da fronteira de grão.

Devido à tendência, com o aumento de temperatura, dos valores do gráfico 7.12, podemos concluir, que o pico do gráfico 7.11 é o mesmo que o pico à direita do gráfico 7.12 e podemos concluir, por observação desse pico dos gráficos, que o modelo que descreve essa relaxação, é o modelo de Havriliak-Negami, pois o centro do semi-círculo parece estar abaixo do eixo e o semi-círculo aparenta ser assimétrico verticalmente. Em relação ao pico mais pequeno do gráfico 7.12, o modelo mais aproximado para descrever esta relaxação é o de Debye, pois é semi-círculo simétrico com o centro no eixo das abcissas.

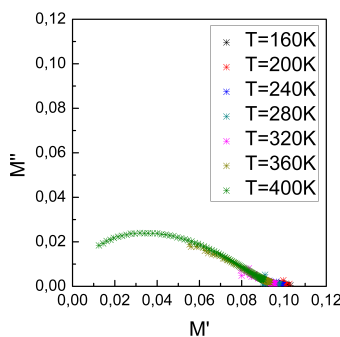


Figura 7.11: Representação de  $M''$  em função de  $M'$ , a várias temperaturas entre 160 a 400 K.

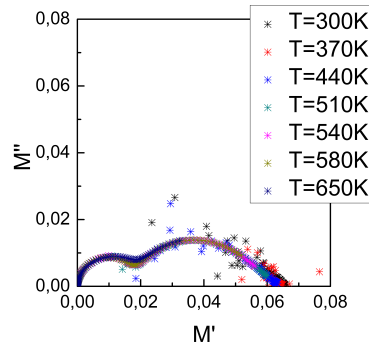


Figura 7.12: Representação de  $M''$  em função de  $M'$ , a várias temperaturas entre 300 a 650 K.

Nas figuras 7.13 e 7.14, está representado, respetivamente, para várias temperaturas, a dependência da condutividade AC e das perdas, em função da frequência.

Pode ser observado que, à medida que a temperatura e a frequência aumentam, a condutividade também aumenta e as perdas tornam-se menores à medida que a frequência aumenta e a temperatura diminui.

Na figura 7.13 é possível ver que o resultado das duas medições não é coerente, ou seja, a condutividade a 400 K deveria ser menor que 440 K, o que não acontece. Isto deve-se à utilização de duas amostras diferentes, para as duas gamas de temperaturas. Para baixas temperaturas, a amostra não estava perfeitamente paralela o que pode ter influenciado nos valores e foram utilizados diferentes elétrodos, pois, para baixas temperaturas, utilizou-se tinta de prata, enquanto que no outro caso, foi apenas por pressão. Este resultado pode também influenciar outros valores, tais como, as  $E_a$  para essa gama de temperatura.

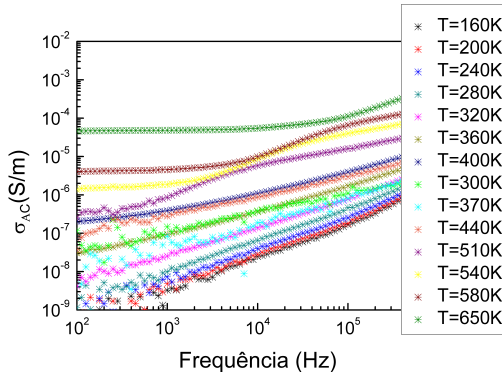


Figura 7.13: Representação de  $\sigma_{AC}$  em função de  $f$  para várias temperaturas.

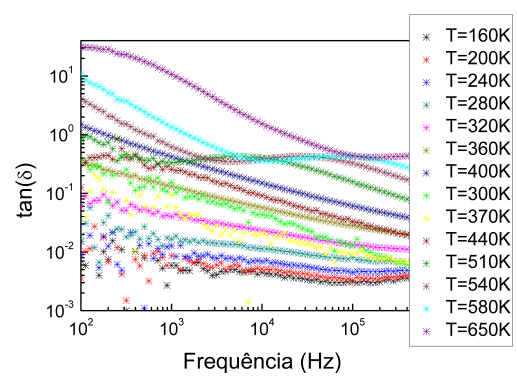


Figura 7.14: Representação de  $\tan(\delta)$  em função de  $f$  para várias temperaturas.

A tabela 7.1 apresenta os valores de  $E_a$  calculados através da dependência de  $\ln(\sigma_{AC}T)$  em função de  $1000/T$  para a gama de baixas temperaturas, ver a figura 7.15 e para a gama de altas temperaturas, ver figura 7.16. Na tabela também se encontra os valores calculados anteriormente da  $E_a$  para a condutividade DC.

Na tabela 7.1, a  $E_{a1}$  refere-se à reta com maior declive, a que se apresenta do lado esquerdo e a  $E_{a2}$  refere-se à outra linha, que se encontra do lado direito da figura. Nas figuras 7.15 e 7.16 estão representados os valores de  $\ln(\sigma_{AC}T)$  em função de  $1000/T$  para a gama de baixas e altas temperaturas, respetivamente, e o ajuste respetivo linear. Estes valores foram obtidos para a frequência de  $10^5$  Hz.

	$E_{a1}$ (eV)	$E_{a2}$ (eV)
DC	$0.826 \pm 0.004$	$0.109 \pm 0.002$
AC (baixas temp.)	$0.314 \pm 0.007$	$0.029 \pm 0.001$
AC (altas temp.)	$0.586 \pm 0.007$	$0.135 \pm 0.002$

Tabela 7.1: Valores de  $E_a$  para as diferentes medições.

Nas figuras 7.17 e 7.18 encontram-se os valores de  $\ln f_{max}$  em função de  $1000/T$ , para a

gama de temperaturas baixas e altas, respetivamente,  $f_{max}$  é a frequência onde se observa o valor máximo de  $M''$  para uma dada temperatura. Nestas figuras também se encontra representado o seu ajuste linear.

Para as baixas temperaturas, ver figura 7.17, apenas é possível observar o pico para quatro temperaturas, por isso, o ajuste não é o ideal, obtendo assim um coeficiente de correlação,  $r^2$ , baixo. Para a figura 7.17 os valores da  $E_a$  são  $0.55 \pm 0.09$  eV. Na gama das temperaturas altas, para o pico maior, representado com a linha vermelha na figura 7.18, o valor é  $0.98 \pm 0.01$  eV, enquanto que para o pico menor, representado com a linha azul na mesma figura, temos que  $E_a = 1.25 \pm 0.04$  eV.

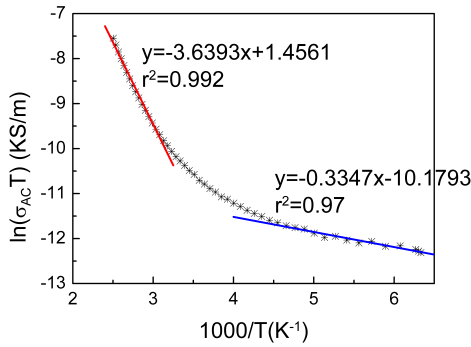


Figura 7.15: Representação de  $\ln(\sigma_{AC}T)$  em função de  $1000/T$ , para temperaturas entre 160 a 400 K, para  $f = 10^5$  Hz, e ajuste das retas para determinação das duas  $E_a$ .

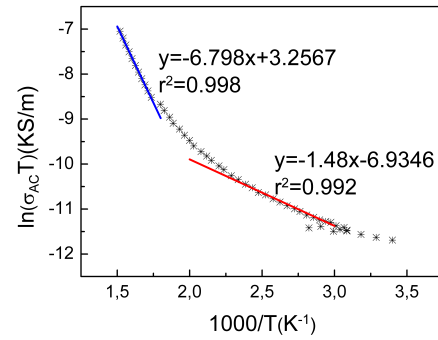


Figura 7.16: Representação de  $\ln(\sigma_{AC}T)$  em função de  $1000/T$ , para temperaturas entre 300 a 650 K, para  $f = 10^5$  Hz, e ajuste das retas para determinação das duas  $E_a$ .

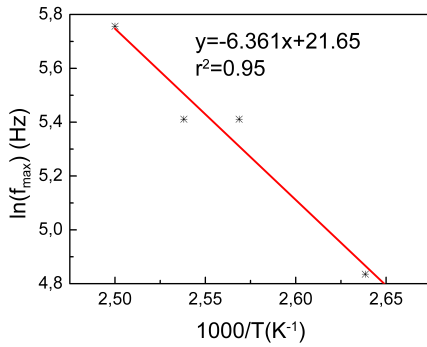


Figura 7.17: Representação de  $\ln(f_{max})$ , para os máximos de  $M''$ , para temperaturas entre 160 a 400 K, em função de  $1000/T$  e ajuste da reta para determinação da  $E_a$ .

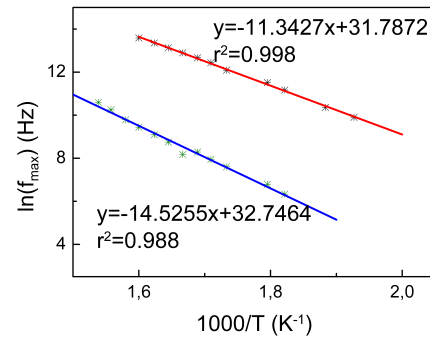


Figura 7.18: Representação de  $\ln(f_{max})$ , para os máximos de  $M''$ , para temperaturas entre 300 a 650 K, em função de  $1000/T$  e ajuste das retas para determinação das  $E_a$ .

## Capítulo 8

# Conclusões

A indústria do vidro é uma indústria muito antiga estando padronizada, no entanto é uma área que se encontra em constante inovação.

Ao longo do trabalho, foi apresentado o ciclo de transformação da matéria-prima em vidro e os vários cuidados a ter ao longo da sua produção. Deste modo, consegui adquirir e desenvolver conhecimentos na área.

Foi realizado uma avaliação aos diversos fornecedores de matérias-primas, tendo como objetivo selecionar a matéria-prima com as características adequadas, às quais, foi requerido uma amostra. Com as amostras fornecidas, que irão ser usadas na industria, foi preparado um vidro no laboratório.

A discussão dos resultados obtidos para os vidros permitiu-nos retirar algumas informações sobre as propriedades do vidro, assim como discutir sobre a credibilidade da análise teórica feita, utilizando os modelos de A. Fluegel para as diferentes propriedades, podendo assim ponderar a utilização desses modelos ou a necessidade de encontrar outros mais exatos.

Em relação à densidade, o valor teórico é  $2.53 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ . Este modelo concorda com o valor dos testes realizados, onde se mediu o valor de  $2.52 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ , concluindo que o método é exato e preciso, podendo perfeitamente ser usado futuramente.

Na técnica de DTA foi identificado a  $T_g$ , tendo o valor de  $556 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , sendo esta para o vidro. Para a mesma composição, foi calculado a  $T_g$  para o material fundido, sendo este valor de  $543 \pm 30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estes valores coincidem, dando credibilidade ao modelo de A. Fluegel para a viscosidade.

Durante a caracterização elétrica do vidro foi observado duas relaxações sendo feito a identificação das mesmas.

Um bom conhecimento dos dados da resistividade elétrica permite obter uma boa taxa de fusão, e com isto, é possível calcular o posicionamento dos elétrodos para o forno e para a canalização desde o forno até ao processo de fibralização.

Para trabalhos futuros, e tendo em mente o fabrico de fibra de vidro em massa, o primeiro objetivo a cumprir é a análise química das matérias-primas para a confirmação das fichas disponibilizadas pelas empresas fornecedoras, e apresentadas na tabela 3.2, isto porque, o cálculo

da percentagem de matéria-prima necessita de ser preciso para não acontecerem imprevistos durante a produção em massa.

A visita às empresas fornecedoras também é importante para verificar as condições que estas têm para o fornecimento de matéria-prima nas quantidades necessárias com a qualidade exigida e nos prazos propostos.

Para finalizar, o início e otimização da produção industrial da lã mineral na Volcalis-Isolamento Minerais S.A. é esperado.

# Bibliografia

- [1] European Environment Agency. Overall progress towards the european union's '20-20-20' climate and energy targets. 2016.
- [2] European Commission. Communication from the commission to the european parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions: A road-map for moving to a competitive low carbon economy in 2050. 2011.
- [3] European Commission. Directiva 2010/31/ue do parlamento europeu e do conselho. *Jornal oficial da união europeia*, 2010.
- [4] M. Al-Homoud. Performance characteristics and practical applications of common building thermal insulation materials. *Building and Environment*, (40), 2005.
- [5] B. Scalet, M. Muñoz, A. Sissa, S. Roudier, and L. Sancho. Best available techniques reference document for the manufacture of glass. Technical report, European Commission, 2013.
- [6] S. Rasmussen. *How glass changed the world*. Springer, 2012.
- [7] D. Klein and W. Lloyd. *The history of glass*. Black Cat, 1993.
- [8] A. Macfarlane and G. Martin. *Glass: a world history*. University of Chicago Press, 1 edition, 2002.
- [9] J. Zarzycki. *Glass and the vitreous state*. Cambridge solid state science series, 1991.
- [10] J. Mendes. *História do vidro e do cristal em Portugal*. Edições Inapa, 2002.
- [11] J. Mohr and W. Rowe. *Fiber glass*. Van Nostrand Reinhold Company, 1978.
- [12] Termolan, <http://termolan.pt/empresa/> (visto em 18 de setembro de 2017).
- [13] G. McLellan and E. Shand. *Glass engineering handbook*. McGraw-hill Book Company, 1984.
- [14] A. Priven. Calculating batch weights with a programmable microcalculator. *Glass and Ceramics*, 43(11):488–491, November 1986.
- [15] M. Usvitskii. Calculation of the batch composition with a microcalculator. *Steklo i Keramika*, (4):7–9, April 1983.
- [16] M. Khaimovich and K. Subbotin. Automation of batch formula calculation. *Glass and Ceramics*, 62(3-4):109–112, 2005.
- [17] F. Rikken. Focus on mixer performance and glass batch quality. *Glass International*, 27(5), September/October 2004.
- [18] C. Hwang and S. Lin. High performance green concrete mixer and high performance mixing method for green concrete, 2011. US Patent App. 12/749,478.
- [19] Teka Maschinenbau GmbH. Pan-type mixers thz — glass batch preparation. 2015. url: <http://www.tekamixers.com/wp-content/uploads/2015/05/2015-THZ-Glas.pdf>, visto em 24 de fevereiro de 2017.

- [20] L. Pye, H. Stevens, and W. LaCourse, editors. *Introduction to glass science*. Plenum Press, 1972.
- [21] W. Trier. *Glass furnaces: design construction and operation*. Society of Glass Technology, 1987.
- [22] D. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Pearson Benjamin Cummings, 2008.
- [23] Sorg, [http://www.sorg.de/content/uploads/2016/09/glas\\_melting.pdf](http://www.sorg.de/content/uploads/2016/09/glas_melting.pdf) (visto em 11 de novembro de 2017).
- [24] P. Doyle, editor. *Glass making today: an introduction to current practice in glass manufacture*. R.A.N. Publishers, 1994.
- [25] K. Loewenstein. The manufacture of continuous glass fibers. *Platinum metals review*, 1975.
- [26] M. Bhatti. Method for producing glass fiber, 1985.
- [27] G. Sherer. Editorial comments on a paper by Gordon S. Fulcher. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(5):1060–1062, 1992.
- [28] A. Fluegel. Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach. *Glass Technology - European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 48(1):13–30, 2007.
- [29] P. Hrma and A. Kruger. High-temperature viscosity of many-component glass melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 437, 2016.
- [30] J. Mauro, Y. Yue, A. Ellison, P. Gupta, and D. Allan. Viscosity of glass-forming liquids. *PNAS*, 106(47), 2009.
- [31] L. Pye, A. Montenero, and I. Joseph, editors. *Properties of glass-forming melts*. Taylor & Francis, 2005.
- [32] R. Doremus. *Glass science*. John Wiley & Sons Inc., 1994.
- [33] J. Staněk. *Electric melting of glass*. Elsevier Scientific Publishing Company, 1977.
- [34] F. Wallenberger and P. Bingham, editors. *Fiber and glass technology - Energy-friendly composition and applications*. Springer, 2010.
- [35] W. Vogel. *Glass Chemistry*. Springer-Verlag, 1994.
- [36] V. Fokin, M. Nascimento, and E. Zanotto. Correlation between maximum crystal growth rate and glass transition temperature of silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 2005.
- [37] K. Ley, M. Krumpelt, R. Kumar, and J. Meiser. Glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells: Part I. physical properties. *Journal of Materials Research*, 1996.
- [38] H. Scholze. *Glass - nature, structure, and properties*. Springer-Verlag, 1991.
- [39] M. Huggins. The density of silicate glasses as a function of composition. *Journal of the Optical Society of America*, 30(9), 1940.
- [40] K. Sun. Calculation of refractive index of a glass as a direct function of its composition. *Journal of The American Ceramic Society*, 30(9), 1947.
- [41] A. Fluegel. Global model for calculating room-temperature glass density from the composition. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(8):2622–2625, 2007.
- [42] A. Fluegel, D. Earl, and A. Varshneya. Electric resistivity of silicate glass melts calculation based on the sciglass database. 2007.
- [43] K. Kim. Electric conductivity in mixed-alkali aluminosilicate melts. *Journal of the American Chemical Society*, 79(9), 1994.
- [44] M. Stanton and C. Wrench. Mechanisms of mesothelioma induction with asbestos and fibrous glass. *Journal of the National Cancer Institute*, 48:797–821, 1972.
- [45] K. Otaki, M. Yoda, N. Baba, and Y. Harada. Glass composition for preparing inorganic fiber,

method for production thereof and formed product from the inorganic fiber, 2004.

- [46] Weighing Technology. *Manual of Weighing Applications*. Sartorius, 1999.
- [47] R. Speyer. *Thermal analysis of materials*. Taylor & Francis, 1993.
- [48] J. Maurer. Application of differential thermal analysis and thermogravimetric analysis to elastomer systems. *Rubber Chemistry and Technology*, 1969.
- [49] K. Rao. *Structural chemistry of glasses*. Reserver, 2002.
- [50] R. Syed, D. Gavin, and C. Moynihan. Function form of the arrhenius equation for electric conductivity of glass. *Communications of the American Ceramic Society*, 1982.
- [51] E. Araujo, J. Abreu, R. Oliveira, J. Paiva, and A. Sombra. Structure and electric properties of lithium niobophosphate glasses. *Canadian Journal of Physics*, 75(10), 1997.
- [52] C. Bottcher. *Theory of electric polarization*. Elvesier, 1973.
- [53] Y. Feldman, Y. Gusev, and M. Vasilyeva. *Dielectric relaxation phenomena in complex systems*. 2012.
- [54] J. Navarro. *El vidrio*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Fundación Centro Nacional del Vidrio, Real Fábrica de Cristales de La Granja, 1991.
- [55] F. Amaral. *Preparação e caracterização de materiais com constante dielétrica colossal baseados em CCTO*. PhD thesis, Universidade de Aveiro, 2010.
- [56] K. Cole and R. Cole. Dispersion and absorption in dielectric i. alternating current characteristics. *Journal of Chemical Physics*, 9:341–351, 1941.
- [57] D. Davidson and R. Cole. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol. *Journal of Chemical Physics*, 19:1484–1490, 1951.
- [58] S. Havriliak and S. Negami. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation process in some polymers. *Journal Polymer Science*, 8:161–210, 1966.
- [59] A. Benali, M. Bejar, E. Dhahri, M. Graça, and L. Costa. Electric conductivity and ac dielectric properties of  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.05, 0.10$  and  $0.15$ ) perovskite compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015.
- [60] A. Benali, A. Souissi, M. Bejar, E. Dhahri, and M. Valente. Dielectric properties and alternating current conductivity of sol-gel made  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$  compound. *Chemical Physics Letters*, 2015.
- [61] B. Melo. Vidros fosfatos funcionais para absorção de hidrogénio: preparação e caracterização. Master's thesis, Universidade de Aveiro - Departamento de Física, 2014.
- [62] E. Barsoukov and J. Macdonald, editors. *Impedance Spectroscopy theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons Inc., 2005.
- [63] J. Souza. Estudos das propriedades elétricas de vidros oxifluoroboratos de chumbo pela técnica de espectroscopia de impedância. Master's thesis, Universidade de São Paulo - Departamento de física e ciências dos materiais, 2005.
- [64] M. Graça, B. Melo, P. Prezas, M. Valente, F. Freire, and L. Bih. Electric and dielectric analysis of phosphate based glasses doped with alkali oxides. *Materials and Design*, 2015.
- [65] M. Graça. Preparação e estudo de propriedades de vidros e vidros cerâmicos contendo cristais de  $\text{LiNbO}_3$ . Master's thesis, Universidade de Aveiro, 2001.
- [66] F. Maloney. *Glass in the modern world: a study in materials development*. Aldus Books London, 1968.
- [67] W. Callister. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. LTC, 2002.
- [68] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2004.