



**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**Dissertação de Mestrado**

**Transformações Físico-Químicas durante a fusão de Vidros  
Técnicos**

**Autor:** Francisco Manuel Flávio Maleiane

**Maputo, Janeiro de 2016**



**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**Dissertação de Mestrado**

**Transformações Físico-Químicas durante a fusão de Vidros  
Técnicos**

**Autor:** Francisco Manuel Flávio Maleiane

**Supervisores:** Professor Doutor Carvalho Madivate

Prof. Doutor Arão Manhique

**Maputo, Janeiro de 2016**

## Agradecimentos

Agradeço primariamente a Deus pelo dom da vida, saúde e inteligência suficiente para perceber a natureza e o mundo que me rodeia.

Agradecimentos especiais vão também para

- a) os meus pais Ernesto F. Maleiane e Maria Luísa Cuna e a todos meus irmãos João de Castro Maleiane, Emílio da França Maleiane (*em memória*), Dália C. Maleiane e Azálea R. Maleiane;
- b) a minha esposa Ângela Ana da Silva, filhas Merlin F. Maleiane e Shirley F. Maleiane; e
- c) os meus supervisores, Professor Doutor Carvalho Madivate e Prof. Doutor Arão João Manhique pelo acompanhamento incondicional durante o meu percurso estudantil.

Meus agradecimentos são extensivos ainda a todos os docentes do curso de Mestrado em Química e Processamento de Recursos Locais. Pelo conhecimento transmitido e pelas experiências partilhadas vai o meu muito obrigado.

Um forte abraço é endereçado ao Eng. Marcílio da antiga Vidreira de Moçambique por ter disponibilizado as amostras que foram usadas na preparação das amostras com composição dos vidros comerciais.

Um especial agradecimento ao LEM (Laboratório de Engenharia de Moçambique) por ter-me acolhido e disponibilizado as condições para a efectivação da parte experimental deste trabalho;

Ao Laboratório de Análises de Difracção de Raios X (XRD Analytical and Consulting cc), na África do Sul em Pretória, na pessoa da Doutora Sabine Verryn, os meus agradecimentos pela realização dos ensaios de análise mineralógica por Difracção de Raios X.

A todos os colegas do curso de Mestrado da Edição 2012, pela partilha de informação científica e discussão na resolução de diferentes problemas ligados a aprendizagem, pelas vivências e experiências partilhadas ao longo da formação mando um forte abraço.

Na certeza de que esqueci-me de citar muitas pessoas e instituições que directa ou indirectamente contribuíram para que este trabalho se tornasse uma realidade, envio os meus calorosos agradecimentos a todos que fazem parte do meu bem-estar de saúde e espírito.

E por último mas não menos importante, não queria deixar de agradecer ao Doutor Wolfgang Wilsmann, do Instituto de Cerâmica e Vidro da Universidade Técnica de Aachen – República Federal da Alemanha, que nos inspirou e realizou os ensaios com o calorímetro HT 1100, cujos resultados serviram para a identificação das temperaturas onde ocorrem transformações.

## **Declaração de Honra**

Declaro por minha honra que o trabalho aqui apresentado com o título “Estudo das Transformações Físico-químicas durante a Produção de Vidros Técnicos” é da minha autoria e nunca foi submetido em nenhuma Instituição de Ensino Superior para a obtenção de qualquer grau acadêmico.

---

(Francisco Manuel Flávio Maleiane)

## **Dedicatória**

Aos meus pais, Ernesto Maleiane e Maria Luisa Cuna, pelo ensinamento de que a escolaridade será o ideal caminho a seguir para enfrentar os desafios da natureza.

## Abreviaturas

- Q: Calor
- C: Capacidade calorífica
- T: Temperatura
- t: Tempo
- A: Condutividade térmica
- T<sub>cal</sub>: Temperatura do calorímetro
- T<sub>amb</sub>: Temperatura ambiental
- XRD: Difraccção de raios-X
- ATD: Analise térmica diferencial
- DSC: Calorimetria exploratória diferencial
- OIT: Tempo de Indução Oxidativa
- OOT: Temperatura de Começo de Oxidação
- C<sub>p</sub>: Calor Específico
- $\sigma/\eta$ : O quociente de tensão superficial pela viscosidade
- VC: Vidro comercial
- VB: Vidro básico

## Resumo

A otimização do processo de fusão de vidros técnicos pressupõe um conhecimento das transformações físico-químicas que têm lugar durante a transformação da mistura de matérias-primas num vidro fundido. Devido a falta de dados experimentais fiáveis sobre as transformações que se registam, este processo tem sido descrito por modelos, cujos resultados têm sido questionados pelo facto de estes modelos serem algumas vezes, baseados em pressupostos não realistas, assim como em estudos de sistemas binários e ternários extrapolados para sistemas de composição mais complexa, que não espelham necessariamente o comportamento dos vidros comerciais com uma composição complexa. O problema descrito de dados fiáveis residia no baixo desenvolvimento tecnológico existente na altura em que alguns destes estudos foram realizados. Inspirados nas lacunas que se registam neste domínio, foi conduzido o presente estudo com o objectivo de contribuir para a clarificação do mecanismo de formação de vidros técnicos. No presente estudo usou-se **a)** o Calorímetro HT 1100 operando para este fim, no modus scanning (Varredura) para a identificação das temperaturas onde ocorrem as transformações, e **b)** o método da Difracção de Raios X para a identificação das fases presentes em cada estágio.

Os resultados dos ensaios de XRD mostram a formação de silicatos binários ( $\text{CaSiO}_3$ ) e ternários ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ), assim como reacções de dissociação e transformações polimórficas. A wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) foi identificada somente nos batches sintéticos, que usam quartzo presente na fase amorfa, enquanto que nos batches preparados a partir da composição e das matérias primas usadas na produção de vidros comerciais não se registou a formação da wollastonite. A tentativa de clarificar o efeito do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não trouxe os resultados desejados.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  influenciam algumas propriedades do vidro mas não se obteve evidência de sua participação na formação das fases identificadas neste estudo.

---

**Palavras-chave:** Vidro Técnico, Fusão, Transformações físico-químicas.

## Abstract

Optimization of the melting process of technical glasses presupposes the understanding of the physical and chemical transformations taking place in the melt. Due to the lack of reliable experimental data on the transformations occurring in the melt, the description of these transformations is done by models with questionable outcomes. The models are, in certain cases, based on unrealistic assumptions. This also includes the application of binary and ternary systems inferred to more complex systems that do not necessarily show the behaviour of commercial glasses with a complex composition. The problem described here was related to the capabilities of the existing instruments at the time when some of these studies were performed. Inspired by the gaps identified here, we conducted a study in an attempt to contribute to the clarification of technical glasses formation mechanism. In this study it we used **a)** a HT 1100 calorimeter operated, this purpose, in scanning method to identify the temperature of the transformations made, and **b)** the X-ray diffraction method for identification of the phases present in each stage.

XRD results show the formation of binary ( $\text{CaSiO}_3$ ) and ternary ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ) silicates as well as dissociation reactions and polymorphic transformations. Wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) was identified only in the synthetic batches, using quartz in amorphous phase. Batches prepared with composition and materials for commercial glasses did not produce wollastonite. Attempts to clarify the effect of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  did not bring the desired results.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  influence some glass properties but we did not obtain evidence of their participation in the formation of the phases identified in this study.

---

Keywords: Technical Glass Fusion, physical and chemical transformations

## Índice

Agradecimentos.....	i
Declaração de Honra .....	iii
Dedicatória.....	iv
Abreviaturas.....	v
Resumo .....	vi
Figuras e Diagramas .....	ii
Tabelas .....	ii
I. Introdução e objectivos.....	1
II. Fundamentação Teórica.....	3
II.1. Propriedades e tecnologia de produção do vidro .....	3
II.2. Papel dos diferentes componentes nas propriedades do vidro .....	6
II.3. Caracterização das transformações nos sistemas vítreos .....	10
III. Metodologia.....	18
III.1. Composição das amostras estudadas .....	20
IV. Resultados e Discussão.....	22
IV.1. Temperaturas de transformação .....	22
IV.2. Transformações durante a fusão de vidros .....	25
IV.3. Discussão.....	33
V. Conclusões e Recomendações .....	35
VI. Referências Bibliográficas:.....	36

## Figuras e Diagramas

- Figura 1:** Forma cristalina (a) e forma amorfa (b) da sílica
- Figura 2:** Efeito do  $\text{Na}_2\text{O}$  na estrutura do vidro
- Figura 3:** Ilustração do processo de moldagem na produção de vidro oco
- Figura 4:** Calorímetro Isoperibólico HT 1100
- Figura 5:** Sistema de detecção do calorímetro isoperibólico HT 1100
- Figura 6:** Diagrama de ATD do sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$ , obtidos com um equipamento de ATD modelo STA 409
- Figura 7:** Diagrama de ATD do sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$ , obtidos com um calorímetro isoperibólico HT 1100
- Figura 8:** Diagrama de ATD do sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$ , obtidos com um calorímetro isoperibólico HT 1100
- Figura 9:** Diagrama de ATD do sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$ , com adição de dolomite, obtidos com um calorímetro isoperibólico HT 1100

## Tabelas

- Tabela 1:** Teores máximos admissíveis de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nas matérias primas quartzosas
- Tabela 2:** Composição das amostras de vidro básico (Valores em %)
- Tabela 3:** Composição das amostras cujos teores foram derivados das composições dos vidros comerciais (Valores em %)
- Tabela 4:** Temperaturas seleccionadas para a realização dos ensaios de XRD

## I. Introdução e objectivos

A indústria do vidro vem realizando esforços especiais para a redução do consumo de energia nos processos de fusão do vidro, por um lado por questões económicas e por outro lado por necessidade de protecção do meio ambiente como forma de preservação dos recursos naturais. Este esforço pressupõe, de entre outros, um conhecimento exacto das transformações físico-químicas que ocorrem durante a fusão do batch na produção de vidros técnicos.

Apesar do esforço feito até o presente, ainda não existe um modelo claro e inquestionável, válido para a descrição das reacções que têm lugar durante a fusão do batch (mistura de matérias primas). Os estudos efectuados revelam que os dados existentes sobre as transformações observadas são, em parte, contraditórios. Parte destes estudos são baseados em pressupostos não realistas e em aproximações feitas com base em resultado de estudos de sistemas binários e ternários, que são extrapolados para sistemas de composição mais complexa. Em alguns estudos, é rejeitado o papel de determinados componentes (P.ex.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) em amostras básicas, pelo facto de se desconhecer o seu papel nas transformações que acontecem. Esta simplificação pode estar a descurar uma grandeza com um contributo significativo.

Parte dos problemas reportados parece dever-se aos limitados meios tecnológicos existentes na altura, em particular a sensibilidade dos aparelhos de análise térmica usados. Neste estudo usou-se o Calorímetro HT-1100, calorímetro usado normalmente na calorimetria de dissolução em fundidos de óxidos, operado nestes ensaios no modus scanning (Varredura) para a identificação das temperaturas onde se registam transformações e o método da Difracção de Raios X para a identificação das fases presentes em cada estágio.

Assim, o presente estudo pretende contribuir para a clarificação do mecanismo de formação de vidros técnicos a base de Sílica – Soda – Carbonato de Cálcio, através:

- a) da identificação das temperaturas onde se registam transformações durante o aquecimento de amostras de batches (misturas de matérias-primas) usados na produção de vidros;

- b)** da identificação das fases que se formam ou desaparecem em cada uma das regiões onde se registam transformações;
- c)** da produção de dados que vão contribuir para o estabelecimento de um mecanismo que permita ligar as matérias-primas com o produto final por meio de equações reais do processo, substituindo-se parte das transformações hipotéticas em que ainda assentam alguns dos modelos usados até os dias de hoje.

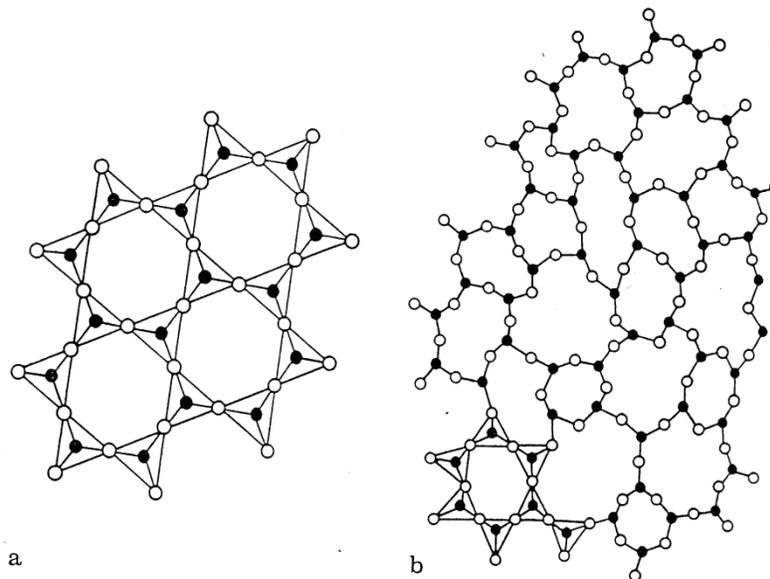
Para além do conhecimento científico que advirá dos resultados obtidos deste trabalho, o mesmo vai produzir dados que vão contribuir significativamente

- 1.** para a optimização do processo de fusão de vidros técnicos, através da substituição dos modelos puramente matemáticos por modelos que assentam nas transformações reais que têm lugar;
- 2.** para a melhoria dos modelos usados no cálculo da energia necessária para a fusão de vidros técnicos, por combinação dos resultados deste trabalho com dados termodinâmicos existentes na literatura. Esta grandeza representa a grandeza básica para a determinação da eficiência energética dos fornos usados na produção do vidro.

## II. Fundamentação Teórica

### II.1. Propriedades e tecnologia de produção do vidro

O vidro é um produto resultante da fusão de matérias primas seguida de um arrefecimento sem cristalização. Esta definição corresponde ao vidro tradicional, vidro de maior importância económica. Uma definição mais abrangente é aquela que inclui o vidro obtido por métodos químicos, que define o vidro como um material amorfo, caracterizado por uma perda da regularidade dos arranjos rígidos que se repetem nas três direcções do espaço, característico dos sólidos cristalinos (Figura 1).



**Figura 1:** Forma cristalina (a) e forma amorfa (b) da sílica

Esta definição permite abranger outros tipos de vidro sem contudo excluir o vidro convencional, pois o vidro obtido por arrefecimento de um fundido sem cristalização leva também a formação de um material amorfo.

A indústria do vidro produz artigos variados, com formas, tamanhos e composições diversificados, dependendo do fim a que se destina. Por causa da grande diversidade de artigos produzidos, a indústria do vidro é classificada normalmente nas seguintes áreas (Akerman, 2013; Madivate, 2001):

- **Indústria do Vidro Plano:** que produz vidro usado para a construção e para a indústria automóvel;

- **Indústria do Vidro Oco:** que produz garrafas, embalagens e artigos de uso doméstico, lâmpadas e artigos similares;
- **Indústria do Vidro Especial:** Área que produz artigos para a ciência e a técnica, para a área da química (vidro de laboratório), óptica (prismas e lentes), electrónica e fibras de vidro.

O vidro plano e o vidro oco são vidros a base de  $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ , com teores de  $\text{SiO}_2$  da ordem dos 70-75%, teores de  $\text{CaO}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  que perfazem cerca de 8-9% e 10-12% respectivamente (Madivate, et. al., 1996). Para além destes componentes, o vidro contém ainda teores apreciáveis de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (cuja presença reduz a tendência para a cristalização e melhora a resistência mecânica);  $\text{MgO}$ , cuja adição, sob redução de  $\text{CaO}$ , alarga intervalo de temperaturas onde tem lugar a moldagem do vidro.

O teor de  $\text{MgO}$  influencia o comportamento do vidro durante a moldagem, sendo o seu teor determinado em função do tipo de moldagem que vai ser praticado. Se a moldagem é rápida, quer dizer a viscosidade do fundido muda bruscamente, o teor de  $\text{MgO}$  não deve ser muito elevado. Por outro lado, se a moldagem do vidro é lenta, p.ex. na moldagem do vidro plano onde o arrefecimento e a moldagem do vidro acontecem de forma mais ou menos lenta, o teor de  $\text{MgO}$  pode ser mais elevado.

A área do vidro especial compreende a produção do

- **Vidro Borosilicato**, vidro com teores baixos de metais alcalinos e elevada resistência química. Nestes vidros o  $\text{B}_2\text{O}_3$  forma com o  $\text{SiO}_2$  a base estrutural do vidro.  $\text{B}_2\text{O}_3$  age ainda como fundente, reduz o coeficiente de dilatação térmica e a resistência ao choque térmico;
- **Vidro para electrónica** usado em aparelhos de Televisão e de Raios X.

Cerca de 99% do vidro produzido actualmente pertence aos três tipos seguintes: Vidro plano e de embalagem, vidro cristal e vidro borosilicato. Dentre os tipos mencionados acima, o único desenvolvido no século XX foi o vidro à base de boro. Os vidros inorgânicos apresentam ausência de ordem de longo alcance (são amorfos), têm propriedades isotrópicas, são transparentes à luz visível, podem ser formulados para absorver ou transmitir determinados comprimentos de onda, são isolantes térmicos e

elétricos e amolecem antes de fundir, permitindo a conformação por sopro de formas intrincadas.

**Vidro óptico**, vidro usado em lentes, prismas e outros componentes de equipamentos na área de ciência e tecnologia, que deve apresentar uma grande homogeneidade pois a dispersão da luz, a reflexão e a absorção dependem fortemente da homogeneidade do material.

- **Fibras de Vidro**, produzidas a base de  $\text{SiO}_2$  mas que podem conter ainda  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , etc. A produção de fibras de vidro inclui a produção de fibras técnicas (fibras têxteis e fibras isoladoras) e fibras ópticas (usadas nos sistemas de transmissão de informação).

Devido a maior exigência na sua qualidade, o vidro especial é produzido com base em matérias primas sintéticas. É por isso mais caro que o vidro comum (vidro plano e vidro de embalagem).

O processo de produção do vidro inicia com a definição do tipo de vidro, escolha das matérias-primas, cálculo das quantidades de cada componente na mistura de matérias primas (batch), ensaios no Laboratório e, posteriormente, numa unidade piloto visando otimizar o processo de fusão. Após a otimização do processo, inicia então a produção industrial do vidro que compreende basicamente as seguintes etapas:

- Doseamento das matérias primas armazenadas em silos;
- Homogeneização das matérias-primas;
- Fusão;
- Refinação e homogeneização: Remoção de bolhas de gás e homogeneização do fundido;
- Moldagem do artigo e arrefecimento.

As matérias primas usadas têm uma granulometria que varia entre os 0.05 e os 0.5 mm. Partículas com um tamanho menor reagem mais rapidamente, enquanto que as partículas de maior dimensão reagem mais lentamente. Com a exigência de uma granulometria

similar pretende-se evitar a segregação do material em função do tamanho das partículas que pode ter um efeito nocivo na homogeneidade das propriedades do vidro.

Na escolha das matérias-primas presta-se atenção também ao seu custo, privilegiando-se as matérias-primas mais baratas. De uma forma geral o vidro comum (vidro plano e vidro de embalagem) privilegia o uso de matéria-prima natural (mais barata), e na produção do vidro especial, por causa da maior exigência na sua qualidade, opta-se normalmente por matéria prima sintética.

## II.2. Papel dos diferentes componentes nas propriedades do vidro

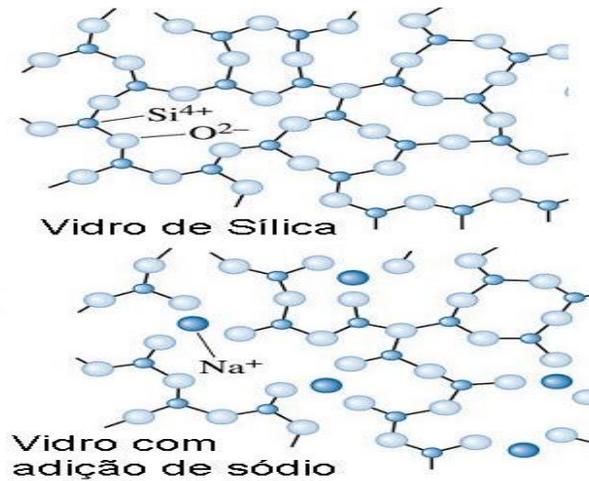
Os diferentes componentes que entram na composição do vidro são normalmente classificados em três grupos: Os Óxidos Estruturais, os Óxidos Modificadores (Fundentes) e os Óxidos Intermédios (Akerman, 2013; Madivate, 2001).

Os Óxidos Estruturais formam por si só uma fase vítrea. São óxidos classificados como óxidos ácidos e têm a fórmula  $R_2O_3$ ,  $RO_2$ ,  $R_2O_5$ . Incluem-se neste grupo as areias quartzosas ( $SiO_2$ ), o ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), o Boráx ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) e sais do ácido fosfórico ( $P_2O_5$ ).

Os Óxidos Modificadores (Fundentes) não formam por si só uma fase vítrea mas alteram a estrutura do vidro por reacção com o componente estrutural (Figura 2). São óxidos básicos formados por elementos dos grupos I e II da Tabela Periódica. Formam pontes com o  $SiO_2$ . Incluem-se neste grupo o  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Li_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $BaO$ , introduzidas basicamente na forma de carbonatos.

Óxidos Intermédios são óxidos com comportamento de óxidos estruturais (**ácidos**) e óxidos modificadores (**básicos**) em simultâneo. Eles comportam-se como os Óxidos Anfotéricos. O representante mais conhecido deste grupo é o  $Al_2O_3$  que

- a) melhora resistência mecânica e química;
- b) reduz tendência de cristalização; e
- c) altera curva viscosidade versus temperatura e alarga intervalo de temperatura de moldagem do vidro.



**Figura 2:** Efeito do Na<sub>2</sub>O na estrutura do vidro

O SiO<sub>2</sub> é introduzido através de matérias primas como o quartzo, feldspatos e resíduos industriais. Teores elevados de quartzo aumentam a temperatura de fusão e de transformação do vidro, a tendência de cristalização e a resistência mecânica e química. Por outro lado, a sua adição reduz o coeficiente de expansão térmica e o índice de refração.

As matérias-primas quartzosas são classificadas em função do teor máximo de ferro que estas contêm (Tabela 1), pois teores excessivos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> têm um efeito nocivo nas propriedades do vidro.

**Tabela 1:** Teores máximos admissíveis de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas matérias primas quartzosas

Tipo de vidro	Teor de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Vidro óptico I	0.003%
Vidro óptico II	0.01%
Vidro cristal	0.02%
Vidro branco de embalagem	0.03%
Vidro para a construção	0.2%
Vidro verde de embalagem	0.2 -

O óxido de boro ( $B_2O_3$ ) confere ao vidro as seguintes propriedades:

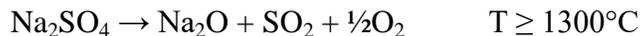
- a)** maior resistência química;
- b)** melhor resistência mecânica;
- c)** reduz a viscosidade e permite realizar a moldagem rápida; e
- d)** maior resistência ao choque térmico.

O óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) aparece no quartzo (0.01-6%), dolomite ou calcário e feldespato,  $Al(OH)_3$  (sintético). Aparece ainda em produtos secundários da indústria metalúrgica, que apresentam um efeito benéfico na fusão e na redução de energia necessária para fusão de vidro. Este óxido, melhora a resistência mecânica e química, reduz a tendência de cristalizar e alarga o intervalo de temperatura de moldagem.

Para além das matérias primas descritas, adiciona-se ao processo de produção do vidro produtos com a função de arrastar as bolhas existentes no fundido para a superfície, processo definido como refinação. O efeito destes aditivos baseia-se na dissociação ou reacção sob libertação de gases ou ainda na vaporização sem dissociação ( $NaCl$  para  $T > 1400^\circ C$ ), formando partículas gasosas. Os gases formados arrastam as pequenas bolhas existentes no fundido. Estes aditivos devem

- a)** arrastar eficazmente as bolhas existentes no fundido e
- b)** dissociar à temperatura onde tem lugar a refinação.

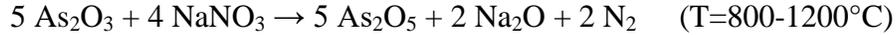
De entre os aditivos usados pode-se citar o  $Na_2SO_4$ , o  $As_2O_3$  e o  $Sb_2O_3$ .  $Na_2SO_4$  é usado na refinação de vidros a base de  $CaO-Na_2O-SiO_2$  e a sua acção assenta na reacção seguinte:



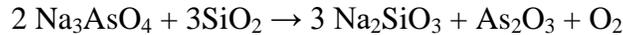
Na presença de agentes redutores o efeito do  $Na_2SO_4$  pode ter lugar à temperaturas inferiores.



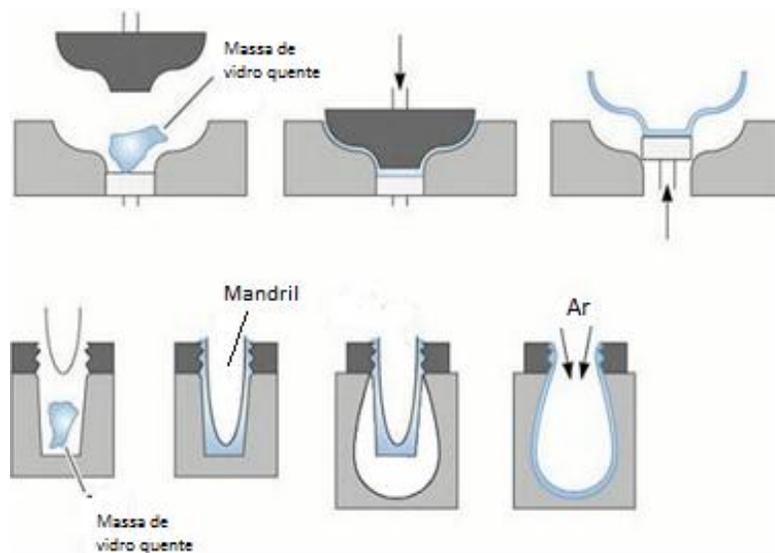
O  $As_2O_3$  e o  $Sb_2O_3$  são mais efectivos. São usados no vidro especial pois suas emissões são tóxicas e corrosivas. O seu efeito é descrito pela reacção seguinte



$\text{Sb}_2\text{O}_3$  tem acção análoga a do  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Outro mecanismo sugerido para a acção do  $\text{As}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  é o seguinte:



A moldagem do vidro oco ocorre basicamente através de técnicas que passam pela inserção no molde de uma massa de vidro quente com uma certa viscosidade, seguida da sua prensagem ou de insuflagem que fazem com que o objecto fique com a forma da parede interior do molde (Figura 3).



**Figura 3:** Ilustração do processo de moldagem na produção de vidro oco

A moldagem do vidro plano é feita maioritariamente, nos dias de hoje, pelo processo “Float”, método desenvolvido pela firma Inglesa Pilkington Brothers Ltd., que assenta num princípio elementar de física, sobre o comportamento de 2 líquidos imiscíveis: “**O líquido menos denso (neste caso o vidro fundido) forma sobre o mais denso um filme**”. A escolha do líquido mais denso usado recaiu sobre o estanho metálico na forma

de fundido à temperatura de trabalho, selecionado de entre uma série de fundidos de metais estudados, por cumprir melhor as exigências a que deve obedecer o líquido a ser usado, nomeadamente:

- a) ter uma temperatura de fusão baixa:  $T_{\text{Fusão}} < 600^{\circ}\text{C}$ ;
- b) ter uma temperatura de ebulição elevada:  $T_{\text{Ebulição}} > 1050^{\circ}\text{C}$ ;
- c) ter uma densidade maior que a densidade do vidro:  $\rho > 2.5 \text{ g/cm}^3$  (a  $1050^{\circ}\text{C}$ );
- d) ter uma pressão de vapor baixa (a  $1050^{\circ}\text{C}$ ):  $P_{\text{Vapor}} < 0.1 \text{ Torr}$ ; e
- e) não reagir com o vidro

O estanho foi o metal escolhido por apresentar as seguintes propriedades:  $T_{\text{Fusão}} = 232^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{Ebulição}} = 2623^{\circ}\text{C}$ ;  $\rho = 6.5 \text{ g/cm}^3$  e  $P_{\text{Vapor}} = 1.9 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ .

### **II.3. Caracterização das transformações nos sistemas vítreos**

Durante a transformação das matérias-primas tem lugar, de uma forma geral, as seguintes transformações:

- a) Formação de silicatos e carbonatos duplos;
- b) Dissociação dos carbonatos;
- c) Formação do primeiro fundido; e
- d) Dissolução do quartzo e outros compostos.

Dependendo do tipo de vidro produzido, estes processos têm lugar até uma temperatura máxima da ordem dos  $1400\text{-}1500^{\circ}\text{C}$ . Estes processos vão acontecendo mas sem que exista uma separação nítida das temperaturas onde os mesmos ocorrem num tanque de fusão.

Apesar dos inúmeros estudos realizados para a clarificação do problema (Kröger e Ziegler, 1952; Kröger, 1953; Kröger *et al.*, 1958; Kröger, 1958; Keyser, 1954; Wilburn *et al.*, 1965; Mukerdji *et al.*, 1980; Taylor e Rowan, 1983; Scheckler e Dinger, 1990; Kim e Matyáš, 2002; Němec, 2002), os dados associados às transformações físico-químicas básicas para a descrição destes processos ainda não são suficientes para a caracterização exacta das transformações que têm lugar durante a fusão das matérias-primas para a produção do vidro.

Uma leitura crítica da literatura disponível sobre o assunto, mostra que os dados existentes sobre as transformações existentes são, em parte, contraditórios, baseados em pressupostos não realistas e em aproximações, obtidos com base em estudos de sistemas binários e ternários extrapolados para sistemas de composição mais complexa (Madivate *et al.*, 1996; Madivate, 1998), como se pode ver nos parágrafos seguintes. Em alguns destes estudos é rejeitado o papel de determinados componentes, apenas porque as reacções destes componentes com os componentes básicos das amostras estudadas são desconhecidas, simplificação que pode estar a descurar uma grandeza com um contributo significativo.

Kröger e seus colaboradores (Kröger e Ziegler, 1952; Kröger, 1953; Kröger *et al.*, 1958; Kröger, 1958) assumem que a fase vítrea é formada pelos seguintes compostos:

**a)** Devitrite, dissilicato de sódio e sílica pelo facto de a composição de vidros técnicos estar localizada dentro do triângulo devitrite - dissilicato de sódio – sílica no diagrama de fases ternário  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ . A devitrite é uma das fases que pode ocorrer como fase não desejável durante a formação do vidro (Kahlenberg *et al.*, 2010).

A dedução das fases presentes a partir dos diagramas de fases tem sido criticada pelo facto de, nas condições de formação industrial do vidro, não se alcançar necessariamente condições de equilíbrio e não se justificar, por isso, o uso de fases presentes em processos de equilíbrio para a descrição de processos que não atingem necessariamente estados de equilíbrio (Cerchez e Trifu, 2002; Kasa e Novotný, sem ano);

**b)**  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  e  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ , compostos assumidos como os produtos da reacção entre os respectivos carbonatos ( $\text{MgCO}_3$  e o  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) com a sílica, pelo facto de as reacções do  $\text{MgCO}_3$  e do  $\text{K}_2\text{CO}_3$  com a sílica, nos sistemas vítreos, serem desconhecidas;

**c)** e o feldspato que é considerado como não reactivo nas condições em que tem lugar a formação do vidro;

A contribuição do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , componentes presentes em qualquer tipo de vidro silicato, não é tida em consideração pelo facto de as suas reacções com os outros componentes da mistura de matérias-primas ser desconhecida.

Taylor e Rowan (1983) reportam a formação da Vollastonite ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), fase não considerada por Kröger e seus colaboradores (Kröger, 1953; Kröger *et al.*, 1958; Kröger, 1958).

Scheckler e Dinger (1990) confirmam a formação do  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , mas reportam o seu desaparecimento a temperaturas superiores, provavelmente por reacção com outros componentes presentes.

A formação da devitrite ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ ) não é reportada por nenhum dos autores, mas alguns estudos realizados reportam a formação de outras fases ternárias como o  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (Mukerdji *et al.*, 1980),  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  (Scheckler e Dinger, 1990).

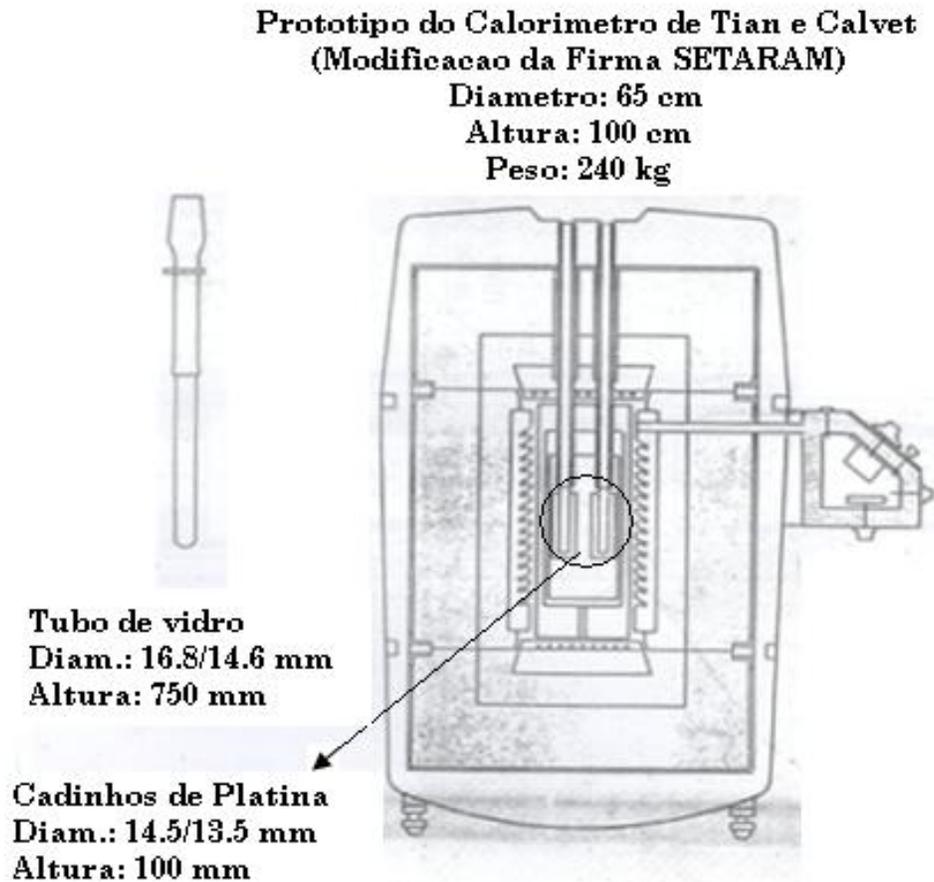
Kim e Matyáš (2002) usam a ATD para estudar basicamente as transformações em sistemas de dois e três componentes. Combinam a ATD com métodos de estudo dos gases que se libertam ou métodos para a determinação do calor específico que não trazem um contributo significativo para o esclarecimento das transformações químicas que se registam.

O problema descrito nos parágrafos anteriores, da insuficiência de dados para a caracterização exacta das transformações que têm lugar durante a fusão das matérias-primas, pode residir no desenvolvimento tecnológico e facilidades existentes na altura em que parte destes estudos foi realizada. O uso da Análise Termo Diferencial (ATD) para a identificação/localização das temperaturas onde se registam as transformações, método usado pelos autores referidos no segundo parágrafo deste capítulo, parece não ser suficientemente sensível.

Este método pode ser, presentemente, substituído por calorímetros que operam no modus “scanning” (varredura). Merecem aqui particular destaque os protótipos dos calorímetros de Tian e Calvet usados na calorimetria de dissolução, ver Figura 4 (Kleppa, 1972).

Estes calorímetros consistem de um bloco metálico de grande capacidade calorífica, com duas cavidades onde estão inseridos os dois porta-amostras: O de referência e o de trabalho. Para a medição do fluxo de calor, os dois porta-amostras são rodeados por 198

termopares ligados em série (Figura 4) e operam segundo o princípio da calorimetria diferencial.



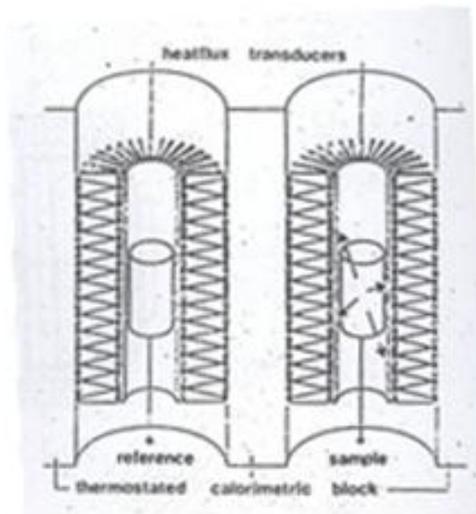
**Figura 4:** Calorímetro Isoperibólico HT 1100

Estes equipamentos têm como grandes vantagens (Wilsmann, 1995):

- a) A capacidade de medir o fluxo de calor usando uma série de termopares ligados em série (Figura 5), diferentemente dos equipamentos de ATD que usam apenas um termopar localizado por baixo dos cadinhos de referência e de trabalho;
- b) O facto de operar segundo o princípio da calorimetria diferencial;
- c) A construção gêmea das células de referência e de medição e a sua inserção num bloco massivo de grande capacidade calorífica que permite a transmissão imediata do calor gerado;

**d)** O facto de usarem maiores quantidades de amostra (15-20 gramas) contra os 40-60 mg usados nos equipamentos de ATD, aspecto que resulta em picos maiores.

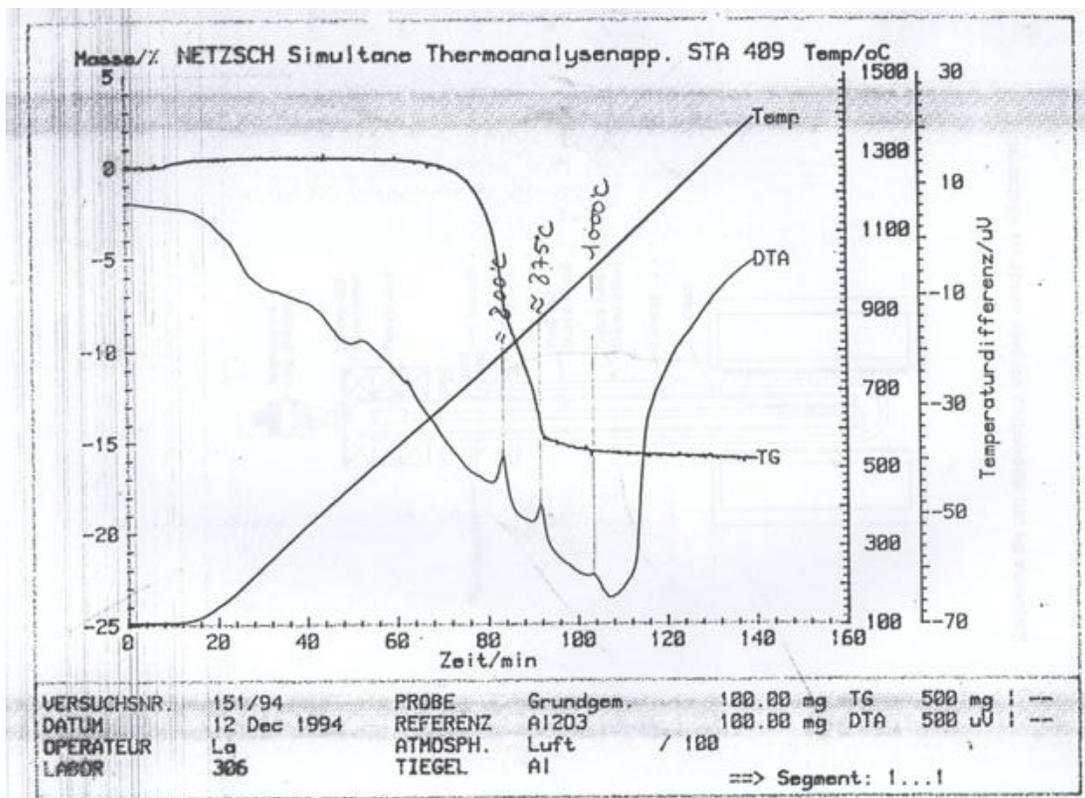
Os aspectos referidos nas alíneas a) até d) do parágrafo anterior, melhoram significativamente a estabilidade da linha de base e a sensibilidade destes equipamentos, permitindo a detecção de pequenos efeitos térmicos, que poderiam ser confundidos com flutuações da linha de base.



**Celula de medição de Pt/PtRh13  
com 198 termopares ligados em  
serie**

**Figura 5:** Sistema de detecção do calorímetro isoperibólico HT 1100

Apresenta-se nas Figuras 6 e 7 os diagramas obtidos para um batch com a composição básica  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$ , obtidos com um equipamento clássico de Análise Térmica, Modelo STA 409, da firma NETSCH Gerätebau, sediada na Baviera – Alemanha (Figura 6) e com um protótipo dos calorímetros de Tian e Calvet, o calorímetro isoperibólico HT 1100, produzido pela empresa SETARAM, sediada em Lyon na França (Figura 7) respectivamente.

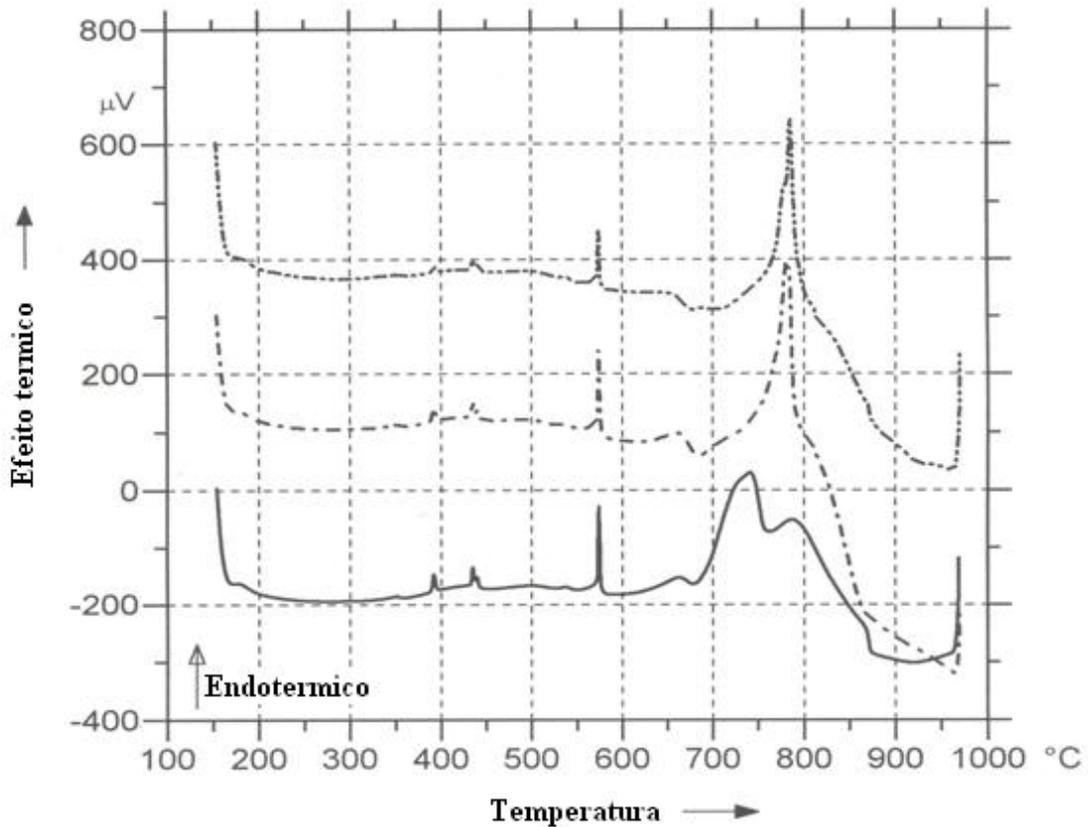


**Figura 6:** Diagrama de ATD do sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$ , obtidos com um equipamento de ATD modelo STA 409

A comparação dos dois diagramas mostra na Figura 6 uma linha de base que se desloca permanentemente da horizontal desde o início do ensaio (linha identificada como DTA na figura). Esta flutuação acaba dificultando a identificação de algumas transformações, particularmente as de pequena magnitude.

No caso da Figura 7 regista-se a existência de uma linha de base estável, que permite visualizar claramente mesmo as transformações com efeitos térmicos de pequena dimensão que se registam na região dos 300 – 500 °C. A flutuação da linha de base começa a fazer-se sentir neste diagrama por volta dos 850 °C, região onde se forma o

primeiro fundido, responsável pelas flutuações que se registam e por mascarar outros efeitos que se poderiam registar nesta região de temperatura.



F1-F2-F3  
Madivate

- Batch basico  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3 - \text{SiO}_2$
- - - Batch basico + 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- · · · Batch basico + 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 1%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

**Figura 7:** Diagrama de ATD do sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$ , obtidos com um calorímetro isoperibólico HT 1100

Para a identificação das fases presentes em cada etapa do processo tem sido usada a Difracção de Raios X. A capacidade de identificação das fases presentes, para estudos de processos dinâmicos, foi melhorada com o desenvolvimento de câmaras de difracção

acopladas a um forno, que permitem monitorar as transformações que se registam com o aquecimento ou arrefecimento do sistema (Dolan *et al.*, 2003).

Infelizmente, estes equipamentos não se encontram ainda presentes em qualquer laboratório de Difraccção de Raios X, pelo que a sua utilização é limitada pelo acesso aos equipamentos.

A capacidade de detecção da Difraccção de Raios X pode ser complementada pela Microscopia Óptica, particularmente na região de existência do fundido, onde o limite de detecção do método de Difraccção de Raios X é negativamente afectado com o surgimento da fase vítrea. A Microscopia Óptica foi usada com sucesso na determinação de quartzo residual (quartzo ainda não dissolvido nos estágios finais de fusão de vidro) durante um estudo para a determinação do calor necessário para a fusão de vidros técnicos (Madivate *et al.*, 1996).

### III. Metodologia

Para a realização dos objectivos descritos no capítulo I deste documento foi usada a seguinte metodologia:

- a) A identificação das temperaturas onde ocorrem as transformações de interesse;
- b) A detecção das fases presentes em cada estágio do processo por meio da Difracção de Raios X, que deveria ser complementada com a microscopia óptica, particularmente na região de altas temperaturas. A microscopia óptica não chegou a ser usada nestes ensaios por causa de dificuldades de acesso a estes equipamentos.

A identificação das temperaturas onde ocorrem as transformações de interesse foi feita com base nos resultados apresentados nas Figuras 8 – 10 do capítulo IV.1., obtidas em ensaios realizados com o Calorímetro HT 1100, desenvolvido pela Companhia SETARAM, sediada em Lyon na França. Trata-se de um calorímetro usado normalmente na calorimetria de dissolução em fundidos de óxidos, adaptado nestes ensaios para operar no modus scanning (Varredura) para permitir registar de forma dinâmica as transformações que se operam.

Para o efeito, foram preparadas amostras com as composições dos vidros básicos e comerciais ensaiados no presente estudo, moídas num moinho de bolas para a sua homogeneização. Em seguida as amostras foram introduzidas num cadinho de platina e introduzidas num calorímetro à temperatura ambiente, aquecidas à uma velocidade de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até temperaturas da ordem dos  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Esta técnica foi usada para a identificação das transformações que ocorrem até cerca dos  $850^{\circ}\text{C}$ . Acima dos  $850^{\circ}\text{C}$ , e face a instabilidade da linha de base com o início da formação do fundido, que limita a utilização do método dinâmico na identificação das temperaturas onde ocorrem transformações, foram seleccionadas temperaturas na região entre os  $850$  e os  $1450^{\circ}\text{C}$ , com incrementos de  $50$  ou  $100^{\circ}\text{C}$ , onde foi feita a detecção das fases presentes.

Para a identificação das fases presentes em cada estágio do processo as amostras com as diferentes composições, depois de aquecidas até cada temperatura seleccionada no ensaio descrito nos parágrafos anteriores, mantidas a esta temperatura (patamar) durante

um certo tempo, para permitir a ocorrência da transformação numa extensão considerável, que permita aferir sobre a transformação que tem lugar.

Na preparação das amostras de batches sintéticos foram usados reagentes de pureza analítica, enquanto que na preparação de amostras dos vidros comerciais, foram usadas matérias-primas naturais como forma de aproximar melhor a composição e natureza da amostra as condições reais de produção destes vidros. No caso onde algumas das matérias-primas naturais não existiam (p.ex. introdução da alumina e do óxido de ferro), as mesmas foram substituídas por reagentes sintéticos.

Após o arrefecimento, as amostras foram submetidas a determinação das fases presentes por meio da técnica de XRD.

As composições selecionadas (8 amostras com as composições básicas e 6 com as amostras de vidros comerciais) foram ensaiadas para as 15 temperaturas selecionadas. Trabalhou-se inicialmente até à temperatura de 900 °C, região onde a identificação das fases presentes foi feita por XRD. A partir desta temperatura, e face ao surgimento de quantidades crescentes de fundido e às dificuldades do uso da técnica de Difração de Raios X nesta região, causada pelo surgimento do sinal da fase vítrea que se sobrepõe ao sinais de algumas fases cristalinas, particularmente as presentes em quantidades mais baixas, deveria se ter usado a Microscopia Óptica na identificação das fases presentes, ensaio que por razões atrás descritas não foi possível realizar.

Para reduzir o número de ensaios de XRD que serão realizados, selecionou-se inicialmente as amostras VB1, VB4 e VB8. Em função dos resultados obtidos determinou-se então quais seriam as amostras que se seguiriam, e até as temperaturas onde concentraremos os nossos esforços. Parte das temperaturas selecionadas, particularmente as primeiras quatro temperaturas selecionadas, são associadas a ocorrência de transformações polimórficas em certos componentes e não necessariamente a ocorrência de reacções entre componentes da amostra (Knacke *et al.*, 1991). As respectivas transformações ocorrem à mesma temperatura e de igual maneira em todas as amostras onde estes componentes estão presentes, tendo-se, por isso, reduzido os ensaios à temperaturas onde se registam as transformações polimórficas, cujas transformações

são conhecidas e descritas em fontes bibliográficas, para reduzir o número de análises por XRD e os custos associados a sua realização.

Os resultados da determinação da composição mineralógica por XRD e com recurso a microscopia foram então usados para se compor a série de equações envolvidas na transformação das matérias-primas, desde a temperatura ambiente até a temperatura de fusão dos vidros comerciais.

### III.1. Composição das amostras estudadas

Apresentam-se nas Tabelas 2 e 3 as composições das amostras básicas e das amostras cuja composição foi derivada da composição de vidros comerciais.

**Tabela 2:** Composição das amostras de vidro básico (Valores em %)

Componente	VB1	VB2	VB3	VB4	VB5	VB6	VB7	VB8
SiO <sub>2</sub>	50	50	50	50	50	50	50	50
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30	20	20	15	20	20	20	15
CaCO <sub>3</sub>	20	20	20	15	15	10	10	10
Dolomite	-	-	-	-	15	10	10	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	10	-	10	-	10	-	7.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	10	10	-	-	10	7.5

O cálculo das composições tomou como base a composição química de 6 vidros planos e de embalagem de cor branca, verde e castanha, que mostram a existência de SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e CaCO<sub>3</sub> (MgCO<sub>3</sub>) e o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que aparecem em teores que não excedem normalmente os 2% (Madivate *et al.*, 1996). No cálculo das composições os teores dos componentes maioritários foram reduzidos, particularmente o SiO<sub>2</sub> que aparece em excesso e forma a matriz vítrea, e os teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elevados até cerca de 10%, como forma de facilitar a sua identificação na matriz vítrea por meio da Difração de

Raios X, técnica onde teores da ordem de 1-2%, teores característicos nas composições dos vidros estudados, são determinados com alguma dificuldade.

**Tabela 3:** Composição das amostras cujos teores foram derivados das composições dos vidros comerciais (Valores em %)

Componente	Teores em percentagem					
	VC1	VC2	VC3	VC4	VC5	VC6
Areias quartzosas	50	50	50	50	50	50
Carbonato de sódio	15	15	15	15	15	15
Calcário	10	7.5	10	10	7.5	10
Dolomite	10	7.5	10	10	7.5	10
Sulfato de sódio	7.5	5	7.5	5	5	7.5
Nephelino syenito	7.5	-	-	-	-	-
Nephelina	-	5	7.5	5	-	-
Nitrato de sódio	-	-	-	5	5	-
Óxido de crómio	-	-	-	-	5	-
Carvão	-	5	-	-	-	7.5
Óxido férrico	-	5	-	-	-	-

As composições apresentadas na Tabela 3, são composições calculadas a partir de composições reais de vidros comerciais planos e de embalagens de cor branca, verde e castanha (Madivate *et al.*, 1996), ajustadas de modo a permitir a introdução de teores significativos dos componentes minoritários, face aos relativamente baixos limites de detecção da técnica de XRD, técnica que apresenta dificuldades na identificação de componentes presentes abaixo dos 5%, particularmente na região onde terá iniciado a formação do fundido.

Nestes ajustes

- o teor de areias quartzosas foi reduzido dos cerca de 58-62% para os 50%;
- o teor de carbonato de sódio foi reduzido dos cerca de 18% para os 15%;
- os teores de calcário e dolomite foram reduzidos dos cerca de 20% (soma dos dois teores) para os 15%, com 7.5% para cada um dos dois componentes;

- os teores dos componentes minoritários foram elevados até perfazer um mínimo de 5% (valor próximo ao mínimo detectável por Difracção de Raios X em amostras complexas com uma matriz vítrea);
- Nos casos de componentes com um número inferior de matérias-primas (componentes), os teores dos componentes minoritários foram elevados até um máximo de 7.5% e, em alguns casos, os teores de calcário e dolomite elevados até os 10%.

## **IV. Resultados e Discussão**

Apresenta-se e discute-se em seguida os resultados obtidos nos ensaios calorimétricos (Capítulo IV.1) e os resultados da identificação das fases presentes por Difracção de Raios X (Capítulo IV.2).

### **IV.1. Temperaturas de transformação**

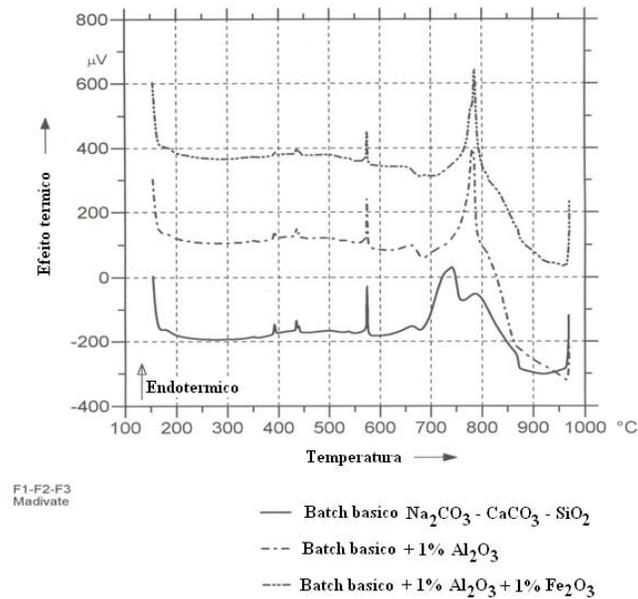
Apresenta-se nas Figuras 8 a 10 os resultados da Análise Termodiferencial, que mostram as temperaturas onde se registam transformações nas diferentes amostras estudadas. Os resultados apresentados nas três figuras mostram, na região até os 600°C, um comportamento similar, que de acordo com o descrito na literatura está associado as transformações polimórficas que os materiais individuais registam nesta região de temperaturas, nomeadamente a transformação do carbonato de sódio e da sílica (Knacke, *et al.*, 1991a e 1991b).

A Figura 8 apresenta os resultados obtidos com amostras com a composição básica

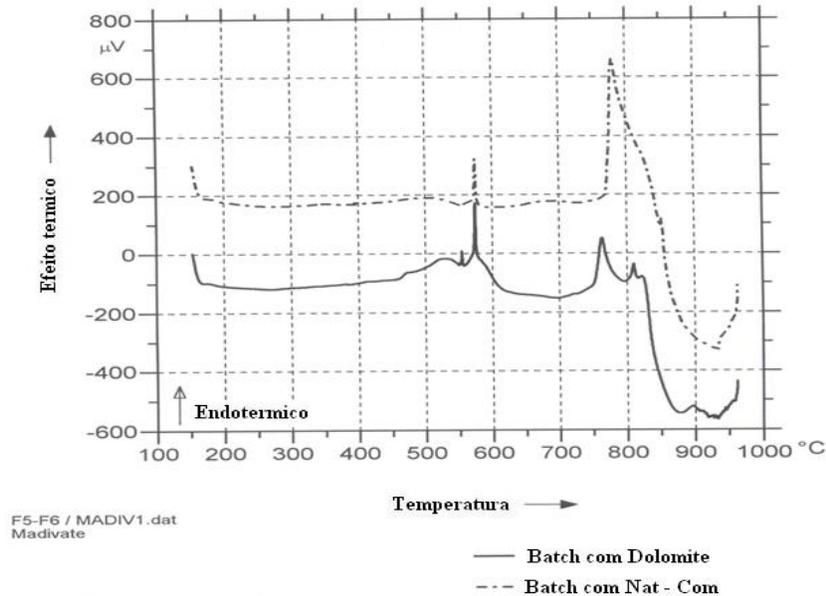
$\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3$ , com adição de cerca de 1% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A Figura 9 apresenta os resultados obtidos com amostras com a composição básica  $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3$ , com adição de Dolomite.

Este gráfico mostra, comparativamente ao da Figura 8, algumas alterações cuja natureza pode ser aferida apenas após a realização dos ensaios de Difracção de Raios X. A Figura 10 apresenta os resultados obtidos com amostras com a composição de uma mistura de matérias-primas usada para a produção de um vidro de embalagem de cor verde e branca.

Estas amostras foram preparadas usando as matérias-primas usadas nestas companhias para a produção dos dois tipos de vidro.

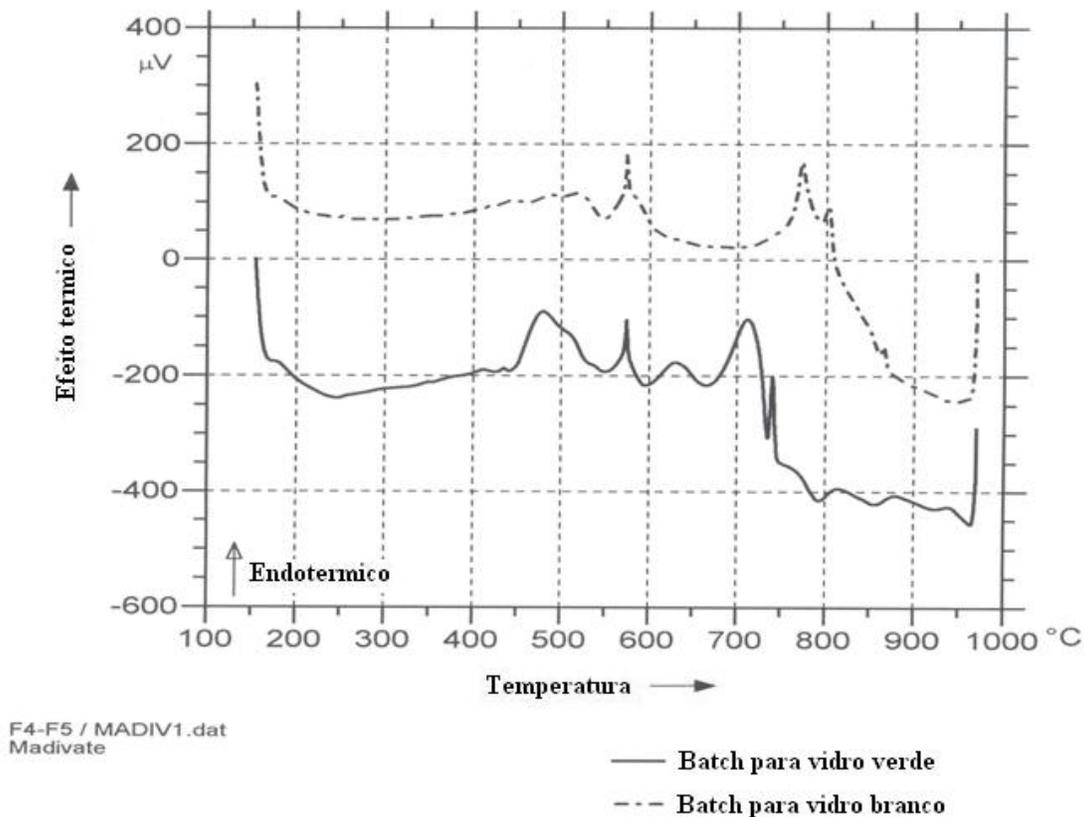


**Figura 8:** Diagrama de ATD do sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$ , obtidos com um calorímetro isoperibólico HT 1100



**Figura 9:** Diagrama de ATD do sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$ , com adição de dolomite, obtidos com um calorímetro isoperibólico HT 1100

A partir dos resultados apresentados nas Figuras 8 a 10, foram seleccionadas as temperaturas apresentadas na Tabela 4, usadas no tratamento das amostras no forno e para os ensaios de XRD. As temperaturas até os 865 °C foram seleccionadas com base nos resultados apresentados nas Figuras 8 a 10, enquanto que acima dos 900 °C, devido a instabilidade da linha de base causada pelo surgimento do fundido, foram definidos intervalos onde seriam realizados estes ensaios. Trata-se da região onde ocorre basicamente a dissolução de restos de quartzo e outros materiais cristalinos ainda presentes, onde a quantidade de calor libertada por unidade de tempo é baixa e os picos resultantes pequenos e não visíveis devido a sobreposição causada pelos sinais correspondentes a fase amorfa que se vai tornando mais predominante nesta região de temperaturas.



**Figura 10:** Diagrama de ATD de batches para a produção de vidros de embalagem verde e branco, obtidos com um calorímetro isoperibólico HT 1100

**Tabela 4:** Temperaturas seleccionadas para a realização dos ensaios de XRD

Temperaturas seleccionadas		
1. 350°C	2. 390°C	3. 430°C
4. 570°C	5. 665°C	6. 690°C
7. 740°C	8. 785°C	9. 825°C
10. 865°C	11. 900°C	12. 950°C
13. 1000°C	14. 1100°C	15. 1200°C

## IV.2. Transformações durante a fusão de vidros

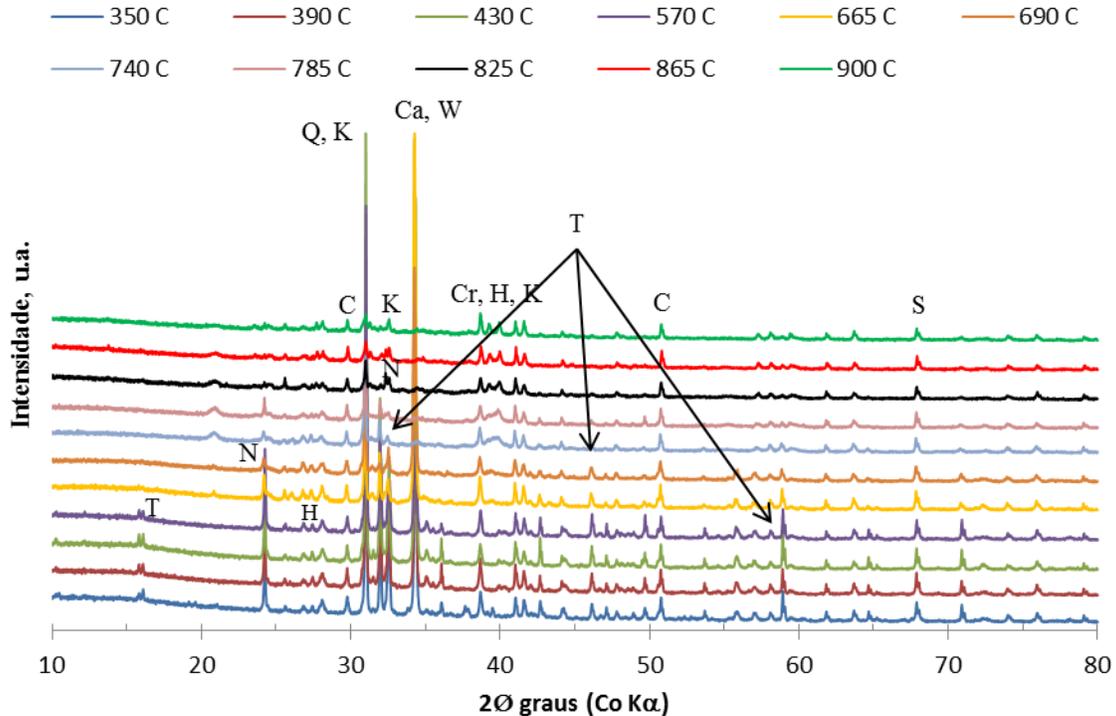
As transformações que ocorrem nas amostras estudadas foram deduzidas a partir das fases identificadas em cada fase do processo, feitas a partir de ensaios de Difracção de Raios X (XRD) das amostras tratadas em cada uma das temperaturas enumeradas na Tabela 4. A verificação das transformações foi confirmada por meio da verificação dos teores das fases relevantes, com o registo de

- a) Um aumento dos teores do componente em questão no caso da formação de uma nova fase; ou
- b) Redução dos teores de um determinado componente, quando entra numa reacção de formação de uma nova fase.

Tendo em conta que a técnica usada é semi-quantitativa, a análise foi feita com um certo cuidado pois notava-se nos resultados das análises alguma oscilação dos teores de determinados componentes que não eram necessariamente de atribuir a uma transformação química. Apenas onde se notava um aumento ou redução inequívoca do teor de um dado componente se analisava então a possível transformação associada à esta variação dos teores, incluindo os teores de todas as substâncias reagentes.

Para além do descrito atrás, as transformações polimórficas (mais difíceis de detectar por DRX) foram confirmadas por comparação com os dados relevantes das propriedades termodinâmicas das substâncias puras testadas neste estudo, propriedades obtidas a partir das obras de Knacke *et al.* (1991a e 1991b).

Uma vista panorâmica dos resultados de XRD (Figura 11) revela que houve formação de albite, calcite, cianite, combeite, corundo, quartzo, sílica e wollastonite, para o caso da amostra de vidro básico VB4, a partir de sílica, calcite e carbonato de cálcio. A temperaturas abaixo de 570 °C é notória a predominância das fases de partida, calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e carbonato de sódio  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Os difractogramas das amostras VB1 e VB8 são apresentadas no Anexo.



Ca – calcite ( $\text{CaCO}_3$ ); C – corundo ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); H – hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); K – cianite ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ); M – microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); Q – quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); S – sílica ( $\text{SiO}_2$ ); W- wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ); N – natrita ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); T – trona ( $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{HCO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

**Figura 11:** Vista panorâmica dos difractogramas das amostras tratadas a diferentes temperaturas (350 – 900 °C).

Da Figura 11 observa-se a incidência de fases como trona, calcite, hematite, entre outras com o tratamento térmico desaparecem, dando lugar a fases como a cianite, cristobalite, wollastonite. Esta transformação é notória a partir dos 570 °C, onde o difractograma da amostra tratada a esta temperatura começa a evidenciar uma redução ou mesmo o desaparecimento de alguns picos resultantes de fases presentes na mistura inicial. São os casos dos picos devidos as reflexões derivadas de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , que não aparecem,

ou reduzem sua intensidade, nas amostras tratadas acima 570 °C. As fases detectadas por XRD são resumidas na Tabela 5.

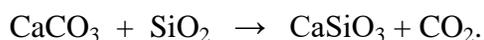
**Tabela 5:** Resumo das fases detectadas por XRD nas amostras de vidro básico tratadas a diferentes temperaturas.

	Temp., °C	Fases presentes, %								
		Quartzo	Cor	Hemat	Calcite	Natrite	Comb.	Woll.	Crist	Amorfo
VB 1	350	0.31	0	0.38	23.8	26.1	0	0.1	0.21	46.11
	390	0.21	0	0.12	25.65	9.16	0.21	0	0.1	62.71
	430	0.09	0	0.11	26.22	23.92	0	0.76	0.3	46.37
	570	0	0	0.36	26.63	21.55	0	0.47	0.04	47.9
	665	0.5	0	0.26	2.76	14.96	3.5	3.09	11.9	51.17
	690	0.14	0	0.32	14.91	16	1.24	1.91	9.27	51.5
	740	0.83	0.23	0.53	1.85	10.32	6.42	0.91	20.36	51.58
	785	1.13	0	1.34	1.7	10.76	11.5	2.47	10.38	53.92
	825	1.59	2.81	0	2.43	11.19	11.51	6.79	16.56	38.09
	865	1.1	0.33	0.58	1.46	7.92	16.38	0	8.15	59.86
900	1.31	0.23	0.87	2.05	8.46	18.14	0	7.59	56.72	
VB 4	350	0	6.71	11.58	21.24	21.79	0.14	0.49	0.21	34.83
	390	0.85	10.18	0	12.83	5.05	0.07	0.13	0.78	52.23
	430	0.08	9.71	14.9	22.42	15.73	0	0	0.33	33.6
	570	0	9.15	11.43	19.51	9.46	0	0.07	0.23	46.59
	665	0	11.11	9.02	0.7	2.28	2.44	0.62	16.09	48.96
	690	0	9.23	9.97	9.63	4.01	0.73	0.19	11.42	50.85
	740	1	11.31	6.76	0.83	3.63	2.38	2.8	13.96	50.84
	785	0.52	13.14	3.31	1.19	2	2.98	12.32	15.79	43.94
	825	0.62	10.65	8.61	0.63	2.32	4.8	4.23	15.8	47.31
	865	0.6	9.62	7.87	0.35	0.86	2.02	7.67	13.62	51.28
900	0.43	8.97	8.03	0.36	0.43	0.74	9.2	13.08	53.29	
VB 8	350	1.06	9.54	12.43	13.4	12.05	0.18	0.43	0.74	26.64
	390	1.06	7.17	7.34	21.76	4.61	0.1	0	0.71	39.58
	430	1.25	7.52	8.88	13.02	13.1	0.11	0.66	0.37	31.64
	570	0.91	7.16	8.02	12.37	8.63	0	0.24	0.53	45.28
	665	1.37	0.7	14.04	2	3.57	3.06	2.97	12.56	52.65
	690	0.86	7.64	7.79	9.36	4.83	2.79	0.68	10.09	49.85
	740	1.49	11.06	5.91	0.76	1.97	1.62	1.48	17.47	51.84
	785	2.39	9.15	4.11	0.91	3	1.46	11.11	17.46	46.93
	825	1.15	8.69	7.76	1.03	1.54	3.29	1.89	14.76	53.14
	865	0.98	6.34	6.53	0.65	0.25	1.14	7.04	14.82	58.51
900	1.48	1.67	9.79	1.14	4.59	4.25	7.33	9.92	55.01	

Temp. – temperatura; Woll. – wollastonite; crist. – cristobalite (SiO<sub>2</sub>); comb. – combeite; cor – corundo (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); Hem – hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);

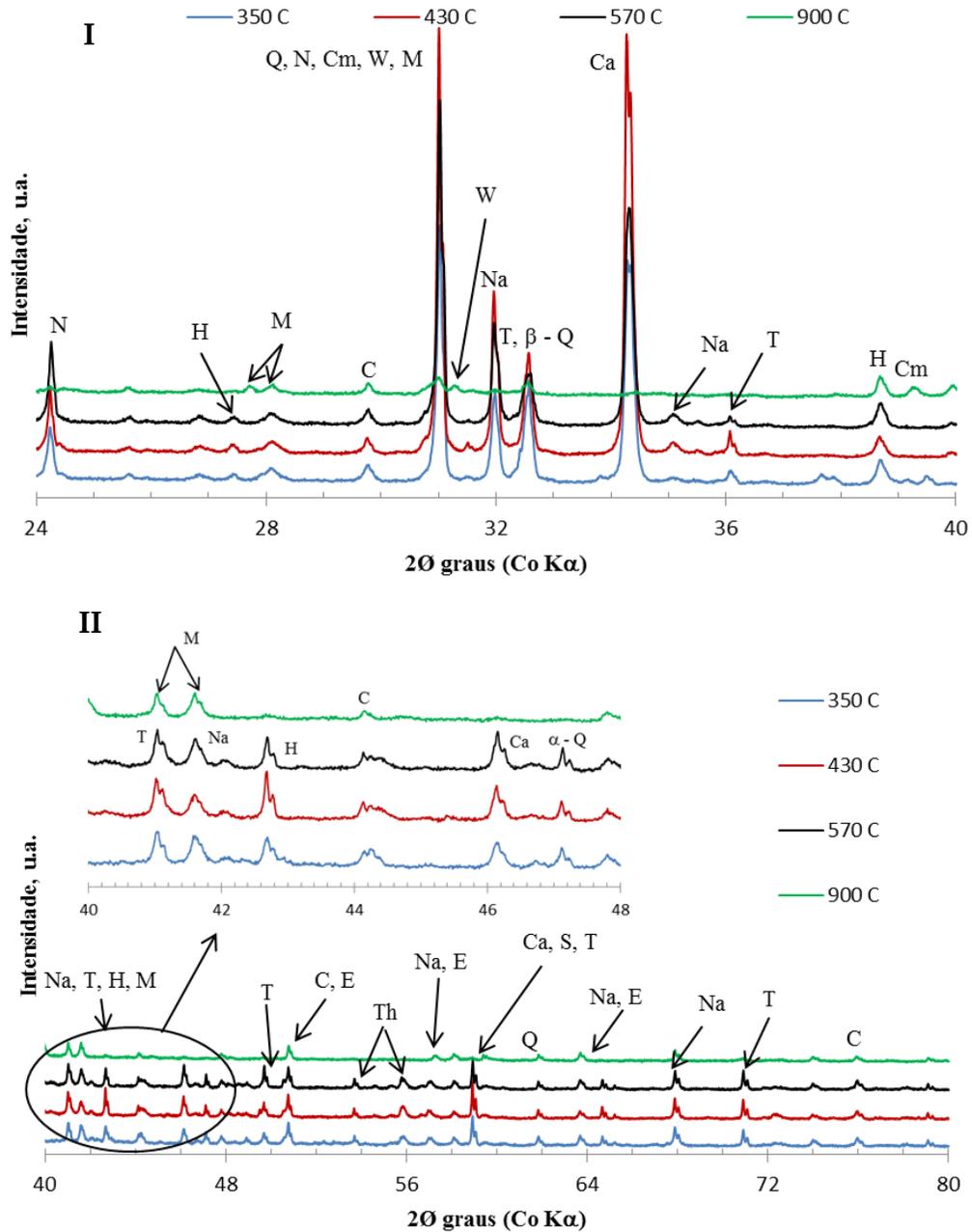
Da análise de XRD para amostras de vidro básico tratadas à diferentes temperaturas podem se deduzir para as diferentes temperaturas as seguintes transformações:

1. **À 350 °C:** Não foi possível identificar nenhuma transformação a esta temperatura. Os diagramas dos ensaios calorimétricos mostram à esta temperatura, para algumas amostras, picos quase não identificáveis. A inclusão desta temperatura nos ensaios de Difracção de Raios X visava exactamente verificar se se tratava ou não de transformação observável e usar como base de comparação com as temperaturas mais altas onde transformações mais significantes são observadas
2. **À 390 °C:** À esta temperatura registou-se um fenómeno idêntico ao observado à 350 °C. Os diagramas dos ensaios calorimétricos com amostras com a composição do sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$ , mostram claramente a existência de um pico à esta temperatura. No caso das amostras de vidros comerciais não foi possível identificar esta transformação. Os ensaios de XRD (Figura 11) com ambos os tipos de amostras (vidro básico e vidro comercial) não permitem contudo identificar nenhuma fase que possa estar associada a transformação em questão.
3. **À 430 °C:** Transformação polimórfica do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
4. **À 570 °C:** Conversão do quartzo da sua forma  $\alpha$  para a forma  $\beta$ :  $\text{SiO}_2 (\alpha) \rightarrow \text{SiO}_2 (\beta)$ . A esta temperatura tem também lugar o início da formação da cristobalite, cujos teores crescem até temperaturas da ordem dos 865 °C. Esta transformação pode ser vista pelo surgimento do pico correspondente ao  $\beta$  - quartzo, observado na amostra tratada a 900 °C, presente na posição de  $33^\circ$  na escala  $2\theta$  (Figura 12-I). A fase  $\alpha$  do quartzo pode ser observada em amostras tratadas a baixa temperatura, Figura 12-II. Isto é consistente com os dados da literatura. De acordo com estes dados o  $\alpha$  - quartzo só existe até cerca de 600 °C a pressões baixas (Taylor e Rowan, 1983)
5. **À 665 °C:** Inicia a formação do  $\text{CaSiO}_3$ , presumivelmente a partir do  $\text{CaCO}_3$  e do  $\text{SiO}_2$ :



A quantidade de  $\text{CaSiO}_3$  formada cresce até os 1100 °C, onde atinge teores de cerca de 10%. Estes teores foram determinados pelo método de refinamento de Rietveld,

usando os dados de análise por XRD, trata-se de resultados semi-quantitativos. A Figura-12. ilustra o aparecimento de picos devidos a esta fase (wollastonite) nos difractogramas das amostras tratadas a 900 °C.

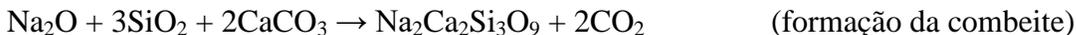
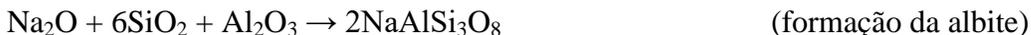


A – albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ); Cm – combeite ( $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ); M – microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); Q – quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); W – wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ )

**Figura 12:** Diffractograma das amostras de vidro básico (VB4) tratadas a 350, 430, 570 e 900 °C. **I** – região de 20 a 40° e **II** região de 40 a 80° na escala 2θ.

Para além desta fase é possível observar também a formação de outras fases como albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), combeite ( $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ), microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ).

A formação destas fases é observada acima de 570 °C, essencialmente. A sua formação é consistente com as seguintes reacções:

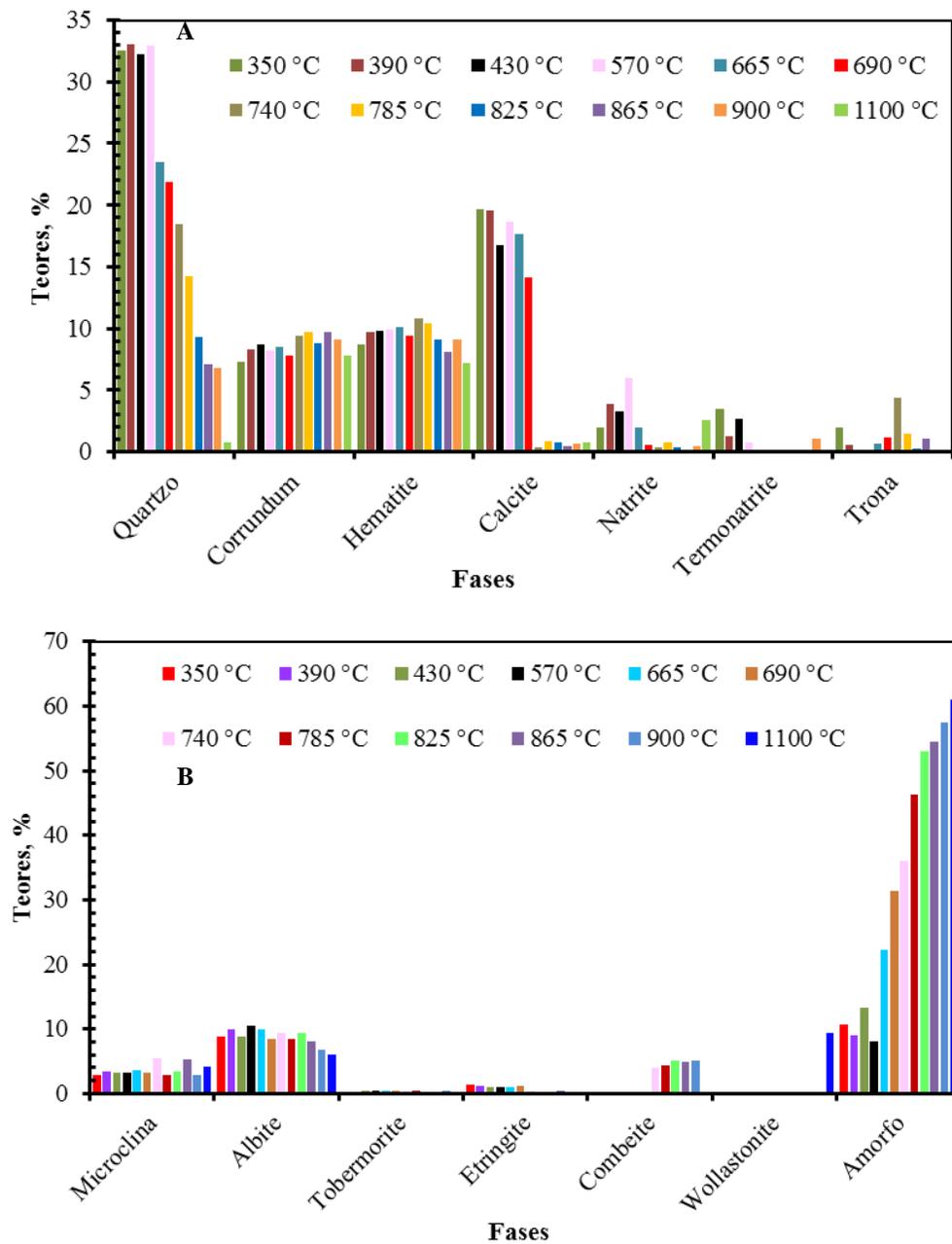


A formação da albite deve ser vista com um certo cuidado, devido a natureza semi-quantitativa do método usado para a quantificação, pois a variação do teor de albite (componente existente nas matérias primas naturais) pode não refletir necessariamente a formação de novas quantidades deste componentes. Estudos adicionais são necessários para a produção de uma evidência inquestionável.

A formação destas pode ser confirmada a partir da redução dos teores das três fases de partida como mostram os difractogramas da Figura 12 (I e II). De acordo com estas figuras o teor de fases como calcite, quartzo e de certa forma a natrite, reduzem os seus teores com o aumento da temperatura de tratamento. Os teores de corundum e hematite não apresentam uma variação regular. Este comportamento foi observado também na amostra de vidro básico VB8 e na amostra VB1 preparada a partir de matérias-primas naturais (dolomite, areia quartzosa e calcário), vide Figura 1 e 2 nos Anexos.

**6. Entre 665 °C e 690 °C:** Regista-se aparentemente uma transformação polimórfica do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A temperatura da transformação foi extraída dos dados sobre propriedades termodinâmicas na obra de Knacke *et al.* (1991a e 1991b). Esta obra não indica de que transformação se trata, talvez por focalizar apenas nas propriedades termodinâmicas.

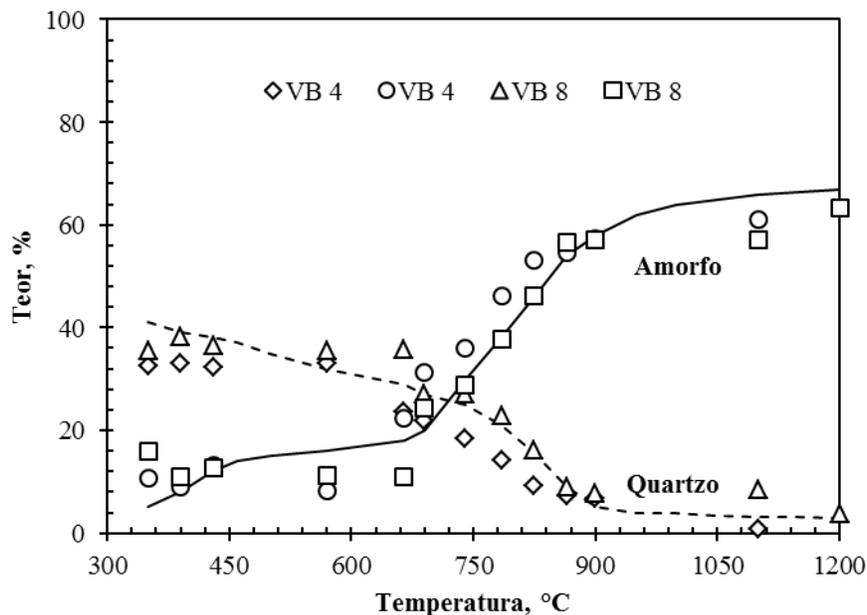
**7. Entre 690°C e 740°C:**  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  reagem para produzir  $\text{Na}_2\text{O}.2\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ :  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}.2\text{CaO}.3\text{SiO}_2 + 3\text{CO}_2$ .  
Figura-13.



**Figura 13:** Evolução das fases ao longo do tratamento térmico das amostras de vidro básico (VB 4). (A) fases usadas na preparação de amostras; (B) fases desenvolvidas após tratamento térmico.

8. À **785 °C**: O carbonato de cálcio decompõe-se sob formação do:  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ .

9. À 825 °C: O carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) é transformado no respectivo fundido por fusão.
10. À 865 °C: O teor de sílica decresce continuamente mesmo depois da formação do duplo silicato, provavelmente por dissolução no fundido em formação (Figura 13).
11. À 900 °C regista-se uma formação crescente de fase amorfa (fundido), processo que continua até cerca dos 950 °C, temperatura mais alta onde foi realizado o ensaio para a identificação das temperaturas de transformação, pelo método calorimétrico. O teor de material amorfo mostra uma certa correlação com o teor de quartzo determinado nas amostras de vidro básico VB4 e VB8, como mostram as linhas de tendência na Figura 13. Esta correlação é observada também na amostra VB1, preparada a partir de matérias-primas naturais (vide Figura 4, nos anexos).



**Figura 14:** Variação do teor de amorfo (—) e de quartzo (- -) nas amostras de vidro básico em relação a temperatura, determinados por XRD.

12. À 950 °C e temperaturas superiores não se registam transformações assinaláveis, notando-se um crescimento da quantidade de fase amorfa presente, que vai crescendo de cerca de 50 – 60% de fase amorfa, à

temperatura de 950 °C, atingindo por volta dos 1200 – 1300 °C teores da ordem dos 90 – 95% de fase amorfa, com particular incidência nas amostras de vidros comerciais que mostram à determinadas temperaturas teores de material amorfo superiores aos observados nas amostras dos vidros básicos.

### IV.3. Discussão

A formação dos silicatos binário ( $\text{CaSiO}_3$ ) e ternário ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ) é associada com a registada redução dos teores de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  e de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  respectivamente. Os silicatos identificados nestas transformações podem ser deduzidos mas não são necessariamente as mesmas fases obtidas de diagramas de fases, mesmo quando se nota coincidência de uma ou outra fase (Jiang e Zhang, 2014). Jiang e Zhang (2014) usam o método dos diagramas de fases para elucidar a estrutura de vidros, conjugando a identificação das fases a considerar com a comparação de propriedades do sistema determinadas, por um lado, experimentalmente e, por outro lado, por cálculo com base em modelos e teores dos componentes presentes derivados de diagramas de fases que ilustram os equilíbrios nos sistemas em estudo, tendo obtido em alguns casos valores concordantes.

Os resultados obtidos por outros autores mostram nalguns casos divergências difíceis de discutir, particularmente quando não se descreve as condições exactas em que os mesmos foram obtidos, reduzindo-se assim a possibilidade de os comparar, como foi o caso dos resultados descritos por Meechows *et. al.* (2012).

A wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) foi identificada somente nos batches sintéticos, que usam quartzo presente na fase amorfa, enquanto que nos batches preparados a partir da composição e das matérias primas naturais usadas na produção de vidros comerciais não se registou a formação da wollastonite.

A cristobalite é outra fase que foi observada somente nas amostras de batches sintéticos, que introduzem quartzo a partir de um material amorfo. A introdução do quartzo na forma do material amorfo é uma forma usada para melhorar a reactividade do  $\text{SiO}_2$ , resultante do facto de  $\text{SiO}_2$  cristalino ser mais estável e menos reactivo.

Os teores mais elevados de material amorfo nas amostras de vidro comercial, quando comparados com os teores de material amorfo nas amostras do vidro básico à uma mesma temperatura, são indicativos de uma maior facilidade de fusão das amostras de composição mais complexa e de uma eventual ocorrência de composições de eutéticos, responsáveis por um abaixamento da temperatura de fusão e da ocorrência de uma maior quantidade de fase amorfa nas amostras de vidros comerciais (que usam quartzo cristalino) em comparação com as amostras de vidro básico, que usam quartzo na forma amorfa e deveria, logo à partida, registar maiores teores de fase amorfa.

Os teores de microclina e albite presentes nas amostras dos batches usados na produção de vidros comerciais mantêm-se mais ou menos constantes acima dos 570°C até temperaturas próximas na ordem dos 900°C, confirmando-se assim o seu carácter inerte neste processo, onde são dissolvidos sem transformação à temperaturas mais elevadas do processo de fusão.

Não foi possível concluir sobre o papel do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na formação do vidro, pois não foram identificadas fases binárias ou ternárias em cuja composição aparecem os dois componentes.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram identificados, à certas temperaturas, na forma de hematite e corundo respectivamente, assim como na forma de  $\text{CaFeO}_3$  com teores muito baixos em algumas amostras do vidro básico. Face ao efeito da presença de uma fase amorfa no limite de detecção de fases cristalinas, os baixos teores de  $\text{CaFeO}_3$  carecem de confirmação da sua existência por meio de outras técnicas. De acordo com Dantas *et al.* (2011) e Ren *et al.* (2015),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tem um efeito benéfico na melhoria da resistência mecânica de materiais vitrocerâmicos; altera as temperaturas à que ocorrem determinados fenómenos mas não causa aparentemente alteração das principais fases cristalinas que se formam neste processo.

Os resultados obtidos neste e outros estudos realizados nos últimos tempos ainda não são conclusivos sobre as transformações que acontecem na fusão do batch. Tal pode ser, em parte, explicado pela diferente abordagem e pelas diferentes condições em que estes estudos foram realizados, mostrando assim a necessidade de aperfeiçoar os resultados obtidos, através de estudos adicionais.

## V. Conclusões e Recomendações

Os resultados obtidos representam uma contribuição para o estudo das transformações que se registam mas ainda há necessidade de realização de estudos adicionais para a clarificação do problema em estudo.

O uso da sílica amorfa em substituição da sílica cristalina facilita a ocorrência, mas tal não deve significar que ela catalisa a ocorrência de determinadas reacções. Pode estar permitindo a ocorrência de reacções que de outra forma não ocorreriam. O teor da fase amorfa registado à determinadas temperaturas mostra a maior facilidade de formação de eutécticos nas misturas de composição mais complexa, quando comparadas com as composições de vidros básicos e seu efeito na maior quantidade da fase amorfa.

Os resultados de XRD mostraram que a wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ), microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), cianite ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) e combeite ( $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ), como sendo as principais fases que se formam durante a fusão. A identidade das fases é dependente dos materiais de partida. Resultados de DRX mostram ainda a presença de etringite ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) e tobermorite ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) nos produtos. A presença destas fases não parece justificável para as condições dos ensaios em que são detectadas, temperaturas acima de 600 °C. A sua formação implica a existência de humidade e de sulfatos, situação pouco provável para estas temperaturas.

As transformações polimórficas mais difíceis de detectar por XRD, foram confirmadas por comparação com os dados relevantes a temperaturas termodinâmicas das substâncias puras obtidas a partir Knacke *et al.* (1991).

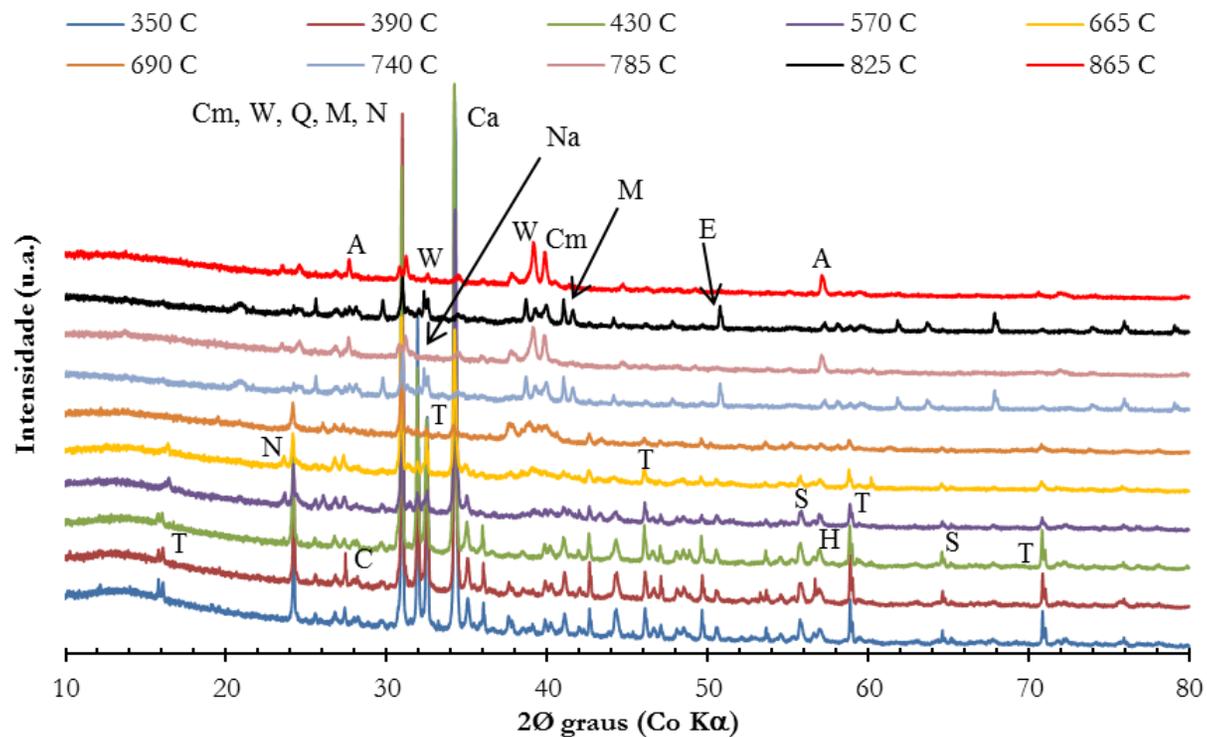
## VI. Referências Bibliográficas:

- Akerman M. (2013): Introdução ao Vidro e sua Produção. [www.certeve.ufscar.br](http://www.certeve.ufscar.br)  
(acessado em 20.07.2015)
- Cerchez, M. e Trifu, E. (2002): Another interpretation of the batch melting mechanism. *Glass Technology*, **43**: 1-3 (19<sup>th</sup> International Congress on Glass)
- Dantas, N.O.; Ayta, W.E.F.; Silva, A.C.A.; Cano, N.F. e Silva, S.W. (2011): Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration on the structure of the SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass system. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **81**: 140-143
- Dolan, M.D.; Zdzieszynski, S. E e Mixture, S.T. (2003): A high-temperature powder diffraction furnace. *Advances in X-ray Analysis*, **46**: 50-55
- Jiang, Z.-H. e Zhang, Q.-Y. (2014): The structure of glass: A phase equilibrium approach. *Progress in Materials Science*, **61**: 144-215
- Kahlenberg, V.; Girtler, D.; Arroyabe, E.; Kaindl, R. e Töbrens, D.M. (2010): Devitrite (Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>) – Structural, spectroscopic and computational investigations on a crystalline impurity phase in industrial soda-lime glasses. *Mineralogy and Petrology*, **100**: 1-9
- Kasa, S. e Novotný, F.(sem ano): Energy savings in batch melting.  
[http://www.ksr.tul.cz/glassman/download/09\\_05\\_14-00-Kasa.pdf](http://www.ksr.tul.cz/glassman/download/09_05_14-00-Kasa.pdf) (acessado em 02.02.2012)
- Keyser, W.L. (1954): Réactions à l'état solide dans le système ternaire SiO<sub>2</sub>, CaO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Bulletin des Societes Chimiques Belges*, **63**: 40-58
- Kim D.-S. e Matyáš, J. (2002): Batch reactions of a soda lime silicate glass (Report for G Plus Project for Libbey Inc.).  
[www.pnl.gov/main/publications/external/technical\\_reports/pnml-13994.pdf](http://www.pnl.gov/main/publications/external/technical_reports/pnml-13994.pdf)  
(acessado em 02.02.2012)
- Kleppa, O.J. (1972): Oxide melt solution calorimetry. Colloques Internationaux du C.N.R.S., No. 201 – *Thermochemie*, p. 119-127, Paris – França

- Knacke, O.; Kubaschewski, O. e Hesselmann, K. (1991a): Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Vol I . 2<sup>a</sup> Edição. Springer Verlag (Berlim e Dusseldorf) e Verlag Stahleisen
- Knacke, O.; Kubaschewski, O. e Hesselmann, K. (1991b): Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Vol II. 2<sup>a</sup> Edição. Springer Verlag (Berlim e Dusseldorf) e Verlag Stahleisen
- Kröger, C. e Ziegler, G. (1952): Gemengereaktionen und Glasschmelze – Die Reaktionsgeschwindigkeiten im System Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. *Glastechnische Berichte*, **25**: 307-324
- Kröger, C. (1953): Theoretischer Wärmebedarf der Glasschmelzprozesse. *Glastechnische Berichte*, **26** [7]: 202-214
- Kröger, C.; Janetzko, W. e Kreitlow, G. (1958): Der Wärmebedarf der Silikatglassbildung (The heat requirement of Silicate Glass Formation). *Glastechnische Berichte*, **31** [6]: 221-228
- Kröger, C. (1958): Der Wärmebedarf der Silikatglassbildung (The heat requirement of Silicate Glass Formation). *Forschungsbericht des Wirtschaftsministerium NRW*, No. 589, Westdeutscher Verlag, Köln – Opladen – Germany
- Madivate, C. (2001): Tecnologia de produção do vidro (Apontamentos – Notas não publicadas), Universidade Eduardo Mondlane
- Madivate, C.; Müller, F. e Wilsmann, W. (1996): Thermochemistry of the glass melting process: Energy requirement in melting soda-lime-silica glasses from cullet containing batches. *Glastechnische Berichte: Glass Science and Technology*, **69** [6]: 167-178
- Madivate, C. (1998): Calculation of the Theoretical Energy Requirement for melting Technical Silicate Glasses. *Journal American Ceramic Society*, **81** [12]: 330-3306
- Meechoowas, E.; Ketboonruang, P.; Tapasa, K. e Jitwatcharakomol, T. (2012): Improve melting glass efficiency by Batch to melt conversion. *Procedia Engineering* **32**: 956-961

- Mukerdji, A.; Nandi, A.K. e Sharma, K.D. (1980): Reaction in container glass batch. *American Ceramic Society Bulletin*, **59** [8]:790-793
- Němec, L. (2002): Engineering and chemistry of the glass-melting process. *Pure and Applied Chemistry*, **74** [11]: 2119-2129
- Ren, X.-Z.; Zhang, W.; Zhang, Y.; Zhang, P.-X. e Liu, J.-H. (2015): Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on microstructure and mechanical properties of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub> system. *Trans. Nonferrous Materials Society of China*, **25**: 137-145
- Scheckler, C.A. e Dinger, D.R. (1990): Effect of particle size distribution on the melting of soda-lime-silica glass. *Journal of the American Ceramic Society*, **73** [1]: 24-30
- Taylor, T.D. e Rowan, K.C. (1983): Melting reactions of soda-lime-silicate glasses containing sodium sulfate. *Journal of the American Ceramic Society*, **66** [12]: C227-C228
- Wilburn, F.W.; Metcalfe, S.A. e Warburton, R.S. (1965): Differential thermal analysis, differential thermo-gravimetric analysis and high temperature microscopy of reactions between the major components of a sheet glass batch. *Glass Technology*, **6** [4]: 107-114
- Wilsmann, W. (1995): Kristallisierung in binären und ternären systemen. Notas não publicadas. Instituto de Cerâmica e Vidro da Universidade Técnica de Aachen – República Federal da Alemanha

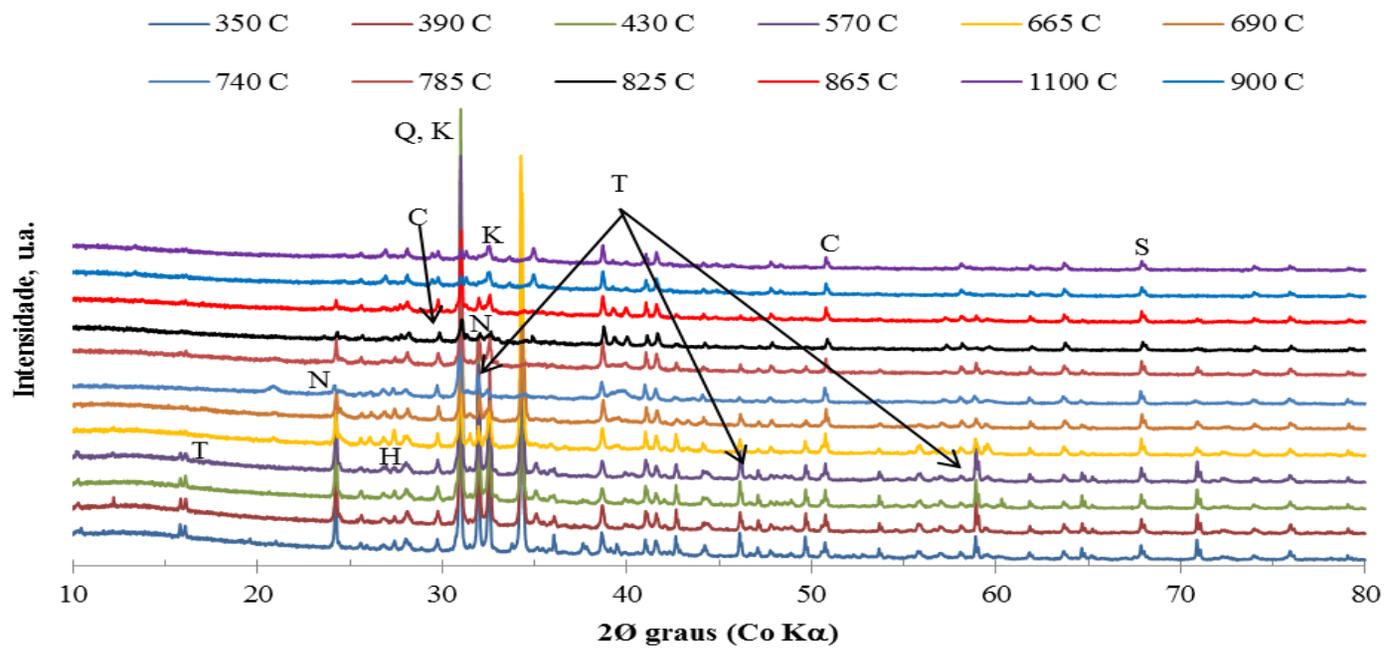
## VII-Anexos



Ca – calcite ( $\text{CaCO}_3$ ); C – corundo ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); H – hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); K – cianite ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ); M – microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); Q – quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); S – sílica ( $\text{SiO}_2$ ); W – wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ); N – natrita ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); T – trona ( $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

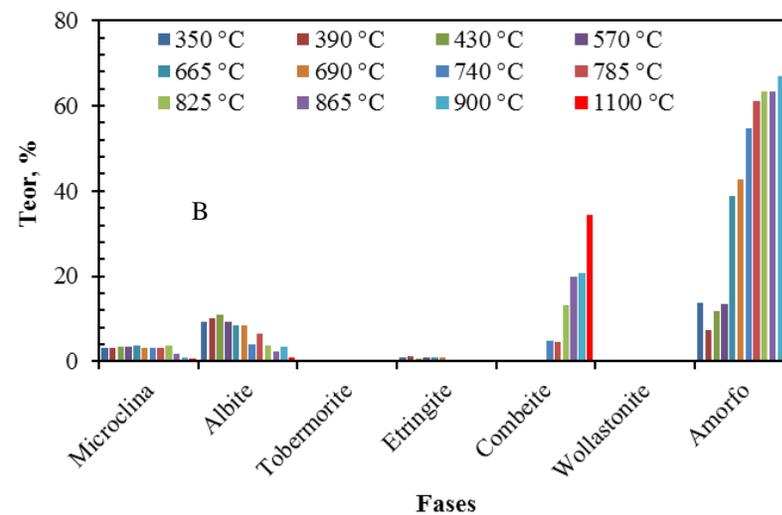
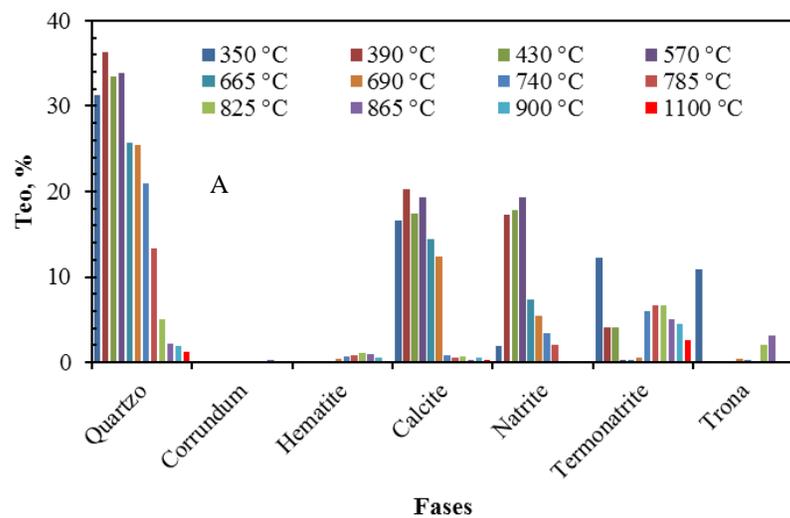
**Figura 1:** Vista panorâmica dos difractogramas das amostras do vidro básico (VB1)<sup>1</sup> tratadas a diferentes temperaturas (350 – 865 °C).

<sup>1</sup> Vidro preparado a partir de matérias-primas naturais (calcite, dolomite, natrite e areias quartzosas).



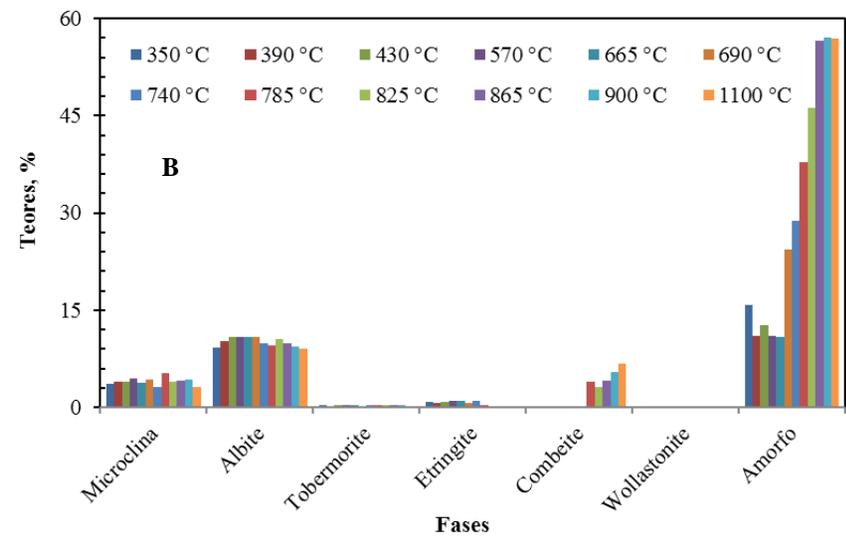
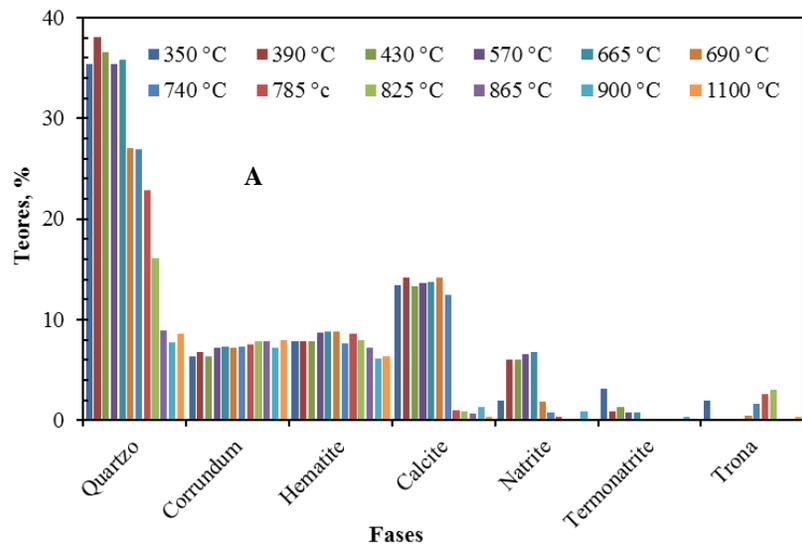
Ca – calcite ( $\text{CaCO}_3$ ); C – corundo ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); H – hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); K – cianite ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ); M – microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); Q – quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); S – sílica ( $\text{SiO}_2$ ); W-wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ); N – natrita ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); T – trona ( $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{HCO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

**Figura 2:** Vista panorâmica dos difractogramas das amostras do vidro básico (VB8) tratadas a diferentes temperaturas (350 – 1100 °C).



**Figura 3:** Evolução das fases ao longo do tratamento térmico das amostras de vidro básico (VB 1)<sup>2</sup>. (A) fases usadas na preparação de amostras; (B) fases desenvolvidas após tratamento térmico.

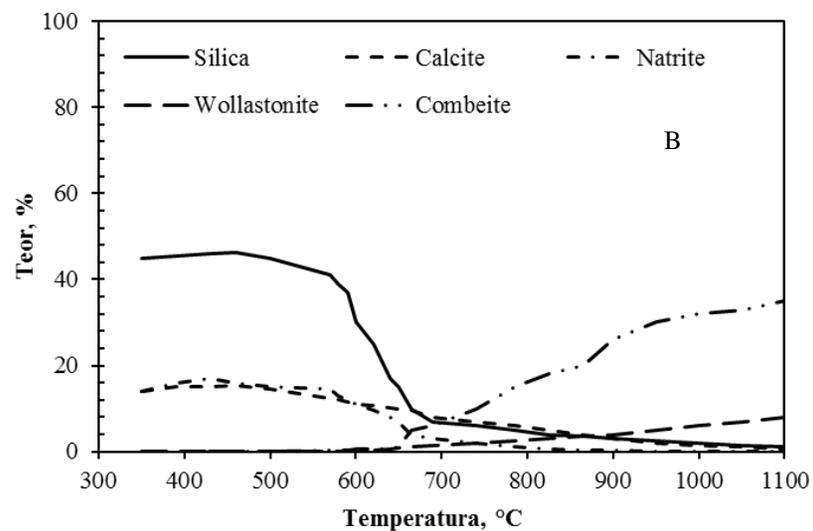
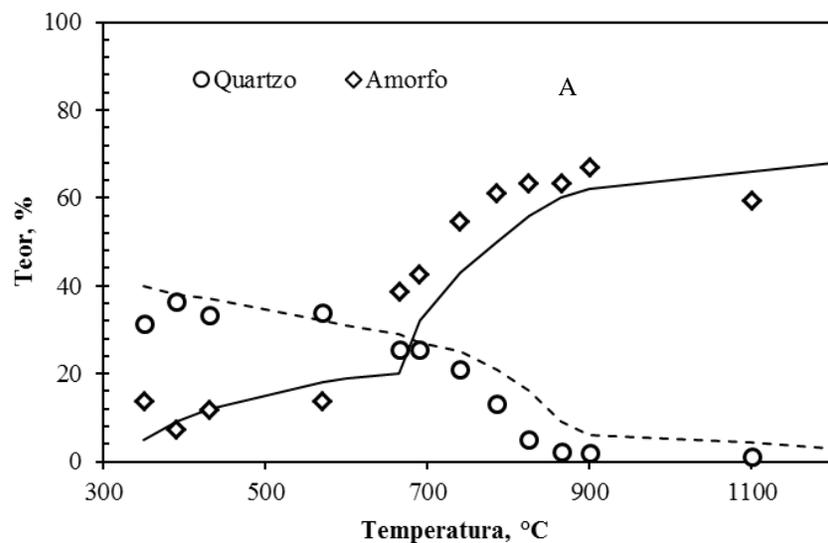
<sup>2</sup> Vidro preparado a partir de matérias-primas naturais (calcite, dolomite, natrite e areias quartzosas).



**Figura 4:** diagrama de fases para amostra VB8.

(A) fases usadas na preparação de amostras;

(B) fases desenvolvidas após tratamento térmico.

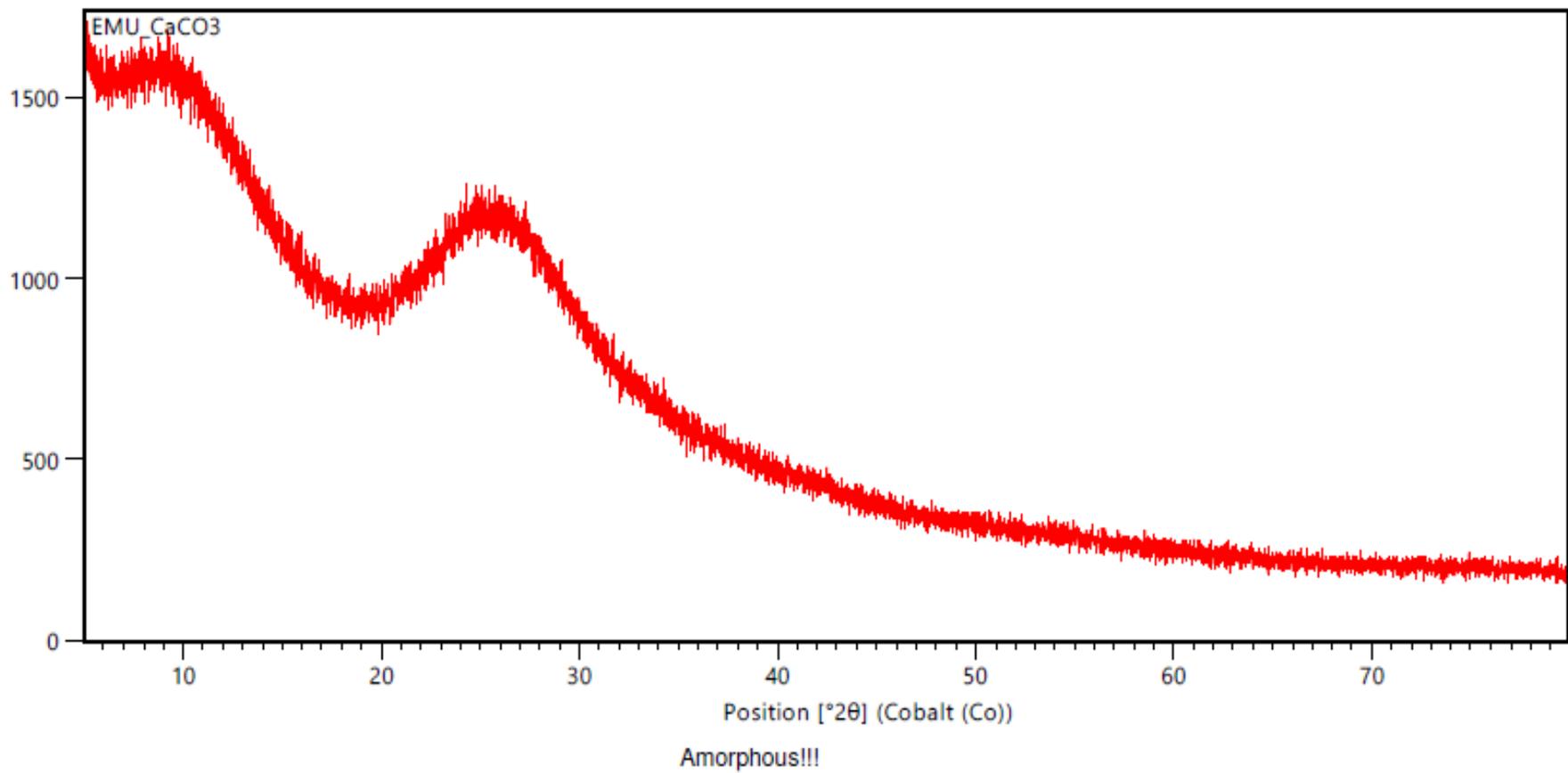


**Figura 5:** Variação dos teores das diferentes fases para a amostra VB1.

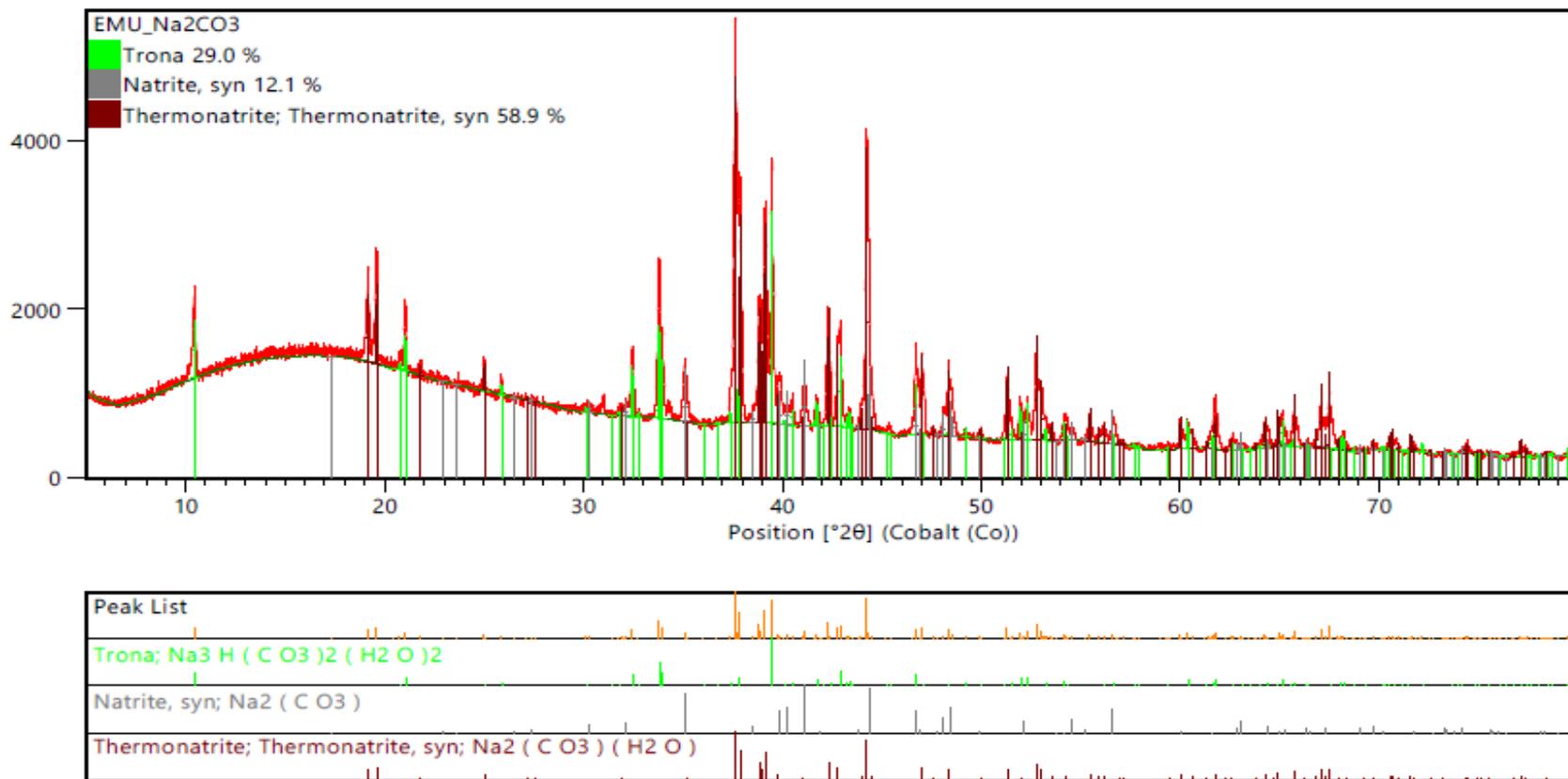
(A) Correlação entre o quartzo e o teor de amorfo;

(B) correlação entre as matérias primas e as fases produzidas<sup>3</sup>. calcite e natrite, tratada a diferentes temperaturas (A).

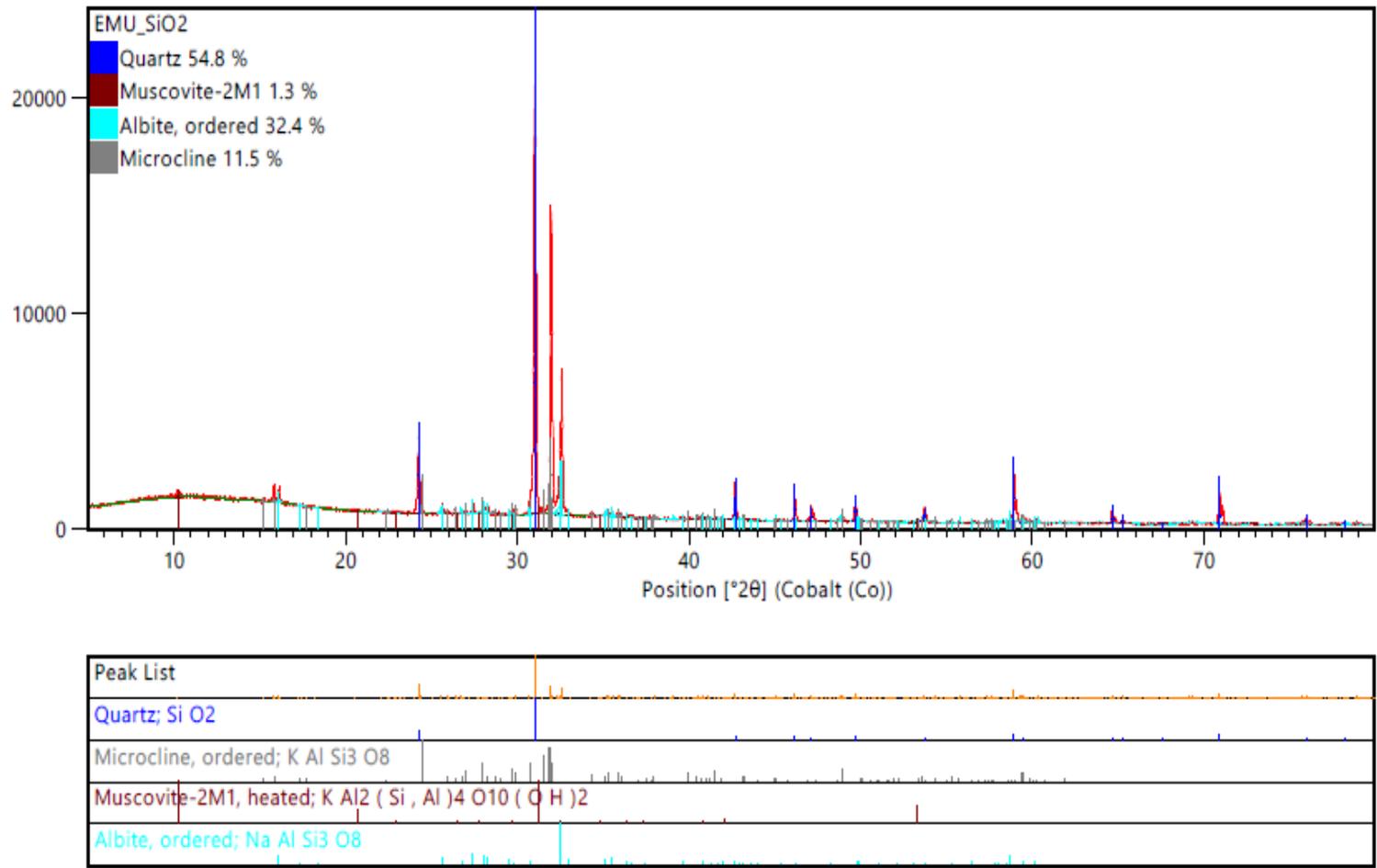
<sup>3</sup> Linha de tendência produzida a partir da quantidade das fases obtidas experimentalmente, tendo em conta os teores máximos que podiam ser obtidos a partir das matérias-primas. Estas linhas representam apenas os máximos que podiam ser obtidos sem ter em conta os aspectos termodinâmicos das reacções.



**Figura 6a)** XRD das amostra desenvolvidas após tratamento térmico VB8.



**Figura 6b)** XRD das amostra desenvolvidas após tratamento térmico VB8.



6c) Diagramas de XRD das fases desenvolvidas após tratamento térmico.