

UNESP-UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Samira Nascimento Stain Moraes

Utilização da espectroscopia Raman para identificação de impurezas em frascos de vidro

Araraquara
2018

SAMIRA NASCIMENTO STAIN MORAES

Utilização da espectroscopia Raman para identificação de impurezas em frascos de vidro

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Nalin

Araraquara
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

M827u Moraes, Samira Nascimento Stain
Utilização da espectroscopia Raman para identificação
de impurezas em frascos de vidro / Samira Nascimento Stain
Moraes. – Araraquara : [s.n.], 2018
100 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual
Paulista, Instituto de Química
Orientador: Marcelo Nalin

1. Vidro. 2. Bolhas (Física). 3. Embalagens - Indústria.
4. Processos de fabricação. 5. Espectroscopia Raman.
I. Título.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: " Utilização da espectroscopia Raman para identificação de impurezas em frascos de vidro"

AUTORA: SAMIRA NASCIMENTO STAIN MORAES

ORIENTADOR: MARCELO NALIN

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



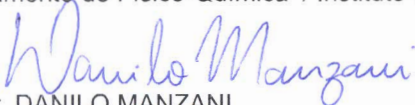
Prof. Dr. MARCELO NALIN

Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Profª. Drª. SANDRA HELENA PULCINELLI

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. DANILO MANZANI

Departamento de Química e Física Molecular / Instituto de Química - USP - São Carlos

Araraquara, 20 de fevereiro de 2018

DADOS CURRICULARES

1) IDENTIFICAÇÃO

Nome: Samira Nascimento Stain Moraes

Nome em citação bibliográfica: MORAES, S. N. S.

2) ENDEREÇO PROFISSIONAL

Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” - Instituto de Química,
Departamento de Química Geral e Inorgânica

Rua Prof. Francisco Degni, 55

Quitandinha - Araraquara - SP

CEP: 14800-060

Telefone: (16) 3301-9765

E-mail: samirastain@hotmail.com

3) FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

Graduação em Licenciatura em Química na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP, no Instituto de Química de Araraquara - Concluído em 2015.

4) ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Iniciação científica no Departamento de Química Geral e Inorgânica com vidros a base de óxidos de metais pesados com aplicações fotônicas na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP, no Instituto de Química de Araraquara - de 2013 a 2014.

Jovem aprendiz na parte de Análise Sensorial, Reclamação de Consumidor, Investigações de Causa Raiz de Reclamações e Análises Físico-Químicas (pH e Electester). Desenvolvimento do projeto “Ver e Agir” para redução de custos da empresa Nestlé Araraquara - de 2014 a 2015.

5) PARTICIPAÇÃO EM REUNIÕES CIENTÍFICAS

III Encontro dos grupos PET Química do Estado de São Paulo - EpeQuiSP, em 27 de agosto de 2011, Araraquara, Brasil.

XXIV Congresso de Iniciação Científica da Unesp - CIC, em 26 de setembro de 2012, Araraquara, Brasil.

XIII Evento de Educação em Química - EVEQ, no período de 17 a 19 de junho de 2015, Araraquara, Brasil.

II Workshop Ano Internacional da Luz IXL, em 06 de agosto de 2015, Araraquara, Brasil.

I Workshop Análise Térmica - Fundamentos e Aplicações, em 04 de março de 2016, Araraquara, Brasil.

XI Brazilian Symposium on Glass and Related Materials - BrazGlass, no período de 13 a 16 de julho de 2017, Curitiba, Brasil.

II Workshop Universidade-Indústria em Materiais Vítreos, em 30 de agosto de 2017, São Carlos, Brasil.

V Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman - EnBraER, no período de 03 a 06 de dezembro de 2017, Campos do Jordão, Brasil.

6) PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Apresentação/Participação de trabalhos e/ou palestras

STAIN, S. N.; RIBEIRO, S. J. L.; SABIO, R. M.; ROCHA, L. A.; SARMENTO, V. H. V.; CAIUT, J. M. A. **“Propriedades estruturais e luminescentes de sistemas mesoporosos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ dopados com íons Eu^{3+} ”**. In: XXIV Congresso de Iniciação Científica da UNESP - III Fórum Internacional de Iniciação científica da UNESP - Primeira fase, 2012, Araraquara, Brasil.

STAIN, S. N.; SÁBIO R. M.; ROCHA, L. A.; SARMENTO, V. H. V.; RIBEIRO, S. J. L.; CAIUT, J. M. A. **“Structural and Luminescence Properties of the $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Mesoporous System Doped with Europium Complex”**. In: MRS Spring Meeting, 2012, São Francisco, CA.

SILVA, A. L.; ALVES, M.; STAIN, S. N.; MORALLES, V. A.; BEGO, A. M. **“Relato de experiência: Utilização de um júri simulado no ensino de radioatividade”**. In: XIII Evento de Educação em Química, 2015, Araraquara, Brasil.

SILVA, A. L.; ALVES, M.; STAIN, S. N.; MORALLES, V. A.; BEGO, A. M.; MASSI, L. **“Aplicação e avaliação de uma unidade didática multiestratégica sobre a aplicação da radioatividade no cotidiano”**. In: XIII Evento de Educação em Química, 2015, Araraquara, Brasil.

MORAES, S. N. S.; NALIN, M. **“Fundamental Properties of $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{BiF}_3$ glasses”**. In: XI BrazGlass – Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2017, Curitiba, Brasil.

MORAES, S. N. S.; COUTO, JUNIOR, P. P. S., MARDAJI, V. R.; NALIN, M. **“Utilização da Espectroscopia Raman para a identificação de impurezas em frascos de vidros”** In: EnBraER – Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman, 2017, Campos do Jordão, Brasil.

Dedico este trabalho aos meus pais, Moisés e Vera pelo amor, ensinamentos, apoio e incentivo ao estudo; ao meu esposo Alexandre por toda compreensão, amor e carinho; e à minha Irmã Samária pela amizade, amor e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida, pela força que me proporcionou para enfrentar todos os desafios e dificuldades, além desta conquista.

Aos meus pais Moisés e Vera, ao meu esposo Alexandre e à minha irmã Samária. Agradeço a vocês por todos os ensinamentos, por estarem sempre presentes na minha vida, me apoiando e auxiliando em todas as decisões, sempre me dando um colo nas horas mais difíceis da minha vida. Agradeço pelo amor incondicional que recebi durante toda minha trajetória. Sem vocês nada seria possível! **Muito obrigada!**

A toda minha família, cunhados (as), sobrinhos (as), sogro (a), tios (as), primos (as) e aos meus avôs e avós, em especial ao meu avô Hermínio e à minha avó Maria que me prestigiam lá do céu, pelo apoio, cuidado e incentivo.

Ao meu professor Marcelo, pela confiança depositada, por insistir em mim quando nem eu mais acreditava que seria possível, por sua amizade, puxões de orelha, aprendizado, pelos ensinamentos da vida e por ser realmente um orientador. **Muito obrigada!**

À Daniella, uma pessoa muito especial que entrou na minha vida há pouco tempo, porém toda sua ajuda foi fundamental. Todas as dicas, incentivos, todo auxílio foi de extrema importância para meu trabalho. Mais um anjo que Deus colocou no meu caminho!

À Maíra, por sua amizade e todo auxílio.

Aos meus amigos do grupo LAVIE, em especial ao Eduardo e ao Douglas por estarem sempre dispostos a me ajudar e à sua esposa Rafaela por torcer tanto por mim.

Aos meus amigos do grupo de materiais Fotônicos, em especial à Andréia, Lais, Fernando e Maurício por todo auxílio e amizade.

Aos meus amigos estrangeiros, Hssen, York e Sajjad por todas as conversas descontraídas.

Aos meus amigos da graduação, em especial ao Vagner e à Milena por toda ajuda e conselhos, principalmente nas minhas horas de desespero!

Ao professor Caiut, que foi o meu primeiro orientador e o responsável por eu estar no grupo.

Aos professores Sidney e Younes, por todas as conversas, dúvidas e ensinamentos.

Ao Édison, por sempre me ajudar, principalmente nas horas do desespero.

Aos técnicos do Instituto de Química, que foram fundamentais para a conclusão desta dissertação, em especial ao Serginho.

Aos funcionários da biblioteca, em especial a Bel e a Valéria por toda ajuda.

Ao Cesar, por toda ajuda e aprendizado.

Aos vidreiros Paulo e Cláudio, que foram fundamentais para o meu trabalho.

Aos membros da banca, por terem aceitado o meu pedido com muito carinho.

À Verescence, em especial ao Pedro, Vagner, Bonadio e sua equipe por toda ajuda e ensinamento, além do financiamento deste projeto.

Aos funcionários do Instituto de Química, que de alguma forma contribuíram com meu trabalho.

Ao CeRTEV-CEPID pela infraestrutura e a Fapesp pelo financiamento.

A todos que direta ou indiretamente influenciaram para que este trabalho se concretizasse.

A todos que confiaram em mim e ajudaram tornar este sonho possível.

O meu **MUITO OBRIGADA!** Agradeço a todos pela paciência e compreensão comigo.

“Tudo posso naquele que me fortalece.”

(Filipenses, 4:13).

“O sucesso nasce do querer, da determinação e da persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

(José de Alencar).

RESUMO

O grande interesse das indústrias de embalagens de vidro está focado na redução de custos que envolvem o processo contínuo da produção dos frascos e seus impactos na produtividade. Para isso, os frascos de vidro devem estar de acordo com as necessidades do mercado consumidor. Assim, é de grande importância para esta indústria o conhecimento dos padrões de qualidade dos frascos produzidos, identificando os possíveis problemas, analisando suas origens e sanando os mesmos. Neste contexto, o presente trabalho foi baseado no estudo da melhoria do processo de conformação de frascos de vidro utilizados no armazenamento de medicamentos e perfumes, através do controle de propriedades mecânicas e ópticas. As propriedades mecânicas foram analisadas com o intuito de evitar-se a presença de trincas e fraturas, e através das propriedades ópticas avaliou-se a cor, propriedades relacionadas ao brilho e transparência, assim como os processos de oxi-redução que são responsáveis pela coloração dos vidros e bolhas. Os vidros foram caracterizados empregando-se as seguintes técnicas: espectroscopia na região do Ultravioleta-vísivel (UV-Vis), espalhamento Raman, calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia óptica e perfilometria. Dentre as técnicas de caracterizações citadas anteriormente, a principal técnica utilizada neste trabalho foi a espectroscopia Raman, com a qual foi possível caracterizar e identificar as impurezas contidas nos frascos de vidro analisados. A presença de impurezas pode gerar trincas, bolhas e influenciar na coloração dos frascos, sendo estes os grandes problemas desta indústria. Através dos resultados obtidos pela espectroscopia Raman constatou-se uma diversidade de impurezas cristalinas, as quais, primeiramente, foram comparadas com uma base de dados feita a partir das matérias-primas, refratários e isolantes fornecidos pela empresa. A identificação das impurezas permitiu encontrar as possíveis fontes de impurezas na indústria, as quais estão atualmente sendo controladas para minimizar as perdas durante o processo de fabricação.

Palavras-chave: Vidro. Bolhas (Física). Embalagens - Indústria. Processos de fabricação. Espectroscopia Raman.

ABSTRACT

The great interest of the glass packaging industries is focused on reducing costs that involve the continuous process of bottle production and its impacts on productivity. For this, the glass jars must conform to the needs of the consumer market. Thus, it is of great importance for this industry the knowledge the quality standards of the bottles produced, identifying the possible problems, analyzing its origins and healing them. In this context, the present work was based on the study of the improvement of the process of conformation of glass bottles used in the storage of medicines and fragrances, through the control of mechanical and optical properties. The mechanical properties were analyzed in order to avoid the presence of cracks and fractures, and the optical properties were used to evaluate the color, properties related to brightness and transparency, as well as the oxi-reduction processes that are responsible for the color of glasses and bubbles. Glasses were characterized using the following techniques: ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, Raman scattering, differential scanning calorimetry (DSC), optical microscopy and profilometry. Among the characterization techniques mentioned above, the main technique used in this work was Raman spectroscopy, with which it was possible to characterize and identify the impurities contained in the analyzed glass bottles. The presence of impurities can generate cracks, bubbles and influence the coloring of the jars, these being the major problems of this industry. The results obtained by Raman spectroscopy revealed a diversity of crystalline impurities, which were first compared to a database made from the raw materials, refractories and insulatings provided by the company. The identification of the impurities allowed to find the possible sources of impurities in the industry, which are currently being controlled to minimize losses during the manufacturing process.

Key words: Glass. Bubbles (Physics). Packaging - Industry. Manufacturing processes. Raman Spectroscopy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Imagem da localização da empresa Verescence mundialmente	19
Figura 2. Representação da variação do volume específico em função da temperatura.....	20
Figura 3. Representação da variação da temperatura de transição vítrea e volume específico em função da taxa de resfriamento	21
Figura 4. Curva de logaritmo da viscosidade em função da temperatura de vidros ..	24
Figura 5. Curva de viscosidade em função da temperatura do vidro da empresa Verescence	25
Figura 6. Funções relativas dos óxidos no vidro	26
Figura 7. Funções dos óxidos no vidro preparado pela indústria Verescence	26
Figura 8. Comparativo entre a sílica na forma cristalina, na forma vítrea e com a adição de íons sódio, respectivamente	29
Figura 9. Etapas do processo de produção soprado-soprado.....	35
Figura 10. Etapas do processo de produção prensado-soprado.....	36
Figura 11. Etapas do processo de produção pescoço estreito-soprado.....	37
Figura 12. Esquema de uma fábrica de vidro de embalagem	41
Figura 13. Esquema de um forno de fusão do vidro.....	44
Figura 14. Transição vibracional Raman	46
Figura 15. Níveis de energia envolvidos no fenômeno de espalhamento Raman.....	47
Figura 16. Fotografias do (a) frasco A e (b) impureza no interior do frasco	51
Figura 17. Imagens da impureza obtidas por um microscópio óptico.....	52
Figura 18. Espectro Raman proveniente da análise de impureza no frasco A.....	52
Figura 19. a) Fotografia da inclusão no frasco de vidro analisado e b) imagem das inclusões obtidas a partir do microscópio acoplado ao espectrômetro Raman..	54
Figura 20. Espectros Raman dos frascos analisados e da amostra de hematita (matéria-prima).....	54
Figura 21. a) Fotografia do frasco D analisado e b) impureza no interior do frasco ..	56
Figura 22. Espectros Raman da inclusão no frasco D	56
Figura 23. a) Fotografia do frasco de vidro E, b) impureza no interior do frasco e c) imagem da inclusão no frasco de vidro obtida através do microscópio óptico ...	57
Figura 24. Espectros Raman do frasco E analisado e os refratários, com destaque para a região de 300 a 1300 cm^{-1}	58

Figura 25. a) Fotografia da borra de vidro	59
Figura 26. Espectros Raman da borra de vidro analisada	60
Figura 27. Imagens de microscopia óptica das bolhas em frascos de vidro a) 30/07/14, b) 24/03/15, c) 17/07/16, d) 31/08/16, e) 02/10/16 e f) 03/10/16	61
Figura 28. Imagem 3D das bolhas do frasco âmbar produzido em 25/12/16	62
Figura 29. Imagens obtidas a partir do Microscópio Eletrônico de Varredura de diferentes frascos de vidro (a) bolha de 17/11/16 e (b) bolha de 27/04/17	62
Figura 30. Imagem da bolha de 27/04/17.....	63
Figura 31. a) Fotografia mostrando a esfera no microscópio acoplado ao espectrômetro Raman e b) detalhe da esfera de metal	63
Figura 32. Espectros Raman comparando a esfera de metal com uma referência de hematita	64
Figura 33. a) Imagem da inclusão cristalina dentro da bolha no frasco (com a lente de aumento de 50 vezes) e b) imagem da bolha na superfície do frasco e das inclusões cristalinas em seu interior (com a lente de aumento de 10 vezes).....	64
Figura 34. Espectros Raman obtidos das impurezas	65
Figura 35. Espectros Raman obtidos das impurezas comparados com o refratário Zircão	66
Figura 36. Espectros Raman obtidos das impurezas comparados com o refratário Zircão normalizadas.....	66
Figura 37. a) Foto das bolhas no frasco de vidro com aumento de extração, b) e c) imagens das bolhas na superfície do frasco e das inclusões cristalinas em seu interior	67
Figura 38. Espectro Raman obtido das impurezas na bolha 2 no frasco H.....	68
Figura 39. Espectro Raman obtido das impurezas na bolha 1 no frasco H.....	68
Figura 40. Espectro Raman da composição química	69
Figura 41. Quantidade de frascos contaminados antes da crise.....	70
Figura 42. Quantidade de frascos contaminados durante a crise	71
Figura 43. Quantidade de frascos contaminados com aumento de extração.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Agentes afinantes e suas respectivas temperaturas	31
Tabela 2. Matérias-primas com suas respectivas funções	32
Tabela 3. Temperaturas do processo industrial para a preparação dos vidros	45
Tabela 4. Composição química dos frascos de vidro em (m/m) %.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX→Difração de raios X

DSC→Calorimetria exploratória diferencial

UV-Vis→Ultravioleta visível

LSR→Líquidos super-resfriados

AZS→Alumina, zircônia e sílica.

DICIONÁRIO TERMO TÉCNICO

Parison→Pré-Forma

Fire Polishing→Polimento com fogo

Pellets→Corresponde a uma parte de vidro responsável por uma cor

Fritas→Corresponde a mistura de vários pellets gerando um material colorido

Caco→ Vidro em pedaços ou moído

Color Feeder→ Coloração adicionada na massa do vidro

Feeder→Alimentador

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	18
1.1 Verescence	18
1.2 Introdução teórica	19
1.2.1 Definição de vidro	19
1.2.2 Importância do vidro comercial	21
1.2.3 Processo industrial	22
1.2.3.1 <i>Vitrificantes</i>	28
1.2.3.2 <i>Fundentes</i>	28
1.2.3.3 <i>Estabilizantes</i>	30
1.2.3.4 <i>Afinantes</i>	30
1.2.4 Utilização do caco	33
1.2.5 Etapas do processo de fabricação	34
1.2.5.1 <i>Processo soprado-soprado (SS)</i>	34
1.2.5.2 <i>Processo prensado-soprado (PS)</i>	35
1.2.5.3 <i>Processo pescoço estreito-soprado (NNPB)</i>	36
1.3 Problemas encontrados na indústria vidreira	37
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	40
CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL	41
3.1 Produção do frasco de vidro na Verescence	41
CAPÍTULO 4 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	46
4.1 Espectroscopia de espalhamento Raman	46
4.2 Equipamentos e especificações das técnicas de caracterização	48
4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	48
4.2.2 Espectroscopia Raman	48
4.2.3 Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível (UV-Vis)	49
4.2.4 Difração de Raios X (DRX)	49
4.2.5 Perfilometria	49
4.2.6 Microscopia Óptica	49
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Avaliação de eventuais impurezas	51
5.1.1 Determinação de impurezas sólidas em frascos de vidro	51
5.1.1.1 <i>Análise do frasco A</i>	51

5.1.1.2 <i>Análise dos frascos B e C</i>	53
5.1.1.3 <i>Análise do frasco D</i>	55
5.1.1.4 <i>Análise do frasco E</i>	57
5.1.1.5 <i>Análise da borra de vidro</i>	59
5.2 Estudo de bolhas em frasco âmbar	60
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES	72
CAPÍTULO 7 – PERSPECTIVAS	73
REFERÊNCIAS	74
ANEXOS	78
ANEXO A - Estudo de Brilho/Transparência.....	78
ANEXO B - Montagem de um protocolo para avaliar a qualidade óptica do vidro....	83
ANEXO C - Trincas	92

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 Verescence

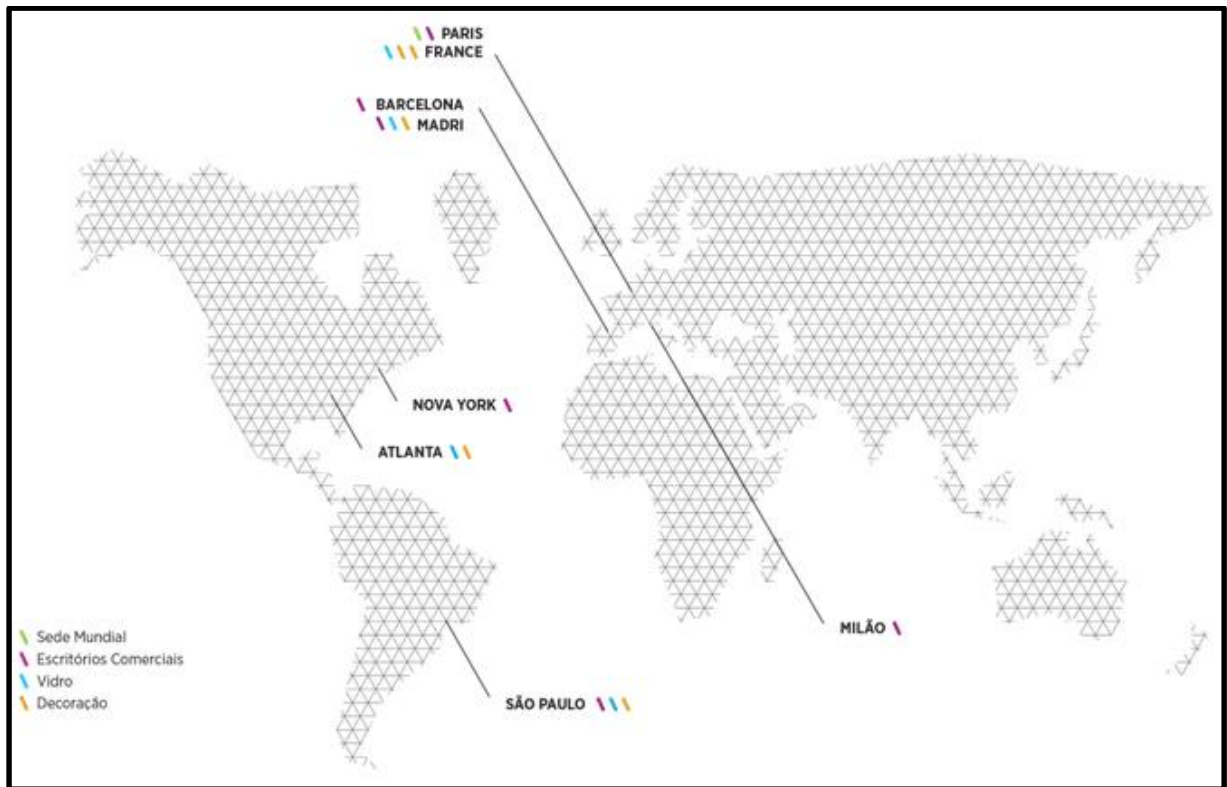
A atual empresa multinacional Verescence foi inicialmente fundada como Vidraria Santa Marina, contando com, aproximadamente, 120 anos de história. A Saint-Gobain Vidros foi fundada em 1896 como Vidraria Santa Marina e em 1960 foi adquirida pela Saint-Gobain. Esta possui 5 divisões no mercado nacional, sendo Vetrotex (fibras de reforço), Isover (isolação termo-acústica), Sekurit (vidros para indústria automobilística), Glass (vidros para a construção civil) e Vidro Oco (embalagens de vidro e produtos domésticos) (MANSANO, 2007). O presente trabalho foi realizado nesta última divisão.

O nome Verescence é espelhado na origem francesa e na tradição da empresa no mercado. Seu nome foi criado como uma fusão da sua expertise em produzir vidros (verre - vidro em francês) com sua natureza transformadora (Escent - sufixo em inglês que significa transformação), isto é, sua capacidade em transformar areia em vidro, criando concepções criativas em produtos inovadores, tornando a empresa em representante do mercado global (ASSOCIAÇÃO..., 2017).

Atualmente a empresa apresenta quatro unidades de fábricas de vidro, cinco unidades de decoração, onde três delas estão localizadas na França, como mostra a Figura 1. Conta com, aproximadamente, 3200 funcionários em diversos continentes e uma rede mundial de vendas. A equipe Verescence (no mundo) tem capacidade para fazer um bilhão de frascos ao ano, contribuindo com soluções inovadoras que respeitam o meio ambiente (ASSOCIAÇÃO..., 2017).

Na Figura 1 é ilustrada a diversidade das fábricas da empresa Verescence no mundo.

Figura 1. Imagem da localização da empresa Verescence mundialmente



Fonte: Verescence (2017)

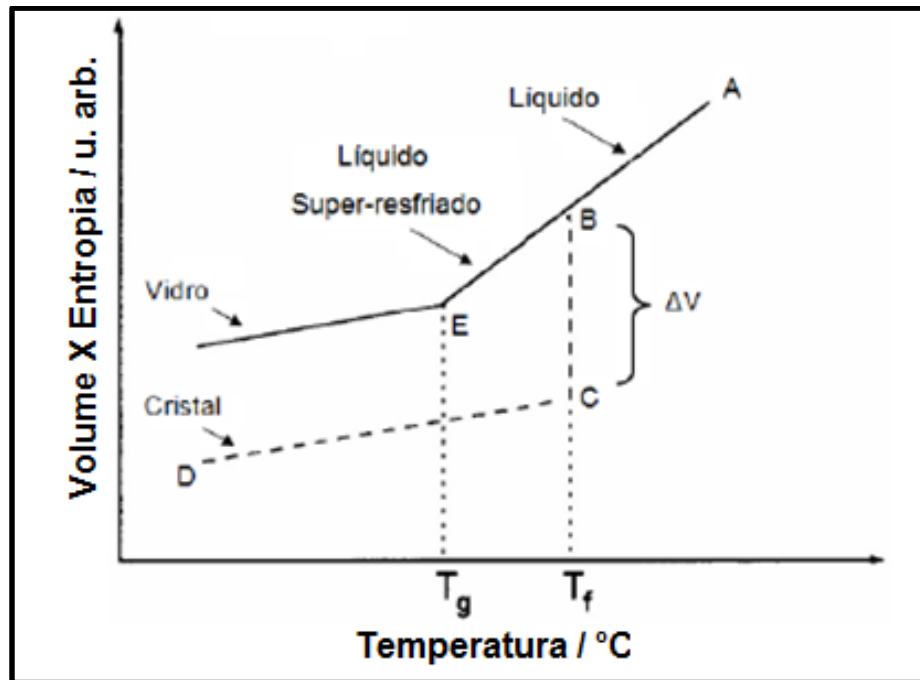
1.2 Introdução teórica

1.2.1 Definição de vidro

Por definição “O vidro é um estado de não equilíbrio, não cristalino da matéria condensada, que exhibe uma transição vítrea. As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos super-resfriados (LSR) e relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos imensamente longos, é cristalizar” (ZANOTTO; MAURO, 2017).

A Figura 2 mostra a variação do volume de uma massa fixa de um determinado material em função da temperatura.

Figura 2. Representação da variação do volume específico em função da temperatura



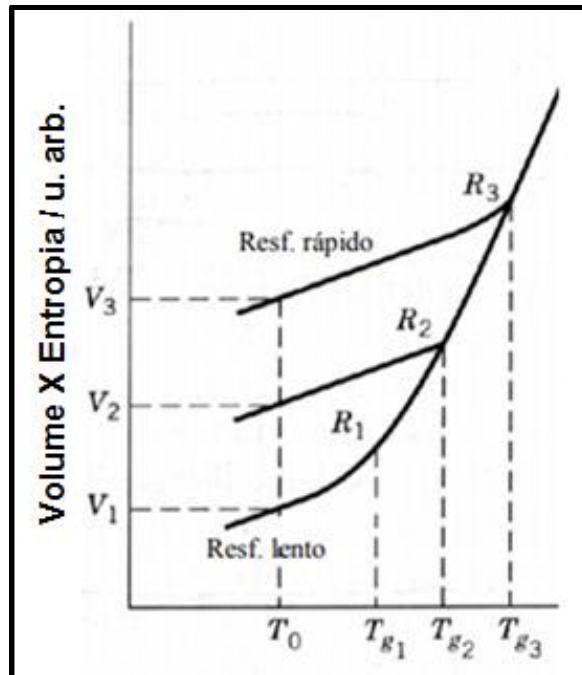
Fonte: Adaptado de Franco (2011)

Analisando a Figura 2, observa-se que ao passo que se resfia o líquido (A) ocorre uma contração, diminuição do volume no decorrer da linha AB. Na temperatura de fusão T_f , caso a taxa de resfriamento seja lenta, irá ocorrer a cristalização. Temos uma grande redução de volume ao longo de BC. No decorrer, o sólido se contrai devido a diminuição de temperatura e passa a se organizar na forma de cristais seguindo a linha CD. No entanto, se a taxa de resfriamento for suficientemente rápida, ocorrerá uma pequena diminuição do volume seguindo a linha BE e posterior formação do vidro.

Desta maneira, temos um líquido estável acima da temperatura de fusão. Se resfriarmos este líquido rapidamente, sem que se cristalice, teremos a formação do vidro. Existe um momento onde o líquido super-resfriado não consegue mais seguir a linha de equilíbrio metaestável e congela. Assim temos um líquido que congelou e não solidificou (ZANOTTO; MAURO, 2017).

A Figura 3 mostra a variação da temperatura de transição vítrea e volume específico em função da taxa de resfriamento.

Figura 3. Representação da variação da temperatura de transição vítrea e volume específico em função da taxa de resfriamento



Fonte: Adaptado de Chiang; Birnie; Kingery (1997) apud Felisberto (2006)¹

Analisando a Figura 3, observa-se uma faixa de transição vítrea (T_g), sendo que a T_g pode variar dependendo da velocidade de resfriamento do material. Quanto maior a taxa de resfriamento, maior será a T_g , sendo que terá um menor tempo de organização estrutural.

1.2.2 Importância do vidro comercial

Averiguamos que diversos objetos do nosso cotidiano são produzidos com vidro. No interior de uma casa observamos janelas, lâmpadas, lustres, espelhos, vidros de relógios, objetos de decoração, utensílios de cozinha (copos, taças, xícaras, pratos etc.) e distintos tipos de recipientes (garrafas, frascos de medicamentos, produtos alimentícios etc.). Além destes, os vidros são utilizados em vários equipamentos eletrônicos, como televisores, microondas, fogões e monitores de vídeo. Seguramente, falar destes exemplos é suficiente para posicionar a importância dos vidros na sociedade atual. Existe uma tendência em pensar que

¹ CHIANG, Y. M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics**: principles for ceramic science and engineering. Nova Yorque: John Wiley & Sons, 1997, p. 522.

todos os vidros possuem a mesma composição, considerando que o vidro é um material transparente, normalmente brilhante e que quebra com facilidade. As propriedades que determinam a aplicação dos vidros baseiam-se diretamente na sua composição, fazendo com que os vidros obtenham diferentes propriedades ópticas, condutoras ou isolantes, resistência mecânica e térmica, absorção de radiações de alta energia e ionizantes e resistência ao ataque químico, entre outras (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

1.2.3 Processo industrial

O grande interesse das indústrias de embalagens de vidro está baseado na redução de custos e aumento de vendas para seus clientes levando em consideração um processo contínuo da produção dos frascos e seus impactos na produtividade. Portanto, frascos de vidro devem estar de acordo com as exigências do mercado consumidor. Assim, é de grande valia para esta indústria o conhecimento dos padrões de qualidade dos frascos produzidos, identificando possíveis problemas, analisando suas origens e sanando os mesmos.

A durabilidade química de certas composições de vidros é uma das propriedades mais importantes destes materiais. Vidros bem antigos são conhecidos por não exporem sinais de deterioração à olho nú. Está diretamente ligado nessa característica o seu emprego como frasco de reagentes químicos e produtos farmacêuticos, em vidraria de laboratórios e tubulações de indústrias químicas. Sua função para a imobilização de resíduos radioativos, resultantes das usinas nucleares, é devida principalmente à sua grande durabilidade química por longos anos (AKERMAN, 2013).

No processo de fabricação do vidro as matérias-primas são muito significativas. Um controle de qualidade das matérias-primas é essencial para atingir os resultados desejados na produção de vidros, já que tudo o que entra no forno está presente no produto final (AKERMAN, 2013).

A viscosidade pode ser considerada uma propriedade importante para a produção do vidro, já que esta determina o comportamento dos vidros dentro de uma ampla margem de temperatura. A viscosidade varia significativamente com a composição e temperatura. Por isso, o conhecimento desta propriedade nos fornecerá informações importantes sobre o processo de formação do vidro, tais

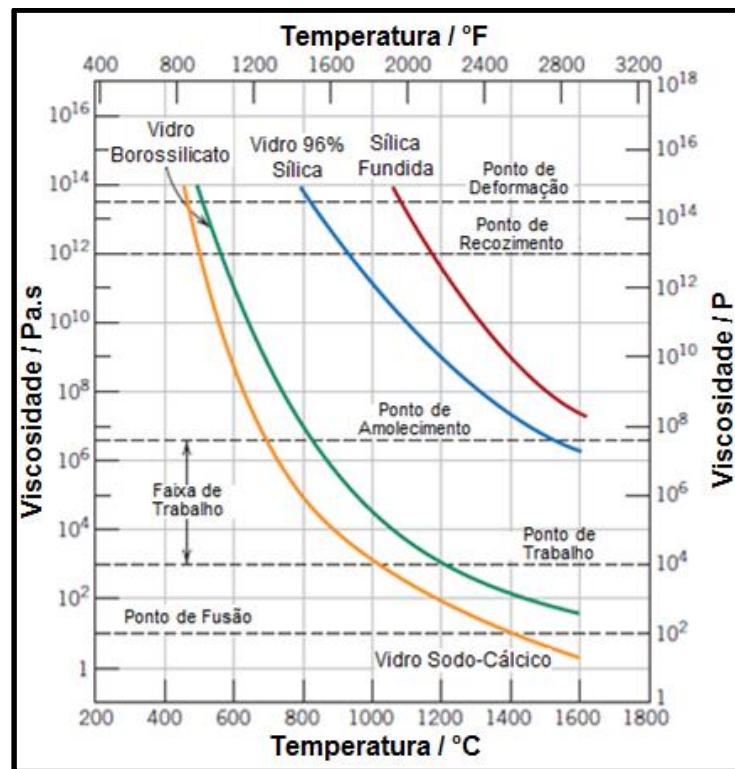
como as condições de fusão, homogeneidade, regimes de temperaturas para conformação, recozimento, têmpera térmica, além de fornecer a máxima temperatura para que se possa evitar a devitrificação e a relaxação das possíveis tensões (AKERMAN, 2000). Conforme mencionado anteriormente, os fatores que influenciam a viscosidade são:

a) Temperatura

Uma das propriedades mais importantes é o comportamento da viscosidade de um vidro em função da temperatura, tendo em vista a tecnologia usada na produção e conformação do vidro. O conhecimento da viscosidade nos fornece informações sobre as condições de fusão, temperaturas de trabalho e recozimento, temperatura máxima de trabalho e taxa de cristalização. Conforme mostra a Figura 4, à medida que a temperatura diminui, a viscosidade aumenta, resultando num congelamento progressivo do líquido. São definidas algumas temperaturas características correspondentes a determinados valores de viscosidade (AKERMAN, 2000).

Na Figura 4 temos a variação da viscosidade, η , de um vidro sódio-cálcico ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$), borossilicato, vidro com alta quantidade de sílica e vidro de sílica fundida em função da variação da temperatura, mostrando seus pontos específicos para fabricação. Pode-se notar para o vidro sodo-cálcico que acima da temperatura de 1000 °C, o vidro comporta-se como um líquido viscoso, processo de fusão. Na temperatura de trabalho ($\log \eta = 4$ Poise), o vidro apresenta uma viscosidade que permite várias operações de conformação. Abaixo da temperatura de amolecimento (~ 600 °C ou *softening point* (ponto de amolecimento)) na qual $\log \eta = 7,6$ Poise, o vidro encontra-se rígido, não podendo mais ser conformado. Entre $\log \eta = 13$ Poise e $\log \eta = 14,5$ Poise temos a temperatura de recozimento, onde ocorre o relaxamento das tensões de um vidro (AKERMAN, 2000).

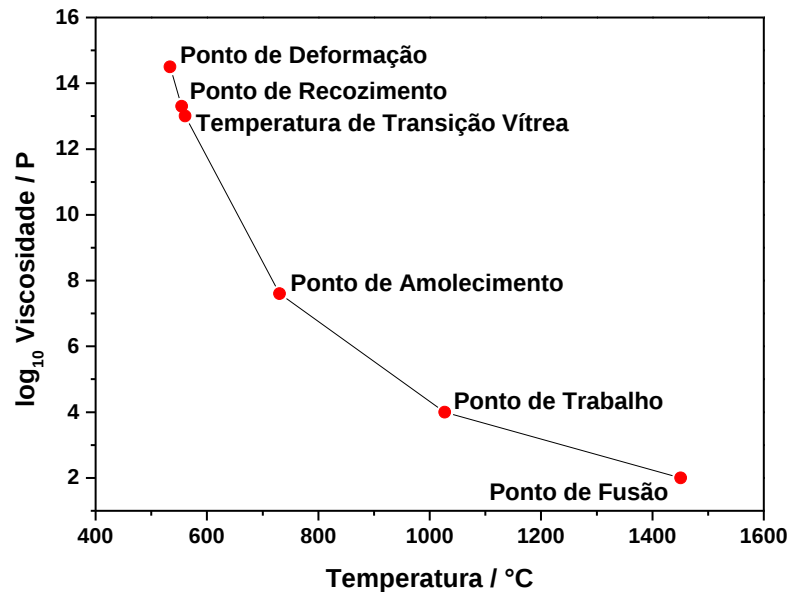
Figura 4. Curva de logaritmo da viscosidade em função da temperatura de vidros



Fonte: Adaptado de Callister; Rethwisch (2010)

A partir dos dados fornecidos de viscosidades e temperaturas do vidro preparado na indústria Verescence, pode-se obter a Figura 5.

Figura 5. Curva de viscosidade em função da temperatura do vidro da empresa Verescence



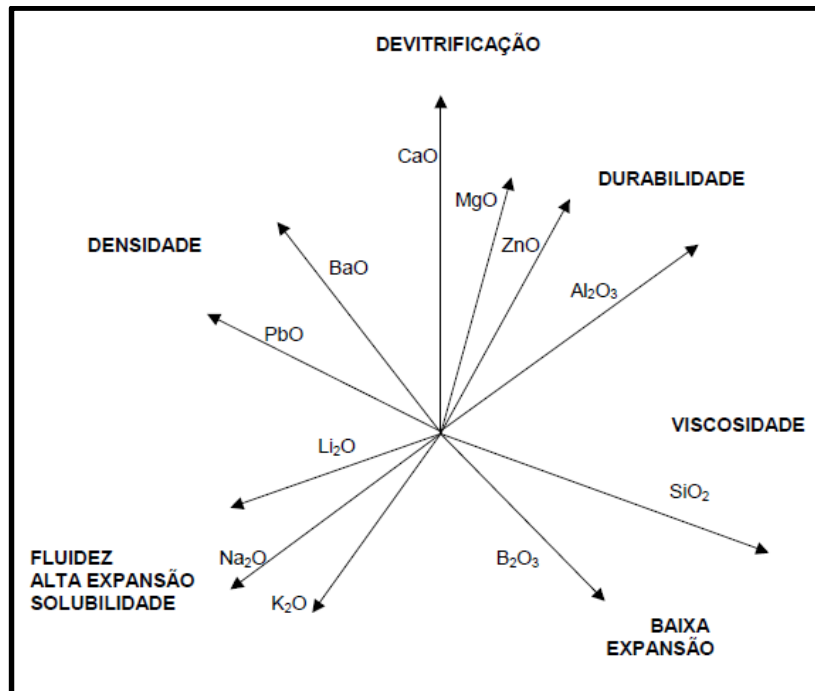
Fonte: Elaborada pela autora com dados da Verescence (2017)

Por definição, o ponto de fusão corresponde à temperatura em que a viscosidade é 100 P; o vidro é fluído suficiente para ser considerado um líquido. Ponto de trabalho corresponde à temperatura em que a viscosidade é 10^4 P; o vidro é facilmente deformado nesta viscosidade. Ponto de amolecimento é a temperatura em que a viscosidade corresponde a 4×10^7 P; é a máxima temperatura em que o pedaço do vidro pode ser manipulado sem causar alterações dimensionais significativas. Ponto de recozimento é a temperatura em que a viscosidade é 10^{13} P; nesta temperatura, a difusão atômica é suficientemente rápida para que qualquer tensão residual seja removida em aproximadamente 15 min. Ponto de deformação corresponde a temperatura em que a viscosidade é 3×10^{14} P; para temperaturas abaixo do ponto de deformação, irá ocorrer fratura antes do início da deformação plástica. A temperatura de transição vítrea será superior ao ponto de deformação (CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

b) Composição

O esquema da Figura 6 mostra, de maneira esquemática e qualitativa, como variam as propriedades dos vidros em relação à variação da composição de seus óxidos.

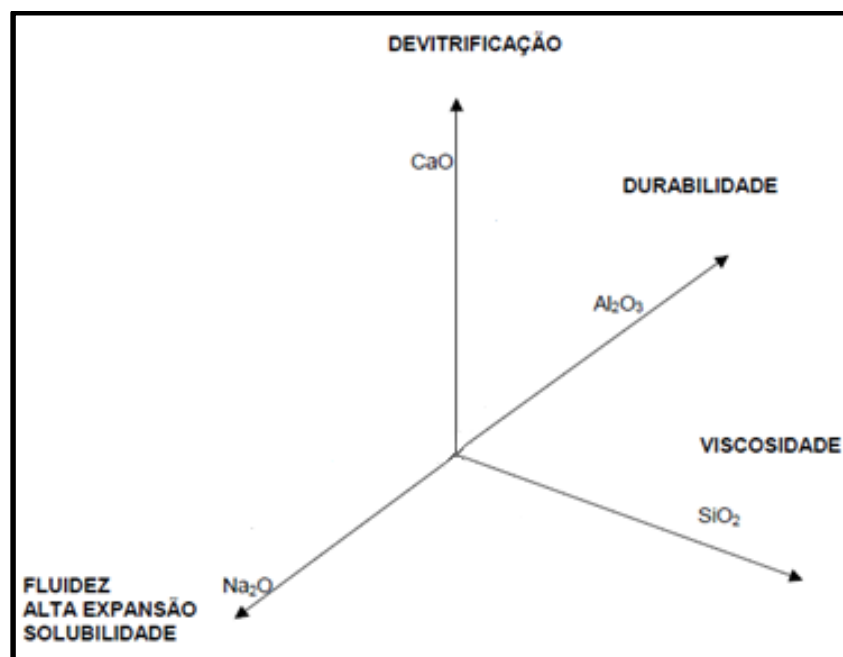
Figura 6. Funções relativas dos óxidos no vidro



Fonte: Akerman (2000)

A partir dos principais constituintes do vidro preparado na indústria Verescence, podemos adaptar a Figura 6, conforme mostra a Figura 7.

Figura 7. Funções dos óxidos no vidro preparado pela indústria Verescence



Fonte: Adaptado de Akerman (2000)

Aumentando-se a quantidade de Na_2O (óxido de sódio) no vidro aumenta-se a sua fluidez (diminui a viscosidade), expansão e solubilidade em água, no entanto diminui a sua durabilidade. O Al_2O_3 (alumina ou óxido de alumínio), ao oposto do Na_2O , aumenta a durabilidade e aumenta a viscosidade. O CaO (óxido de cálcio) favorece a devitrificação (AKERMAN, 2000).

A influência que os diferentes cátions modificadores têm sobre a viscosidade em temperaturas elevadas depende do raio iônico e sua carga. Quanto menor o raio iônico e maior a sua carga, mais fortemente se ligará o modificador aos íons oxigênio, enfraquecendo a estrutura reticular do fundido. Assim, as viscosidades devem diminuir seguindo a ordem: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, comprovado por Endell e Hellbrugge (ENDELL, K.; HELLBRUGG, H. apud NAVARRO, 2003)² e Shartsis, Spinner e Capps (SHARTSIS, L.; SPINNER, S.; CAPPS, W. apud NAVARRO, 2003)³. Analogamente, para os alcalinos terrosos, temos a ordem: $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Se a concentração do óxido alcalino modificador exceder, aproximadamente, em 40% em mol, inverte a ordem de variação. Isto se dá pelo fato de que quando se tem uma elevada concentração de íons modificadores, altera-se a rede tornando-a fragmentada, prevalecendo às ligações R-O (sendo R os metais mencionados) sobre Si-O, aumentando a viscosidade (NAVARRO, 2003).

Com a diminuição de SiO_2 e incorporação de óxidos modificadores em vidros binários de silicato de sódio estudada por Gehlhoff e Thomas (GEHLHOHH, G.; THOMAS, M., 1926 apud NAVARRO, 2003)⁴ obtém-se uma forte diminuição da viscosidade, decorrente da formação de novas pontes de oxigênio com os metais. Em um intervalo de viscosidades elevadas, este efeito é contrário em alguns cátions, como por exemplo, cálcio e zinco, que em altas temperaturas diminuem a viscosidade e a baixas temperaturas aumentam-na (NAVARRO, 2003).

Quando cátions são adicionados aos vidros, estes podem atuar como formadores ou modificadores, como no caso dos íons Al^{3+} . Quando este é

² ENDELL, K.; HELLBRUGG, H. Über den Einfluss des Ionenradius und der Wertigkeit der Kationen auf den Flüssigkeitsgrad von Silicatschmelzen. **Angewandte Chemie**, v. 53, n. 25/26, p. 271-273, 1940.

³ SHARTSIS, L.; SPINNER, S.; CAPPS, W. Density, expansivity and viscosity of molten alkali silicate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 35, n. 6, p. 155-160, 1952.

⁴ GEHLHOHH, G.; THOMAS, M. Die physikalischen Eigenschaften der Glaser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. III. Die Viskosität der Glaser. **Zeitschrift für Technische Physik**, v.7, p. 260-278, 1926.

adicionado às composições alcalinas, favorece-se a formação de compostos com coordenação $[AlO_6]$, o qual atua como cátion modificador, levando a uma redução da viscosidade. Quando se tem um excesso de oxigênio, forma-se $[AlO_4]$, resultando em uma maior coesão do retículo e um aumento da viscosidade, com um máximo para a razão molar de Al_2O_3/R_2O igual a 1 (NAVARRO, 2003).

A proporção de óxidos adicionados na composição do vidro influencia nas propriedades (por exemplo, viscosidade) do mesmo. No geral, formadores de vidros provêm de óxidos ácidos, os modificadores de vidros são provenientes de óxidos básicos e os óxidos intermediários de óxidos anfóteros (MAIA, 2003).

Durante a preparação dos vidros são adicionados diversos componentes com funções distintas. As matérias-primas que compõem os vidros são classificadas como vitrificantes, fundentes, estabilizantes e afinantes.

1.2.3.1 Vitrificantes

Os vitrificantes são capazes de se transformar em vidros, são óxidos formadores de rede. A principal é a sílica (SiO_2) proveniente da areia, que sozinha produz um excelente vidro com ótimas propriedades mecânicas e ópticas. Entretanto, seu ponto de fusão é muito alto, em torno de $1700\text{ }^{\circ}C$, necessitando de fornos especiais, demandando um consumo de energia elevado, gerando um alto custo de produção. Uma maneira para minimizar esse custo é a incorporação de elementos fundentes, os quais diminuem a temperatura de fusão da mistura, mantendo as características adequadas para a produção dos mais diversos utensílios e objetos de vidro (AKERMAN, 2013).

Os formadores de rede são cátions com um número de coordenação 4 ou 3, como Si e B. Eles se formam com ânions, normalmente oxigênio, uma rede tridimensional. Os íons de oxigênio nesta rede são chamados de "íons oxigênio em ponte". A ligação dos formadores de rede e os ânions são covalentes (WONDERGEM-DE BEST, 1994).

1.2.3.2 Fundentes

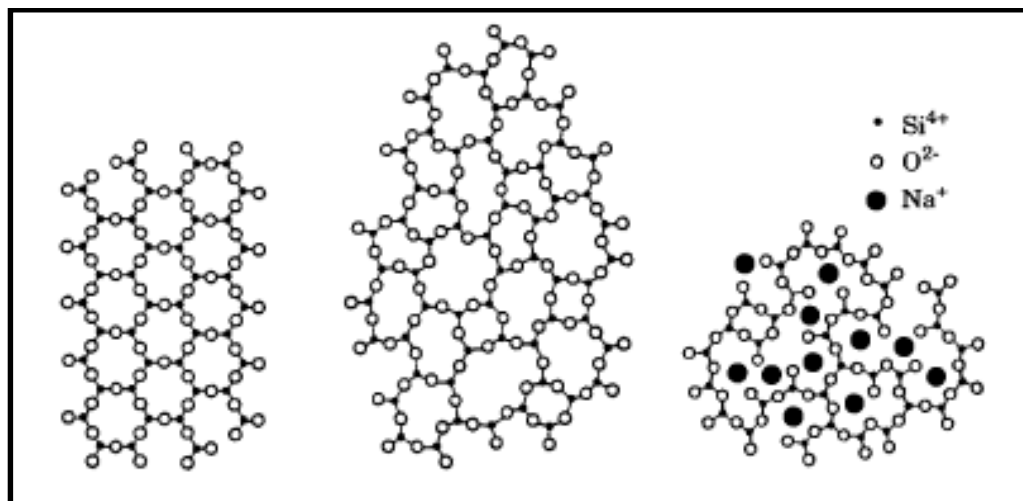
Os fundentes são responsáveis por facilitar a fusão da massa de sílica, são óxidos modificadores de rede. Um dos elementos fundentes é o óxido de sódio e

quanto maior sua concentração mais rupturas são formadas na rede que forma a estrutura vítrea, enfraquecendo-a. Assim, a temperatura de fusão fica mais baixa, diminuindo a energia necessária para a elaboração do vidro. O sódio é adicionado geralmente na forma de Na_2CO_3 (barrilha). Outro componente que auxilia na diminuição da temperatura de fusão sem modificar as propriedades mecânicas dos vidros (em baixa concentração, em torno de 10 % na composição dos vidros) é o CaO , o qual é adicionado na forma de CaCO_3 (calcário) (AKERMAN, 2013). As equações de decomposição da barrilha e do calcário são descritas nas Equações 1 e 2 (MALEIANE, 2016).



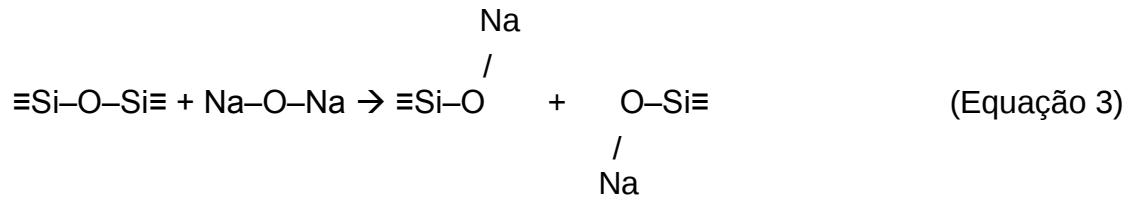
Na Figura 8 é mostrado o esquema bidimensional da diferença entre sílica cristalina, vítrea e com a incorporação dos íons sódio (proveniente do carbonato de sódio) de mesma composição.

Figura 8. Comparativo entre a sílica na forma cristalina, na forma vítrea e com a adição de íons sódio, respectivamente



Fonte: Wondergem-De Best (1994)

A partir da Figura 8, com a adição de Na_2O em um vidro de sílica puro, pode-se observar a mudança na estrutura, dado pela Equação 3 (WONDERGEM-DE BEST, 1994).



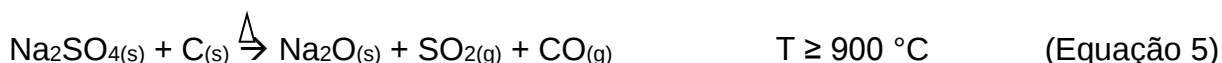
1.2.3.3 Estabilizantes

Apesar da mistura de vitrificantes e fundentes produzir vidro com temperaturas razoáveis, obtém-se materiais que podem levar à formação de vidros higroscópicos. Para que isto não ocorra, acrescentam-se óxidos estabilizantes. O principal empregado é o óxido de cálcio (CaO). Podem ser utilizados outros estabilizantes em conjunto com o cálcio, como o óxido de magnésio, sendo a matéria-prima proveniente da dolomita, e o óxido de alumínio ou alumina, adquirida como feldspato (JORGE, 2013).

1.2.3.4 Afinantes

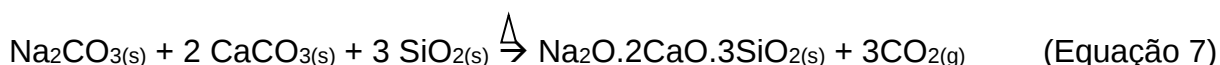
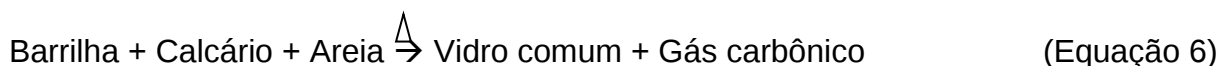
O vidro é um material viscoso, mesmo a altas temperaturas, e as matérias-primas (Na_2CO_3 , precursor do Na_2O e CaCO_3 , precursor do CaO) formam grande quantidade de gases (CO_2) durante a fusão. Do primeiro estágio da fusão surge uma massa vítrea com bolhas que não conseguem sair do seu interior por apresentar viscosidade alta. Para tentar retirar as bolhas da massa vítrea, acrescenta-se na composição, geralmente em pequenas quantidades, sulfato de sódio (Na_2SO_4) que possui a característica de liquefazer, não se misturando com o vidro, fazendo com que se concentre ao redor das bolhas. Ao atingir uma determinada temperatura, o sulfato se decompõe drasticamente, produzindo gás em grande quantidade entrando nas bolhas e fazendo com que elas cresçam e assim tenham força suficiente para subir à superfície, levando consigo outras menores que se deparem na sua trajetória (JORGE, 2013). Pode-se observar na Equação 4 a decomposição do sulfato de sódio. Ao adicionar agentes redutores o efeito do Na_2SO_4 acontece a temperaturas menores, como mostra a Equação 5 (MALEIANE, 2016).





Além do sulfato de sódio, podemos citar também o NaCl , As_2O_5 e Sb_2O_5 (WONDERGEM-DE BEST, 1994).

A reação geral do vidro sodo-cálcico pode ser representado pelas Equações 6 e 7 (MALEIANE, 2016).



Na Tabela 1 são mostradas algumas temperaturas de refino referentes aos agentes afinantes. Para o processo industrial, o SnO_2 , por exemplo, não seria adequado devido a sua temperatura de refino ser superior à temperatura utilizada no processo.

Tabela 1. Agentes afinantes e suas respectivas temperaturas

Mecanismo	Agente Afinante	Reação	Temperatura °C
Decomposição Térmica	Na_2SO_4	$\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$	1400~
Reação de Redução	Sb_2O_5	$\text{Sb}_2\text{O}_{5(s)} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_{3(s)} + \text{O}_{2(g)}$	~1400
	As_2O_5	$\text{As}_2\text{O}_{5(s)} \rightarrow \text{As}_2\text{O}_{3(s)} + \text{O}_{2(g)}$	1200~1700
	SnO_2	$\text{SnO}_{2(s)} \rightarrow \text{SnO}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$	1500~
Vaporização	NaCl	$\text{NaCl (na fusão)} \rightarrow \text{NaCl (gás)}$	1420~

Fonte: Adaptado de Kawaguchi (2016)

Na Tabela 2 são mostradas as funções de algumas matérias-primas na produção industrial.

Tabela 2. Matérias-primas com suas respectivas funções

Função	Matéria-prima	Composto químico ativo	Ação
Vitrificante	Areia	Sílica – SiO_2	Elemento estruturante (Vitrificante)
Fundente	Soda	Óxido de Sódio – Na_2O	Ajuda a fusão da sílica
Estabilizante	Calcário	Óxido de Cálcio – CaO	Estabiliza quimicamente
	Dolomita	Óxido de Magnésio – MgO	Estabiliza, melhora as propriedades mecânicas e manuseio do vidro
	Feldspato	Óxido de Alumínio – Al_2O_3	Estabiliza, inibe a desvitrificação, confere mais brilho, aumenta a resistência mecânica e química do vidro
Descolorante	Selênio	Selênio Metálico – Se	Em meio oxidante em conjunto com o cobalto, descolora o vidro
	Cobalto	Óxido de Cobalto – Co_2O_3 (CoO)	
Corante	Cromita	Óxido de Cromo – Cr_2O_3	Aplicados em conjunto para conferir a cor verde
	Portafer	Óxido de Ferro – Fe_2O_3	
	Carvão	C	Aplicado em conjunto com o sulfato de sódio para conferir a cor âmbar
		Sulfeto de Ferro	Vidro âmbar
		Óxido de Cobre – CuO	Vidro azul
		Selênio	Vidro vermelho
Afinante	Sulfato de Sódio	Na_2SO_4	Ajuda a fundir e afinar o vidro
	Nitrato de Sódio	NaNO_3	Ajuda a afinar o vidro
	Espato-Flúor	Fluoreto de Cálcio – CaF_2	Ajuda a fundir e afinar o vidro

Fonte: Adaptado de Poças; Selbourne; Delgado (200-?) apud Jorge (2013)⁵

⁵ POÇAS, M. F.; SELBOURNE, M. C.; DELGADO, T. **A embalagem para produtos alimentares**. Porto: ESB/UCP, [200-?].

1.2.4 Utilização do caco

O uso de caco (vidro em pedaços ou moído) gera uma economia de energia na indústria e aumenta a vida útil do forno. A utilização do caco faz com que seja possível obter um aumento mais rápido da temperatura do forno com relação a quando se tem somente matérias-primas novas no processo, sendo que o vidro está pronto, necessitando simplesmente ser aquecido (desta maneira, retoma-se uma viscosidade que possibilita a sua conformação, diferentemente das matérias-primas novas que precisam de mais energia para, após várias reações químicas, se transformar em vidro); aumenta as correntes de convecção no decorrer da fusão, permitindo a homogeneização dos vidros; diminui a corrosão dos refratários, já que se trabalha em temperaturas menores; diminuição do tempo e quantidade de materiais necessários para o refino. Assim, quanto maior a quantidade de caco na composição menos energia será necessária na utilização do forno, já que o caco funde a uma temperatura mais baixa e como consequência menos gases de efeito estufa serão emitidos (AKERMAN, 2013) (RODRIGUES; PEITL, 2017).

Apesar dessas vantagens mencionadas o caco pode apresentar alguns metais pesados como chumbo e estanho que vem de uma forma geral de lacre de garrafas de vinho, e por serem mais densos ficam no fundo do forno ocasionando uma corrosão. O alumínio metálico reduz a sílica à sílica metálica, diminuindo a vida útil do forno. Outras desvantagens seriam: uma maior quantidade de ferro no caco em relação ao da matéria-prima; correção da quantidade de sódio adicionado, aproximadamente, 2% a mais de barrilha; utilização de caco fino proporciona a formação de uma massa viscosa na boca do forno, fazendo com que dificulte seu transporte. Porém, um caco limpo, que não contém impurezas e tamanho de granulometria correta não possui desvantagens na sua utilização (RODRIGUES; PEITL, 2017).

Na empresa, no frasco de vidro extra branco, são utilizados somente cacos do retorno da produção. No Forno que produz este frasco, a extração é de 63 toneladas por dia sendo utilizado hoje 25 % de caco. O retorno em extra-branco é por volta de 20 a 30% de caco, caso esteja em color feeder (coloração adicionada na massa do vidro) diminui para 15% o retorno do caco.

Para o vidro âmbar é comprado caco vidraça (obtido a partir de vidro plano da construção civil) e é utilizado hoje 11 % na produção + (40 % a 65 %) de caco âmbar

do próprio processo, dependendo da oferta do estoque. Neste forno, a extração é de 85 toneladas por dia. O retorno está entre 20 a 40 % de caco dependendo dos artigos.

1.2.5 Etapas do processo de fabricação

Os moldes dos processos podem ser de simples carga (uma gota de vidro fundido por vez), dupla carga, tripla carga e quadrupla carga. Está relacionado com o tamanho e volume do frasco, podendo produzir até quatro embalagens por vez.

De acordo com o produto que se quer obter, existem diversos processos para dar forma ao vidro. A seguir são descritos alguns processos.

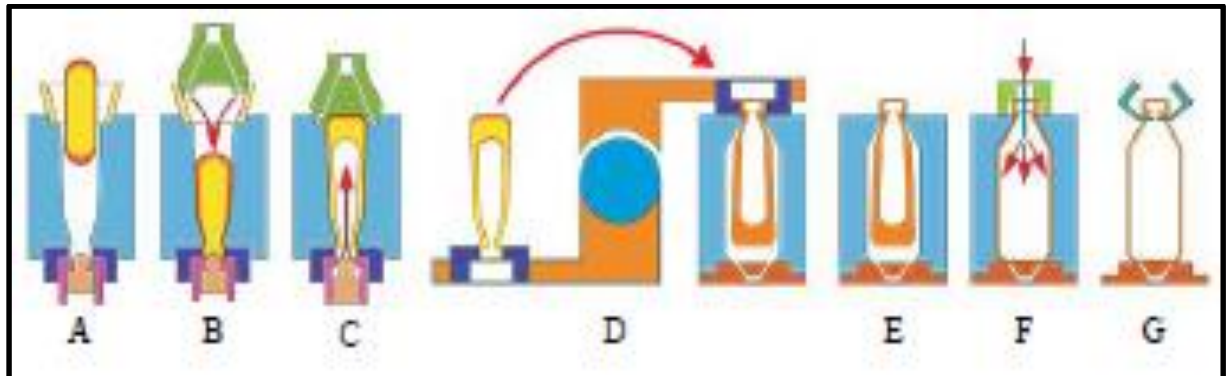
O processo em geral é baseado, primeiramente, na entrada da gota pelo primeiro molde, local no qual as gotas recebem uma pré-forma do produto final e, posteriormente, ao passar no segundo molde obtém-se a forma do produto desejado. A diferença dos processos está no tipo de tecnologia que origina o parison (pré-forma) do produto final. A tecnologia pneumática é utilizada no processo soprado-soprado (SS), enquanto que nos processos prensado-soprado (PS) e *Narrow Neck Press-Blow* (NNPB) são formados por um punção que ocupa certo volume na massa de vidro, formando a pré-forma (MANOEL, 2010).

1.2.5.1 Processo soprado-soprado (SS)

A diferença entre os processos de moldagem se baseia na forma que o parison (pré-forma da gota) é formado. No processo soprado-soprado, no momento em que ocorre o corte da gota, a gota entra no molde (denominado bloco – imagem A, B e C) e começa o processo de formação do vidro.

Neste processo, a gota de vidro cai em um molde (Figura 9A) (o conjunto da Figura 9A, B e C é denominado de bloco) da embalagem e recebe ar comprimido para a conformação inicial do gargalo (Figura 9B) e de uma pré-forma da embalagem, chamada de parison (Figura 9C). Ocorre a inversão para um segundo molde (Figura 9E) (o conjunto da Figura 9E, F é denominado forma), na qual o parison recebe novamente ar comprimido para a moldagem final do produto (Figura 9F). No final o vidro fica depositado sobre a placa morta (Figura 9G), onde ocorre a troca térmica, resfriando o vidro (MANOEL, 2010).

Figura 9. Etapas do processo de produção soprado-soprado



Fonte: Emhart (2007) apud Manoel (2010)⁶

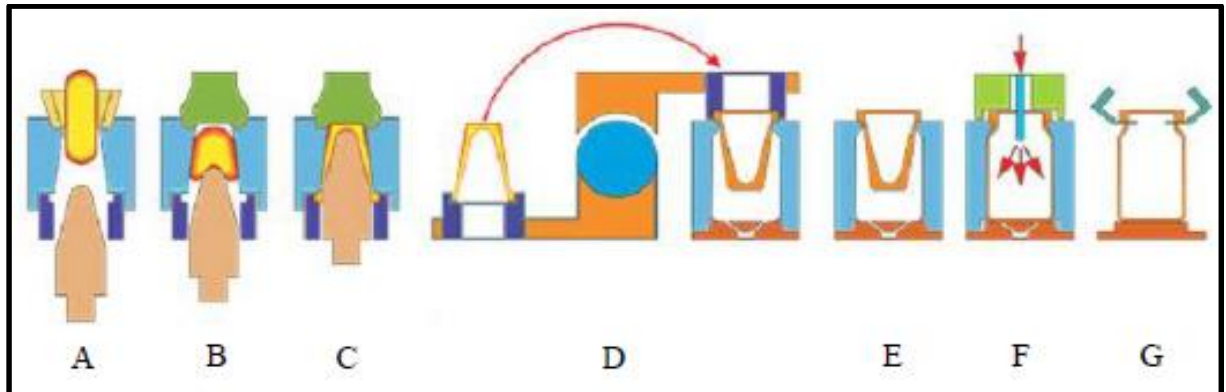
Este processo é utilizado para produzir frascos de boca estreita, garrafas e frascos (embocaduras entre 3 a 38 mm), e de boca intermediária, entre 24 a 38 mm (MANOEL, 2010).

1.2.5.2 Processo prensado-soprado (PS)

De maneira semelhante ao processo soprado-soprado, a gota com peso e temperatura adequada é transportada por gravidade na colher, calha e defletor, sendo que nesse processo, a gota de vidro chega ao bloco, sendo depositada sobre um pino de prensagem como ilustrado na Figura 10. A partir da prensagem da massa de vidro líquido é realizada a conformação inicial da embalagem. Nesta etapa, a gota de vidro é prensada de baixo para cima, sendo o vidro forçado a escoar, formando o gargalo. Na próxima etapa ocorre a transferência, onde preso pelo gargalo, o parison é conduzido até o molde, ganhando o formato final desejado. Esta última etapa é semelhante ao processo soprado-soprado (item 1.2.5.1.). O processo de prensado-soprado é conhecido como prensado-soprado de boca larga e é usado em potes e garrafas de diâmetros superiores a 38 mm (MANOEL, 2010).

⁶ Emhart Glass. **Technical News Bulletin**, 2007.

Figura 10. Etapas do processo de produção prensado-soprado



Fonte: Emhart (2007) apud Manoel (2010)⁷

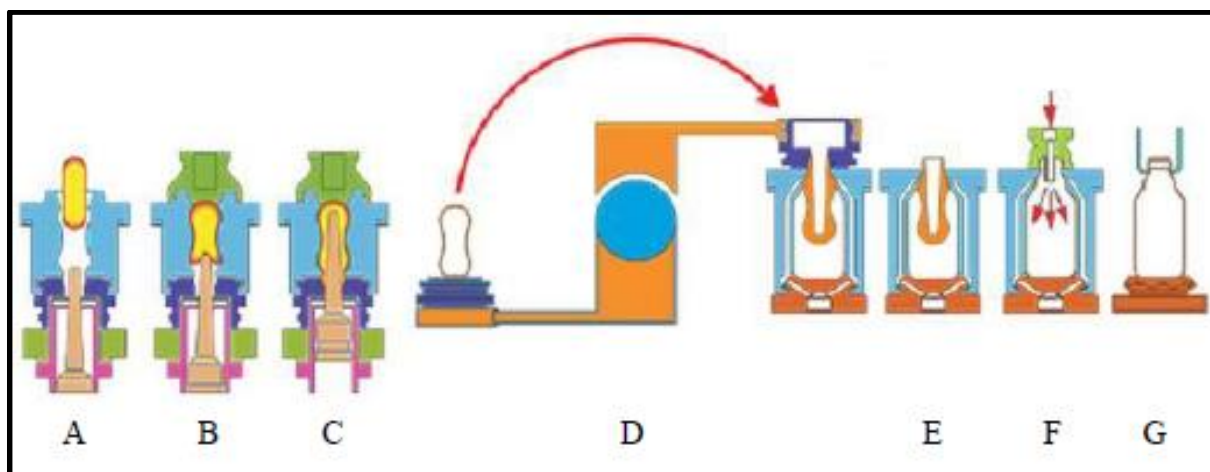
Neste tipo de processo, temos a produção de artigos extra-leves e de boa qualidade. Isto ocorre por utilizarem pressões de prensagem superiores às habituais, não trazendo o problema das costuras e rasgões, pelo fato de ser apenas uma peça para o molde que faz o parison. Assim, os frascos apresentam uma qualidade superior por adquirirem maior uniformidade de distribuição de vidro no frasco durante o processo. A desvantagem está na reduzida da produção de frascos (MANOEL, 2010).

1.2.5.3 Processo pescoço estreito-soprado (NNPB)

Processo semelhante ao de moldagem de boca larga (processo prensado-soprado, item 1.2.5.2.), sendo muito utilizado na fabricação de frascos com diâmetro interno do gargalo menor que 38 mm (MANOEL, 2010). A Figura 11 ilustra a fabricação de uma embalagem feita empregando este processo.

⁷ Emhart Glass. **Technical News Bulletin**, 2007.

Figura 11. Etapas do processo de produção pescoço estreito-soprado



Fonte: Emhart (2007) apud Manoel (2010)⁸

Este processo é considerado revolucionário já que permite aos fabricantes de embalagens de vidro melhorar sua produção, diminuir peso e variar a distribuição de vidro. É utilizado para a fabricação de garrafas leves ou extra leves com embocaduras de 16 a 24 mm (MANOEL, 2010).

1.3 Problemas encontrados na indústria vidreira

As matérias-primas são analisadas quimicamente e granulometricamente e somente são utilizadas se todas as análises estiverem dentro das especificações (quantidade de impurezas, tamanho). Além disso, é analisada a presença de possíveis contaminantes que não se fundem nos fornos e que se tornem inclusões na massa vítrea.

Os principais problemas encontrados na indústria vidreira são: trincas, bolhas, coloração, brilho, transparência, cordas e pedras (inclusões).

As trincas podem ser geradas por choques térmicos, impurezas e bolhas presentes na massa vítrea. Nos vidros, não há como haver trincas semelhantes, isto é, mesma orientação e tipo, pois, devido à sua natureza não cristalina, as trincas deveriam se propagar aleatoriamente. Nos casos onde se encontram trincas com padrões semelhantes, estas se iniciam a partir de pontos de tensão, devido ao formato ou aparentemente, decorrentes de problemas mecânicos, como, por exemplo, mau fechamento do molde.

⁸ Emhart Glass. **Technical News Bulletin**, 2007.

As bolhas são formadas a partir de reações que ocorrem entre as matérias-primas, conforme mencionado anteriormente, gerando gases e que não são eliminadas durante o processo de fusão. Outros fatores ocasionam o surgimento de bolhas no vidro, sendo que, geralmente, ocorrem devido à temperatura de fusão e de refino indevidas, assim como a inclusão de ar no vidro, umidade na mistura, inclusões metálicas e devido a refratários (MAIA, 2003). O ar e a umidade podem ser do próprio ambiente atmosférico, das correntes de convecção e os refratários são do revestimento dos fornos.

A coloração dos vidros depende, principalmente, dos componentes, normalmente os metais de transição, dissolvidos na massa do vidro, do número de coordenação do íon e do seu estado de oxidação (ZACHARIAZEN, 1932 apud FELISBERTO, 2006)⁹. A coloração dos vidros é, na maioria das vezes, proveniente de impurezas existentes na matéria-prima, uma vez que esta é extraída de jazidas naturais e muitas vezes, pode vir contaminada com impurezas de diferentes íons, tais como Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} . Outra fonte de impureza que afeta a coloração dos frascos vem da utilização de vidros reciclados, os quais já possuem pequenas quantidades de metais de transição que alteram a cor nos vidros finais. No entanto, nem sempre a cor é um problema para a indústria, pois dependendo da finalidade da embalagem esta é uma propriedade desejada. Por exemplo, frascos com coloração marrom são utilizados para proteger o líquido em seu interior da ação da luz. Entretanto, existem outras fontes de cor decorrentes dos materiais que compõe a própria linha por onde o vidro escoa durante o processo de fusão. Esses canais suportam as altas temperaturas do vidro líquido e devem ser construídos de metais, como aços cromados. Porém, devido ao contato constante do vidro com o canal, acaba ocorrendo uma degradação do material, induzindo cor ao vidro final. Para finalidades chamadas “nobres”, isto é, vidros brilhantes para embalagens com alto valor agregado a cor pode ser um problema e que ocasiona uma grande rejeição por parte dos clientes. Desta maneira, estudar as formas de se evitar a coloração nos vidros, ou quando isso é inevitável, diminuir seus efeitos pela adição de outros compostos químicos trata-se de um estudo sistemático e que irá variar dependendo da produção e da fábrica.

⁹ ZACHARIAZEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 54, p. 3841, 1932.

O brilho das amostras está relacionado diretamente com a reflexão e espalhamento de luz. O brilho observado é produzido através da luz refletida pela superfície do material, assim depende do valor do índice de refração, da quantidade de luz refletida e a rugosidade do material.

A transparência está relacionada com a quantidade de luz que passa através do material e é afetada pelo espalhamento de luz (caminho óptico) na superfície do vidro.

As cordas (estrias) de viscosidade podem ser ocasionadas por diversos fatores, em especial, devido à mistura imperfeita das matérias-primas, temperatura do forno abaixo do especificado, insuficiência do refino, corrosão do material refratário, devitrificação, entre outros. No momento em que o vidro é conformado, as cordas podem ser observadas justamente por possuírem um índice de refração distinto do vidro de origem (MAIA, 2003).

Pedras são impurezas de tamanhos variados, que surgem na parede dos frascos de vidro, são normalmente opacas, porém podem ser também transparentes, denominada de “nós”. As pedras promovem fraturas no decorrer da fabricação dos frascos ou no decorrer do manuseio, por possuírem um coeficiente de expansão distinto do vidro de origem. Diversos fatores ocasionam o surgimento de pedras nos vidros, tais como fusão incompleta das matérias-primas, mistura imperfeita das matérias-primas, corrosão dos refratários, gotejamento da abóbada, devitrificação e inclusões metálicas (MAIA, 2003).

A espectroscopia Raman é uma técnica muito versátil para identificação de impurezas cristalinas em frascos de vidro. Por ser uma técnica não destrutiva e que possibilita a medida de substâncias no interior dos vidros, esta se mostra muito útil para analisar impurezas no interior de materiais sólidos. Neste trabalho, a partir dos resultados obtidos através das análises de espectroscopia Raman e utilizando o microscópio acoplado ao espectrômetro foi possível identificar impurezas contidas nos frascos de vidro provenientes da Indústria Verescence. Impurezas podem gerar trincas e bolhas no frasco final, assim como podem influenciar na coloração dos mesmos.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram analisar os problemas encontrados na indústria vidreira, utilizar a espectroscopia Raman para a identificação de impurezas em frascos de vidro, estudar os processos de óxi-redução envolvendo a formação de bolhas em frasco âmbar, além de caracterizar e identificar impurezas cristalinas dentro das mesmas.

CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Produção do frasco de vidro na Verescence

Os frascos de vidros foram preparados na Indústria Verescence com fábrica na cidade de São Paulo (SP) e estudados no Instituto de Química da UNESP no campus de Araraquara.

Na Figura 12 é mostrado o esquema de processo industrial de vidros em uma fábrica de embalagem.

Figura 12. Esquema de uma fábrica de vidro de embalagem



Fonte: Indústria Hoje (2013)

Quando as matérias-primas chegam à fábrica estão prontas para serem utilizadas e encaminhadas para a usina de composição que atua armazenando, dosando e misturando os materiais na proporção adequada, de acordo com cada artigo de embalagem a ser produzido. A usina de composição é formada por silos de armazenagem, no mínimo um para cada material, balanças dosadoras e um misturador para homogeneizar as composições. O próximo passo é acrescentar a esta mistura uma quantidade pré-estabelecida de cacos de vidro. Em seguida, a composição é transferida para o forno de fusão, onde a amostra é fundida e transformada em vidro líquido. Após a fusão, ocorre a conformação nos diversos frascos. A conformação começa no momento em que o líquido ainda está viscoso e pode então fluir. A composição entra por um lado do forno e vai se fundindo aos poucos sobre o efeito do calor. Neste processo ocorre a liberação de alguns gases como CO_2 e SO_2 , que precisam ser eliminados para não formar bolhas no produto final. O processo só é finalizado quando o vidro fica rígido mantendo a forma do

frasco final. No decorrer da conformação, como a massa do vidro não resfria por igual, surgem várias tensões. Assim, o vidro deve ser recozido, levando o mesmo até uma temperatura de recozimento para aliviar as tensões e posteriormente resfriado lentamente, de modo homogêneo (AKERMAN, 2013).

Um ponto interessante é que o próprio vidro serve de matéria-prima, então tudo que a fábrica rejeitar e/ou quebrar, volta ao início da produção e vai ser 100 % reciclado. Sabe-se que 1 kg de vidro que entra no processo é exatamente 1 kg de vidro que sai na ponta da linha de produção. O vidro é totalmente aproveitável (AKERMAN, 2013). A maior parte dos ingredientes do vidro é bombeada com ar comprimido até o forno, que derrete tudo usando gás natural e oxigênio puro.

As máquinas que moldam o vidro ficam na parte de baixo do forno. Para cada objeto uma quantidade diferente de massa “pinga” do forno e escoar pelos canais do feeder (alimentador) até o bloco. Como essa massa é muito pesada, ela desce muito mais rápido do que se fosse uma gota de água. Depois que cai na parte debaixo do bloco, uma espécie de martelo faz a parte de dentro do objeto, em poucos segundos, já endurecendo e saindo no seu molde final. Depois que o vidro sai do molde passa por uma requeima, processo denominado de fire polishing. O fogo vai derreter qualquer imperfeição que tenha ficado na parte de fora do vidro. Este processo é capaz de aliviar tensões, micro-fissuras, isto é, reduzindo a possibilidade posterior de trincas seja desta ou de qualquer outra fonte que entre em contato com a extremidade do frasco, além de diminuir rugosidades recorrentes do processo de fabricação. Por se tratar de um processo de polimento, favorece um acabamento final do frasco fazendo com que o mesmo fique com um brilho maior. Não são todos os frascos que passam por esta requeima, depende da demanda feita pelo cliente, pois trata-se de um processo adicional, elevando custos ao cliente.

A última etapa é o recozimento que também é feito dentro de um forno, procedimento no qual diminui as chances de quebras dos frascos. Todo esse processo descrito anteriormente refere-se à área quente.

Na área fria, quando os frascos saem da etapa de recozimento, estes são submetidos a um tratamento de superfície a frio (revestimento com ácido graxo etoxilado - composto por glicóis, polietileno e monoestearato), que lhes confere uma película superficial, protegendo-os de se riscarem decorrente do contato de um frasco com outro.

Como não é possível prever os defeitos gerados durante o processo industrial, que pode comprometer o produto final, em todas as partes da produção dos fracos de vidro, a indústria tem inspeções manuais e automáticas que ocorrem simultaneamente para verificação dos mesmos. Caso seja encontrado algum parâmetro que esteja fora do padrão esperado, o vidro é separado e volta para o começo da linha de produção.

No controle de qualidade os vidros passam por uma máquina que inspeciona as dimensões requisitadas pelo cliente, como por exemplo, trinca, altura, cor, diâmetro do gargalo, espessura, etc. Se houver alguma inconformidade, o vidro é descartado para virar caco. Em cada etapa temos o porão, que fica no subsolo da fábrica, onde os vidros são enviados para, posteriormente, voltar ao início de produção. Antes de fazer a medida de composição para dar início à produção, os cacos passam por um imã para detecção de possíveis resíduos de metais.

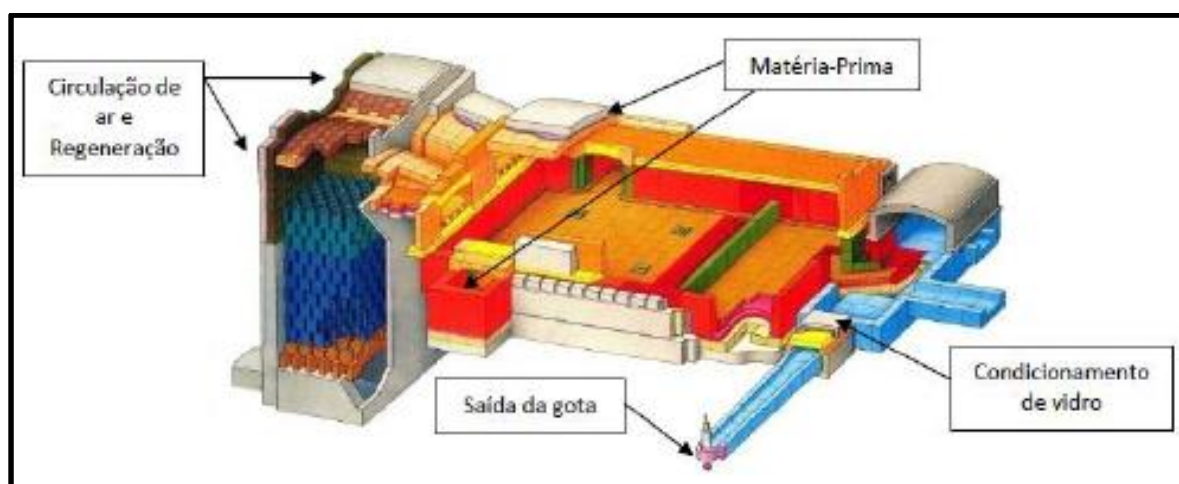
As peças que estão em perfeitas condições são embaladas em caixas de papelão e um robô organiza em paletes para o transporte. Devido às temperaturas de trabalho e as características de fundição, a produção do vidro requer um funcionamento contínuo de 24/24 horas (CABRAL, 2013).

A parte de decoração é outro departamento, onde ocorre uma aplicação na embalagem quando o vidro está finalizado e permanece até o final da utilização do frasco. A decoração dos vidros podem ser Silk Screen, Tampografia, Hot Stamp e Pintado.

A Indústria Verescence possui atualmente dois fornos. O forno 5 que produz os frascos extra branco, com 4 canais de feeders (o canal 51 possui o misturador onde são acrescentados os pellets (coloração direta de um colorante) e as fritas (combinação de colorantes), além dos canais 53, 54 e 55) e o forno 3 que produz os frascos de farmácia possuindo 3 canais de feeders (31 32 34). O canal 51 produz os frascos color feeder, que ocorre quando a coloração é feita com a adição do colorante na massa do vidro.

Na Figura 13 é mostrado o exemplo de um esquema de forno de fusão do vidro.

Figura 13. Esquema de um forno de fusão do vidro



Fonte: Manoel (2010)

O processo de transição de cor de um frasco para outro leva, aproximadamente, 5 dias. Quando o forno está cheio é colocada a receita nova e é aguardado para que todo o vidro seja substituído.

As reformas dos fornos ocorrem geralmente de 8 em 8 anos, sendo normalmente 60 dias para reforma.

Os moldes utilizados para a fabricação dos frascos de vidro não são produzidos na fábrica. Os moldes são fabricados em aço inoxidável, nodular, vermicular, Q3 e bronze.

O forno é composto por abóboda, cuba e sola. A abóboda, parte superior do forno, é formada por tijolos de silica (99% de SiO_2), a cuba de fusão compõem as partes laterais do forno, são formadas por blocos de AZS (Alumina, zircônia e sílica) eletrofundidos de 36 a 40 % de ZrO_2 na composição e a sola, parte inferior do forno, composto por placas de AZS eletrofundidos de 32% de ZrO_2 na composição. Os canais do feeders são formados por alta Alumina (94 % Al_2O_3).

As matérias-primas utilizadas no processo são: calcário comum, CaCO_3 , alumina, Al_2O_3 , carbonato de lítio, Li_2CO_3 , sulfato de sódio, Na_2SO_4 , cobalto, selênio, carvão mineral, óxido de cério, CeO_2 , areia comum, SiO_2 , hematita, Fe_2O_3 , barrilha, Na_2CO_3 , calcário especial (teor de ferro mais baixo), feldspato (KAlSi_3O_8 de fórmula geral AB_4O_8 sendo A: Ca, Na, K e B: Al, Si), areia especial (teor de ferro mais baixo), fritas (coloração direta de um colorante) e pellets (combinação de vários colorantes).

A principal diferença entre os frascos âmbar e extra branco são que o frasco âmbar é composto por areia e calcário comum, feldspato e hematita, enquanto que

nos frascos extra branco possuem areia e calcário especial, alumina (isenta de ferro), além de selênio e cobalto para descolorir o vidro. O afinante da composição é o sulfato de sódio (Na_2SO_4), que é sintético. O fundente é a barrilha (Na_2CO_3), que também é um material sintético, os demais componentes são minerais naturais.

Alguns parâmetros de temperatura dos processos de produção dos frascos na Verescence são resumidos na Tabela 3.

Tabela 3. Temperaturas do processo industrial para a preparação dos vidros

Forno	1400 °C	Parison	750 °C	Archa de Recozimento	550 °C
Garganta	1350 °C	Frasco	550 °C	Saída da Archa	50 °C
Feeder	1160 °C	Entrada na Archa	460 °C	Archa de Pintura	180 °C

Fonte: Elaborada pela autora com dados da Verescence (2017)

A diferença da composição química (análise realizada pelo laboratório CETEV a partir de Fluorescência de Raios X) do frasco âmbar em relação ao frasco extra branco é dado na Tabela 4.

Tabela 4. Composição química dos frascos de vidro em (m/m) %

Frasco Âmbar		Frasco Extra Branco	
SiO_2	71,1 %	SiO_2	72,9%
Na_2O	13,0 %	Na_2O	14,2 %
CaO	10,6 %	CaO	10,3 %
Al_2O_3	3,45 %	Al_2O_3	2,15 %
Fe_2O_3	0,420 %		
SO_3	0,04	SO_3	0,19 %

Fonte: Elaborada pela autora com dados da Verescence (2017)

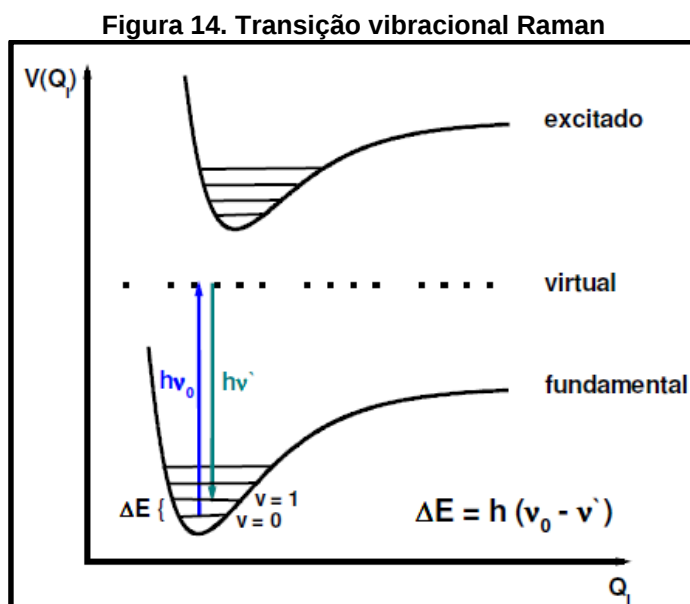
CAPÍTULO 4 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1 Espectroscopia de espalhamento Raman

Espectroscopia Raman é uma técnica fundamental na investigação de níveis de energia de átomos ou moléculas. A espectroscopia vibracional faz esta investigação referente aos níveis energéticos associados aos movimentos vibracionais dos átomos que formam a molécula. Através da simetria da molécula e aplicação da teoria de grupo se pode prever o número de vibrações de uma molécula, a descrição destes modos vibracionais e sua atividade na espectroscopia Raman (SALA, O. et al., 1984).

Na espectroscopia Raman tem-se o espalhamento da luz, o qual depende da variação do momento de dipolo induzido (através do alto campo eletromagnético incidente) com a vibração (SALA, O. et al., 1984).

Na Figura 14 é representada uma transição vibracional Raman.

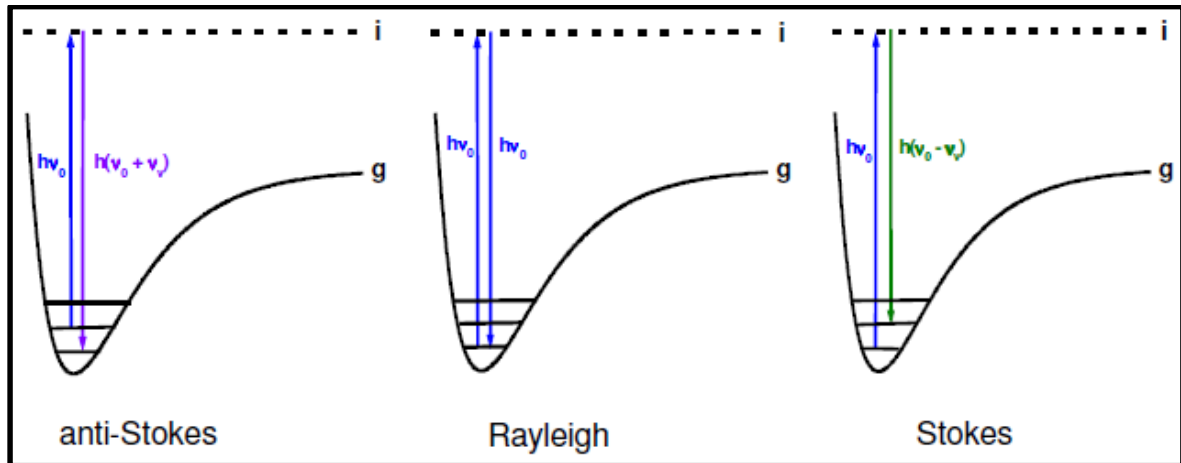


Fonte: Ando (2005)

O fóton incidente ($h\nu_0$) e o fóton espalhado ($h\nu'$) têm que ser considerados juntamente, sendo que a fluorescência ocorre quando o espalhamento é considerado como um processo sequenciado de absorção e emissão. O estado virtual não condiz aos estados estacionários da molécula, sendo um auto-estado do sistema correspondendo a molécula mais radiação (ANDO, 2005).

Na Figura 15 são mostrados os níveis de energia envolvidos no fenômeno de espalhamento Raman.

Figura 15. Níveis de energia envolvidos no fenômeno de espalhamento Raman



Fonte: Ando (2005)

Quando uma onda eletromagnética atinge a superfície de um material, uma parte da luz é refletida enquanto que o restante é transmitido para dentro do material. Da parte da radiação transmitida através da superfície, uma porção é absorvida na forma de calor e outra é retransmitida como luz espalhada. O processo que comanda este fenômeno é denominado de espalhamento Raman (RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

O que acontece no efeito Raman é um espalhamento da luz incidente, na qual após o processo, se apresenta com frequência maior ou menor do que a original. As diferenças de frequências entre a radiação incidente e a espalhada compõem o espectro Raman. Essas diferenças condizem às frequências de vibração da molécula (SALA, O et al, 1984).

Os processos deste espalhamento inelástico podem ser classificados de duas maneiras: se a frequência da radiação incidente for maior que a frequência da radiação espalhada, o processo de espalhamento absorve energia. Esse é chamado espalhamento inelástico Stokes. Entretanto, se a radiação incidente possuir frequência menor do que a radiação espalhada, o processo de espalhamento transferiu energia. Esse é denominado espalhamento inelástico anti-Stokes. Quando a polarização oscilante tem a mesma frequência que a radiação incidente, temos o espalhamento Rayleigh, espalhamento elástico de luz (RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

No Raman, para um modo vibracional ser ativo, é considerado o momento de dipolo induzido da molécula pela radiação eletromagnética, ou seja, durante a vibração tem que ocorrer variação da polarizabilidade da molécula (que depende da intensidade da radiação incidente), enquanto que no infravermelho deve haver variação no momento dipolar intrínseco da molécula (SALA, 2008).

A espectroscopia Raman fornece informações das ligações químicas dos componentes do vidro, contribuindo na determinação estrutural e na determinação de fases cristalinas (NALIN, 2002).

4.2 Equipamentos e especificações das técnicas de caracterização

As condições das técnicas empregadas no presente trabalho serão descritas nos itens abaixo.

4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises foram realizadas em um DSC da marca NETZSCH, modelo DSC 404 F3 Pegasus no intervalo de temperatura de 300 a 800°C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio. A partir das curvas obtidas, obteve-se a temperatura de transição vítrea (T_g) já que esta é uma das temperaturas mais importantes do processo no geral, auxiliando no estudo de trincas para saber se existia diferença entre a temperatura de formação do gargalo e do corpo do frasco, sendo que a maioria das trincas ocorre na região do gargalo.

4.2.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras de vidro foram obtidos a temperatura ambiente com frequência entre 100 e 1500 cm⁻¹ usando um espectrômetro da marca HORIBA Jobin Yvon, modelo LabRAM HR, equipado com um microscópio (micro-Raman, utilizando geralmente lente de aumento de 10 vezes) e um laser de He-Ne de comprimento de onda de 632,8 nm. Esta técnica possibilitou identificar impurezas de ordem micrométricas nos frascos de vidro, além de possibilitar montar uma base de dados com todas as matérias-primas, isolantes e refratários da empresa.

4.2.3 Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção das amostras analisadas foram obtidos utilizando-se um equipamento da marca Varian, modelo Carry 5000 que operou na faixa de 200 a 2000 nm. Esta técnica possibilitou fazer um estudo das propriedades ópticas dos frascos de vidro, bem como identificar impurezas de metais de transição dissolvidas nos frascos.

4.2.4 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos pelo método de pó, na faixa de 2θ compreendida entre 4 a 70° , utilizando equipamento da marca Siemens modelo Crystalloflex, usando radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). A velocidade angular foi de 10°min^{-1} . Os valores de distância interplanar (d) das amostras foram comparados com padrões disponíveis no sistema International Centre for Diffraction Data / Joint Committee on Powder Diffraction Standards (ICDD/JCPDS). Esta técnica possibilitou fazer uma base de dados com todas as matérias-primas da empresa.

4.2.5 Perfilometria

As medidas de perfilometria foram empregadas com o objetivo de avaliar as alterações de rugosidade na superfície dos vidros. Foi utilizado um perfilômetro da marca Taylor Hobson, modelo TALYSURF SERIES 2. As medidas de perfilometria foram usadas para avaliar alterações na superfície devido à rugosidade dos vidros.

4.2.6 Microscopia Óptica

As imagens ópticas foram obtidas empregando o microscópio óptico da marca Leica modelo DM 2500M, normalmente com a lente de aumento de 5 e 10 vezes. O software utilizado para obter as imagens foi o LAS V4.8.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho desenvolvido foi baseado no estudo da melhoria do processo de conformação de frascos de vidro utilizados no armazenamento de medicamentos e perfumes, através do controle de propriedades mecânicas e ópticas. As propriedades mecânicas foram analisadas com o intuito de evitar-se a presença de trincas e fraturas, e através das propriedades ópticas avaliou-se a cor, propriedades relacionadas ao brilho e transparência, assim como os processos de óxi-redução que são responsáveis pela coloração dos vidros e bolhas.

Quanto ao brilho/transparência do vidro analisou-se a rugosidade, qualidade óptica do vidro e a qualidade do fire polishing. Foi feito um estudo quanto ao tipo de material que constitui os moldes utilizados para a conformação dos vidros e como sua natureza influencia na qualidade óptica dos mesmos. Após a análise por perfilometria e espectroscopia na região do UV-Vis foi possível fazer a recomendação da troca de moldes para a melhora da qualidade óptica, a qual foi realizada pela indústria obtendo-se melhoras significativas no brilho dos frascos. Este estudo encontra-se no Anexo A.

Sobre a recomendação para evitar-se vidro de coloração verde, foram investigadas, de forma teórica, os possíveis fatores que poderiam levar à formação do vidro verde (possíveis agentes colorantes e identificação das impurezas na matéria-prima). Foi solicitado um protocolo para avaliar a qualidade óptica dos frascos de vidro, pois a empresa gostaria de colocar um equipamento de cor na linha de produção, para analisar se os vidros estão dentro dos limites aceitáveis pelo cliente. Não foi possível estabelecer um protocolo para medir a cor dos vidros, principalmente devido à grande variação de espessura dos frascos, o que leva a variações significativas em seus espectros de transmitância. Este estudo encontra-se no Anexo B.

Em relação às trincas realizou-se um estudo para verificar se haviam diferenças entre as propriedades térmicas do gargalo e do corpo do vidro, devido às diferentes velocidades de resfriamento decorrentes do processo industrial de conformação dos vidros. Concluímos por ensaios de DSC que não há diferenças nas propriedades dos vidros. Foram estudados os tipos de trincas, sendo que em alguns vidros foram identificados padrões relacionados ao molde que são pontos onde se tem grande tensão, portanto, regiões mais propensas ao aparecimento de trincas. A

formação de trincas tem diversas origens sendo que a mais comum é a de tensão, originada pela má conformação dos frascos ou pelo mau dimensionamento na geometria dos frascos. Este estudo encontra-se no Anexo C.

Os frascos de vidro provenientes da Indústria Verescence foram analisados a partir das técnicas citadas no Capítulo 4 deste trabalho. As propriedades físicas de um vidro estão correlacionadas com a sua estrutura e composição. Desta forma, o conhecimento das alterações estruturais deste material se torna de grande importância. Assim, os autores decidiram apresentar apenas os resultados obtidos a partir da técnica de espectroscopia Raman, já que esta técnica é capaz de fornecer informações sobre as ligações químicas presentes nas impurezas dos vidros. Os demais resultados obtidos encontram-se nos Anexos da presente dissertação.

5.1 Avaliação de eventuais impurezas

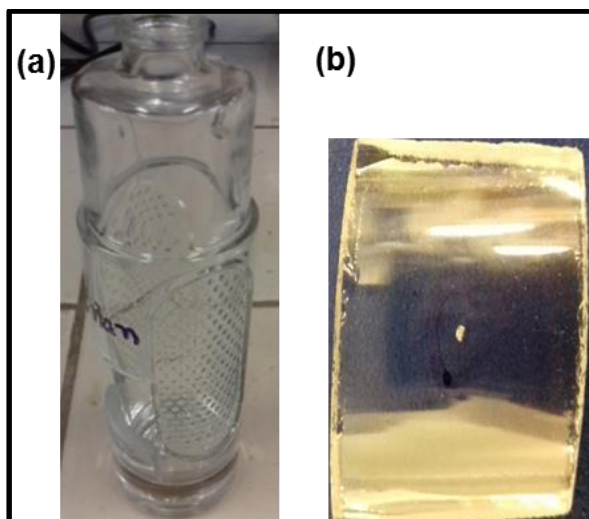
5.1.1 Determinação de impurezas sólidas em frascos de vidro

Inicialmente, foram analisadas as possíveis fontes de inclusões, impurezas presentes nos frascos de vidro.

5.1.1.1 Análise do frasco A

A Figura 16 mostra a foto do frasco A (15 cm de altura) e a imagem da impureza presente no seu interior (pedaço do vidro possui 2,5 cm de altura).

Figura 16. Fotografias do (a) frasco A e (b) impureza no interior do frasco



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Na Figura 17 observam-se as imagens da presença de impureza em diferentes focalizações com o auxílio de um microscópio óptico com a lente de aumento de 5 vezes.

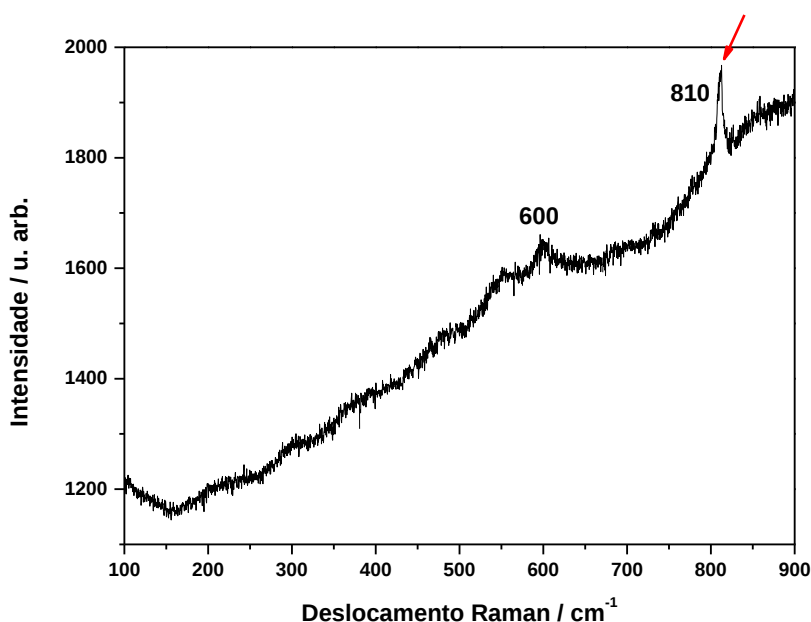
Figura 17. Imagens da impureza obtidas por um microscópio óptico



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Além das análises mostradas nas figuras anteriores (Figura 16 e 17), avaliou-se a impureza do frasco A empregando a técnica de espectroscopia micro-Raman, conforme mostra a Figura 18.

Figura 18. Espectro Raman proveniente da análise de impureza no frasco A



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Analisando a Figura 18, observa-se que a intensidade se inicia a partir de aproximadamente 1200 unidade arbitrária e o espectro continua aumentando. Isto ocorre devido a fluorescência do material, sendo que este fenômeno é intrínseco do material, ocorre quando fica sujeito a radiações, como, por exemplo, a ultravioleta.

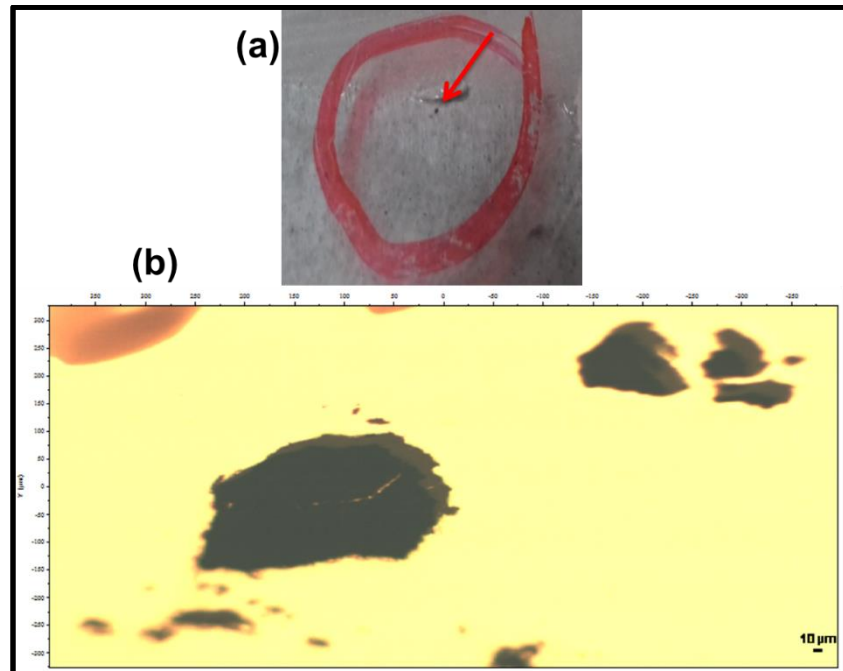
Observamos uma banda relativamente estreita na região de 810 cm^{-1} (conforme indica a seta na Figura 18), o que não é condizente com espectros Raman de vidros. Materiais não-cristalinos, como os vidros, apresentam perfis de espectros com bandas bem alargadas devido à natureza não-cristalina da estrutura vítrea, advindo das diferentes distâncias e ângulos de ligação entre os átomos constituintes da rede, neste caso SiO_2 . Na Figura 18 pode-se observar as bandas presentes em $\sim 600\text{--}810\text{ cm}^{-1}$. Em frequências mais elevadas nos vidros silicatos a banda em ~ 807 é atribuída a vibração de deformação Si-O-Si. Na região de 600 cm^{-1} é atribuída vibração de deformação de Si-O-Si em unidades estruturais despolimerizadas (YADAV; SINGH, 2015).

As bandas entre $805\text{--}785\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à sílica (SOCRATES, 1994). Assim, provavelmente esta impureza pode ter sido gerada pelos materiais refratários que são compostos com sílica, ou mesmo proveniente da própria matéria-prima.

5.1.1.2 Análise dos frascos B e C

Durante o processo de produção industrial, impurezas desconhecidas apareceram nos frascos denominados de B e C, surgindo como pontos pretos, conforme observado na foto da Figura 19-a (ponto preto em destaque pela seta vermelha, com destaque no centro do círculo vermelho (diâmetro do círculo é $1,2\text{ cm}$)). Na Figura 19-b temos a foto da impureza obtida com o auxílio do microscópio acoplado ao espectrômetro Raman com a lente de aumento de 10 vezes.

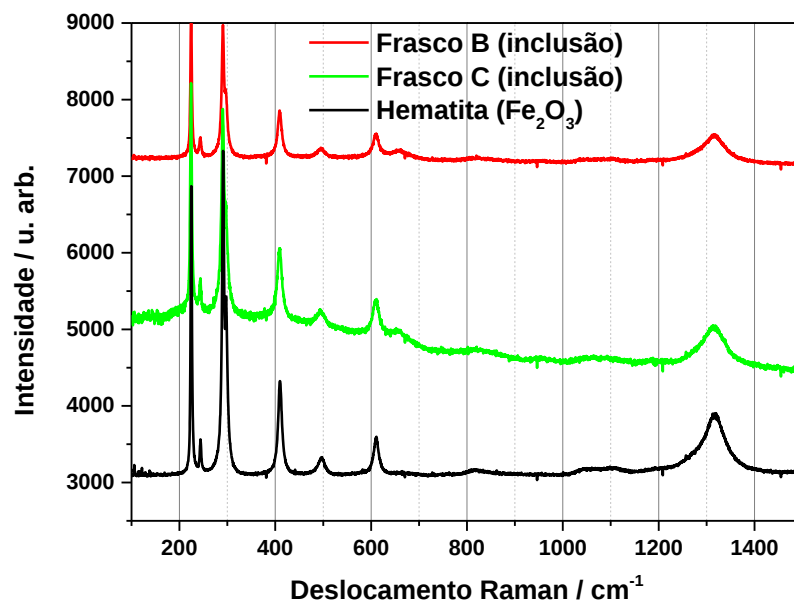
Figura 19. a) Fotografia da inclusão no frasco de vidro analisado e b) imagem das inclusões obtidas a partir do microscópio acoplado ao espectrômetro Raman



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Na Figura 20, temos os espectros Raman dos frascos analisados.

Figura 20. Espectros Raman dos frascos analisados e da amostra de hematita (matéria-prima)



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

A análise mostrou que a composição química da inclusão é muito semelhante àquela da hematita obtida da comparação com a matéria-prima da empresa.

A partir dos espectros pode-se observar bandas em ~ 225 , ~ 244 , ~ 291 , ~ 297 , ~ 410 , ~ 496 , ~ 610 , e $\sim 1318 \text{ cm}^{-1}$ nas quais são muito próximas aos valores esperados para a hematita, de grupo espacial D_{3d}^6 , segundo a literatura, sendo dois modos A_{1g} (225 e 498 cm^{-1}), cinco E_g (247 , 293 , 299 , 412 , 613 cm^{-1}) e 1320 cm^{-1} (FARIA; SILVA; OLIVEIRA, 1997). A hematita é um material antiferromagnético (SCHULL; STRAUSER; WOLLAN, 1951 apud FARIA; SILVA; OLIVEIRA, 1997)¹⁰ e o movimento de spin coletivo pode ser excitado no que é chamado de magnon (que corresponde em uma estrutura cristalina, a excitação coletiva da estrutura do spin do elétron). A característica intensa a 1320 cm^{-1} é atribuída a uma dispersão de dois magnons que decorre da interação de dois magnons criados em acoplamentos de spins próximos antiparalelos (HART; ADAMS; TEMPKIN, 1976 apud FARIA; SILVA; OLIVEIRA, 1997)¹¹.

Assim, a impureza deve ser referente à hematita não dissolvida no vidro.

Contatou-se a indústria sobre a análise e realmente foi verificado que a impureza era proveniente do aço. Por observação, perceberam que uma arruela da forma estava oxidando e formando óxido de ferro. Assim, para evitar-se problemas similares foi colocado uma arruela de aço inoxidável e a troca de calor e condutividade foi bem similar ao que se tinha anteriormente, resultando na resolução do problema. Também por observação, perceberam que esta oxidação poderia estar ocorrendo devido ao maçarico, já que este também poderia estar oxidando. Este era o único tipo de frasco que continha pontos pretos, sendo uma hipótese possível já que este frasco passa pelo processo de fire polishing, que é realizado com o maçarico.

5.1.1.3 Análise do frasco D

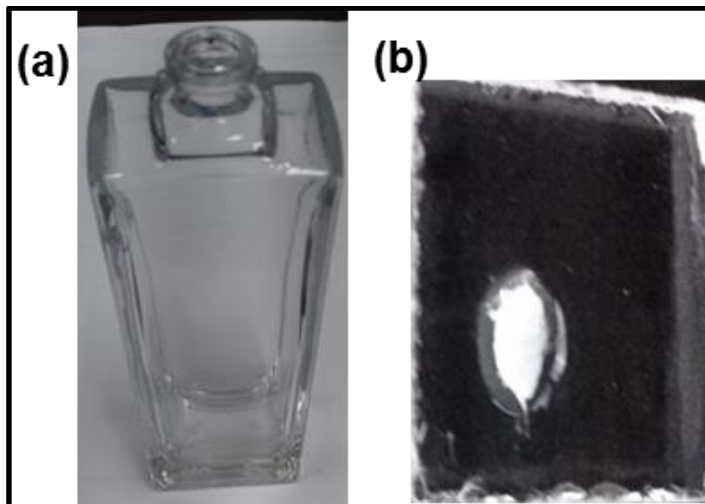
De maneira similar ao estudo realizado no item anterior, a indústria constatou a presença de impureza no interior do frasco denominado como D (13 cm de altura),

¹⁰ Schull, C. G.; Strauser, W. A.; Wollan, E. O. **Physical Review**, v 83, p. 333, 1951.

¹¹ Hart, T. R.; Adams, S. B.; Tempkin, H. In: **Proceedings of the 3rd International Conference on Light Scattering in Solids**, edited by Balkanski, M.; Leite, R. e Porto, S. Flammarion, Paris, p. 259, 1976.

com impureza presente no seu interior (pedaço do vidro possui 1,7 cm de altura), conforme mostra a Figura 21.

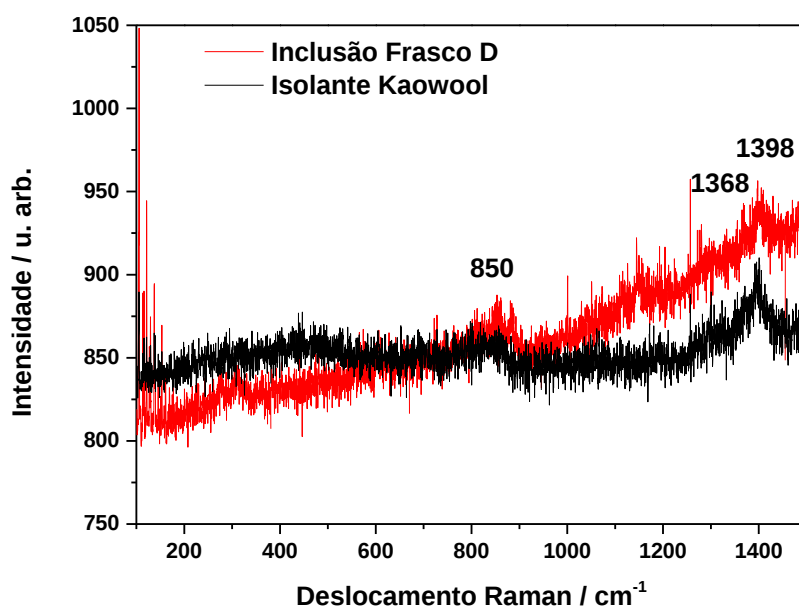
Figura 21. a) Fotografia do frasco D analisado e b) impureza no interior do frasco



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Os espectros de espalhamento Raman para o frasco D estão apresentados na Figura 22.

Figura 22. Espectros Raman da inclusão no frasco D



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

A análise (Figura 22) mostrou que a composição química da inclusão do frasco D é muito semelhante àquela do isolante Kaowool, que é o isolante para proteção da estrutura do forno. Assim, provavelmente a inclusão ocorreu devido ao contato com este material.

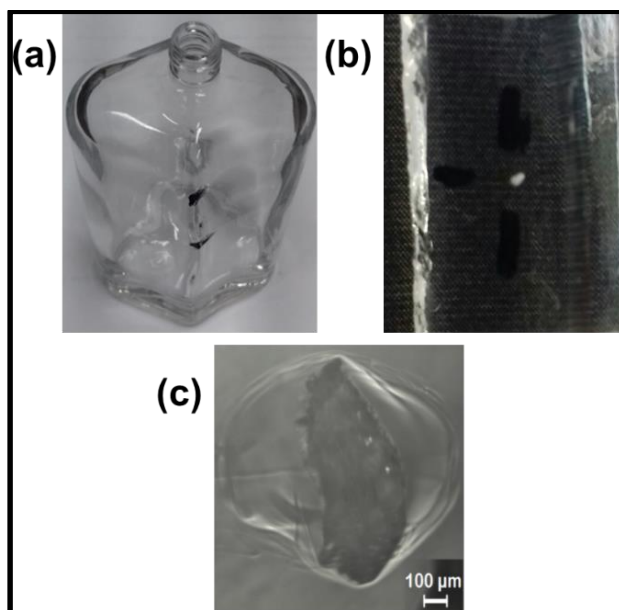
A partir dos espectros pode-se observar bandas em ~ 850 , ~ 1368 e $\sim 1398 \text{ cm}^{-1}$. A composição química deste Kaowool é 60-70 % de SiO_2 , $< 0,3$ % de Al_2O_3 e 25-40 % de $\text{CaO} + \text{MgO}$ (THERMOBRASIL, 2008). Em vidros silicatos as bandas referentes a $700\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$ referem-se ao estiramento simétrico Si-O-Si de oxigênio de ponte entre tetraedros e também em 850 cm^{-1} , ao ortosilicato, SiO_4^{4-} (YADAV; SINGH, 2015).

As bandas em 1368 e 1398 cm^{-1} são muito próximos aos valores esperados para a α -alumina que segundo a literatura são $1367,8$ e $1399,1 \text{ cm}^{-1}$ (ZHAO et al., 2011).

5.1.1.4 Análise do frasco E

A Figura 23 mostra, as fotografias do frasco (9,5 cm de altura), a, destaque da impureza (pedaço do vidro possui 2,2 cm de altura), b, e a imagem obtida a partir do microscópio óptico (com a lente de aumento de 5 vezes), c, para o frasco E.

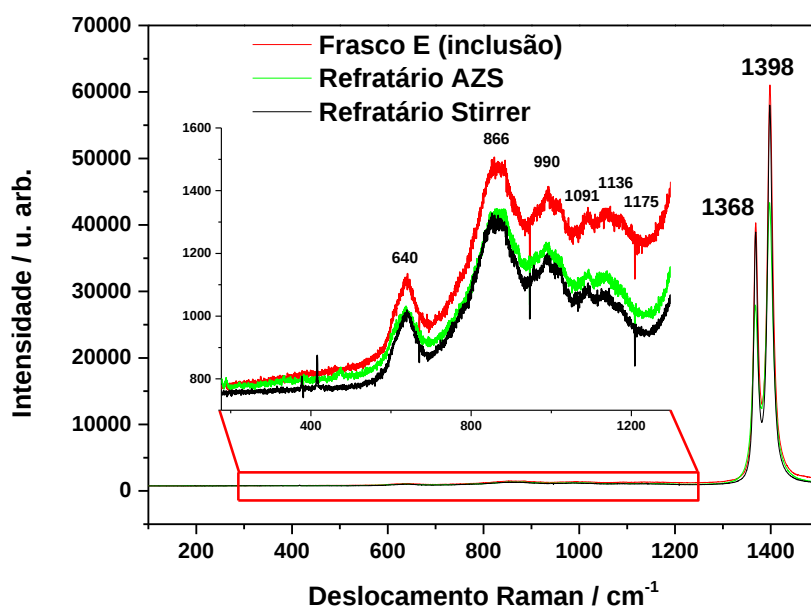
Figura 23. a) Fotografia do frasco de vidro E, b) impureza no interior do frasco e c) imagem da inclusão no frasco de vidro obtida através do microscópio óptico



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Os espectros de espalhamento Raman para o frasco E estão apresentados na Figura 24.

Figura 24. Espectros Raman do frasco E analisado e os refratários, com destaque para a região de 300 a 1300 cm^{-1}



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Na Figura 24 temos um inserto, que é a magnificação da curva, mostrando as demais bandas no espectro.

A análise por espectroscopia Raman (Figura 24) mostrou que a composição química da inclusão no frasco E é semelhante àquela dos refratários AZS e *Stirrer* que são usados na estrutura do forno. Ampliando-se os espectros dos refratários da Figura 24, observa-se as bandas correspondentes. O *Stirrer* é feito de um material refratário chamado mulita (Alta Alumina) o qual não funde a altas temperaturas (temperatura de fusão do vidro) e pode ficar em contato com o vidro sem dissolver. Já o AZS, quando sofre um aquecimento rápido, pode quebrar. Durante o processo, o desgaste do AZS é menor que da mulita. Assim, a inclusão presente no frasco E pode ser decorrente do desgaste do refratário AZS, que é um componente das paredes do forno de fusão e que é composto por alumina, zircônia e sílica ou devido ao refratário *Stirrer*.

A partir dos espectros pode-se observar bandas em ~ 640 , ~ 866 , ~ 990 , ~ 1091 , ~ 1136 , ~ 1175 , ~ 1368 e ~ 1398 cm^{-1} . Estes valores são muito próximos aos valores esperados para a α -alumina que, segundo a literatura, são 646,3, 1367,8, 1399,1 e 1175,8 cm^{-1} que é o valor de θ alumina (ZHAO et al., 2011).

5.1.1.5 Análise da borra de vidro

Durante o processo de preparação do vidro pode ocorrer a reação química entre a composição vítrea e os materiais isolantes que revestem o forno, dando origem a um material cristalino chamado de borra de vidro. A borra de vidro foi analisada por espectroscopia Raman e usada como referência na análise das impurezas nos vidros. Na Figura 25 é mostrado o aspecto físico da borra de vidro (7,5 cm de largura).

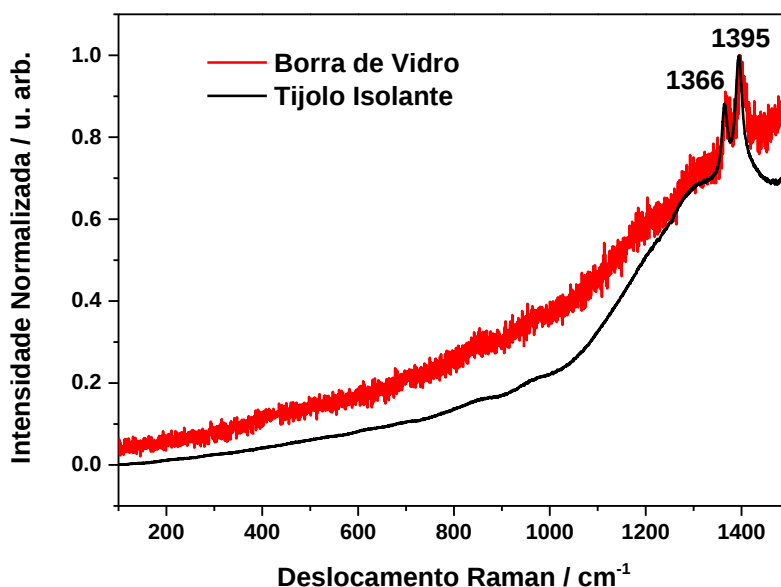
Figura 25. a) Fotografia da borra de vidro



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Na Figura 26 são mostrados os espectros obtidos da borra de vidro e do tijolo isolante do forno.

Figura 26. Espectros Raman da borra de vidro analisada



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Podemos observar na Figura 26 que as bandas referentes ao tijolo na região de 1366-1395 cm⁻¹ também são encontradas na borra de vidro, indicando que houve a reação química a partir do contato do vidro com o isolante.

As bandas em 1366 e 1395 cm⁻¹ são muito próximas aos valores esperados para a α -alumina, que segundo a literatura são 1367,8 e 1399,1 cm⁻¹ (ZHAO et al., 2011).

5.2 Estudo de bolhas em frasco âmbar

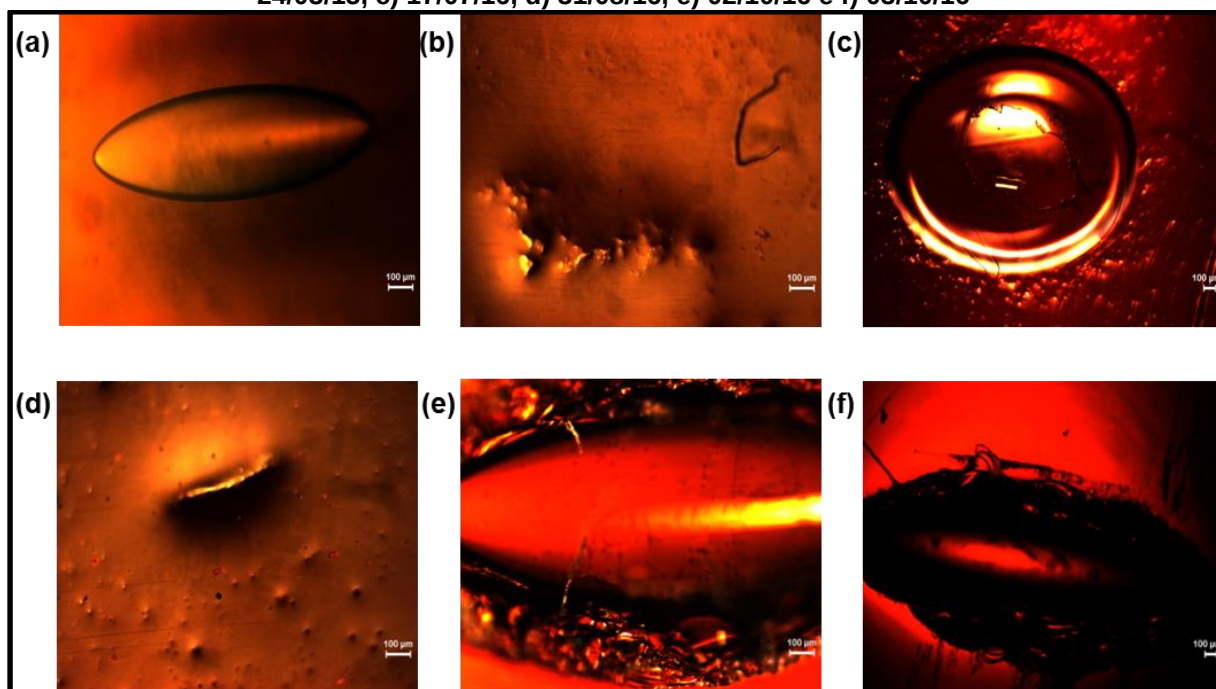
Durante o andamento dos estudos a empresa se deparou com um problema severo de formação de bolhas (chamado de crise de bolhas) e que levou a uma perda considerável em sua produção. Logo no início dos estudos, nos foi passado que uma esfera de metal (~2 cm) havia sido encontrada nos canais do alimentador (feeder). Iniciou-se um estudo da composição das bolhas para tentar identificar os possíveis causadores do problema. Foi feito um estudo teórico dos processos de óxi-redução envolvendo a formação de bolhas em frasco âmbar. Primeiramente, foi analisado, toda matéria-prima para saber se tinha ocorrido alguma mudança de composição quanto às concentrações de carbonatos, ou SO₃, pois essas seriam as

possíveis fontes de CO₂ ou SO₂ durante o processo de decomposição da matéria-prima e, portanto, os mais prováveis formadores de bolhas no processo.

Na literatura foi encontrado um estudo de casos com imagens de bolhas muito semelhantes as do frasco âmbar. Este estudo possui composição química muito semelhante ao estudado neste trabalho. As principais causas de bolhas eram devido à depósitos de carbono, partes de materiais refratários, metais, alta porcentagem de Fe₂O₃ no vidro, entre outros. A composição desses gases dentro das bolhas eram praticamente 90 % de SO₂ (OCCURANCES..., 2013).

A Figura 27 foi obtida a partir do microscópio Leica DM 2500 M e mostra bolhas em frascos de vidro obtidos em diferentes datas durante a crise das bolhas. As imagens 27 c e f foram obtidas com a lente de aumento de 5 vezes, as demais com a de 10 vezes.

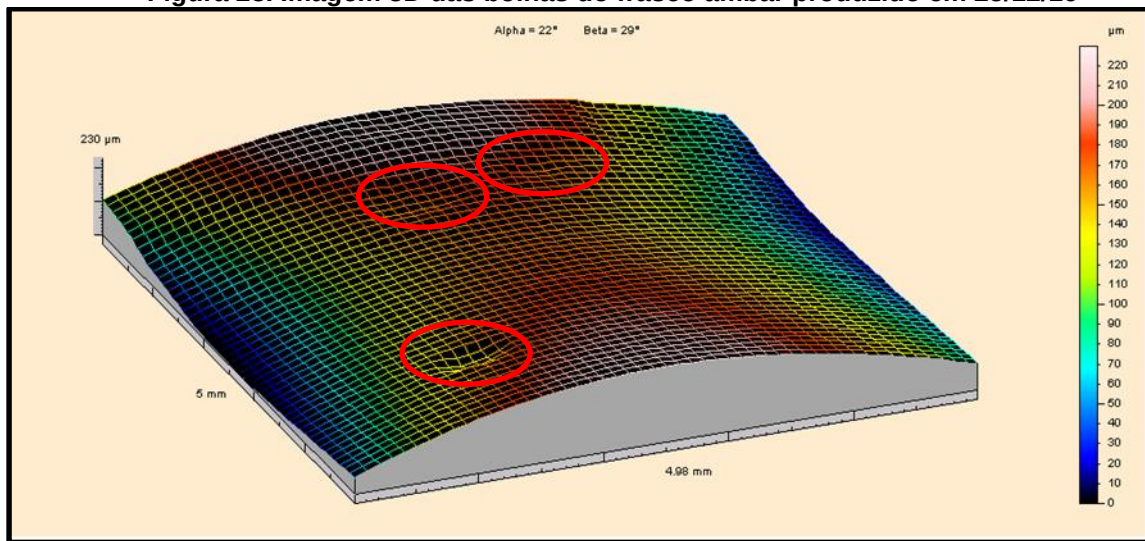
Figura 27. Imagens de microscopia óptica das bolhas em frascos de vidro a) 30/07/14, b) 24/03/15, c) 17/07/16, d) 31/08/16, e) 02/10/16 e f) 03/10/16



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

A Figura 28 foi obtida a partir do perfilômetro e ilustra a profundidade das bolhas na superfície externa do frasco produzido em 25/12/16.

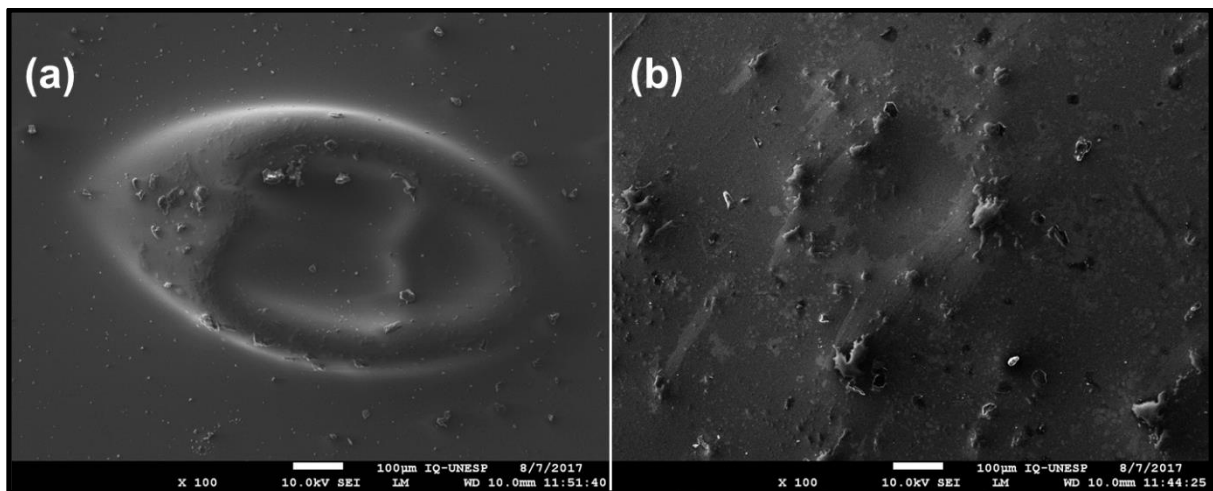
Figura 28. Imagem 3D das bolhas do frasco âmbar produzido em 25/12/16



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

A Figura 29 mostra as micrografias das bolhas obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura para os frascos de vidro analisados.

Figura 29. Imagens obtidas a partir do Microscópio Eletrônico de Varredura de diferentes frascos de vidro (a) bolha de 17/11/16 e (b) bolha de 27/04/17



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

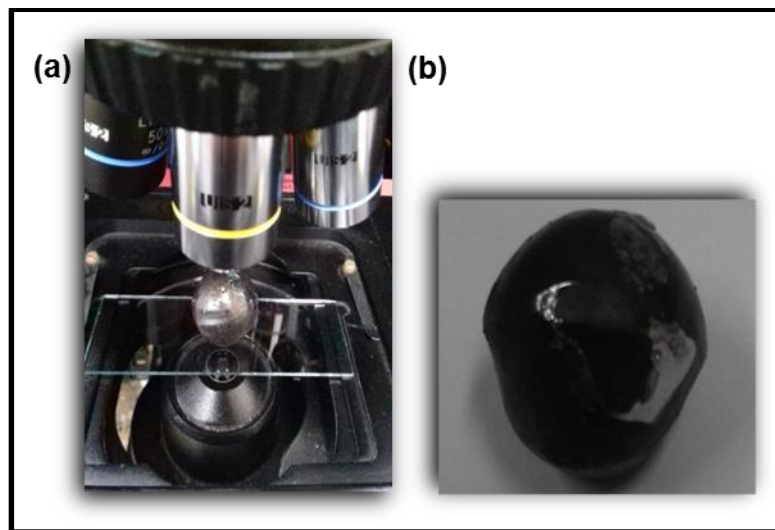
A Figura 30 mostra a imagem obtida a partir do microscópio Leica DM 2500M mostrando a presença de cristais nas bolhas, obtidas com a lente de aumento de 5 vezes.



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Paralelamente iniciou-se o estudo da composição da esfera metálica usando espectroscopia Raman, para compreender a relação da esfera com a crise de bolhas. A Figura 31 mostra a esfera de metal estudada.

Figura 31. a) Fotografia mostrando a esfera no microscópio acoplado ao espectrômetro Raman e b) detalhe da esfera de metal

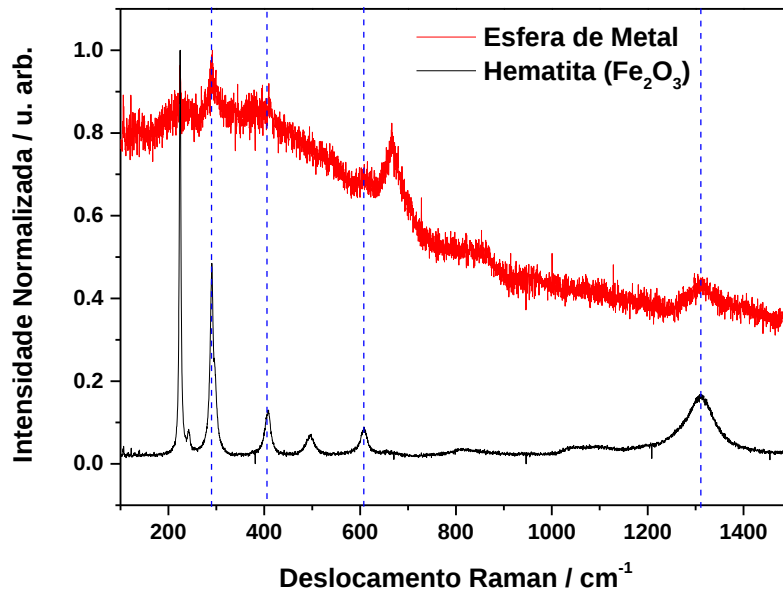


Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Os espectros Raman da esfera correspondem em parte à hematita Fe_2O_3 (comparação com a base de dados que temos das matérias-primas), que pode ser originada pela oxidação do ferro em contato com o vidro fundido, Figura 32. Como podemos notar na Figura 32, muitas bandas referentes à hematita correspondem àsquelas da esfera de metal, entretanto, algumas bandas ainda não foram identificadas e os estudos ainda estão em andamento (juntamente com a

espectroscopia Raman, foi realizada várias análises para saber se era realmente um metal (análise de densidade, ponto de fusão, odor e análise com um imã, para saber seu caráter magnético)).

Figura 32. Espectros Raman comparando a esfera de metal com uma referência de hematita

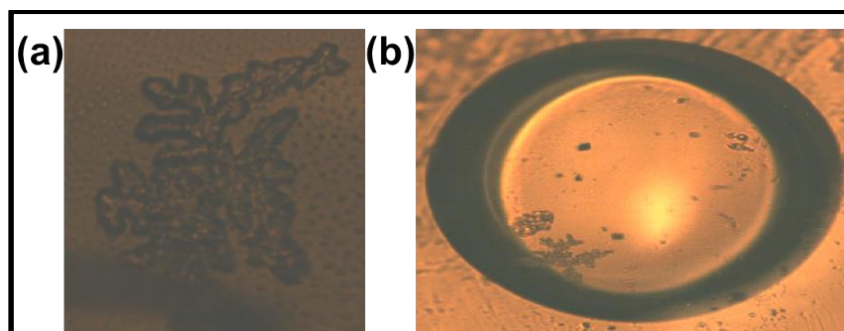


Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Assim, iniciou-se o estudo das bolhas através da espectroscopia micro-Raman.

Na Figura 33 é mostrada em detalhes a microscopia óptica das bolhas de frascos diferentes e do material cristalino em seu interior.

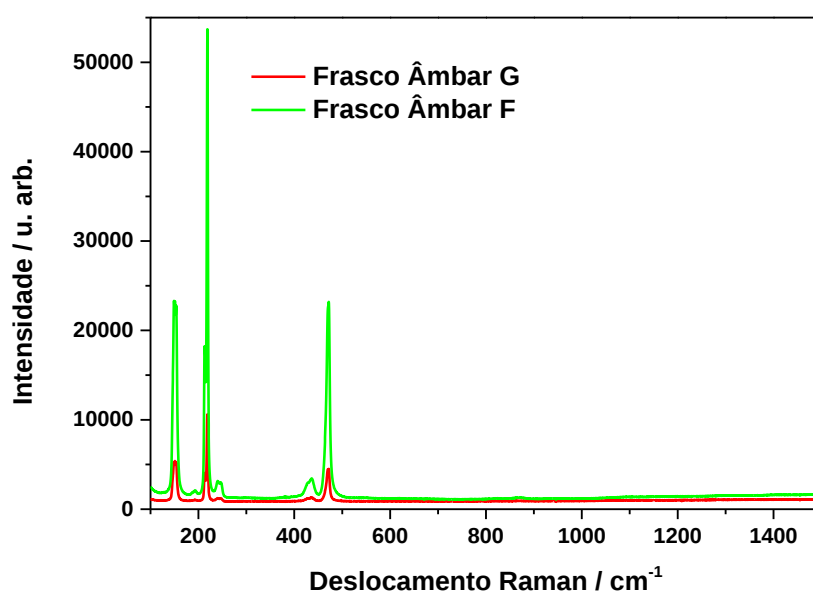
Figura 33. a) Imagem da inclusão cristalina dentro da bolha no frasco (com a lente de aumento de 50 vezes) e b) imagem da bolha na superfície do frasco e das inclusões cristalinas em seu interior (com a lente de aumento de 10 vezes)



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

No decorrer dos meses foi observado um problema semelhante do aparecimento de impurezas nos vidros. Assim, foi obtido espectros Raman de outros frascos produzidos, como observamos na Figura 34. Independente das amostras, foram obtidos os mesmos padrões de impureza dentro do seu interior antes, durante e após a crise.

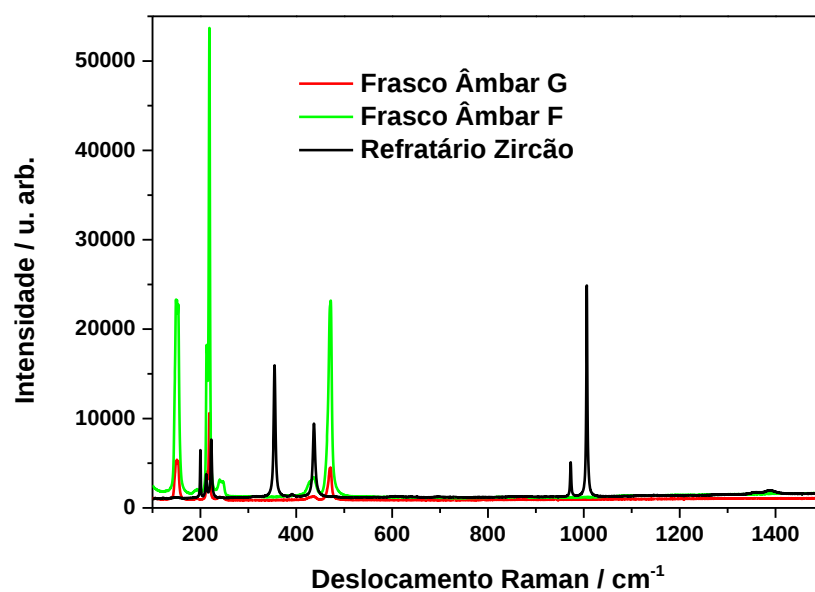
Figura 34. Espectros Raman obtidos das impurezas



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Devido à natureza cristalina da impureza, foi realizada uma comparação com os materiais refratários que compõem a estrutura do forno, sendo um deles o zircão (ZrSiO_4). Na Figura 35 é mostrada a comparação entre os espectros das impurezas obtidos de dois frascos e do zircão.

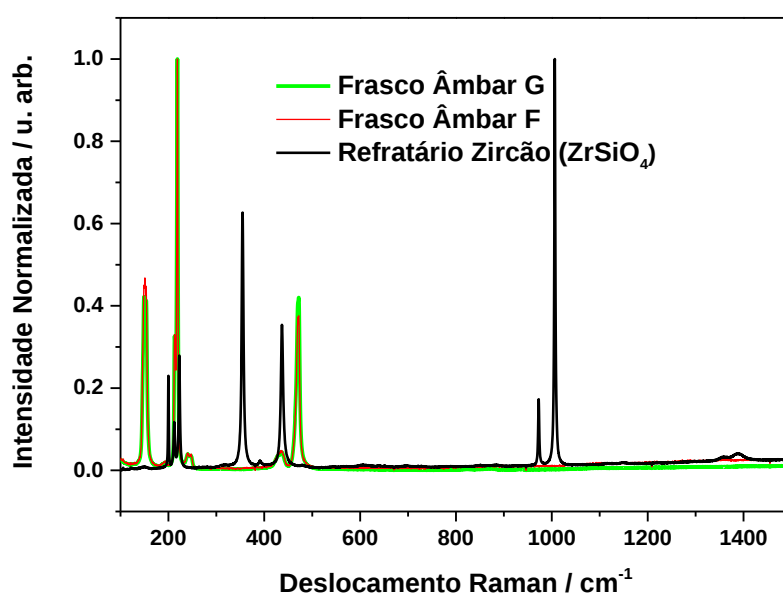
Figura 35. Espectros Raman obtidos das impurezas comparados com o refratário Zircão



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Na Figura 36 é mostrada a comparação entre os espectros das impurezas obtidos de dois frascos e do zircão normalizadas.

Figura 36. Espectros Raman obtidos das impurezas comparados com o refratário Zircão normalizadas

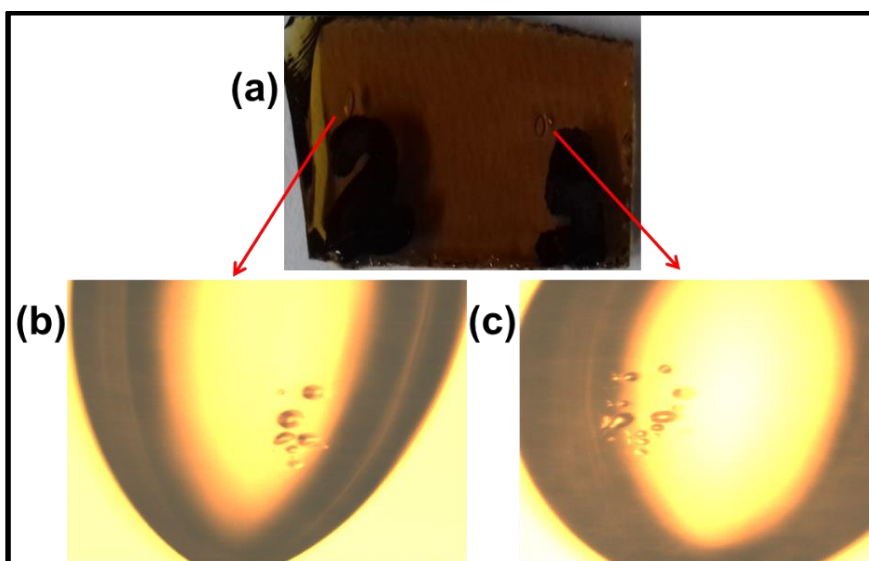


Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Foi feita análise de frascos de vidro com aumento de extração para compreender a relação da extração com as impurezas dentro das bolhas.

Nas Figuras 37 (a, b e c) são mostradas as bolhas no frasco (pedaço do vidro possui 1,7 cm de largura), as imagens das bolhas na superfície do frasco (com a lente de aumento de 10 vezes) e das inclusões cristalinas em seu interior, respectivamente, com aumento de extração dos frascos.

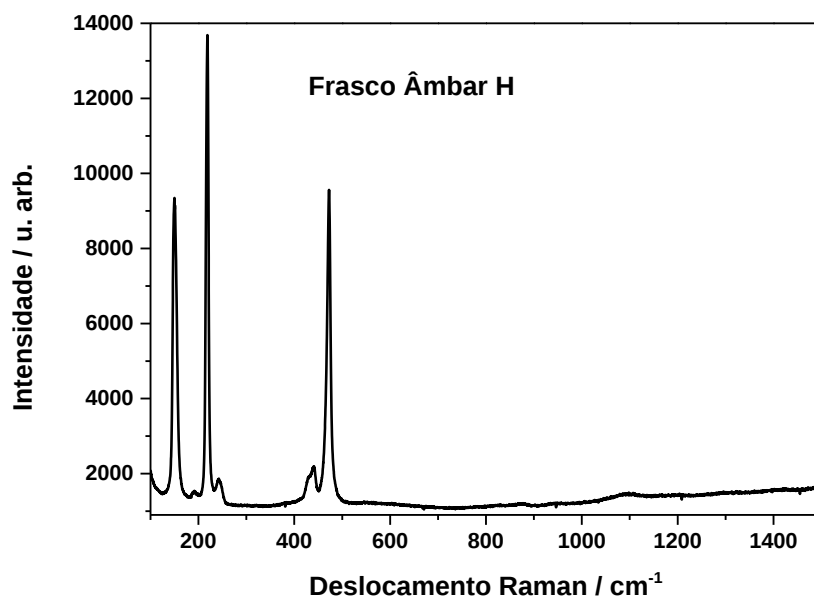
Figura 37. a) Foto das bolhas no frasco de vidro com aumento de extração, b) e c) imagens das bolhas na superfície do frasco e das inclusões cristalinas em seu interior



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

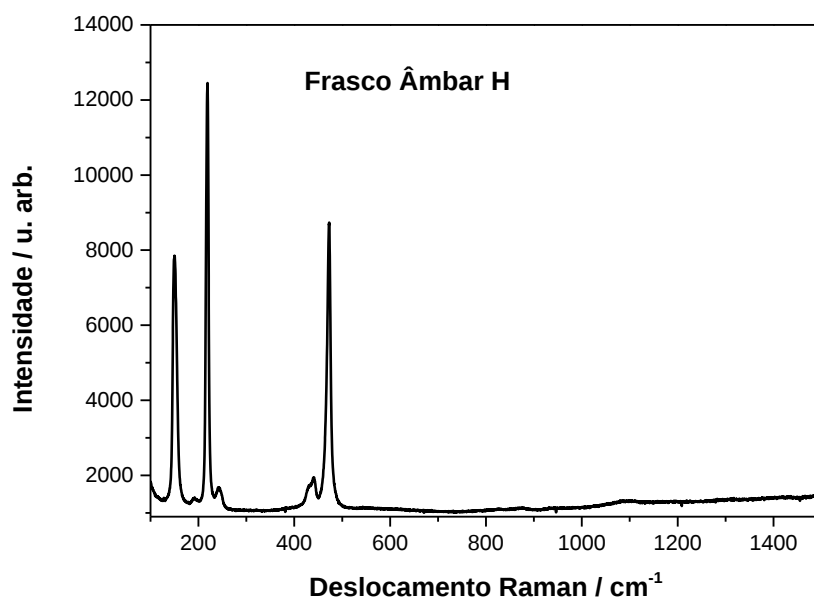
Nas Figuras 38 e 39 são mostrados os espectros Raman das impurezas das bolhas no frasco.

Figura 38. Espectro Raman obtido das impurezas na bolha 2 no frasco H



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Figura 39. Espectro Raman obtido das impurezas na bolha 1 no frasco H



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

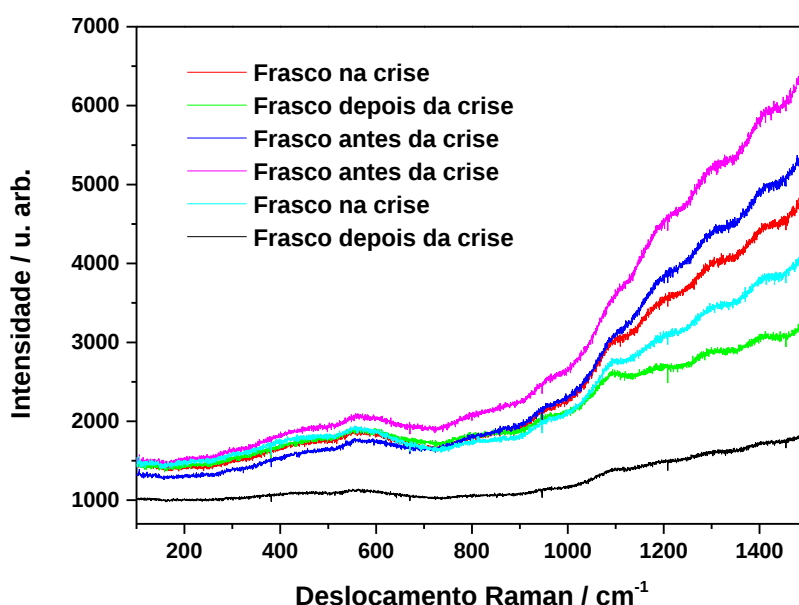
A partir dos espectros pudemos observar que as bandas em ~192, ~218, ~243, ~430, ~440, ~472 cm⁻¹ se repetem. Segundo a literatura temos semelhança

com as bandas B_{1g} 214 cm^{-1} e A_{1g} , $\nu_2(\text{SiO}_4)$ 439 cm^{-1} que são referentes ao zircão (GUCSIK et al., 2004) e em 431 cm^{-1} com a α -alumina (LI; LEI; TANG, 2010).

As bolhas possuem em torno de $300\text{ }\mu\text{m}$ e as impurezas dentro das bolhas possuem em torno de $30\text{ }\mu\text{m}$.

Apesar do padrão cristalino observado dentro das bolhas nos frascos de vidro, a composição química não apresentou nenhuma mudança significativa antes, durante e após o surgimento das bolhas nos frascos de vidro, como pode-se observar nos espectros Raman da Figura 40.

Figura 40. Espectro Raman da composição química



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Após estas constatações, vários outros frascos que possuíam bolhas foram analisados e pudemos observar que o padrão de impureza se mantinha. Durante a discussão com os responsáveis pela produção, várias hipóteses foram formadas. Primeiramente, supomos que estava havendo o desprendimento de material cristalino proveniente dos refratários e tais materiais poderiam estar em processo de decomposição formando as bolhas, e talvez devido ao processo de formação estar ocorrendo no final do processo, a bolha não era eliminada naturalmente durante o processo e permanecia na “gota” e, portanto, no frasco.

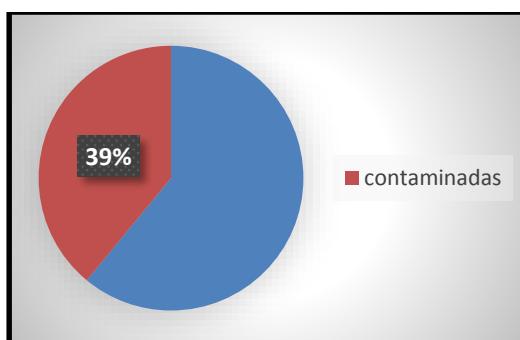
A segunda hipótese, e hoje a mais aceita, é que durante o processo o líquido é homogeneizado no forno por processos de convecção. Em algumas produções foi necessário aumentar a velocidade de produção, pois a demanda era muito grande e os prazos de entrega pequenos. Esse procedimento intensifica os processos de convecção e isto faz com que materiais não fundidos e também refratários sejam arrastados pelo contato com o vidro líquido que é muito viscoso. Quando o material refratário é envolvido por bolhas, estas se tornam mais “pesadas” e não conseguem se desprender do líquido a tempo, permanecendo assim no vidro. Esta hipótese foi confirmada, pois durante os dias em que a produção foi acelerada houve uma maior incidência de bolhas. Este fato vem de encontro com um dos maiores problemas encontrado pela indústria no momento que é a deterioração do forno, pois o mesmo já está no final de sua vida útil.

Foi realizado um estudo estatístico das bolhas para analisar a quantidade de bolhas que estavam contaminadas e vazias. Estudou-se também a influência da extração no volume de bolhas para identificar se as bolhas eram formadas no forno ou no feeder.

Nas Figuras 41, 42 e 43 são mostradas as quantidades de impurezas encontradas dentro das bolhas nos frascos antes da crise, durante a crise e com o aumento de extração para efeito de comparação. A crise de bolhas foi o período em que se teve um aumento incontrolável de bolhas nos frascos de coloração âmbar. Foram analisados 85 frascos, sendo que:

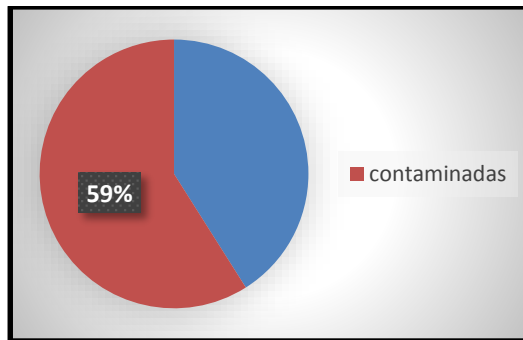
- Antes da crise: de 41 frascos, 16 estavam contaminados.
- Durante a crise: de 39 frascos, 23 estavam contaminados.
- Com aumento de extração: de 5 frascos, 5 estavam contaminados.

Figura 41. Quantidade de frascos contaminados antes da crise



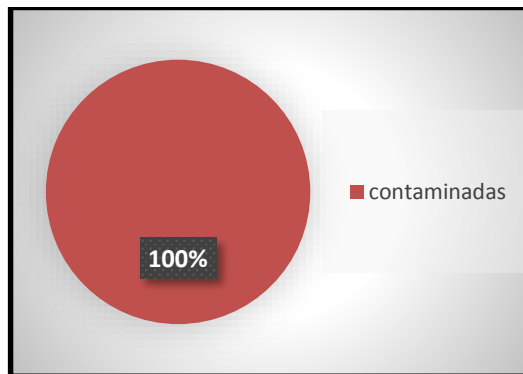
Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Figura 42. Quantidade de frascos contaminados durante a crise



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Figura 43. Quantidade de frascos contaminados com aumento de extração



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Após este estudo ficou claro que o aumento das impurezas ocorreu após o aumento de extração (aumento da produção para um curto tempo de entrega dos artigos aos clientes).

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

Nos processos estudados neste trabalho podemos tirar as seguintes conclusões.

- Das análises das impurezas encontradas nos vidros foi possível observar que não há apenas uma fonte de impureza. As impurezas podem ser provenientes da oxidação do ferro (Frascos B e C) o que pode levar à formação da fase cristalina da hematita ou da presença de refratários não fundidos na composição vítrea (Frasco E), ou ainda devido à reação química do vidro com o isolante durante o processo de fusão (Frasco D).
- As bolhas possuem diversas origens, que podem ser devido à oxidação de compostos químicos durante o processo de preparação dos vidros e o mais importante decorrente do desprendimento de materiais refratários que dificultam a eliminação das bolhas durante o processo.
- A espectroscopia micro-Raman é uma técnica muito versátil para identificação de impurezas cristalinas em frascos de vidros. Por ser uma técnica não destrutiva e que possibilita a medida de substâncias no interior dos vidros, esta se mostra muito útil para analisar impurezas no interior de materiais não-cristalinos.

CAPÍTULO 7 – PERSPECTIVAS

➤ Impurezas

- ✓ Contribuir para diminuir a incidência de impurezas em frascos de vidros analisando todo o processo produtivo.
- ✓ Diminuir a incidência de bolhas analisando a composição dos vidros tendo por base dados experimentais. Estudar se as bolhas são geradas por contaminantes ou não, avaliar onde são formadas e estudar a influência da extração no volume de bolhas.

➤ Viscosidade|Trinca e composição da matéria-prima

- ✓ Estudar a viscosidade buscando melhorar o processo de estampagem evitando a formação de trincas nos diversos frascos de vidro;
- ✓ Estudar a influência da matéria-prima no processo de formação de trincas nos frascos de vidro.

➤ Metal Line|estudo da velocidade da gota

- ✓ Elevar a velocidade atual da gota de 5,5 m/s para 7,0 m/s no F5, diminuindo os problemas encontrados nos frascos de vidro.

➤ Vidro Green |fase I - Sucatas

- ✓ Estudo de matérias-primas de fontes diversificadas para produção de frascos de vidro em escala industrial.

Vidro Green |fase II – matéria-prima verde

- ✓ Estudo de materiais alternativos para produção de frascos de vidro em escala industrial.

REFERÊNCIAS

- AKERMAN, M. **Introdução ao vidro e sua produção**. São Paulo: ABIVIDRO, 2013. Escola do Vidro. Disponível em: <<http://www.certev.ufscar.br/documentos/arquivos/introducao-ao-vidro>>. Acesso em: 27 dez. 2017.
- AKERMAN, M. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**. CETEV, 2000. Disponível em: <<http://www.ceap.br/material/MAT10052011151508.pdf>>. Acesso em: 19 mai. 2017.
- ALVES, L. A.; GIMENEZ, I. de F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, edição especial, p. 9-20, 2001. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_divulgacao_vidros.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2017.
- ANDO, R. A. **Espectroscopia vibracional, raman ressonante e eletrônica de nitroderivados em sistemas conjugados**. 2005. 144 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, 2005. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46132/tde-07022007-141548/pt-br.php>>. Acesso em: 22 jan. 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE VIDRO. **Verescence - Grupo internacional especializado na fabricação de frascos de vidro**. Disponível em: <<https://www.abividro.org.br/verescence>>. Acesso em: 11 dez. 2017.
- CABRAL, J. D. D. **Sistema de apoio operacional aplicado à inspeção da qualidade visual de produtos de vidro para embalagens e uso doméstico**. 2013. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Nove de Julho, São Paulo, 2013. Disponível em: <<https://bibliotecatede.uninove.br/bitstream/tede/198/1/Joao%20David%20Daminelli%20Cabral.pdf>>. Acesso em: 11 dez. 2017.
- CALLISTER, JÚNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 8 ed. John Wiley & Sons, 2010. 1000 p.
- FARIA, D. L. A. de; SILVA, S. V.; OLIVEIRA, M. T. de. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 28, p. 873-878, 1997. Disponível em: <[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199711\)28:11%3C873::AID-JRS177%3E3.0.CO;2-B/epdf](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11%3C873::AID-JRS177%3E3.0.CO;2-B/epdf)>. Acesso em 8 jan. 2018.
- FELISBERTO, C. B. **Rendimento e cor de selênio e seus compostos na coloração de vidros sodo-cálcicos**. 2006. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-19042007-141556/pt-br.php>>. Acesso em: 11 dez. 2017.

FRANCO, D. F. **Processo de preparação de vidros pela reação de coacervação de polifosfato em solução aquosa, em temperatura ambiente**. 2011. 153 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.

GUCSIK, A. et al. Infrared and Raman spectra of ZrSiO_4 experimentally shocked at high pressures. **Mineralogical Magazine**, v. 68, n. 5, p. 801-811, 2004.

INDÚSTRIA HOJE. **Como é fabricado o vidro?** 2013. Disponível em: <<https://www.industriahoje.com.br/como-e-fabricado-o-vidro>>. Acesso em: 21 nov. 2017.

JORGE N. **Embalagens para alimentos**. São Paulo: Cultura Acadêmica: Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 2013. 194 p. Disponível em: <<http://www.santoandre.sp.gov.br/pesquisa/ebooks/360234.PDF>>. Acesso em: 11 out. 2017.

KAWAGUCHI, M. **Evaluation of behavior of fining agents in glass melting process**. In: MEETING ON GLASS AND PHOTONIC MATERIALS, 57th; Symposium of Glass Industry Conferences of Japan, 12th, 2016, Kyoto. Disponível em: <<http://www.neg.co.jp/uploads/eobofaigmp.pdf>>. Acesso em: 24 out. 2017.

LI, P. G.; LEI, M.; TANG, W. H. Raman and photoluminescence properties of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ microcones with hierarchical and repetitive superstructure. **Materials Letter**, v. 64, p. 161-163, 2010. Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0167577X09007952/1-s2.0-S0167577X09007952-main.pdf?_tid=2e5ae97a-bb64-4b31-aa08-a4394162942e&acdnat=1520884701_14c10acab27427154d7695f4ae2876ec>. Acesso em: 06 fev. 2018.

MAIA, S.B. **O vidro e sua fabricação**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 212 p. (Coleção Interdisciplinar).

MALEIANE, F. M. F. **Transformações físico-químicas durante a fusão de vidros técnicos**. 2016. 57 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Eduardo Mondlane, Maputo, 2016. Disponível em: <<http://www.repositorio.uem.mz/bitstream/123456789/152/1/2016%20-%20Francisco%20Manuel%20F.%20Maleiane%20.pdf>>. Acesso em: 06 fev. 2018.

MANOEL, J. A. H. M. C. **Análise de processos fabris na BA Vidro**. 2010. 55 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Industrial e Gestão) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2010. Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/59746/1/000144822.pdf>>. Acesso em: 11 dez. 2017.

MANSANO, F. G. **Planejamento de reformas de fábricas na indústria de vidro para embalagem**. 2007. 141 f. Monografia (Engenharia de Produção) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://pro.poli.usp.br/wp-content/uploads/2012/pubs/planejamento-de-reformas-de-fabricas-na-industria-de-vidro-para-embalagem.pdf>>. Acesso em: 11 dez. 2017.

NALIN, M. **Vidros polianiónicos à base de antimônio**. 2002. 140 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, 2002.

NAVARRO, J.M.F. **El vidrio: constitución fabricación propiedades**. 3. ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas: Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2003. 684 p.

OCCURANCES of amber streak & bubbles in flint glass. 2013. Disponível em: <<http://aigmf.com/Occurrence%20of%20Seed%20Arun%20Kumar%20D,AGI.pdf>>. Acesso em: 29 mai. 2017.

RODRIGUES, A. de G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 4309-1/4309-9, 2012. Disponível em: <<http://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/344309.pdf>>. Acesso em: 21 set. 2017.

RODRIGUES, A. C. M.; PEITL, O. **Reciclagem de vidros no Brasil: um panorama geral**. Disponível em: <<http://www.lamav.ufscar.br/artpdf/cyted1999.pdf>>. Acesso em: 17 nov. 2017.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Ed. UNESP, 2008. 223 p.

SALA, O et al. **Espectroscopia Raman: princípios e aplicações**. São José dos Campos: Oficinas Gráficas da Fundação Vale Paraibana de Ensino, 1984. 242 p.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts**. 3. ed. Chichester, John Wiley & Sons, 1994. 347 p.

THERMOBRASIL. **Manta Superwool 607**. Campinas, 2008. Disponível em: <<http://www.thermobr.com.br/manta-sw-607.htm>>. Acesso em: 17 jan. 2018.

VERESCENCE. **Empresa: quem somos nós**. Disponível em: <<http://www.verescence.com/pt/empresa>>. Acesso em: 11 dez. 2017.

WONDERGEM-DE BEST, A. W. M. **Redox behavior and fining of molten glass**. 1994. 306 f. Thesis (Doctor) - Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 1994. Disponível em: <<https://pure.tue.nl/ws/files/1814035/426291.pdf>>. Acesso em: 20 jul. 2017.

YADAV, A. K; SINGH, P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. **RSC Advances**, v. 5, p. 67583-67609, 2015.

ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490-495, 2017.

Disponível em:

<http://lamav.weebly.com/uploads/5/9/0/2/5902800/the_glassy_state_of_matter_its_definition_and_ultimate_fate.pdf>. Acesso em: 30 set. 2017.

ZHAO, T. et al. Synthesis of supported catalysts by impregnation and calcination of low-temperature polymerizable metal-complexes. **Topics in Catalysis**, v. 54, p. 1163-1174, 2011. Disponível em:

<<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs11244-011-9738-2.pdf>>. Acesso em: 18 jan. 2018.

ANEXOS

ANEXO A - Estudo de Brilho/Transparência

A indústria observou que para alguns frascos o brilho era inferior aquele observado em frascos similares das empresas concorrentes. Neste sentido foi realizado um estudo para verificar quais parâmetros poderiam ser modificados com o objetivo de preparar um vidro menos rugoso.

Foram analisados três tipos de frascos. Dois frascos denominadas de I (frascos I1 e I2) fornecidos pela indústria, um frasco (denominado de J) da concorrência e outro frasco (denominado de K) para efeito de comparação. O estudo iniciou-se com o frasco I conforme ilustrado na Figura 44.

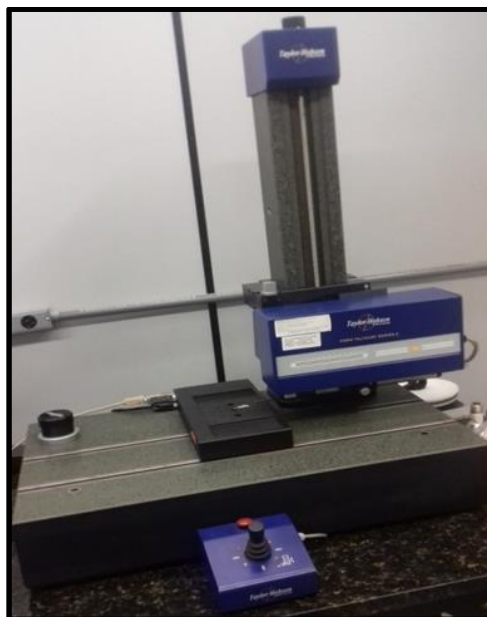
Figura 44. Fotografia do frasco I



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

A Figura 45 mostra o equipamento usado nas medidas de perfilometria.

Figura 45. Fotografia do rugosímetro Taylor & Hobson - Medidas de rugosidade e acabamento 3D



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Os dados de rugosidade obtidos para os frascos fornecidos pela indústria (sem tratamento), com polimento (realizado com a lixa de 1200 - esta lixa diminuiu a rugosidade do vidro, já que esta possui granulometria mais fina do que as outras lixas que deixou o material mais rugoso) e dos concorrentes estão resumidos nas Tabelas 5, 6 e 7, respectivamente. Entende-se por R_a como sendo a rugosidade média, dada pela média aritmética dos desvios do perfil, e R_c a altura média das irregularidades no perfil de rugosidade.

Tabela 5. Parâmetros de rugosidade no frasco I sem lixar (sem tratamento)

Parâmetros (μm)	Frasco I (sem lixar)
R_a	0,0573
R_c	0,1959

Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Tabela 6. Parâmetros de rugosidade no frasco I com lixa de 1200

Parâmetros (μm)	Frasco I (lixa 1200)
R_a	0,0269
R_c	0,0846

Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Tabela 7. Parâmetros de rugosidade comparativos

Parâmetros (μm)	Frasco I (sem lixar)	Frasco J	Frasco K
Ra	0,0573	0,0197	0,0289
Rc	0,1959	0,0673	0,0743

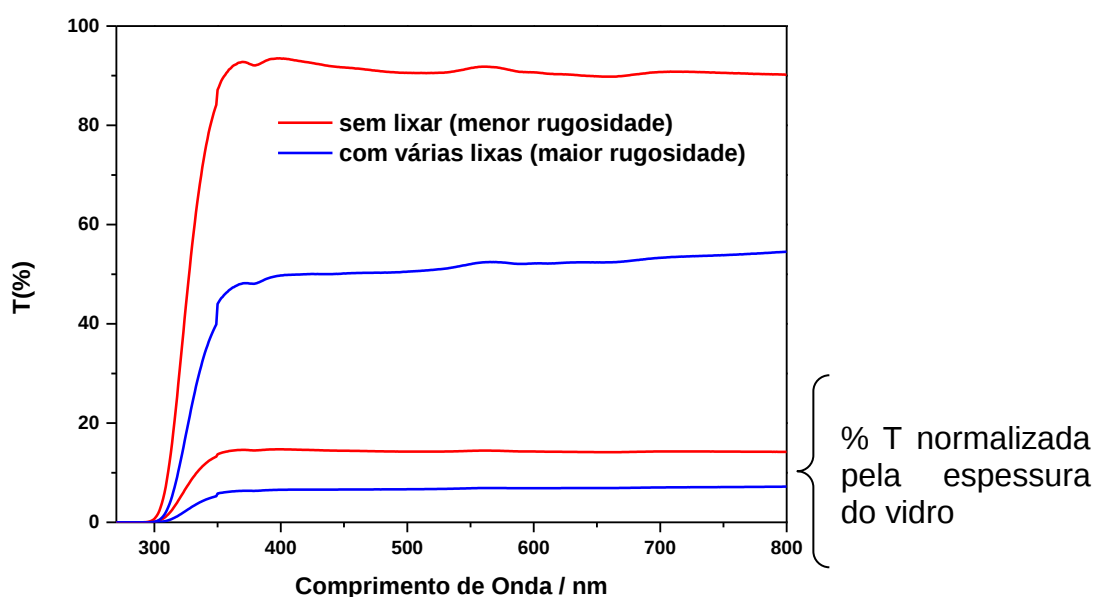
Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Os parâmetros de rugosidade dos concorrentes (frascos J e K) são, aproximadamente, 2 a 3 vezes menores que o frasco I (preparado a partir do molde chamado nodular). A partir destes parâmetros foi possível sugerir algumas ações que permitiram a melhora na qualidade do vidro.

- A troca do molde,
- Aumento do tempo de fire polishing, que corresponde ao processo de polimento realizado na linha de produção através de uma chama para diminuir a rugosidade, aumentando o brilho do material.

Além da análise por perfilometria, utilizava-se a espectroscopia na região do UV-Vis para compreender a relação de que quanto maior a rugosidade menor é a transmitância do material, o que auxiliou no estudo de brilho/transparência. Na Figura 46 mostra a transmitância na região do UV-vis do frasco I sem tratamento e após lixar.

Figura 46. Espectro de transmitância na região do UV-vis do frasco de vidro I



Os moldes utilizados para fabricação dos frascos de vidros não são produzidos na fábrica. A empresa possui atualmente 5 tipos de moldes sendo fabricados a partir de aço inoxidável, nodular, vermicular, Q3 e bronze. Este último possui uma propriedade de troca térmica mais rápida que os demais. A diferença entre os moldes está na matéria-prima que os constituem, isto é, grafite dentro do ferro fundido. A superfície do molde nodular possui formato de “bolinhas” enquanto que o Q3 possui formato de “palitinho”, fazendo com que transmita melhor o calor.

A partir deste estudo foi feita uma sugestão de substituição do molde nodular pelo vermicular ou Q3, além do aumento do tempo de fire polishing, uma vez que aparentemente o problema estaria no fato do molde estar “estampando” suas características superficiais no vidro. O brilho está relacionado ao índice de refração e ao espalhamento de luz pela superfície do vidro. Se a superfície for muito rugosa o vidro vai espalhar mais a luz e, conseqüentemente, o brilho irá diminuir.

Após a empresa realizar os testes com o novo molde vermicular, realizaram-se novas medidas de rugosidade com dois frascos de vidros iguais ao frasco I, porém com o novo molde. Foram denominados por frasco I vermicular 1 e I vermicular 2. Também foram obtidas as medidas de rugosidade para outros dois frascos de formatos diferente (Figura 47) do frasco I, aos quais foram chamados de L nodular e L vermicular, por serem feitos com o molde nodular e com o novo molde vermicular.

Figura 47. Fotografia do frasco L



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Os resultados obtidos pela análise de perfilometria estão resumidos nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8. Parâmetros de rugosidade com molde nodular e vermicular do frasco I

Parâmetros (μm)	Frasco I (nodular)	I vermicular 1	I vermicular 2
Ra	0,0573	0,0143	0,0151
Rc	0,1959	0,0505	0,0520

Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Tabela 9. Parâmetros de rugosidade dos frascos L

Parâmetros (μm)	Frasco L nodular	Frasco L vermicular
Ra	0,0461	0,0325
Rc	0,1385	0,0893

Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Conforme nota-se na Tabela 8, a mudança do molde de nodular para vermicular para o frasco I levou a uma diminuição nos parâmetros de rugosidade, o que ocasionou uma melhora no processo. Os novos frascos possuem rugosidade menor que os frascos da concorrência e como consequência da melhora na rugosidade, os vidros se tornaram mais brilhantes. A mudança do molde de nodular para vermicular para o frasco L também levou a uma diminuição nos parâmetros de rugosidade, entretanto, menos sensível que para os frascos I.

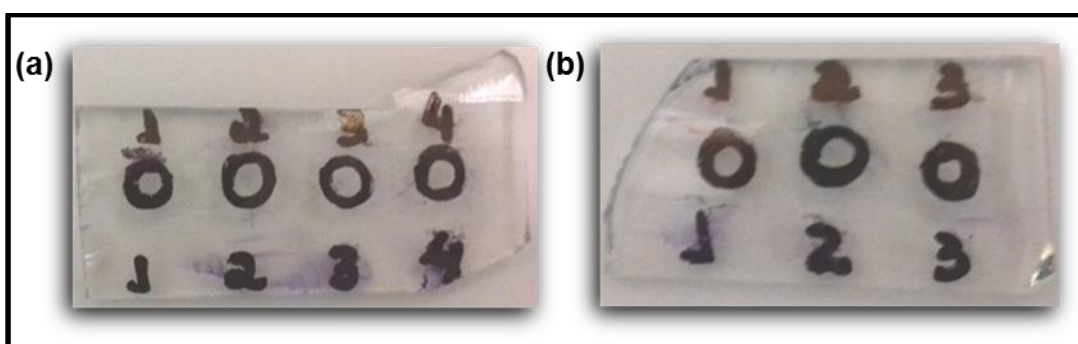
Assim, a substituição do molde nodular para vermicular melhorou a qualidade óptica dos frascos conforme mostra os resultados obtidos por perfilometria, diminuindo a rugosidade e, conseqüentemente, aumentando o brilho.

ANEXO B - Montagem de um protocolo para avaliar a qualidade óptica do vidro

Um dos problemas da indústria na produção de frascos de vidro reside no fato de que a matéria-prima utilizada já apresenta traços de ferro, tornando os mesmos de coloração esverdeada. Desta maneira nos foi requisitado um protocolo para a avaliação da qualidade óptica dos frascos.

Primeiramente, o estudo foi dividido em duas etapas de vidros diferentes, conforme mostra a Figura 48. O primeiro foi dividido em quatro partes (Figura 48 a) e o segundo em três partes (Figura 48 b). Em cada círculo desenhado fez-se a medida de transmitância empregando um Espectrofotômetro UV-vis.

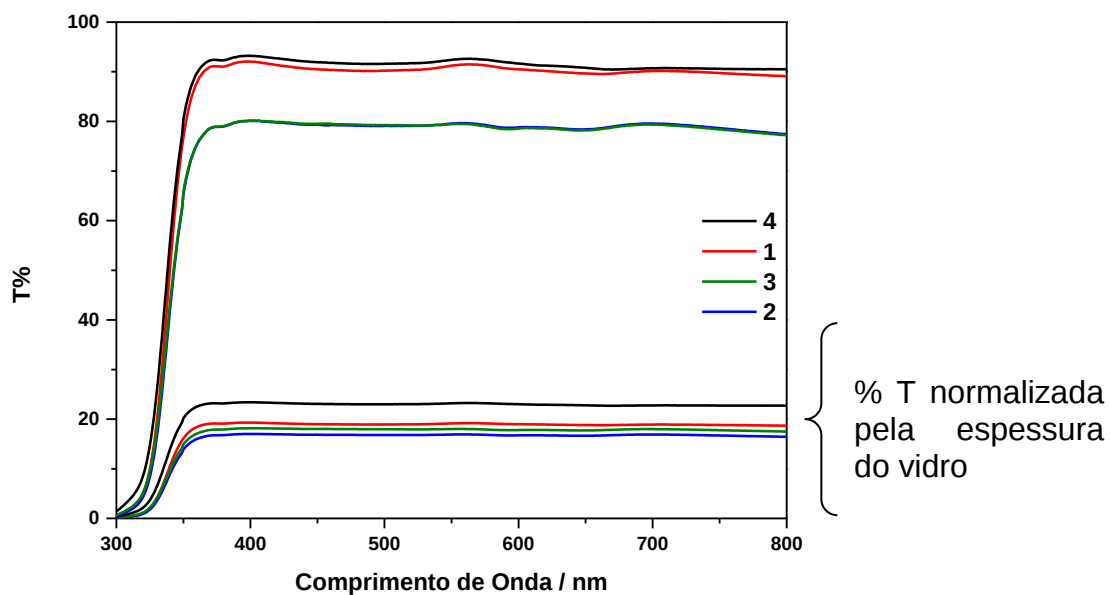
Figura 48. Fotografias de diferentes partes dos frascos de vidro (a) com quatro divisões e (b) com três divisões



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Os espectros referentes à amostra com 4 marcas (Figura 48a) são mostrados na parte superior do gráfico da Figura 49 e são aqueles que o equipamento nos fornece sem levarmos em conta a espessura das amostras. Enquanto que os espectros na parte inferior do gráfico foram normalizados pela espessura de cada parte medida usando um micrômetro Zaas. Pode-se observar que, mesmo sendo normalizados pela espessura, os espectros não ficaram sobrepostos, isto ocorre devido à espessura interna variar muito, ocasionando perdas por reflexão e que dependem da região medida.

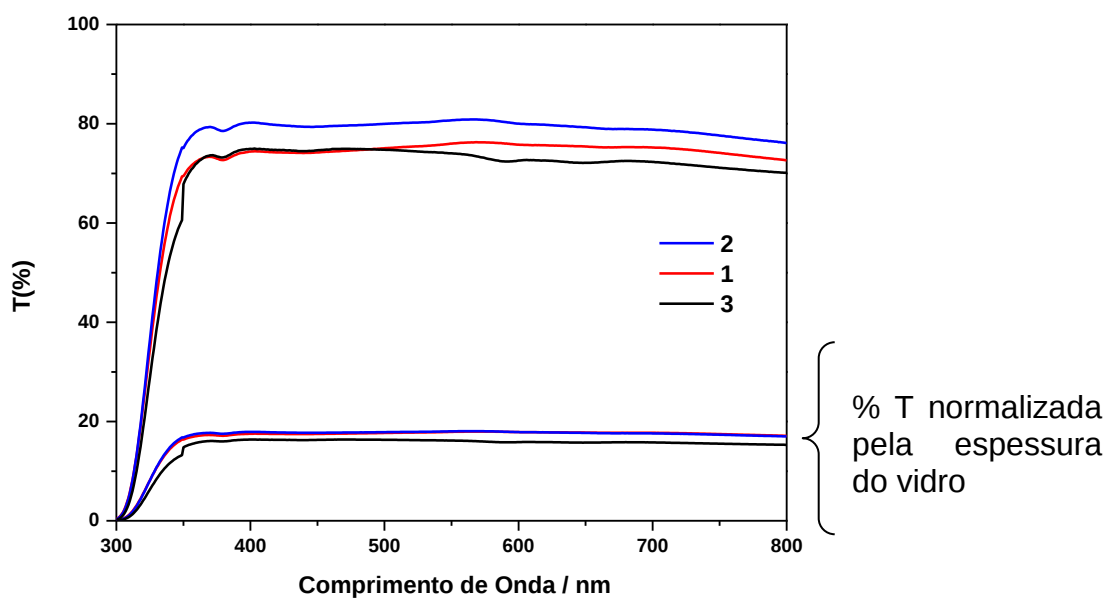
Figura 49. Espectros de transmitância na região do UV-vis da amostra dividida em quatro partes



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

O mesmo procedimento foi realizado para a amostra com três regiões (Figura 48b) selecionadas e os resultados são mostrados na Figura 50.

Figura 50. Espectros de transmitância na região do UV-vis da amostra dividida em três partes



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Embora os resultados tenham sido melhores que os mencionados acima (Figura 49), ainda podemos observar uma discrepância nos espectros de transmitância.

Esse estudo foi realizado novamente para um outro frasco, denominado de M, conforme mostra a Figura 51.

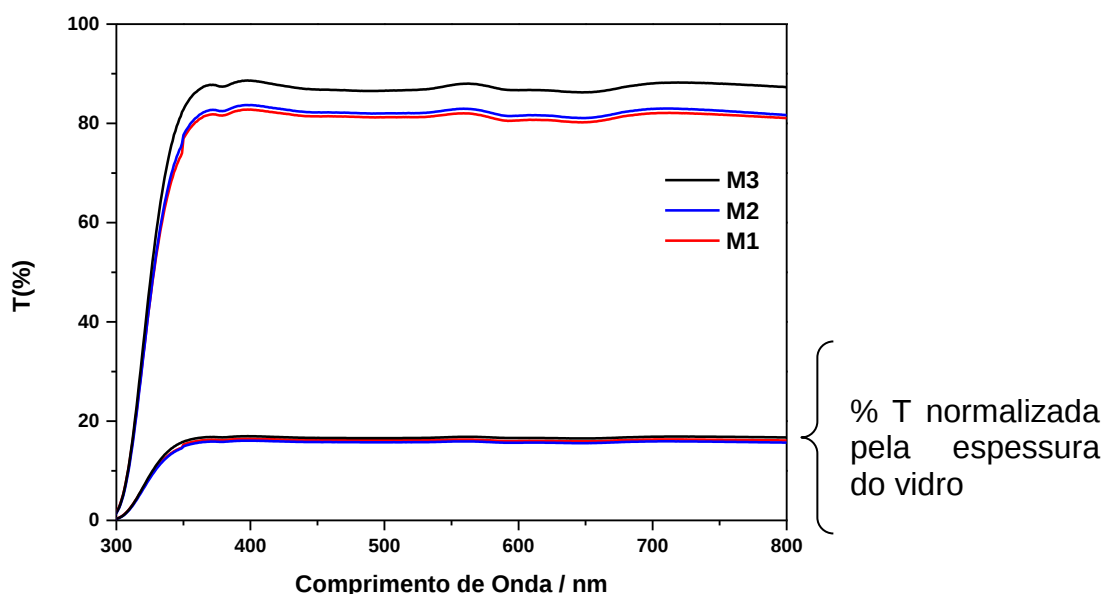
Figura 51. Fotografia do frasco de vidro M



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

A Figura 52 mostra o espectro de UV-vis em modo transmitância para o frasco M analisado.

Figura 52. Espectros de transmitância na região do UV-vis do frasco de vidro M



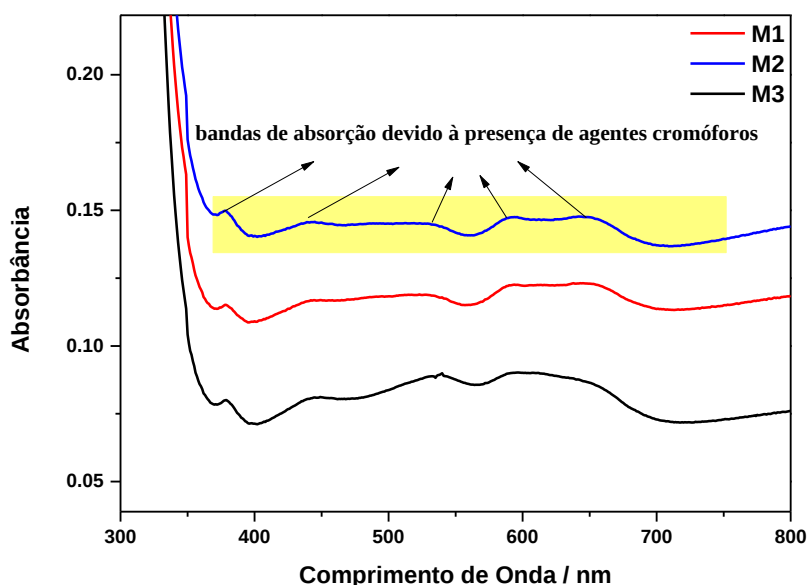
Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Como podemos observar na Figura 52, neste caso o protocolo foi validado, pois a superfície analisada era mais plana. Ao normalizar-se pelas espessuras, os espectros ficaram sobrepostos. Após vários testes, em diversos frascos de vidro, concluiu-se que para os vidros mais irregulares no formato, o protocolo falhou, funcionando apenas para vidros planos.

Aproveitando as medidas de espectroscopia na região do UV-visível, iniciou-se um estudo da coloração dos vidros relacionado com as impurezas existentes nas composições.

Na Figura 53 é mostrado o mesmo espectro referente ao frasco M, medido em absorbância, para analisar através dos comprimentos de onda a cor que realmente enxergamos.

Figura 53. Espectros de absorção na região UV-vis do frasco de vidro M

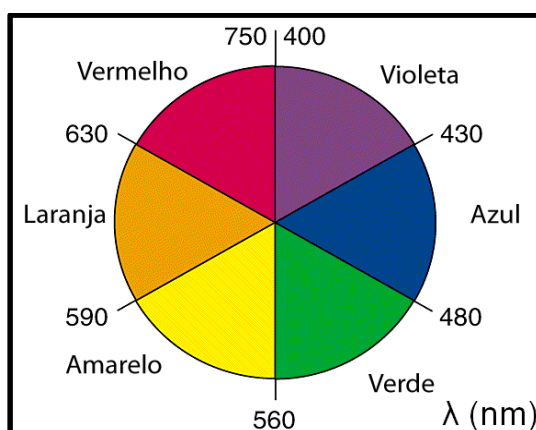


Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Na Figura 53 temos os espectros de absorção do vidro M, nos quais observamos uma banda na região de 380 nm. Essa banda não se encontra na região do visível e por essa razão não influencia na cor do vidro. Também observamos bandas próximas à 440 nm e 590 nm que absorve respectivamente no azul e no laranja. Uma banda pouco intensa em 530 nm, que absorve no verde e uma outra próximo à 650 nm, que absorve no vermelho. Assim, as bandas absorvendo no azul e no laranja não produzem cor no vidro, por serem complementares. Do mesmo modo, temos a banda que absorve no vermelho e no verde, portanto resulta em uma coloração verde clara do vidro, já que a banda em 530 nm é pouco intensa.

A interpretação do gráfico de absorção, aliado à roda das cores (Figura 54) nos fornece, aproximadamente, a cor resultante do vidro.

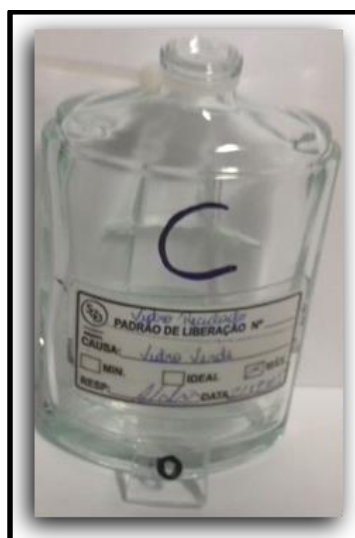
Figura 54. Imagem roda das cores – círculo cromático



Fonte: Consultora... (2013)¹²

O mesmo estudo foi realizado com o vidro denominado de N (Figura 55), feito com vidro reciclado, onde também notamos a coloração final verde.

Figura 55. Frasco de vidro N



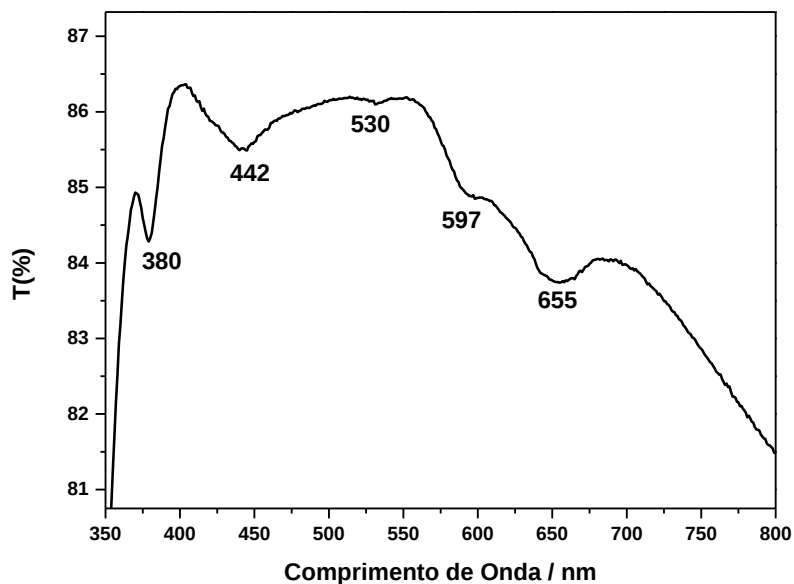
Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Na Figura 56 temos o espectro de transmitância do frasco de vidro N, no qual observamos uma banda na região de 442 nm que absorve no azul e 597 nm que absorve no laranja. Assim, por serem cores complementares a tonalidade resultante é atenuada. A banda pouco intensa na região de 530 nm, como podemos observar no espectro da Figura 56, absorve no verde e transmite no vermelho. Assim, resta a

¹² CONSULTORA DE BELEZA. **Entenda mais sobre perfumes!** 2013. Disponível em: < <http://luanasimizumk.blogspot.com.br/>>. Acesso em: 16 fev. 2017.

banda que absorve no vermelho 655 nm e, resulta em uma coloração verde clara no frasco de vidro.

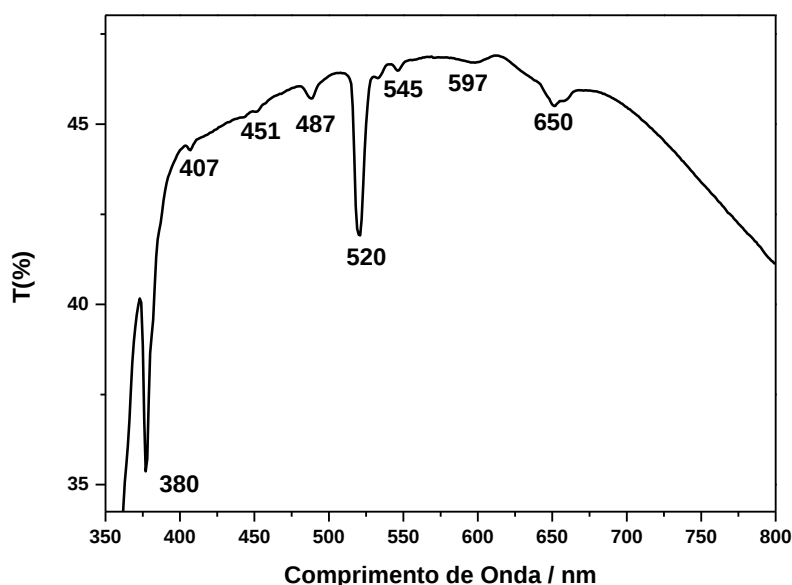
Figura 56. Espectro de transmitância na região do UV-vis do frasco de vidro N



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

O frasco J analisado previamente no estudo da rugosidade também foi estudado via espectroscopia na região do ultra-violeta visível conforme mostra a Figura 57.

Figura 57. Espectro de transmitância na região do UV-vis do frasco de vidro J



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Apesar de termos oito bandas de absorção como mostra a Figura 57 (bandas em 380, 407, 451, 487, 520, 545, 597 e 650 nm), devido à sensibilidade do olho, enxergamos este vidro muito mais incolor. No frasco de vidro J (Figura 57), observamos que também existem bandas de absorção nas mesmas regiões dos vidros analisados e discutidos anteriormente, entretanto, devido às diferenças nas intensidades das bandas, a cor resultante no vidro é, praticamente incolor. Assim, podemos dizer que apesar da presença de impurezas a coloração do vidro pode ser controlada pela equalização das intensidades das absorções devido à concentração dos íons.

Na Tabela 10 podemos observar os comprimentos de onda para alguns íons que causam a coloração nos vidros.

Tabela 10. Comprimentos de onda de absorção de alguns íons

Íons	$\lambda(\text{nm})$	$\lambda(\text{nm})$	$\lambda(\text{nm})$	$\lambda(\text{nm})$	$\lambda(\text{nm})$
Fe^{2+}	440				
Fe^{3+}	380	420	440		
Cr^{3+}	440	630	650	675	435
Co^{2+}	540	590	640		

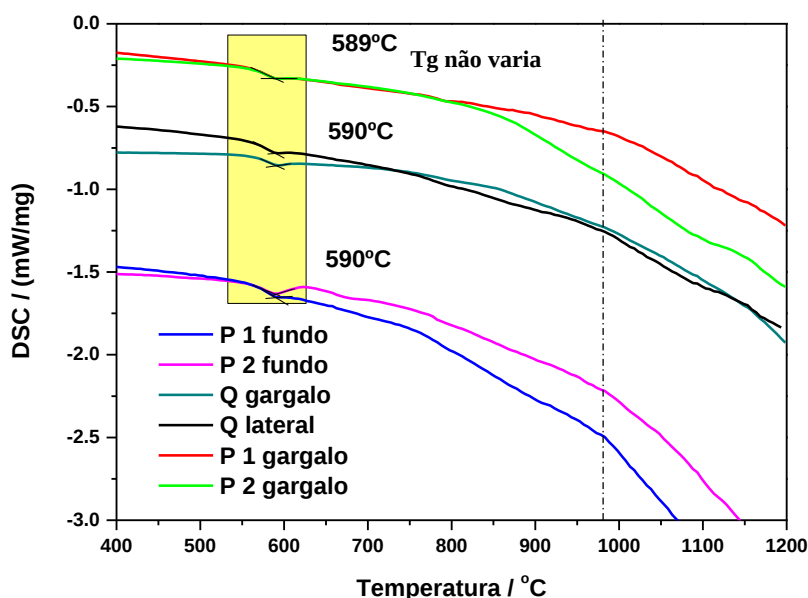
Fonte: Navarro, (2003)

ANEXO C - Trincas

Foi realizado um estudo para averiguar a existência de diferentes propriedades térmicas entre o gargalo e o corpo do vidro, já que durante o processo industrial de conformação dos frascos ocorre em diferentes velocidades de resfriamento. No processo de conformação dos vidros, primeiramente a “gota” chega ao molde para a formação do gargalo do frasco, posteriormente é transferida para outro molde, o qual irá dar o formato do corpo do mesmo. Estes processos levam alguns segundos somente, porém neste pequeno intervalo de tempo, a temperatura da gota de vidro muda o que poderia levar à formação de tensão entre as duas regiões (gargalo e corpo) e como consequência o aparecimento de trincas.

Foram obtidas curvas de análise térmica (Figura 58) empregando a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para os frascos de vidro denominados de P1, P2 e Q.

Figura 58. Curvas DSC para os frascos de vidros P e Q



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Na análise de DSC (Figura 58) observou que os valores da temperatura de transição vítrea, T_g obtidos foram praticamente os mesmos e, portanto a diferença de temperatura de resfriamento não deveria ser responsável por causar trincas.

Assim, concluiu-se que as trincas não eram devido à diferença de temperatura no processo de conformação dos frascos.

➤ **Estudo de trincas do frasco R**

A indústria estava com um problema na linha de produção que ocasionava a formação de trincas no frasco denominado de R, assim, foi solicitado que analisássemos qual seria a potencial causa.

Nos vidros, não há como haver trincas semelhantes (mesma orientação e tipo), pois, devido à sua natureza amorfa, as trincas deveriam se propagar aleatoriamente. Nos casos onde encontramos trincas com padrões semelhantes, estas se iniciavam de pontos de tensão, devido ao formato ou aparentemente, decorrentes de problemas mecânicos como o mau fechamento do molde.

No caso dos frascos de vidro R foi observado que vários apresentavam um “padrão” de trincas com origem no “ombro” do frasco, como observado nas Figuras 59 e 60.

Figura 59. Fotografia das trincas observadas de cima



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Figura 60. Fotografia das trincas observadas de frente (1, 2 e 4 Pintados; 3 Color Feeder)

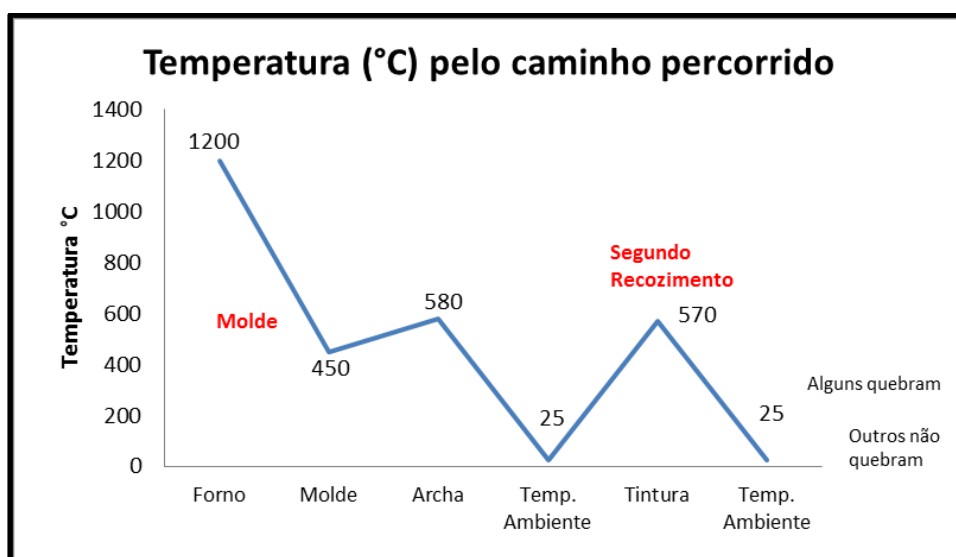


Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Esse frasco, em especial, passa por um processo de pintura posterior (serigrafia e pintura com reserva - parte preta ao redor do frasco) ao da fabricação e como podemos notar nas figuras acima (Figura 59 e 60), as trincas se originavam somente após o processo de pintura seguida por um segundo tratamento térmico. Dessa forma a questão a ser discutida foi: a trinca se inicia somente após o processo de pintura ou pode ser originado anteriormente e depois, durante o segundo tratamento térmico ela se propaga.

Assim, inicialmente traçamos um gráfico com a variação da temperatura sofrida pelo frasco durante todo o processo, como mostrado na Figura 61.

Figura 61. Variação da temperatura durante o processo de fabricação



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

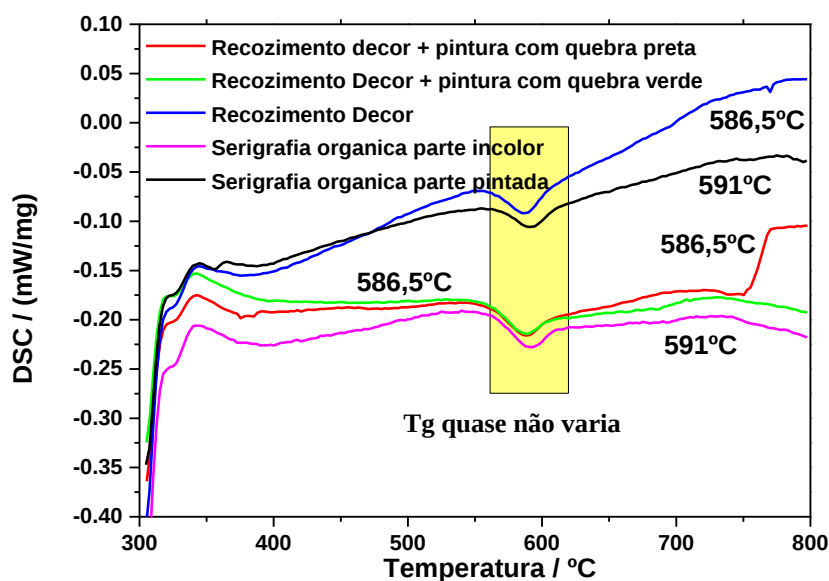
Como discutido anteriormente, vemos um padrão de trincas com origem no mesmo local, do “ombro” do vidro. Esse padrão que observamos, provavelmente se origina na máquina que faz o vidro.

Assim, o problema não “deveria” estar na pintura (serigrafia e pintura com reserva - parte preta ao redor do frasco) e sim durante a conformação do vidro. Pode-se observar claramente que existe um ponto de tensão, o qual está representado pelo círculo em vermelho (Figura 60).

A causa mais provável é que a trinca se forme no processo de moldagem, porém não fica visível, a ponto de ser detectada pelos supervisores na linha de produção. Posteriormente, quando se aquece novamente após o processo de pintura, o que ocorre muito próximo à T_g (570 °C), o vidro expande e a trinca se propaga. Portanto, a trinca se inicia no processo de moldagem dos frascos.

Realizou análise térmica dos frascos para ver se as trincas poderiam ser causadas por diferença de temperatura. Assim utilizou a técnica DSC da parte incolor, da parte pintada em preto ou colorida e quando o vidro era color feeder (coloração ocorre devido aos íons adicionado na massa vítrea). A Figura 62 mostra as curvas DSC dos frascos R analisados.

Figura 62. Curvas de DSC do frasco de vidro R



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

A partir da Figura 62 podemos observar que a T_g quase não varia. Assim, concluiu-se que os vidros pintados e color feeder não possuem diferença na temperatura de transição vítrea.

Posteriormente um estudo foi iniciado em frascos sem pintura (sem coloração nos frascos), conforme a Figura 63 e 64 mostram. Posteriormente possuem serigrafia (neste caso refere-se a parte escrita no frasco) e pintura com reserva.

Figura 63. Fotografia dos frascos sem pintura



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

Figura 64. Fotografia dos frascos com serigrafia e pintura com reserva



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

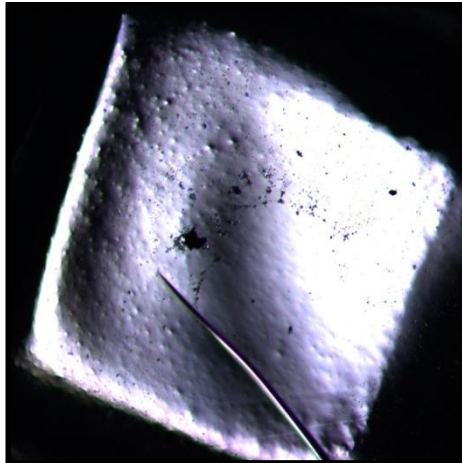
Tem-se um padrão de uma imperfeição, realçado com uma caneta como mostrado nas Figuras 63 e 64, respectivamente, sendo que a partir do mesmo pode-se ter a formação da trinca. Assim, observamos que após a pintura (serigrafia e pintura com reserva) temos apenas a reprodução das imperfeições. Nos vidros analisados não havia trincas visíveis a olho nú. Assim, as trincas não são originadas pela aplicação da pintura, mas parecem ser formados na fabricação do vidro e podem se propagar durante o segundo aquecimento para a fixação da pintura.

Com relação às trincas dos frascos das Figuras 63 e 64, relatou-se para a indústria qual seria a possível causa que estaria originando as trincas. A indústria realizou uma produção do frasco com tamanho menor para teste, de acordo com as análises que realizamos, não apresentando problemas. Assim, a solução encontrada pela indústria foi arredondar o formato do “ombro” dos frascos o que eliminou o problema de trincas. Aumentando-se o raio evita-se a concentração de tensão, já que na análise prévia, a trinca se originava a partir da tensão que é muito forte do molde, assim trabalhou-se com o frasco pequeno e o resultado foi muito favorável. A

partir desse estudo, a indústria foi capaz de produzir 25 mil frascos sem a ocorrência de trincas.

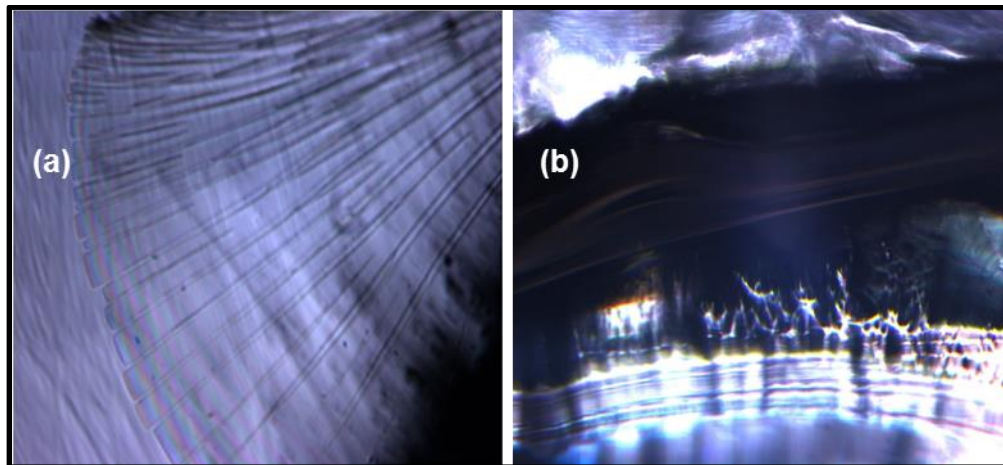
As Figuras 65 e 66 foram obtidas a partir do microscópio Leica DM 2500M e ilustram trincas em diferentes frascos, obtidas com a lente de aumento de 5 vezes.

Figura 65. Imagem da trinca no frasco



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

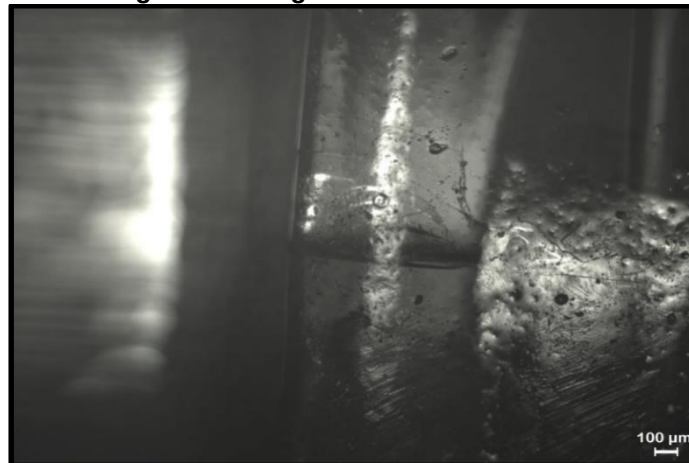
Figura 66. Imagens (a) e (b) das diferentes trincas no frasco de vidro



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

A Figura 67 foi obtida usando o microscópio Leica DM 2500M mostra a trinca no frasco obtida com a lente de aumento de 5 vezes.

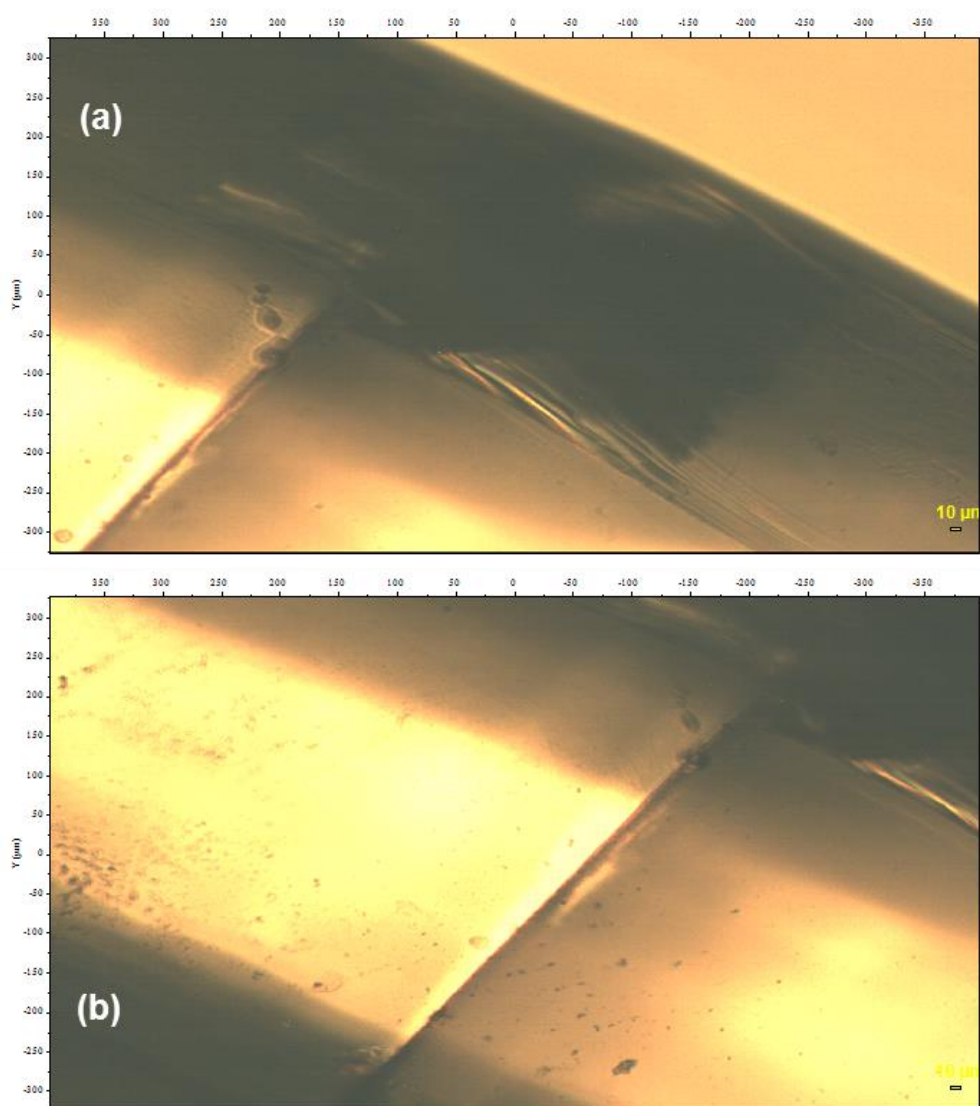
Figura 67. Imagem da trinca no frasco



Fonte: Elaborada pela autora (2017)

A Figura 68 foi obtida usando um microscópio acoplado ao equipamento Raman e mostra as imagens do gargalo do frasco analisado e o surgimento da trinca, obtidas com a lente de aumento de 10 vezes.

Figura 68. Imagens do gargalo de um frasco observado por cima através do microscópio acoplado ao espectrômetro Raman, com ênfase no gargalo do frasco (a) e com ênfase na trinca (b)



Fonte: Elaborada pela autora (2017)