

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Edson Haruhico
Sekiya E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 18/07/97.


ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

ESTUDO DA GERAÇÃO DE BOLHAS E HIDROXILAS EM SÍLICA VÍTREA OBTIDA POR FUSÃO EM CHAMA

Autor : Edson Haruhico Sekiya

Orientador: Carlos Kenichi Suzuki

07/97

Se47e

32072/BC

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DA GERAÇÃO DE BOLHAS E HIDROXILAS
EM SÍLICA VÍTREA OBTIDA POR FUSÃO EM CHAMA**

Autor : Edson Haruhico Sekiya

Orientador: Carlos Kenichi Suzuki

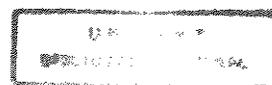
Curso: Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Dissertação de Mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1997

S.P. - Brasil



13/10/97

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	TIUNICAMP
	Se 47e
V. Es.	
TOMBO BC/	32072
PROC.	28497
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	15/11/97
N.º CPD	

CM-00102680-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Se47e Sekiya, Edson Haruhico
 · Estudo da geração de bolhas e hidroxilas em sílica vítrea obtida por fusão em chama. / Edson Haruhico Sekiya.--Campinas, SP: [s.n.], 1997.

· Orientador: Carlos Kenichi Suzuki
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Sílica. 2. Chama (Combustão). 3. Bolhas (Física).
 I. Suzuki, Carlos Kenichi. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Dissertação de Mestrado

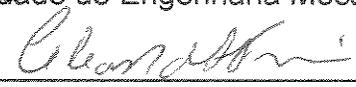
ESTUDO DA GERAÇÃO DE BOLHAS E HIDROXILAS
EM SÍLICA VÍTREA OBTIDA POR FUSÃO EM CHAMA

Autor : Edson Haruhico Sekiya

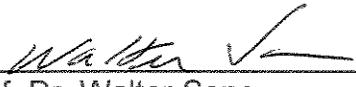
Orientador: Carlos Kenichi Suzuki



Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente
UNICAMP - Faculdade de Engenharia Mecânica



Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire
UNICAMP - Faculdade de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Walter Sano
USP - Instituto de Física

Campinas, 18 de julho de 1997

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos que sempre me apoiaram ao longo desta jornada.

Dedico também este trabalho aos professores e amigos, pela amizade, incentivo e apoio no decorrer deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais pelo eterno apoio e incentivo durante toda esta jornada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos K. Suzuki, pela escolha do tema e pela orientação ao longo do desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Y. Ernesto Nagai e ao Prof. Hiroshi Shimizu pela assistência experimental e pelas discussões e sugestões ao longo desta pesquisa.

Ao Dr. Delson Torikai, Dr. Armando H. Shinohara pela assistência experimental, pelas longas discussões e sugestões para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof. Celso Davanzo, e às técnicas Márcia e Raquel do Laboratório de Infravermelho do Instituto de Química, pelas medidas do espectro infravermelho.

Ao corpo técnico da oficina do departamento de materiais. Em especial ao técnico Laerte, que muito auxiliou na montagem experimental.

Aos colegas de laboratório, pelas discussões e sugestões no desenvolvimento desta pesquisa, e pelo companheirismo que transcendem as portas do laboratório. Em especial, agradeço ao mestre Paulo H. Godoy, pelas palavras de incentivo e perseverança.

Agradeço ao Dr. Toshio Ishizuka pela colaboração no desenvolvimento desta pesquisa.

Gostaria de agradecer a instituição NIRIN/AIST/MITI - National Industrial Research Institute of Nagoya / Agency of Industrial Science and Technology / Ministry of International Trade and Industry, pela cooperação técnica que tornou possível a transferência de “know-how” do processo de fusão por chama, ao Laboratório de Tecnologia de Quartzo.

Gostaria de agradecer também as empresas Mitsubishi Kasei Corp. e Kyushu Ceramics Co. pelo fornecimento dos pós de sílica, utilizados no desenvolvimento deste trabalho, e empresa White Martins do Brasil S/A pelo fornecimento do gás Star Flame GC2.

Ao CNPq pelo apoio financeiro através da bolsa de mestrado. À FAPESP, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro à esta pesquisa.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram no desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

SEKIYA, Edson Haruhico. *Estudo da geração de bolhas e hidroxilas em sílica vítrea obtida por fusão em chama*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Julho de 1997, 101p. Dissertação (Mestrado).

A sílica vítrea é um material de grande interesse científico e tecnológico devido às suas propriedades físicas e químicas, tendo um vasto campo de aplicações avançadas, em particular na área da tecnologia de informação. Existem vários métodos de manufatura da sílica vítrea, sendo que a qualidade final do produto depende da matéria-prima e da técnica de processamento utilizado. Em aplicações ópticas, a sílica vítrea deve ser livre de bolhas e com baixa concentração de hidroxilas, visto que eles afetam a resistência mecânica e interferem na transmitância óptica.

Neste estudo, utilizamos a técnica de Verneuil de fusão com chama, para a preparação de sílica vítrea de alta qualidade. Para estudar a geração de bolhas e incorporação de hidroxilas, utilizamos dois tipos de pós: pó de quartzo natural purificado e pó de sílica sintética sol-gel; e dois tipos de chama: chama GC₂/O₂ e GLP/O₂ com diferentes relações de mistura dos gases. Para as amostras fundidas a partir do pó de quartzo natural, observamos que há uma grande quantidade de bolhas geradas são a partir de inclusões fluídas presentes no pó, no entanto, essas bolhas colapsam durante o processo de fusão, obtendo-se tarugos livre de bolhas. Para a chama de GC₂/O₂ obtivemos que a concentração de hidroxilas e de bolhas são influenciados pela mistura dos gases, diminuindo para as misturas mais redutoras. Utilizando uma mistura de GC₂/O₂ = 0,40 obtivemos uma sílica vítrea livre de bolhas e com baixa concentração de hidroxilas (≤ 100 ppm).

Palavras Chave: sílica vítrea, fusão com chama, bolhas, hidroxilas.

ABSTRACT

SEKIYA, Edson Haruhico. Study of bubbles generation and hydroxyl concentration of flame fused silica. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Julho de 1997, 101p. Dissertação (Mestrado).

Due to its exceptional physical and chemical properties, silica glass has been one of the most interesting material from both, scientific and technological points of view. The silica glass has a large spectra of advanced applications, in particular to the area of information technology. Several methods can be used for the production of silica glass, and the final quality of the product depends of raw-material and on the processing technique. For optical applications, the silica glass must be bubble-free with low hydroxyl content, once they interfere on the mechanical resistance and degenerate the optical transmittance.

In this study, the flame fused Verneuil technique has been used to prepare high purity silica glass. In order to study bubbles generation and hydroxyl incorporation, two types of powders were used: purified natural quartz and synthetic sol-gel silica. And also, two types of flames, LPG/O₂ and GC2/O₂ flames with different mixtures, were used to conduct the experiment. It was observed that for samples fused from natural quartz powder, a high concentration of small bubbles are generated from the inclusions present in the grain during fusion process, but such bubbles are collapsed as the fusion progresses to form bubble-free ingot. A strong dependence of the remained bubbles and hydroxyl concentrations with the mixture ratio of GC2/O₂ flame was observed, decreasing its concentration for more reductive flame. A bubble-free silica glass with low concentration (≤ 100 ppm) was obtained with 0,40 of GC2/O₂ ratio.

Key-words: silica glass, flame fusion, bubbles, hydroxyl.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	6
REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1 <i>Revisão das propriedades da sílica vítrea</i>	6
2.2 <i>Manufatura da sílica vítrea</i>	10
2.2.1 <i>Tipos de sílica vítrea</i>	11
2.2.2 <i>Técnica de Verneuil de fusão com chama</i>	12
2.3 <i>Bolhas em sílica vítrea</i>	13
2.4 <i>Hidroxilas em sílica vítrea</i>	15
CAPÍTULO 3	17
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	18
3.1 <i>Instrumentação</i>	18
3.1.1 <i>Equipamento: Forno de Verneuil</i>	18
3.1.1.1 <i>Tipos de chama utilizados</i>	21
3.1.1.2 <i>Calibração dos rotâmetros</i>	22
3.1.2 <i>Projeto e confecção de um novo dosador de pó</i>	31
3.2 <i>Matéria-prima utilizada</i>	37
3.2.1 <i>Características do pó de quartzo natural purificado</i>	37
3.2.2 <i>Características do pó de sílica sintética sol-gel</i>	39
3.2.3 <i>Nomenclatura das amostras</i>	43
3.3 <i>Medidas de densidade</i>	43
3.4 <i>Estimativa da concentração de hidroxilas por espectroscopia infravermelho</i>	45
3.4.1 <i>Preparação das amostras</i>	45
3.4.2 <i>Medidas por espectroscopia infravermelho</i>	46
3.5 <i>Inspectoscopia óptica</i>	47

CAPÍTULO 4	49
RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1 <i>Fusões com chama de GLP/O₂</i>	49
4.1.1 <i>Fusões com chama de GLP/O₂ a partir do pó Kyucera</i>	50
4.1.1.1 <i>Bolhas nas amostras obtidas com chama de GLP/O₂ a partir do pó Kyucera</i>	51
4.1.2 <i>Fusões com chama de GLP/O₂ a partir do pó MKC</i>	56
4.1.2.1 <i>Bolhas nas amostras obtidas com chama de GLP/O₂ a partir do pó MKC</i>	57
4.2 <i>Fusões com chama de GC2/O₂</i>	60
4.2.1 <i>Fusões com chama de GC2/O₂ a partir do pó Kyucera</i>	60
4.2.1.1 <i>Bolhas nas amostras obtidas com chama de GC2/O₂ a partir do pó Kyucera</i>	62
4.2.2 <i>Fusões com chama de GC2/O₂ a partir do pó MKC</i>	64
4.2.2.1 <i>Bolhas nas amostras obtidas com chama de GC2/O₂ a partir do pó MKC</i>	66
4.3 <i>Fusões com chama de Acetileno/O₂ utilizando o pó Kyucera</i>	69
4.4 <i>Espectro Infravermelho</i>	73
4.4.1 <i>Concentração de OH nas amostras obtidas com chama de GLP/O₂ a partir do pó Kyucera</i>	73
4.4.2 <i>Concentração de OH nas amostras obtidas com chama de GLP/O₂ a partir do pó MKC</i>	76
4.4.3 <i>Concentração de OH nas amostras obtidas com chama de GC2/O₂ a partir do pó Kyucera</i>	78
4.4.4 <i>Concentração de OH nas amostras obtidas com chama de GC2/O₂ a partir do pó MKC</i>	80
4.4.5 <i>Concentração de OH nas amostras obtidas com chama de Acetileno/O₂ a partir do pó Kyucera</i>	84
4.5 <i>Medidas de Densidade</i>	87
CAPÍTULO 5	92
CONCLUSÕES	92
SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Esquema simplificado das seqüências de inversões polimórficas do SiO₂ [2].</i>	<i>1</i>
<i>Fig. 2. Ilustração de tetraedros de SiO₂ ligados por um ângulo flexível θ [25].</i>	<i>7</i>
<i>Fig. 3. Projeção do modelo estrutural espacial simplificado do quartzo-α (a) e da sílica vítrea (b) [25].</i>	<i>8</i>
<i>Fig. 4. Desenho esquemático do forno de Verneuil [2]: (1) sistema de controle do fluxo de gases, (2) sistema de alimentação de pó, (3) sistema de posicionamento dos maçaricos, (4) câmara refratária, (5) painel de controle, (6) sistema de rotação e descida do tarugo, (7) estrutura metálica.</i>	<i>19</i>
<i>Fig. 5. Desenho esquemático da montagem dos maçaricos metálicos.</i>	<i>20</i>
<i>Fig. 6. Montagem dos maçaricos metálicos: (1) tubo de sílica vítrea, (2) entrada e saída da água para a refrigeração dos bicos.</i>	<i>20</i>
<i>Fig. 7. Montagem dos rotômetros usados no forno de Verneuil: (1) Rotômetros de oxigênio, (2) Rotômetro de GLP, (3) Rotômetro de GC2.</i>	<i>22</i>
<i>Fig. 8. Curva de calibração do rotômetro de GLP.</i>	<i>23</i>
<i>Fig. 9. Curva de calibração do rotômetro de Star Flame GC2.</i>	<i>23</i>
<i>Fig. 10 Curva de calibração do rotômetro de O₂ para baixas vazões.</i>	<i>24</i>
<i>Fig. 11. Curva de calibração do rotômetro de O₂ para vazões altas.</i>	<i>25</i>
<i>Fig. 12. Desenho esquemático da posição de medida de temperatura no tarugo de sílica vítrea em fusão.</i>	<i>27</i>
<i>Fig. 13. Montagem experimental do forno de Verneuil:(1) coifa, (2) dosador de pó de disco rotativo, (3) rotômetros com válvula agulha para controle do fluxo de gases, (4) pirômetro óptico, (5) câmara refratária, (6) painel de controle do fluxo de pó, velocidade de descida e rotação do tarugo, (7) sistema de posicionamento, rotação e descida do tarugo.</i>	<i>28</i>

Fig. 14. Dosador de pó por vibração, (a) desenho esquemático do dosador, (b) sistema de dosagem de pó por vibração: (1) tiras metálicas que atuam como mola, (2) dosador, (3) base de fixação do dosador, (4) bobina que gera o campo magnético alternativo, (5) base de suporte do sistema.	30
Fig. 15. Variação do fluxo de pó ao longo do tempo para o dosador por vibração.	31
Fig. 16. Representação esquemática do dosador de disco rotativo: (1) Reservatório de pó, (2) disco de poliuretano, (3) funil de pirex para coleta e transporte do pó, (4) motor e redutor, (5) haste para suporte e regulagem de altura, (6) placa de plástico reguladora da camada de pó (7) placa de plástico reguladora do recolhimento de pó.	33
Fig. 17 a. Dosador de pó de sílica de disco rotativo: (1) haste para suporte e regulagem de altura das placas de plástico, (2) disco de poliuretano sobre o qual forma-se uma fina camada de pó de sílica, (3) funil de pirex para coleta e transporte do pó de sílica, (4) motor e redutor que regula a rotação do disco (5) placa de plástico que regula a espessura da camada de pó de sílica, (6) placa de plástico que recolhe o pó de sílica do disco.	34
Fig. 17 b. Dosador de pó de sílica de disco rotativo: (1) Reservatório de pó de sílica, (2) Isolamento de plástico para evitar contaminações do pó pelo ambiente.	35
Fig. 18. Variação do fluxo de pó ao longo do tempo para o dosador de pó de disco rotativo.	36
Fig. 19. Variação do fluxo de pó com a rotação para o dosador de pó de disco rotativo.	36
Fig. 20. Histograma da distribuição granulométrica do pó Kyucera.	38
Fig. 21. Micrografia óptica de inclusões fluídas no grão do pó Kyucera.	39
Fig. 22. Sequência de processamento para a obtenção da sílica sintética sol-gel da MKC.	40
Fig. 23. Histograma da distribuição granulométrica do pó MKC.	42
Fig. 24. Observação de bolhas no grão escuro do pó MKC geradas no teste de fusão.	42
Fig. 25. Representação esquemática do método de medida de densidade pelo princípio de Arquimedes.	44
Fig. 26. Espectro de infravermelho típico de uma amostra de sílica vítrea.	46
Fig. 27. Representação esquemática da montagem experimental de inspectoscopia óptica.	47
Fig. 28. Representação esquemática dos pontos de medidas do espectro infravermelho e das regiões consideradas para estimativa das bolhas.	48
Fig. 29. (a) Inspectoscopia óptica da amostra GLP-K1, (b) representação esquemática do processo de geração de bolhas pelo aprisionamento de gases entre os grãos de sílica.	52

Fig. 30. Observações por inspectoscopia óptica das bolhas em amostras obtidas com chama de GLP/O ₂ a partir do pó Kyucera.	53
Fig. 31. Representação esquemática do mecanismo de aprisionamento de gases devido à morfologia do pó. À esquerda um grão que gera bolha, e à direita um grão que não gera bolha.	55
Fig. 32. Variação da concentração de bolhas ao longo do eixo dos tarugos (no sentido topo à base) obtidos com chama de GLP/O ₂ a partir do pó Kyucera.	55
Fig. 33. Observações por Inspectoscopia óptica de bolhas da amostra GLP-M1, mostrando o efeito do fluxo de pó na concentração de bolhas.	58
Fig. 34. Observações por inspectoscopia óptica das bolhas em amostras obtidas com chama de GLP/O ₂ a partir do pó MKC: (a) amostra GLP-M2; (b) GLP-M3; (c) GLP-M4.	58
Fig. 35. Variação da concentração de bolhas ao longo do eixo dos tarugos obtidos com chama de GLP/O ₂ a partir do pó MKC.	59
Fig. 36. Concentração de bolhas com a relação da mistura GLP/O ₂ , de amostras obtidas a partir do pó Kyucera e do pó MKC.	60
Fig. 37. Observações por inspectoscopia óptica de bolhas em amostras obtidas com chama de GC2/O ₂ a partir do pó Kyucera.	63
Fig. 38. Concentração de bolhas ao longo do tarugo obtido com chama de GC2/O ₂ a partir do pó Kyucera.	64
Fig. 39. Observação por inspectoscopia óptica de bolhas em amostras obtidas com chama de GC2/O ₂ a partir do pó MKC.	67
Fig. 40. Concentração de bolhas ao longo dos tarugos preparados com chama de GC2/O ₂ a partir do pó MKC.	68
Fig. 41. Concentração de bolhas com a relação da mistura de GC2/O ₂ em amostras obtidas a partir do pó Kyucera e do pó MKC.	69
Fig. 42. Observação por inspectoscopia óptica de bolhas da amostra ACE-K1.	70
Fig. 43. Concentração de OH ao longo de amostras obtidas com chama GLP/O ₂ a partir do pó Kyucera.	75
Fig. 44. Concentração de OH ao longo de amostras obtidas com chama de GLP/O ₂ a partir do pó MKC.	78
Fig. 45. Concentração de OH ao longo de amostras obtidas com chama de GC2/O ₂ a partir do pó Kyucera.	80

<i>Fig. 46. Concentração de OH ao longo de amostras obtidas com chama de GC2/O₂ a partir do pó MKC, para diversos valores da razão da mistura dos gases.</i>	82
<i>Fig. 47. Concentração de OH em função da relação da mistura de GC2/O₂ para amostras preparadas a partir do pó Kyucera e do pó MKC.</i>	83
<i>Fig. 48. Concentração de OH com a relação da mistura de GLP/O₂ para as amostras obtidas a partir do pó Kyucera e do pó MKC.</i>	84
<i>Fig. 49. Variação da densidade em função da concentração de bolhas para amostras obtidas com chama de GLP/O₂.</i>	88
<i>Fig. 50. Variação da densidade em função da concentração de OH para amostras obtidas com chama de GLP/O₂.</i>	89
<i>Fig. 51. Variação da densidade em função da concentração de bolhas para amostras obtidas com chama de GC2/O₂.</i>	90
<i>Fig. 52. Variação da densidade em função da concentração de OH para amostras obtidas com chama de GC2/O₂.</i>	91

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela I. Concentração de impurezas do pó Kyucera.</i>	37
<i>Tabela II. Distribuição granulométrica do pó Kyucera.</i>	38
<i>Tabela III. Estimativa da concentração de grãos contendo inclusões fluídas.</i>	38
<i>Tabela IV. Concentração de impurezas do pó MKC.</i>	41
<i>Tabela V. Distribuição granulométrica do pó MKC.</i>	41
<i>Tabela VI. Principais parâmetros medidos na fusão com chama de GLP/O₂ a partir do pó Kyucera.</i>	51
<i>Tabela VII. Características dos tarugos preparados com chama de GLP/O₂ a partir do pó Kyucera.</i>	51
<i>Tabela VIII. Principais parâmetros medidos na fusão com chama de GLP/O₂ a partir do pó MKC.</i>	56
<i>Tabela IX. Características dos tarugos preparados com chama de GLP/O₂ a partir do pó MKC.</i>	57
<i>Tabela X. Principais parâmetros medidos durante a fusão com chama de GC2/O₂ a partir do pó Kyucera.</i>	61
<i>Tabela XI. Características dos tarugos preparados com chama de GC2/O₂ a partir do pó Kyucera.</i>	61
<i>Tabela XII. Principais parâmetros medidos durante a fusão com chama de GC2/O₂ a partir do pó MKC.</i>	65
<i>Tabela XIII. Características dos tarugos preparados com chama de GC2/O₂ a partir do pó MKC.</i>	65
<i>Tabela XIV. Principais parâmetros medidos durante a fusão com chama de Acetileno/O₂ a partir do pó Kyucera.</i>	69
<i>Tabela XV. Características dos tarugos preparados com chama de Acetileno/O₂ a partir do pó Kyucera.</i>	70

<i>Tabela XVI. Medidas do espectro de infravermelho para amostras preparadas com chama de GLP/O₂ a partir do pó Kyucera.</i>	74
<i>Tabela XVII. Medidas do espectro de infravermelho para amostras preparadas com chama de GLP/O₂ a partir do pó MKC.</i>	77
<i>Tabela XVIII. Medidas do espectro de infravermelho para amostras preparadas com chama de GC2/O₂ a partir do pó Kyucera.</i>	79
<i>Tabela XIX. Medidas do espectro de infravermelho para amostras preparadas com chama de GC2/O₂ a partir do pó MKC.</i>	81
<i>Tabela XX Medidas do espectro de infravermelho para amostras preparadas com chama de Acetileno/O₂ a partir do pó Kyucera.</i>	85

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO.

A sílica é um dos materiais mais abundantes na natureza. As rochas de quartzo são as formas naturais mais puras da sílica, contendo uma pureza em torno de 99,999% após lavagem com ácidos; além das rochas de quartzo, areia, arenitos e quartzitos com várias concentrações de impurezas (décimos de % até vários %) são as matérias-primas mais largamente utilizados nas indústrias de vidros e refratários. A sílica apresenta várias formas polimórficas, cujas inversões envolvem mudanças de volume e propriedades físicas. As sequências de inversões polimórficas estão representadas de modo simplificado na Figura 1 [1, 2].

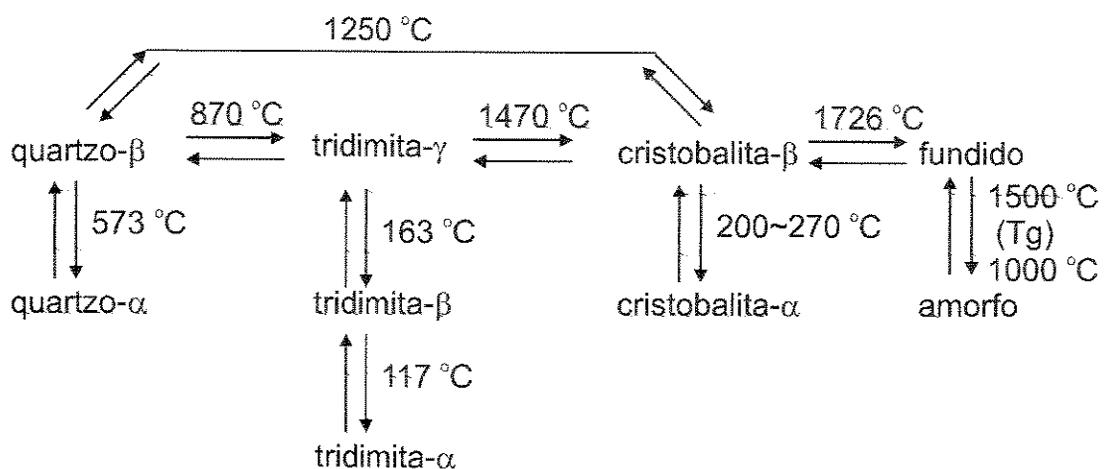


Fig. 1. Esquema simplificado das sequências de inversões polimórficas do SiO_2 [2].

A sílica vítrea é um material de grande interesse científico e tecnológico devido às suas propriedades físicas e químicas. Comparado com outros vidros, a sílica vítrea exibe uma baixa expansão térmica, alta resistência ao choque térmico, alta resistência química, alta dureza, alta transmissão no espectro ultravioleta, visível e parte do infravermelho, além de uma alta temperatura de amolecimento (acima de 1000 °C) [3-6]. Em virtude dessas propriedades, a sílica vítrea tem um vasto campo de aplicações; desde utensílios laboratoriais até às modernas tecnologias de comunicação, sendo encontrado no núcleo e na casca mecânica de todos os guias de onda de fibras ópticas; “gate”, campo e camadas de passivação de dispositivos “silicon-based metal-oxide-semiconductor (MOS)”, em uma grande variedade de ópticas de transmissão e reflexão; “photo-mask”, cadinhos, tubos, “boats” de sílica vítrea são usados no processamento de semicondutores de alta pureza [7-10].

Existe um grande número de termos usado para designar a sílica vítrea. Entre os mais usados temos; vidro de sílica (“silica glass”), sílica vítrea (“vitreous silica”), sílica amorfa (“amorphous silica”), sílica fundida (“fused silica”), quartzo fundido (“fused quartz”), vidro de quartzo (“quartz glass”), esses termos surgiram em função das características e dos processos usados na manufatura da sílica vítrea. Com o objetivo de evitar confusões e ambiguidades, Jerome S. Laufer, do National Bureau of Standard, Washington, D. C. [11], recomenda a utilização dos seguintes termos:

- (1) vidros de alta sílica (“high silica glass”) para os vidros de sílica de 96% de SiO₂, também conhecido comercialmente pelo nome de Vycor;
- (2) quartzo natural (“natural quartz”) para o mineral encontrado na natureza na forma de cristais hexagonais ou massas cristalinas;
- (3) quartzo cultivado (“cultured quartz”) para monocristais de quartzo crescidos artificialmente pelo método hidrotérmico;

(4) sílica vítrea transparente (“transparente vitreous silica”) para a sílica amorfa transparente obtida por fusão do quartzo natural, de areias de sílica pura ou quartzo cultivado, ou mesmo produzidos por reação química e fusão utilizando-se ácidos ou SiCl_4 ou compostos de organo-silício;

(5) sílica fundida translúcida ou opaca (“translúcida fused silica”) para sílica amorfa translúcida ou opaca.

Essa terminologia recomendada será utilizada no desenvolvimento deste trabalho, e adotaremos a nomenclatura de **sílica vítrea** para a sílica vítrea transparente.

A sílica vítrea contém um único componente, o SiO_2 , o que nos induz a pensar que as suas propriedades podem variar dentro de limites estreitos, independentemente da origem da amostra, entretanto, a escolha da pureza das matérias-primas e dos métodos de manufatura são responsáveis por diferenças consideráveis de propriedades [3, 12, 13], que acabam por definir classes e aplicações específicas.

As principais técnicas empregadas na manufatura da sílica vítrea são:

(a) *técnicas de deposição química da fase vapor* (“CVD Chemical Vapour Deposition”), baseadas na produção de pré-forma vítrea porosa pela deposição de camadas vítreas formadas pela oxidação da fase vapor do SiCl_4 , com subsequente sinterização. A principal vantagem dessa técnica é a alta pureza alcançada pelo uso do SiCl_4 , que através do uso de destilações, reduzem a contaminação de muitas impurezas metálicas para limites inferiores que 1 parte em 10^9 (ppb) [3, 14].

(b) *técnicas de fusão em cadinhos*, baseadas na fusão elétrica do pó de sílica de alta pureza em cadinhos especiais. Geralmente a fusão é feita em atmosfera controlada (vácuo ou gás inerte) para evitar a formação de bolhas. Entretanto, devido à elevada temperatura que ocorre a fusão e o longo tempo necessário para a homogeneização podem ocorrer contaminações pelo cadinho [3, 12, 14].

(c) *técnica de fusão com chama* (técnica de Verneuil), baseada na fusão do pó de sílica dentro do foco da chama (geralmente chama de hidrogênio/oxigênio). Em relação às técnicas de fusão em cadinhos, a sílica vítrea obtida, apresenta uma menor concentração de impurezas metálicas [3, 12].

(d) *técnicas sol-gel*, baseadas na preparação de gels homogêneos pela policondensação hidrolítica de alcoxidos silanos reativos em solventes não aquosos, com subsequente conversão dos gels ou gel-monolítico para vidros por sinterização ou fusão. Atualmente a técnica sol-gel também vem sendo empregada na fabricação de pós de sílica, que podem ser transformados em vidros pelas técnicas de fusão em cadinhos e técnica de fusão em chama [14].

Entre as várias técnicas empregadas na preparação da sílica vítrea, a técnica de fusão com chama Verneuil permite uma grande flexibilidade de operações, obtendo-se materiais com diferentes características, pela simples variação da matéria-prima de partida (pó de sílica) e das condições de fusão [2, 10]. Uma questão de grande relevância na manufatura da sílica vítrea para aplicações ópticas é a presença de bolhas e hidroxilas, visto que ambas atenuam a transmitância óptica, e afetam a resistência mecânica. Apesar das indústrias de vidros produzirem um material livre de bolhas, existem poucos estudos publicados que relacionam os parâmetros operacionais de fusão com os mecanismos de crescimento/colapsamento das bolhas. A maior parte dos estudos sobre bolhas foram realizados com a técnica de fusão em cadinhos [15-17].

Visando ter uma melhor compreensão dos mecanismos de crescimento/colapsamento das bolhas e da incorporação de hidroxilas, utilizamos a técnica de Verneuil no estudo da influência dos parâmetros de fusão, nos mecanismos de crescimento/colapsamento das bolhas e incorporação de hidroxilas. Os trabalhos relacionados com as bolhas admitem que elas são geradas a partir do pó de sílica ou pelo aprisionamento de bolhas de gases durante o processo de fusão [15, 17]. No caso das hidroxilas, a atmosfera na qual ocorre a fusão exerce um papel fundamental na incorporação de hidroxilas [18-23].

No estudo das bolhas que surgem a partir do pó, utilizamos dois tipos diferentes de pó, um com alta concentração de grãos com inclusões fluídas, e outro com baixa concentração de grãos que geram bolhas no teste de fusão. Utilizamos basicamente dois tipos de chama para estudar o efeito da chama na concentração de hidroxilas e de bolhas nas amostras. A influência da chama está relacionado com os gases que formam durante as reações químicas de queima, criando uma atmosfera que pode afetar o comportamento da incorporação de hidroxilas e geração de bolhas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA.

2.1 Revisão das propriedades da sílica vítrea.

A sílica vítrea é um material de grande interesse tecnológico e científico por três razões principais: a) excelentes propriedades físicas (mecânica, térmica e óptica) aliado com a excelente resistência química, b) as características anômalas da sílica vítrea em comparação com a de outros vidros, c) a importância do SiO_2 como principal componente de uma grande variedade de vidros silicatos [3].

Através da difração de raios-X e de nêutrons sabe-se que a estrutura da sílica vítrea consiste de unidades tetraédricas com um átomo de silício no centro e 4 átomos de oxigênio nos vértices [24, 25], como representado na Figura 2. Esta afirmação é bem aceita pelos pesquisadores e estudiosos da área, mas as formas que essas unidades tetraédricas se ligam para formar uma estrutura cooperativa ainda traz dúvidas, dividindo os especialistas da área em três grupos principais:

Grupo I - que apoiam o conceito da hipótese postulada por Zachariasen [26] baseado na rede randômica contínua, CRN (“contiuous random network”) [7, 26, 27, 28].

Grupo II - baseiam-se na hipótese dos micro-cristais (“micro-crystallite”) postulado inicialmente por Levedev [29], e mais recentemente reformulado por C. H. Goodman [30, 31], criando o modelo da mistura de aglomerados tensionados (“strained mixed cluster”), isto é, de que os vidros seriam formados de uma mistura de micro-cristais nas várias formas polimórficas do material.

Grupo III - se baseiam no conceito da estrutura micro-heterogênea, iniciado por Dietzel [32].

Além desses modelos, tem sido propostos várias outras teorias e conceitos diferentes sobre a estrutura da sílica vítrea, sendo no entanto, os grupos I e II os mais aceitos pelos especialistas da atualidade.

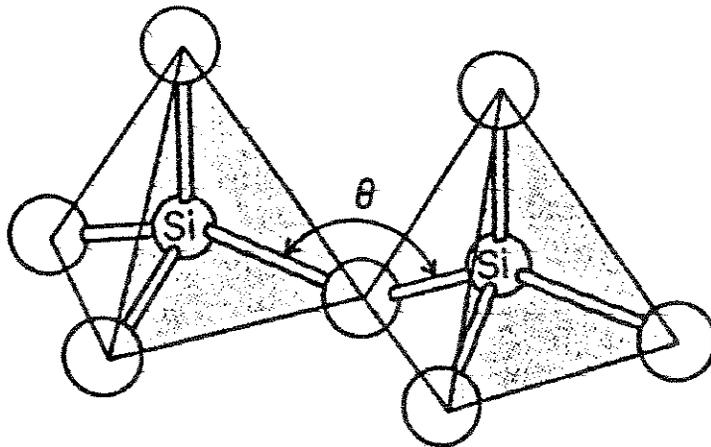


Fig. 2. Ilustração de tetraedros de SiO_2 ligados por um ângulo flexível θ [25].

Os modelos estruturais da sílica vítrea desviam, no entanto, do modelo CRN uma vez que as unidades tetraédricas formam anéis de ligação que introduzem ordem de nível local. Esses anéis consistem de 4, 5, 6, 7 ou 8 unidades tetraédricas onde cada tetraedro participa de quatro diferentes anéis, e podendo estas assumir formas planas ou enrugadas [25], como ilustrado na Figura 3.

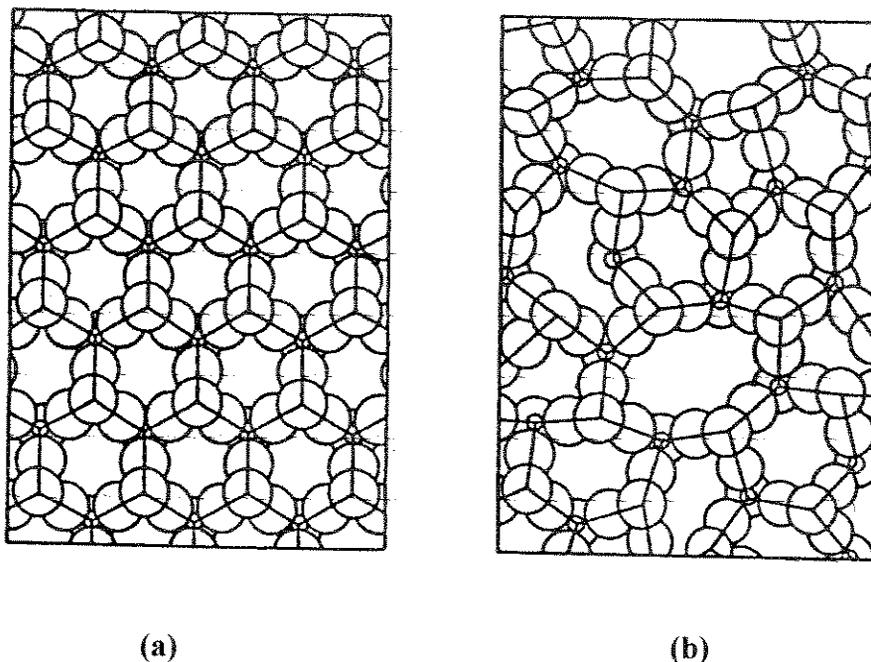


Fig. 3. Projeção do modelo estrutural espacial simplificado do quartzo- α (a) e da sílica vítrea (b) [25].

Apesar das várias hipóteses sugeridas para a estrutura da sílica vítrea, não existe um modelo consistente que descreva a estrutura da sílica vítrea. Existem trabalhos com difração de raios-X que estudam a estrutura da sílica vítrea com ordem a média distância [33, 34]. Recentemente, há vários estudos de modelamento matemático que simulam a estrutura da sílica vítrea, no entanto, ainda não se tem um modelo definitivo da estrutura da sílica vítrea [27].

A viscosidade é uma propriedade fundamental dos vidros que está diretamente relacionada com a sua estrutura, e que, portanto determina os regimes em que os vidros podem ser sinterizados, tratados termicamente, trabalhados e utilizados. A viscosidade da sílica vítrea pode variar sobre um grande limite de valores, provavelmente devido aos efeitos combinados das impurezas normalmente presentes, essas impurezas podem ser os grupos de hidroxilas, vários graus de redução, traços de impurezas metálicas e história térmica (ex.: taxa de resfriamento, temperatura da qual foi resfriada) [4, 12, 35-37]. A viscosidade da sílica vítrea usualmente é medido sobre a faixa de 1000 a 2500 °C.

Existe uma pequena diferença de densidade entre as amostras de sílica vítrea de diferentes origens, principalmente devido à presença de OH, sendo que a densidade diminui com o aumento da concentração de OH [2, 38]. Outro fator que afeta a densidade da sílica vítrea é a temperatura fictiva (temperatura fictiva representa o arranjo estrutural à temperatura ambiente equivalente ao arranjo estrutural de alta temperatura), sendo que ela aumenta à medida que a temperatura fictiva aumenta [2, 38].

Em contraste com os tipos comuns de vidros transparentes, a sílica vítrea distingui-se pela sua excepcional transparência em todos os comprimentos de onda, tanto no infravermelho, visível e ultravioleta [7, 10, 12, 39]. O comportamento de absorção óptica da sílica vítrea é determinado pela (a) perda por absorção, e pela (b) perda por espalhamento.

As perdas por absorção pode ser de três categorias: (i) intrínseco, (ii) extrínseco, (iii) centros de defeitos estruturais. A absorção intrínseca ocorre no material no estado perfeito; a contribuição devido a impurezas e defeitos é zero. A absorção extrínseca dos vidros é primeiramente devido à presença das transições das impurezas metálicas e dos grupos de hidroxilas. Centros de defeitos estruturais tal como vacâncias, impurezas intersticiais, ligações soltas, átomos subcoordenados, átomos sobrecoordenados, podem causar sua própria absorção intrínseca ou posterior emissão de radiação (vacâncias de oxigênio ou de silício e seus intersticiais, ligações de mesma espécie ("homobonds") Si—Si ou O—O, ou ainda um oxigênio ou silício subcoordenado ou sobrecoordenado). A formação dos defeitos estruturais também é suscetível à presença de impurezas.

Perdas por espalhamento tem duas fontes, espalhamento intrínseco devido a flutuações fundamentais da densidade do vidro (espalhamento Rayleigh), e espalhamento extrínseco devido a inclusões, bolhas e heterogeneidades químicas [7].

Uma das técnicas mais poderosa para desenvolvimento e confirmação de modelos de defeitos é a espectrometria de ressonância eletrônica do spin (ESR "electron spin resonance") [7], sendo aplicável somente para a classe de defeitos que são paramagnéticos. O método ESR produz a composição orbital da função de onda de um elétron desemparelhado "spin" junto

com a natureza química e arranjo estérico dos átomos vizinhos, e uma oportuna correlação pode ser estabelecida entre uma banda óptica de um sinal ESR com uma banda de absorção.

2.2 Manufatura da sílica vítrea.

Em torno de 1850 já se manufaturava pequenos objetos de sílica vítrea, mas, foi somente no século atual que começou a sua produção em escala industrial [12].

Há várias propriedades da sílica vítrea que complicam a manufatura. Primeiro, a fase cristobalita tem um alto ponto de fusão (~ 1990 K), implicando em temperaturas muito elevadas de conformação, quando comparadas com a maioria dos processos de fabricação de vidro. Segundo, a sílica fundida (líquida) tem uma altíssima viscosidade mesmo em temperaturas elevadas ($\sim 10^6$ Poise à 2300 K) que impossibilita os mecanismos normais de refinação do vidro. Terceiro, nas altas temperaturas que a sílica pode ser fundida, ela é reativa com a maioria dos materiais cerâmicos resistentes à altas temperaturas, conduzindo a utilização de cadinhos de molibidênio, tungstênio, ou grafite, para uma apropriada retenção e formação da sílica pastosa (fundida) e somente em atmosfera redutora ou inerte. Finalmente a sílica tende a volatilizar em temperaturas de aproximadamente 2000 K em algumas atmosferas redutoras, resultando em variações estequiométricas que mesmo na atualidade ainda não é completamente entendido [40].

Um outro ponto que dificulta a divulgação tecnológica e mesmo científica, reside na competição entre os fabricantes da sílica vítrea, que resguardam o “know-how” e os detalhes de processamento, inibindo a entrada de novos competidores no mercado.

Entretanto, devido a este monopólio tecnológico, surgiram novos processos tecnológicos de manufatura, visando reduzir a dependência da fonte de fornecimento de material. Embora detentor da maior reserva de quartzo natural de boa qualidade, no Brasil praticamente não existe produção de sílica vítrea de alta pureza, e o consumo, sejam cadinhos, ampolas ou tubos para fibras ópticas, é suprido via importação.

A produção de sílica vítrea de alta tecnologia é realizada por poucas empresas no mundo. Por exemplo, a empresa da Alemanha Ocidental Heraeusquartzschmelze GmbH, é uma das empresas líderes na produção e comercialização dos fundidos, com mais de 70 anos atuando na área. Utilizando como matéria-prima as lascas de quartzo do Brasil de variadas classificações, a Heraeus obtém como produtos finais sílica vítrea transparente, sílica vítrea opaca e sílica vítrea sintética, em formas variadas (tubos para fibras ópticas, barras, cadinhos, ampolas, equipamentos para produção de semicondutores, etc.) empregados principalmente nas indústrias de telecomunicações, óptica e química [41]. Com a crescente importância da sílica vítrea nas indústrias de tecnologia de ponta, várias empresas a nível mundial objetivaram entrar neste importante segmento.

Entre as indústrias produtoras de sílica vítrea, destacam-se: General Electric e Thermal American Fused Quartz, dos EUA e Fibres Optiques Industries, da França, que produzem fundidos de sílica e tubos para fibras ópticas; Osram (da Siemens), Philips e GTE, produtoras de tubo de sílica vítrea para bulbos de lâmpadas; a Corning Glass, dos EUA, como produtoras de vidros especiais de sílica vítrea; a Quartz et Siline (da Saint Gobain), da França que produz fibras ópticas; a Toshiba Ceramics, a Nippon Silica Glass, Sumitomo, do Japão que produzem fibras ópticas, e utensílios de sílica para a indústria de semicondutores.

2.2.1 Tipos de sílica vítrea.

Existem dois tipos básicos de sílica vítrea: sílica vítrea opaca (“opaque silica glass”) e a sílica vítrea transparente (“clear silica glass”) [12]. A sílica vítrea opaca contém uma grande quantidade de bolhas com diâmetro entre 0,005 a 0,2 mm que são responsáveis pela sua opacidade, resultado da reflexão parcial ou mesmo total da luz. A sílica vítrea opaca é manufaturado pela fusão de areia em fornos elétricos à temperatura de aproximadamente 2000 °C, no qual o fundido é altamente viscoso (aproximadamente 10^6 Poise) e assim difícil de ser refinado. As bolhas são fechadas e não há comunicação entre si, podendo ser usado onde é requerido vedação para vácuo. A sílica vítrea opaca usualmente contém uma pureza de 99,5 a 99,7 % de SiO_2 . Por causa do seu menor custo de produção quando comparado com a sílica

vítrea transparente, a sílica vítrea opaca geralmente é utilizado em aplicações onde não há necessidade de transparência óptica [12].

A sílica vítrea transparente difere da sílica vítrea opaca já na matéria-prima utilizada, sendo manufaturado a partir de cristais de rocha, veias de quartzo ou SiO_2 preparados sinteticamente. Eles contém mais que 99,9 % de SiO_2 , sendo transparente, encontrando aplicações ópticas e na manufatura de instrumentos especiais [12].

A escolha da pureza das matérias-primas e do método de manufatura são responsáveis por diferenças nas propriedades entre os diversos tipos de sílica vítrea, cujas diferenças geralmente estão relacionadas com defeitos estruturais [1, 3, 7, 35], determinando o tipo de aplicação da sílica vítrea produzida. De acordo com Bruckner [3], levando em consideração o processo de manufatura e o conteúdo de impurezas do produto, temos a seguinte classificação:

Tipo I - sílica vítrea produzida a partir do pó de quartzo natural por fusão elétrica sob uma atmosfera de vácuo ou gás inerte. O produto final praticamente não contém radicais OH (em torno de 5 ppm ou menos), mas contém uma concentração impurezas metálicas relativamente elevada, como por exemplo de 30 a 100 ppm de alumínio e 4 ppm de sódio;

Tipo II - sílica vítrea produzida a partir do pó de quartzo natural por fusão com chama (técnica de Verneuil). A quantidade de impurezas metálicas são inferiores ao do tipo I, mas contém radicais OH na faixa de 150 a 400 ppm;

Tipo III - sílica vítrea sintética produzida por hidrolização do SiCl_4 vaporizado em uma chama de hidrogênio/oxigênio, é um material praticamente livre de impurezas metálicas, mas contém uma alta concentração de radicais OH, na ordem de 1000 ppm e Cl na ordem de 200 ppm;

Tipo IV - sílica vítrea sintética produzida por hidrolização do SiCl_4 numa chama de plasma livre de vapor d'água, é similar a do tipo III, mas apresenta apenas 0,4 ppm de OH e aproximadamente 200 ppm de Cl.

2.2.2 Técnica de Verneuil de fusão com chama.

A técnica de Verneuil foi desenvolvida à princípio para crescimento de monocristais como a safira, rubi, spinel, rutilo de titânio, óxido de níquel, corundum, etc. [42], sendo posteriormente muito utilizado para a obtenção da sílica vítrea. A técnica de Verneuil de fusão com chama, consiste em fundir os grãos do pó de sílica injetados dentro do foco de uma chama à alta temperatura, os grãos fundidos se agregam num substrato que gira, formando um tarugo cilíndrico que cresce por deposição [2, 43-46]. O método de Verneuil apresenta uma grande flexibilidade de operações, permitindo a obtenção de uma larga gama de sílica vítrea com diferentes características pela simples variação do material de partida e das condições de fusão. Em geral, nos fornos de Verneuil, utilizados pelas indústrias na manufatura da sílica vítrea, o pó é injetado no fluxo do gás (combustível ou comburente) antes deste atingir o queimador, de modo a se ter o pó espalhado dentro do foco da chama, facilitando-se a fusão dos grãos e diminuindo as perdas de material. Nesse sistema, o tipo de queimador exerce um papel fundamental, sendo o projeto e a confecção do mesmo próprios de cada indústria. Ainda hoje, a maioria dos queimadores são de sílica vítrea construídos artesanalmente, tendo-se por isso um alto custo, além de não serem encontrados comercialmente.

Apesar da fabricação em larga escala da sílica vítrea utilizando a técnica de Verneuil a maior parte do “know-how” de fabricação é de conhecimento exclusivo das indústrias, tendo poucas pesquisas publicadas, mesmo assim, ainda não se conhece todas as inter-relações entre a matéria-prima, condições de fusão com o produto final, principalmente devido ao grande número de parâmetros instrumentais, operacionais e especialmente pela grande variedade de materiais de partida. A obtenção de pó de sílica sintética pelo método sol-gel permite a obtenção de uma sílica vítrea com propriedades diferentes das encontradas comercialmente, possibilitando a utilização deste método para a obtenção de materiais que só eram possíveis pelos métodos CVD [2].

2.3 Bolhas em sílica vítrea.

A presença de bolhas na sílica vítrea é um dos principais problemas de defeitos encontrados pelas indústrias de vidro. Por causa das bolhas, uma razoável proporção de produtos de sílica vítrea podem necessitar de reciclagem após a manufatura, causando consideráveis desperdício de energia, tempo e recursos financeiros. Portanto a compreensão do comportamento das bolhas nos vidros fundidos é um passo importante na tentativa de reduzir a sua concentração nos vidros manufaturados[15, 18].

Existem vários estudos de modelamento matemático sobre o comportamento das bolhas nos vidros obtidos por fusão em cadinhos, onde são feitas várias considerações para prever o comportamento das bolhas durante o processo de fusão [15, 47, 48]. Alguns desses modelamentos consideram que o comportamento das bolhas são controlados por difusão de massa e pela viscosidade, isto é, nos casos em que os gases que difundem para dentro das bolhas estão fisicamente dissolvido no solvente. No entanto, existem casos encontrados na prática em que o crescimento das bolhas resultam da ocorrência simultânea de reações químicas e da difusão dos gases presentes dentro das bolhas, o que torna o assunto difícil pela diversidade de parâmetros que existem durante o processo de fusão, sendo que até o momento não existe um modelamento definitivo. Os vários estudos que tentam relacionar os diversos parâmetros que afetam o crescimento ou diminuição das bolhas, consideram como sendo o mais importante, o tamanho inicial da bolha, a temperatura, a pressão, a concentração de gás dissolvido e as propriedades termofísicas.

Segundo Papanikolau e Wachters [15], as bolhas existentes na sílica vítrea obtidas por fusão em cadinho sob atmosfera de hidrogênio, não surgem por nucleação homogênea, sendo mais provável que as bolhas cresçam a partir de bolhas preexistentes. Essas bolhas preexistentes podem ter surgido de:

(a) gases aprisionados da atmosfera sob a qual as amostras foram preparadas. Esses gases podem ser o hidrogênio ou um gás menos solúvel no fundido, que são aprisionados durante a fusão, e não tem tempo suficiente de dissolver.

(b) gases contidos na sílica cristalina, como inclusão ou dissolvido no cristal. Ambas as formas aparecem em quartzo natural e areias [15, 49-51].

(c) gases desenvolvidos durante a preparação das amostras como produtos da reação entre hidrogênio e a sílica.



Papanikolau e Wachters [15] encontraram para amostras obtidas a partir de areia industrial que a maioria das bolhas iniciam em bolhas primárias consistindo de gases contidos nas areias. Comparando o número de bolhas de amostras preparadas sob vácuo (10^{-4} Torr) e amostras preparadas sob pressão atmosférica, ambas as amostras contém a mesma ordem de magnitude (900 núcleos por cm^3 sob vácuo e 850 núcleos por cm^3 sob atmosfera de hidrogênio).

No caso da técnica de Verneuil as três considerações também são válidas. No caso do surgimento de bolhas a partir de gases aprisionados durante o processo de fusão, trabalhos de Torikai et. al. [2], mostram que gases podem ser aprisionadas entre os grãos, quando o fluxo de pó está acima da capacidade de fusão da chama, agregando um grão em cima do outro, aprisionando uma bolha de gás entre os grãos.

Para o caso de bolhas que surgem a partir de inclusões presentes no pó, segundo o trabalho Torikai et. al. [49] com teste de fusão no pó, que relaciona a porcentagem de grãos com inclusões e a porcentagem de grãos com bolhas após o teste de fusão, quanto maior a concentração de grãos com inclusões, maior é a concentração de grãos com bolhas. Para o pó obtido a partir de lascas de quartzo classificada de quarta (alta concentração de inclusões) a porcentagem de grãos com inclusões foi igual a porcentagem de grãos com bolhas. No entanto, para o pó obtido a partir de lascas leitosas (com alta concentração de inclusões), a porcentagem de grãos com bolhas foi menor que a porcentagem de grãos com inclusões. Esse resultado indica que a presença de bolhas depende em parte do tipo de pó usado, e esse fenômeno pode estar relacionado com o tipo de inclusões presente no grão. Existem 4 tipos de inclusões fluidas bem conhecidas: gasosa, líquida, líquido-gasoso e líquido gasoso com

mineral, e segundo o trabalho de Hummel et. al. [50] que estudou amostras de quartzo obtidos de várias regiões do Brasil, a concentração de cada tipo de inclusão depende da jazida, sendo que a inclusão líquido gasoso foi encontrado em todas as amostras.

2.4 Hidroxilas em sílica vítrea.

A presença de grupos de hidroxilas na estrutura da sílica vítrea causam uma absorção no infravermelho na região do comprimento de onda de 2,73 μm [5, 18-20, 52], e que a molécula de água causa absorção no comprimento de onda aproximadamente a 2,90 μm [53]. Levando-se em consideração que a presença de moléculas de H_2O dissolvidos fisicamente na sílica vítrea, praticamente não ocorre [12, 19], pressupõem-se que toda água se apresenta na forma de hidroxilas na estrutura da sílica vítrea.

A concentração dos grupos de hidroxilas na sílica vítrea pode ser estimado utilizando o coeficiente de extinção molar (ϵ_{OH}) e assumindo válida a lei de Beer-Lambert [19]:

$$[\text{OH}] = \frac{10 \beta_{\text{OH}} M_{\text{OH}}}{\epsilon_{\text{OH}} \rho_{\text{gl}}} \quad (02)$$

onde: $[\text{OH}]$ = concentração de hidroxilas (g de OH / g de vidro);

β_{OH} = densidade óptica por mm (mm^{-1});

M_{OH} = peso molecular do grupo de hidroxilas (g mol^{-1});

ϵ_{OH} = coeficiente de extinção molar ($\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$);

ρ_{gl} = densidade do vidro (g/cm^3).

A densidade óptica por mm ou coeficiente de absorção linear (β_{OH}) é uma medida relativa da concentração de OH na amostra e é dado por [19]:

$$\beta_{\text{OH}} = \frac{1}{t} \text{Log}_{10} \left(\frac{T_b}{T_{2,7}} \right) \quad (03)$$

onde: t = espessura da amostra (mm);

T_b = transmitância óptica da linha de base (%);

$T_{2,7}$ = transmitância óptica em $\lambda = 2,7 \mu\text{m}$ (%).

Embora tenham sido realizadas várias medidas do coeficiente de extinção molar, existem consideráveis incertezas quanto ao valor correto. Shelby et. al. [52] faz uma comparação do coeficiente de extinção molar obtidos obtidas por diversos pesquisadores, mostrando uma grande divergência de valores. Aliado ao fato da grande variedade de valores do coeficiente de extinção molar, há uma grande quantidade de artigos que não mencionam o valor do coeficiente de extinção molar adotado, o que dificulta uma comparação dos resultados obtidos.

Neste trabalho utilizou-se o coeficiente de extinção molar determinado por Stepheson e Jack [5, 19], cujo valor é $77,5 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Adotamos este valor para o coeficiente de extinção molar uma vez que a maioria dos trabalhos publicados são baseados neste valor, facilitando a comparação dos valores obtidos com os encontrados na literatura; além disso, trabalhos realizados anteriormente neste laboratório também foram baseados neste valor [2, 10, 45]. Segundo Hetherington e Jack [5], utilizando o coeficiente de extinção molar de $77,5 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ o cálculo da estimativa da concentração de OH torna-se simplificado, e em parte por milhão (ppm), é dado por:

$$[\text{OH}]_{\text{ppm}} = \frac{1000}{t} \text{Log} \left(\frac{T_b}{T_{2,7}} \right) \quad (04)$$

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

3.1 Instrumentação.

3.1.1 Equipamento: Forno de Verneuil.

Neste trabalho utilizamos um forno de Verneuil em escala laboratorial construído pelo próprio Laboratório de Tecnologia de Quartzo. O projeto original foi desenvolvido no programa de cooperação UNICAM/FEM com o NIRIN/AIST/MITI - National Industrial Research Institute of Nagoya / Agency of Industrial Science and Technology / Ministry of International Trade and Industry. O equipamento utilizado neste trabalho foi reproduzido com a importante ajuda do Prof. Y. Ernesto Nagai, e os detalhes técnicos estão descritos no trabalho de Torikai et. al. [2]. A Figura 4 ilustra o desenho esquemático do forno de Verneuil utilizado neste trabalho, onde estão descritas as principais partes que compõem o forno de Verneuil. O sistema de alimentação de pó com controle do fluxo de pó; o sistema de porta amostra (tarugo) com controle de rotação e da velocidade de descida do tarugo, e também pelo posicionamento do tarugo em relação aos maçaricos; o sistema de posicionamento dos maçaricos que permite a inclinação dos maçaricos em relação ao eixo de rotação do tarugo em crescimento; o sistema de controle do fluxo de gases para dosar a mistura e o tamanho da chama; a câmara refratária é para o isolamento térmico; e por fim temos a estrutura metálica onde todos os sistemas estão montados. O controle da rotação e velocidade de descida do tarugo e o controle do fluxo de pó estão montados juntos em um painel de controle.

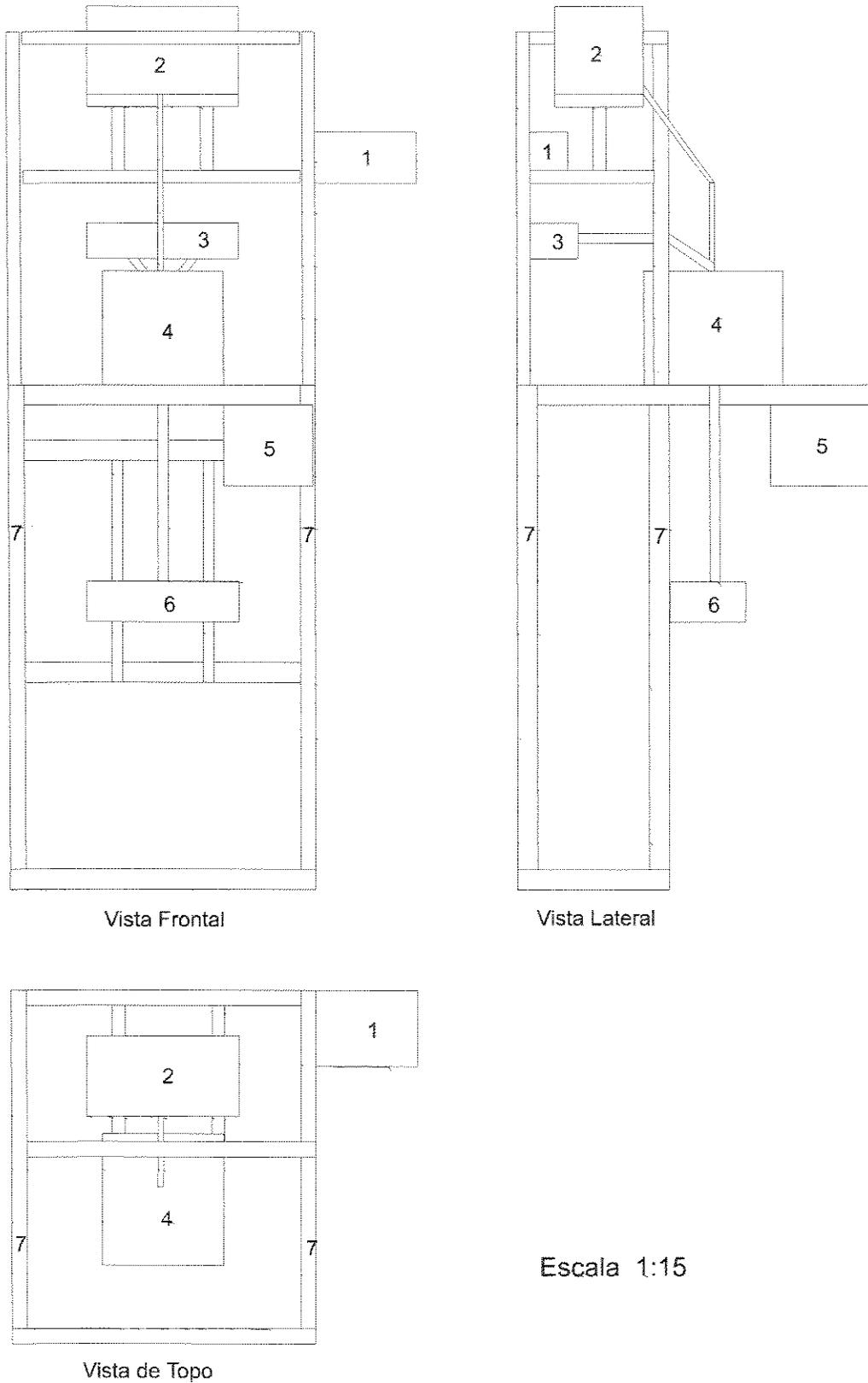


Fig. 4. Desenho esquemático do forno de Verneuil [2]: (1) sistema de controle do fluxo de gases, (2) sistema de alimentação de pó, (3) sistema de posicionamento dos maçaricos, (4) câmara refratária, (5) painel de controle, (6) sistema de rotação e descida do tarugo, (7) estrutura metálica.

As amostras foram preparadas com uma chama obtida através de dois maçaricos do tipo “pré-mix”, posicionados em V, com um ângulo entre si de aproximadamente 20° , e inclinados aproximadamente 35° em relação à vertical, como mostrado esquematicamente na Figura 5. Entre os maçaricos tem-se um tubo de sílica vítrea através do qual direciona-se o pó (com o fluxo controlado pelo sistema de alimentação de pó) dentro da chama. Para evitar danos devido ao aquecimento excessivo, os bicos dos queimadores são refrigerados à água, como mostra a Figura 6.

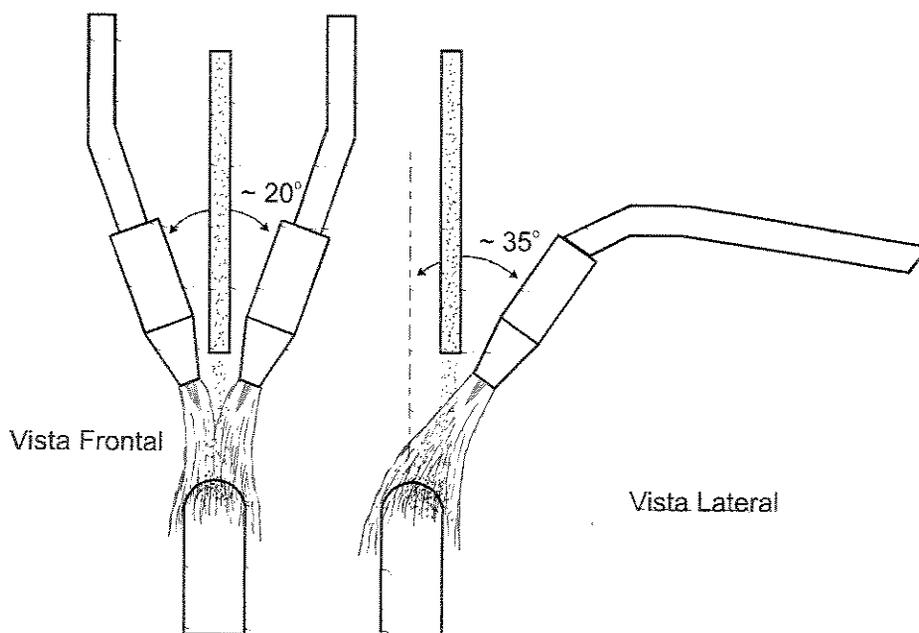


Fig. 5. Desenho esquemático da montagem dos maçaricos metálicos.

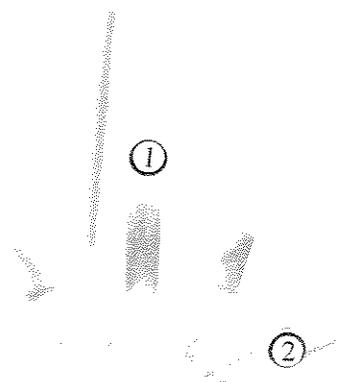


Fig. 6. Montagem dos maçaricos metálicos: (1) tubo de sílica vítrea, (2) entrada e saída da água para a refrigeração dos bicos.

3.1.1.1 Tipos de chama utilizados.

Os maçaricos do tipo “pré-mix” permite o uso de vários tipos de gases combustíveis na formação da chama. Devido à essa característica, utilizamos os mesmos maçaricos e testamos alguns tipos de gases para a fusão da sílica vítrea.

Inicialmente utilizamos o gás líqüefeito de petróleo (GLP, 50% propano e 50% butano) comercial, com o qual foram preparadas várias amostras. Os primeiros testes mostraram tratar-se de uma chama estável e de fácil manuseio, não apresentado dificuldade no seu controle. No entanto, devido às características dos maçaricos e da chama, a relação da mistura de GLP com oxigênio (O_2) pode ser variado entre limites restritos. À medida que a relação da mistura de GLP/ O_2 diminui, ocorre o efeito de “descolamento” da chama do bico do maçarico, e a chama se extingue, e à medida que a relação da mistura aumenta, há um excesso de GLP, que reage com o oxigênio da atmosfera provocando a queima na saída dos gases da câmara refratária.

Após o uso da chama de GLP/ O_2 utilizamos a chama de acetileno/oxigênio, sendo preparado apenas uma amostra. Os primeiros testes mostraram tratar-se de uma chama de difícil manuseio. Quando acendia-se a chama formava uma grande quantidade de fuligem, e ocorria o efeito de “flash-back”, extinguindo a chama. Após a chama atingir uma condição estável, notamos tratar-se de uma chama turbulenta, o que dificultava a entrada do pó de sílica dentro da chama. Além disso, os testes mostraram uma alta concentração de bolhas de grande dimensão (da ordem de 100 μm).

Em seguida utilizamos o gás Star Flame GC2 (designado somente por GC2), com o qual preparamos várias amostras. O Star Flame GC2 é um gás comercial da empresa White Martins, composto de propeno, propano, metilacetileno e hidrogênio, com maior proporção de propeno (aproximadamente 94%). Os testes iniciais mostraram que se trata de uma chama com as mesmas características da chama de GLP/ O_2 , não apresentando dificuldade em seu manuseio. O efeito de “descolamento” da chama, e da formação da chama na saída dos gases da câmara refratária também são as limitações na variação da mistura dos gases.

3.1.1.2 Calibração dos rotômetros.

Para quantificarmos o fluxo dos gases, os rotômetros foram calibrados utilizando um calibrador de vazão. O princípio de funcionamento do calibrador de vazão é simples, e consiste na medida do tempo necessário para preencher um determinado volume. Foram fixadas várias posições no rotômetro e feitas 5 medidas de tempo para cada posição.

Para cada tipo de gás foi realizado a calibração dos rotômetros. Para os gases GLP e Star Flame GC2, os rotômetros na posição normal de utilização apresentavam um fundo de escala elevado, dificultando uma leitura precisa. Para amenizar este problema os rotômetros foram inclinados, como mostrado na Figura 7, onde na frente estão os rotômetros de oxigênio e no fundo estão os rotômetros de GLP e Star Flame GC2. As Figuras 8 e 9 mostram as curvas de calibração obtidas para os dois rotômetros, onde podemos observar que apesar da inclinação do rotômetros a curva apresenta uma boa linearidade.

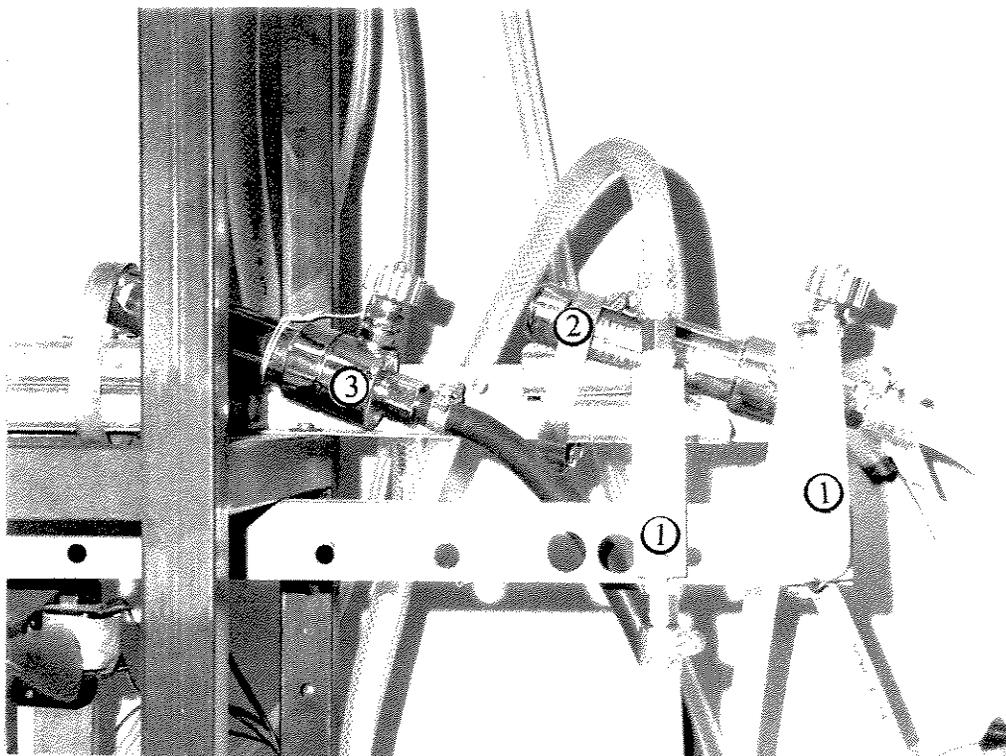


Fig. 7. Montagem dos rotômetros usados no forno de Verneuil: (1) Rotômetros de oxigênio, (2) Rotômetro de GLP, (3) Rotômetro de GC2.

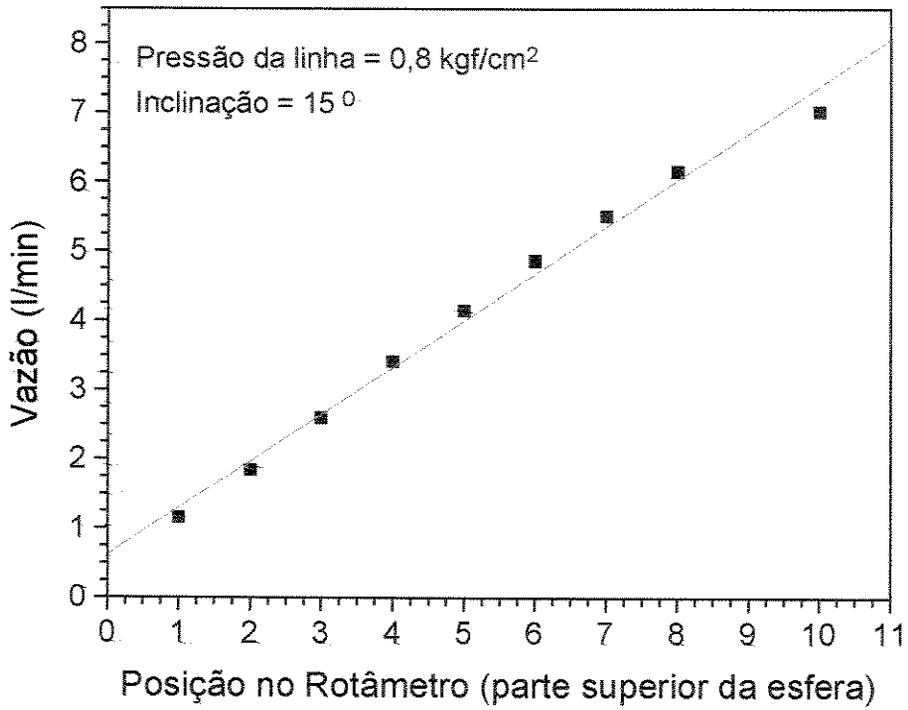


Fig. 8. Curva de calibração do rotômetro de GLP.

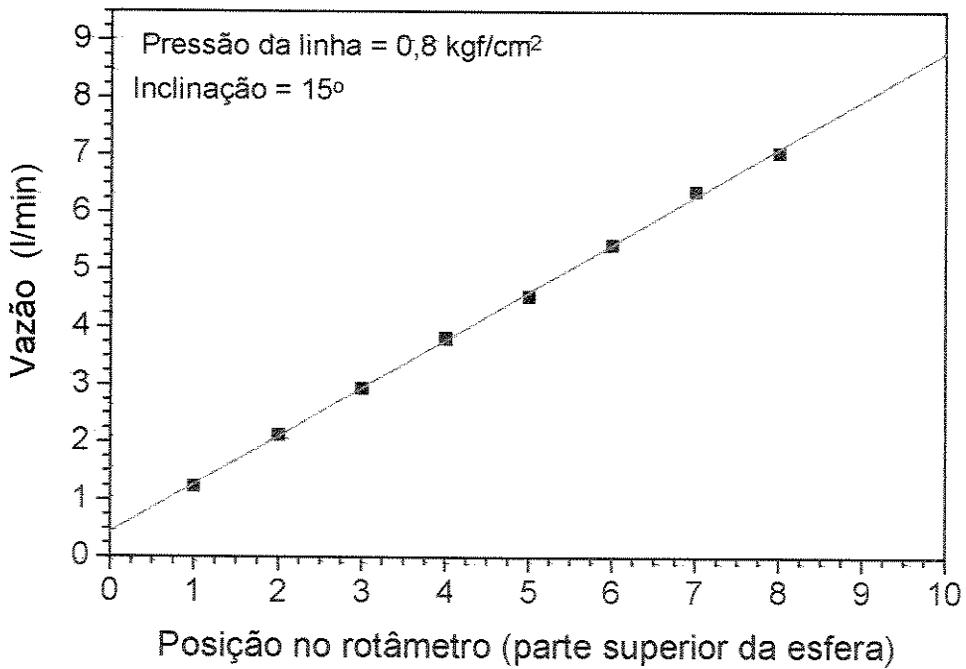


Fig. 9. Curva de calibração do rotômetro de Star Flame GC2.

O fluxo de oxigênio deve apresentar uma faixa de vazão maior, para tanto foram colocados dois rotômetros em série com fundo de escala diferentes, desta forma, para uma menor vazão de oxigênio, a leitura foi realizada no rotômetro de menor fundo de escala, e para vazões maiores, no rotômetro com fundo de escala maior.

As Figuras 10 e 11 mostram as curvas de calibração obtidas, podemos notar que para o rotômetro de oxigênio de menor fundo de escala (~ 10 l/min) a curva de calibração apresenta uma boa linearidade. Entretanto o rotômetro de maior fundo de escala (~20 l/min) não apresenta uma boa linearidade na curva de calibração. Acreditamos que isso se deve a defeito na confecção no cone do rotômetro.

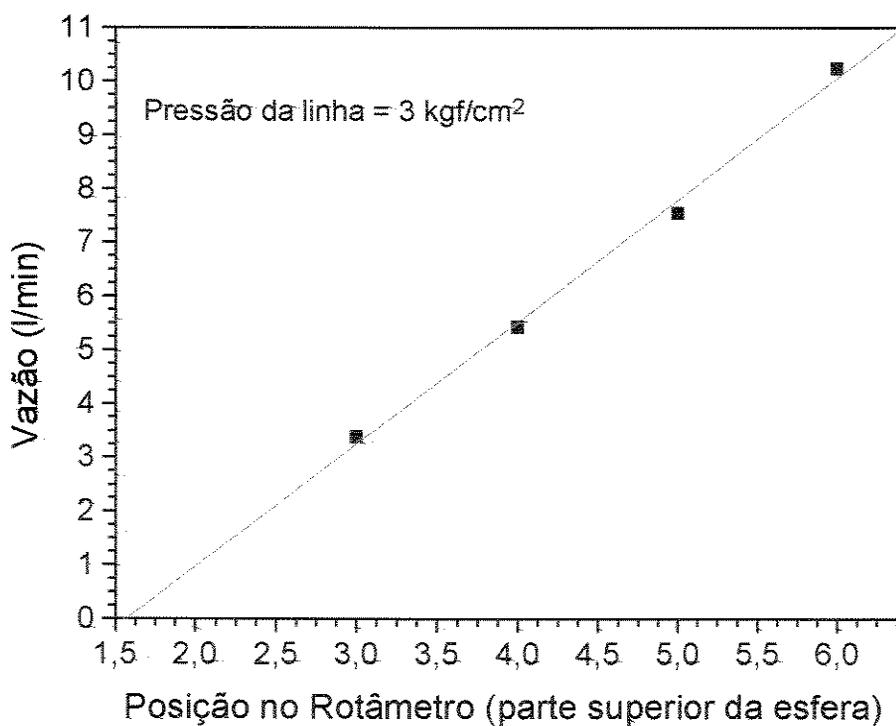


Fig. 10 Curva de calibração do rotômetro de O₂ para baixas vazões.

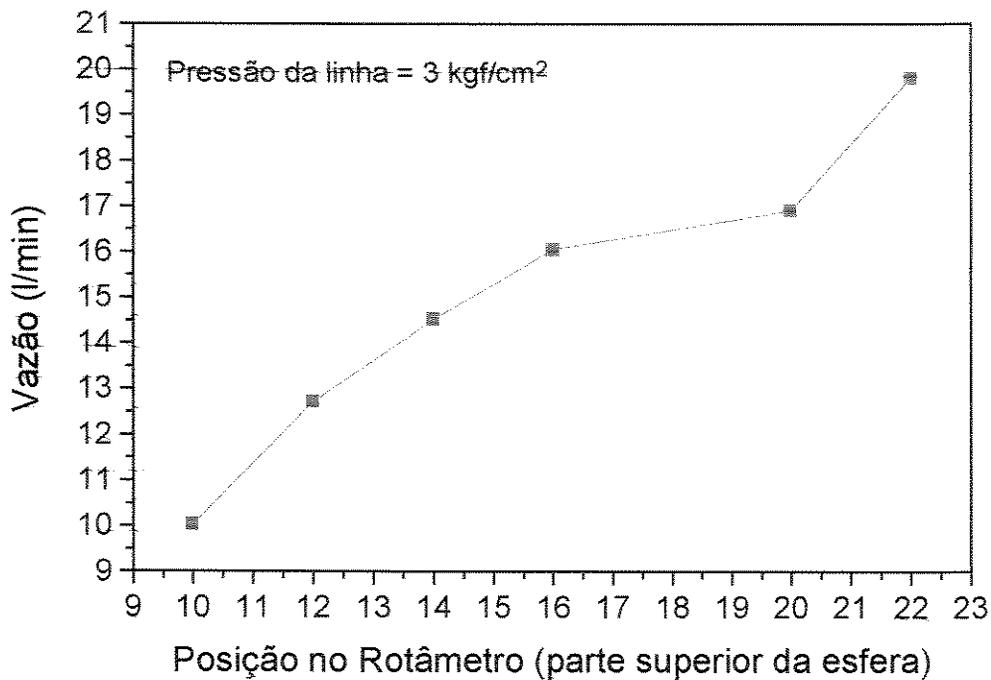


Fig. 11. Curva de calibração do rotâmetro de O₂ para vazões altas.

O procedimento experimental adotado na preparação do tarugo de sílica vítrea segue a seguinte sequência de operação.

- 1º Passo: abrir os cilindros e pressurizar a linha dos gases;
- 2º Passo: adicionar o pó no reservatório de pó;
- 3º Passo: acender a chama, ligando primeiro o combustível e em seguida o oxigênio;
- 4º Passo: acionar a rotação e posicionar a “semente” em relação à chama;
- 5º Passo: ajustar a vazão dos gases para os valores desejados;
- 6º Passo: ligar o fluxo de pó, anotar a hora de início;
- 7º Passo: ajustar a velocidade de descida do tarugo à medida que ele cresce;
- 8º Passo: medir a temperatura ao longo da fusão;
- 9º Passo: parar o fluxo de pó, anotar a hora do término;
- 10º Passo: apagar a chama, reduzindo: primeiro o oxigênio e em seguida o combustível;
- 11º Passo: fechar os cilindros e despressurizar a linha dos gases;
- 12º Passo: após o resfriamento do forno, retirar o tarugo e limpar a câmara refratária evitando contaminações em fusões posteriores.

Para facilitar o início da fusão coloca-se um pequeno bloco de sílica vítrea sobre a base, como mostrado na Figura 12. A dimensão do bloco deve ser o suficiente para formar uma “semente” no qual os grãos se agregam, formando o tarugo.

A rotação do tarugo foi regulado de modo a evitar a agregação de um grão em cima do outro, que ocorre quando a rotação é muito baixa. No entanto, a rotação tem que ser baixo o suficiente para que o grão que agrega no tarugo, tenha tempo de ser incorporado na matriz vítrea antes de completar uma volta.

Logo que se inicia o fluxo de pó tem-se um período de ajuste dos parâmetros, sendo que o fluxo de pó é ajustado de modo que durante a fusão, não se tenha a agregação de um grão em cima de outro, este ponto ótimo de fluxo de pó é ajustado visualmente. Como o rendimento de fusão varia de uma condição de fusão para outra, para um mesmo fluxo de pó é pode-se obter tarugos com tamanhos variados. Além disso, como a taxa de crescimento é relativamente lento, o ajuste da velocidade de descida do tarugo é difícil, sendo muitas vezes ajustado ao longo da fusão para que a posição da cabeça do tarugo permaneça o mais estável possível em relação ao foco da chama.

A temperatura de fusão foi estimada utilizando um pirômetro óptico, sendo que a temperatura medida é obtida através da observação direta do pirômetro óptico, não sendo feito nenhum tipo de correção de temperatura pelo fator de emissividade. A medida de temperatura foi tomada na posição da cabeça do tarugo onde os grãos se agregam. A preocupação quanto à posição da medida de temperatura é devido à grande variação da leitura da temperatura em função da posição no tarugo. A Figura 12 mostra esquematicamente a posição das medidas de temperatura.

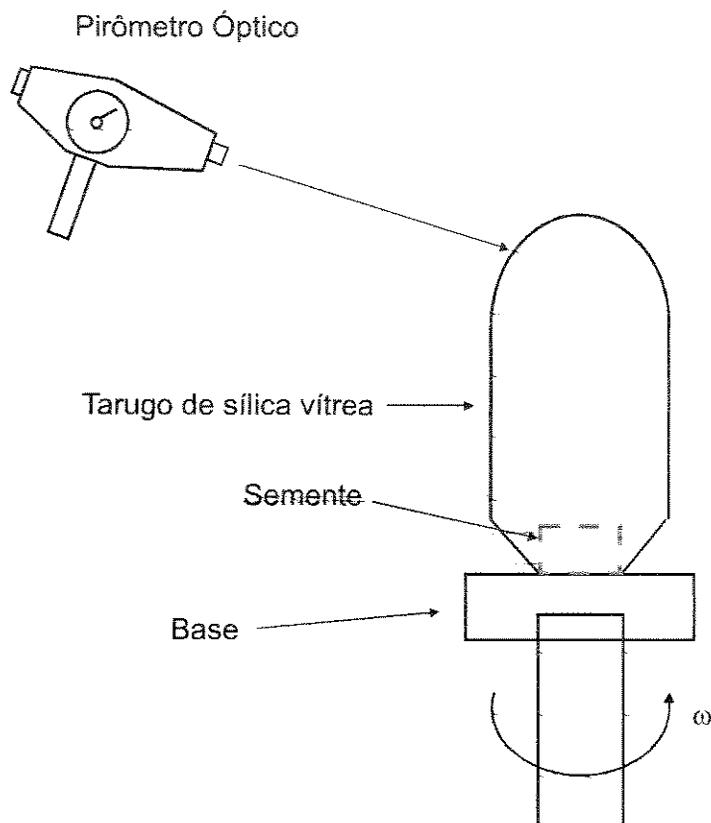


Fig. 12. Desenho esquemático da posição de medida de temperatura no tarugo de sílica vítrea em fusão.

O forno de Verneuil foi montado sob uma coifa para exaurir a emissão de gases provenientes do processo de fusão, como mostrado na Figura 13. Também podemos observar a montagem do pirômetro óptico utilizado na medida de temperatura (lado esquerdo).

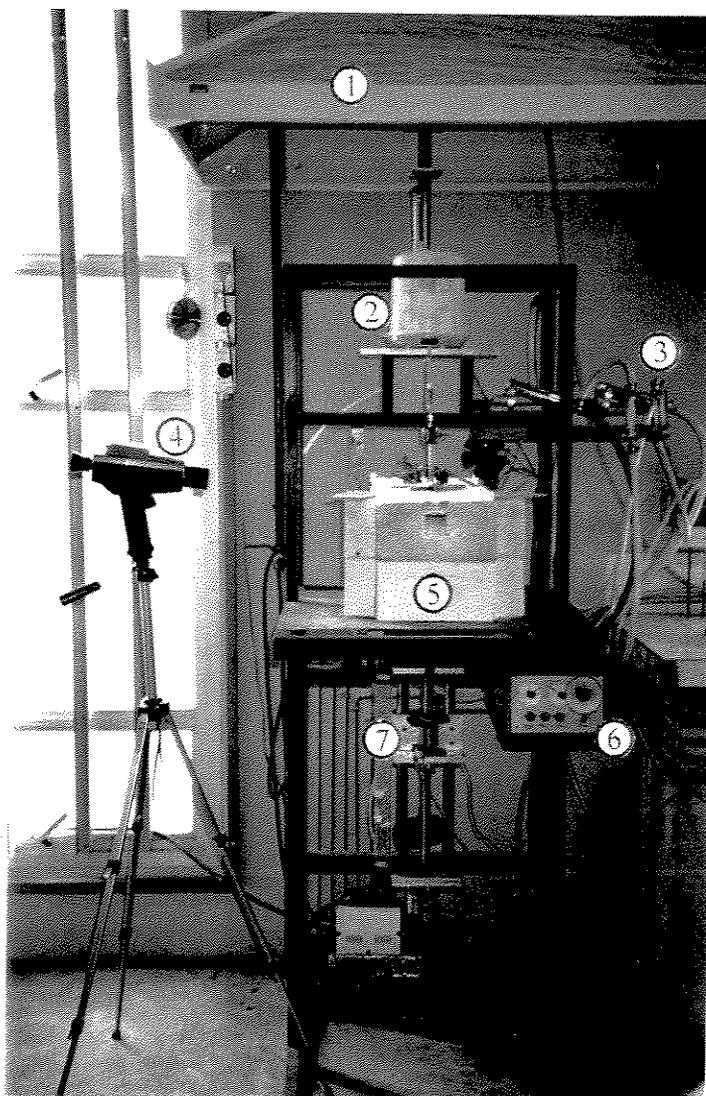
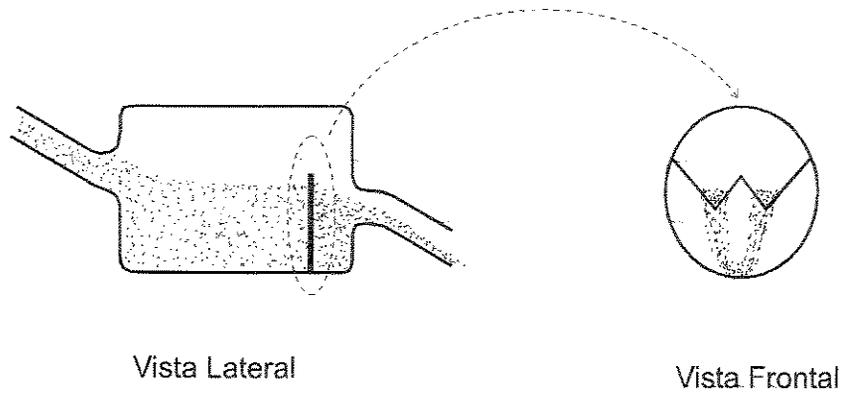


Fig. 13. Montagem experimental do forno de Verneuil:(1) coifa, (2) dosador de pó de disco rotativo, (3) rotômetros com válvula agulha para controle do fluxo de gases, (4) pirômetro óptico, (5) câmara refratária, (6) painel de controle do fluxo de pó, velocidade de descida e rotação do tarugo, (7) sistema de posicionamento, rotação e descida do tarugo.

Durante o decorrer do trabalho, foram realizadas algumas modificações na montagem experimental, de modo a se ter melhor controle dos parâmetros operacionais. A Figura 14 mostra o sistema de controle de fluxo de pó por vibração. O princípio de funcionamento é bastante simples e consiste de um campo magnético alternado gerado por uma bobina, que interage com o campo magnético de um ímã permanente preso em uma base na qual é fixado o dosador de pó. Esta a base é acoplada à tiras metálicas que funcionam como mola. Assim, à medida que o campo magnético gerado pela bobina interage com o campo magnético do ímã permanente, ocorre atração e repulsão entre os campos magnéticos, provocando a vibração do dosador de pó, de forma que, com o aumento da intensidade do campo magnético da bobina aumenta-se amplitude de vibração do sistema, provocando um aumento no fluxo de pó. Entretanto, este sistema controlador do fluxo de pó de sílica apresenta algumas desvantagens, tais como: (1) não permite um ajuste fino do fluxo de pó, ocorrendo variações ao longo do tempo, o que requer correções; (2) não se tem uma estimativa do fluxo de pó durante a fusão (o fluxo de pó é estimado pela quantidade de pó gasto durante o tempo de fusão); (3) o sistema uma vez desligado e religado, o fluxo de pó não retorna à mesma vazão para um mesmo valor de corrente, e (4) o sistema necessita ser desmontado para medir a quantidade de pó despendido.

Para verificar a performance do sistema controlador de fluxo de pó de sílica por vibração, realizou-se medidas do fluxo de pó ao longo do tempo. Os resultados mostram que o fluxo de pó diminui com o tempo, e torna-se mais estável para fluxo de pó maiores, como mostrado na Figura 15, no entanto, na faixa de 0,30 g/min a 1,00 g/min onde realiza-se as fusões, a variação do fluxo de pó está acima de 0,20 g/min. Para sanar a problema da diminuição do fluxo de pó ao longo da fusão, foram realizados ajustes no fluxo de pó ao longo da fusão, procurando manter sempre o mesmo fluxo de pó.

(a)



(b)

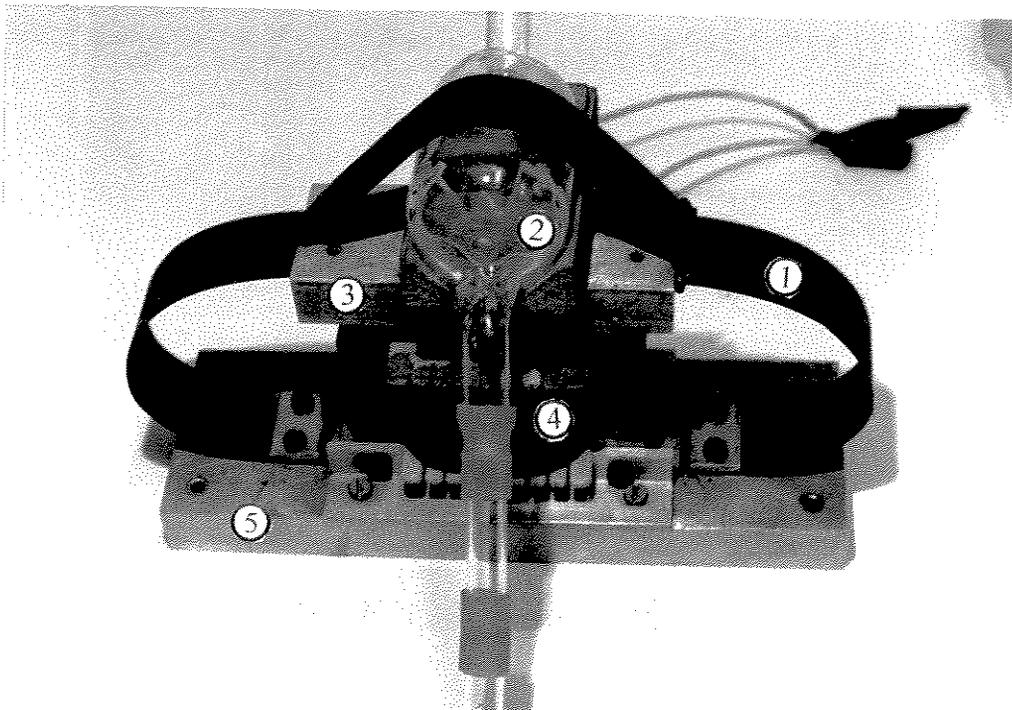


Fig. 14. Dosador de pó por vibração; (a) desenho esquemático do dosador, (b) sistema de dosagem de pó por vibração: (1) tiras metálicas que atuam como mola, (2) dosador, (3) base de fixação do dosador, (4) bobina que gera o campo magnético alternativo, (5) base de suporte do sistema.

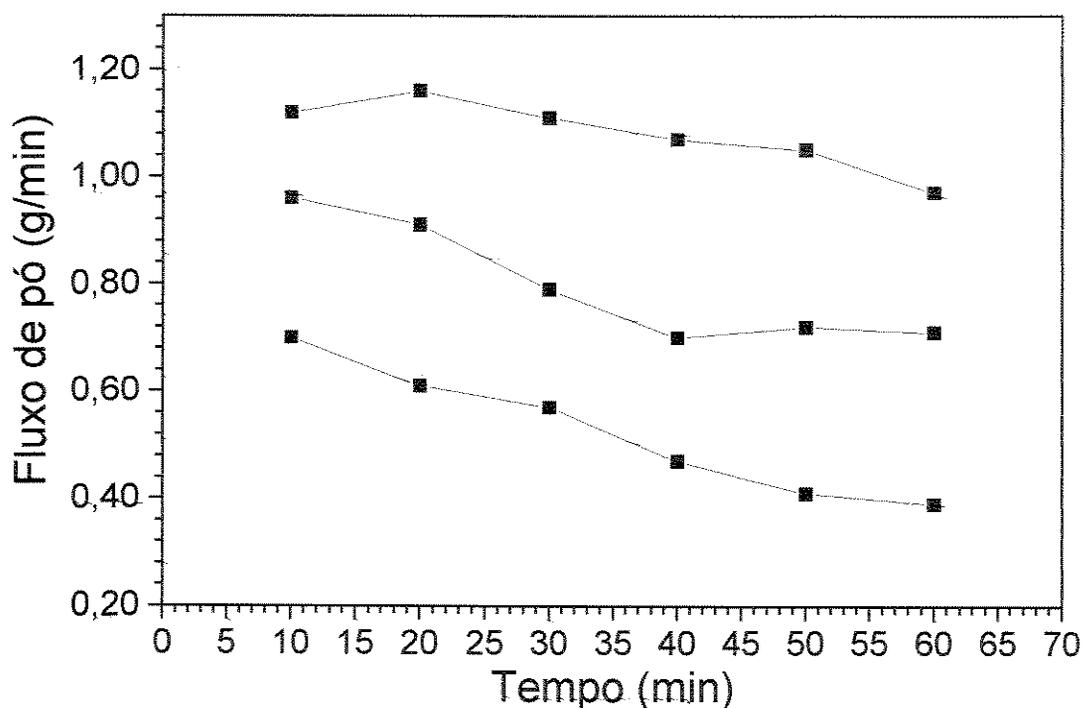


Fig. 15. Variação do fluxo de pó ao longo do tempo para o dosador por vibração.

3.1.2 Projeto e confecção de um novo dosador de pó.

O controle do fluxo de pó no projeto original era realizado por um sistema de vibração que apresentava algumas dificuldades de operação, que tornavam a fusão com este sistema de controle de fluxo de pó bastante trabalhoso. Com o objetivo de melhorar o controle do fluxo de pó e facilitar o manuseio, optamos por confeccionar um novo sistema de controle de fluxo de pó.

O novo sistema de controle do fluxo de pó, ilustrado esquematicamente na Figura 16, consiste de um disco de poliuretano, montado sobre um redutor, com duas placas de plástico e com o reservatório de pó montado acima do disco. A escolha de materiais poliméricos foi para

evitar a contaminações devido ao desgaste das peças. O funcionamento desta unidade dosadora consiste na formação de uma fina camada de pó sobre o disco que gira, a espessura desta camada de pó é controlado por uma das placas, montada acima do disco (em torno de 2 mm de abertura) deixando um espaço entre o disco e a placa (placa reguladora da espessura da camada de pó), a outra placa (placa coletora de pó) faz o recolhimento do pó sendo rente à superfície do disco, de modo que o fluxo de pó pode ser alterado pela variação da espessura da camada de pó, pela rotação imprimida no disco e pela profundidade de recolhimento da placa coletora. A Figura 17a a mostra a montagem do dosador de pó de disco rotativo, e para evitar a contaminação do pó de sílica pelo ambiente, o sistema de dosagem foi isolada com um plástico transparente, possibilitando acompanhar o seu funcionamento, como ilustrado na Figura 17b.

Dos dados de fusões utilizando o dosador com vibrador, observamos que a faixa de fluxo de pó necessária às fusões situam-se entre 0,30 a 1,20 g/min, assim ajustamos a espessura da camada de pó e da quantidade retirada pela placa coletora de pó nessa faixa de valores, e o fluxo de pó foi controlado somente pela rotação imprimida ao disco. Com esse novo dosador conseguimos uma melhora bastante significativa, comparado com o dosador com vibrador, ocorrendo uma pequena variação do fluxo de pó ao longo do tempo (em torno de 0,05g/min), como mostrado na Figura 18, e além disso a variação do fluxo de pó é linear com a rotação, permitindo estimar o fluxo de pó a partir da rotação, como mostrado na Figura 19.

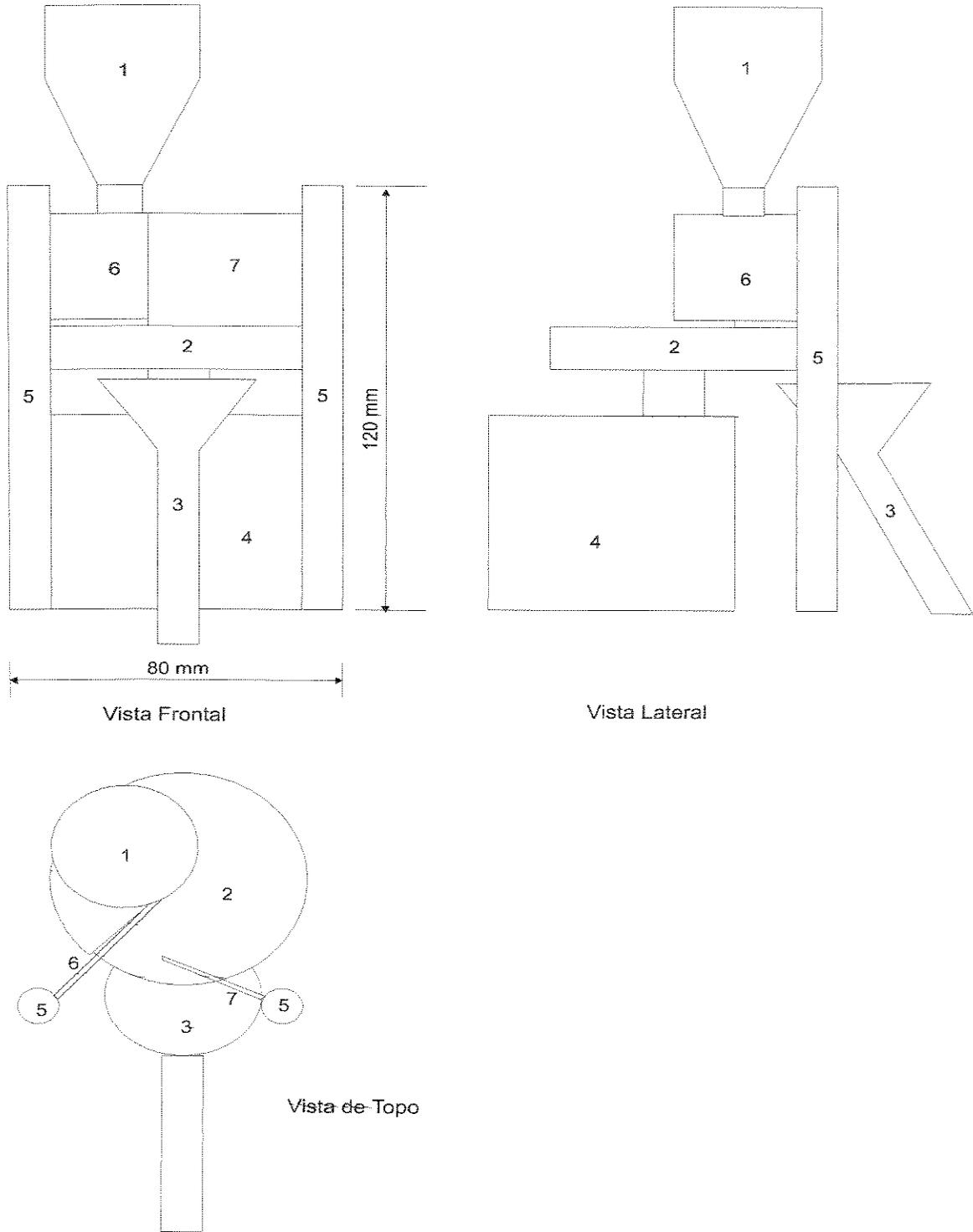


Fig. 16. Representação esquemática do dosador de disco rotativo: (1) Reservatório de pó, (2) disco de poliuretano, (3) funil de pirex para coleta e transporte do pó, (4) motor e redutor, (5) haste para suporte e regulagem de altura, (6) placa de plástico reguladora da camada de pó, (7) placa de plástico reguladora do recolhimento de pó.

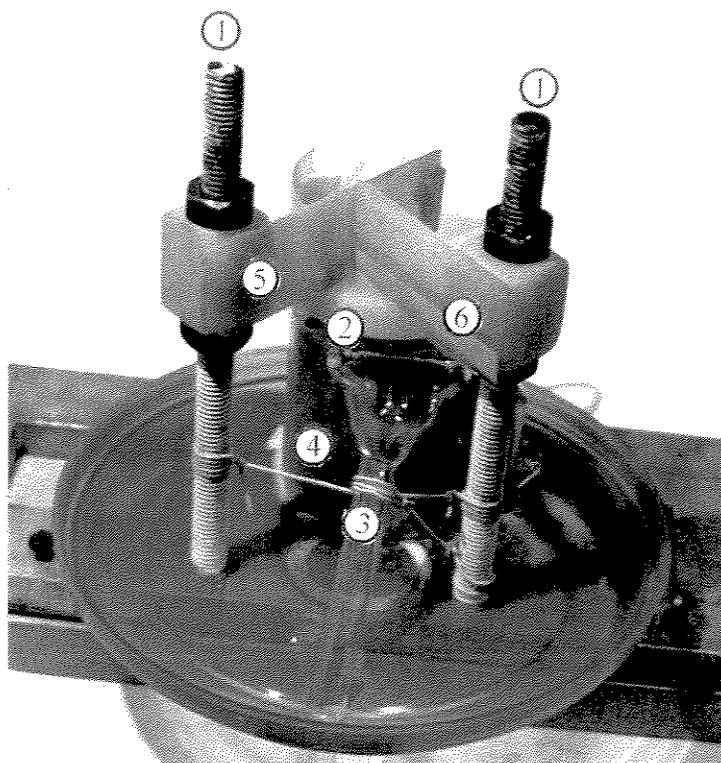


Fig. 17 a. Dosador de pó de sílica de disco rotativo: (1) haste para suporte e regulação de altura das placas de plástico, (2) disco de poliuretano sobre o qual forma-se uma fina camada de pó de sílica, (3) funil de pirex para coleta e transporte do pó de sílica, (4) motor e redutor que regula a rotação do disco (5) placa de plástico que regula a espessura da camada de pó de sílica, (6) placa de plástico que recolhe o pó de sílica do disco.

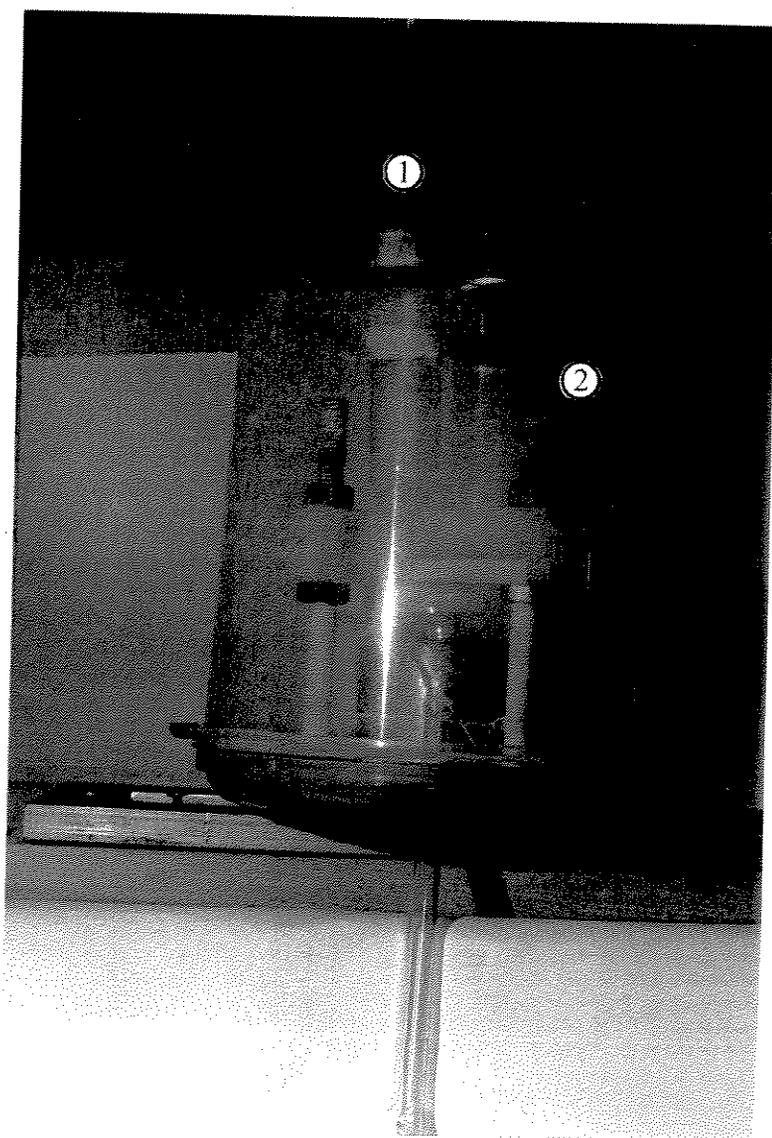


Fig. 17 b. Dosador de pó de sílica de disco rotativo: (1) Reservatório de pó de sílica, (2) Isolamento de plástico para evitar contaminações do pó pelo ambiente.

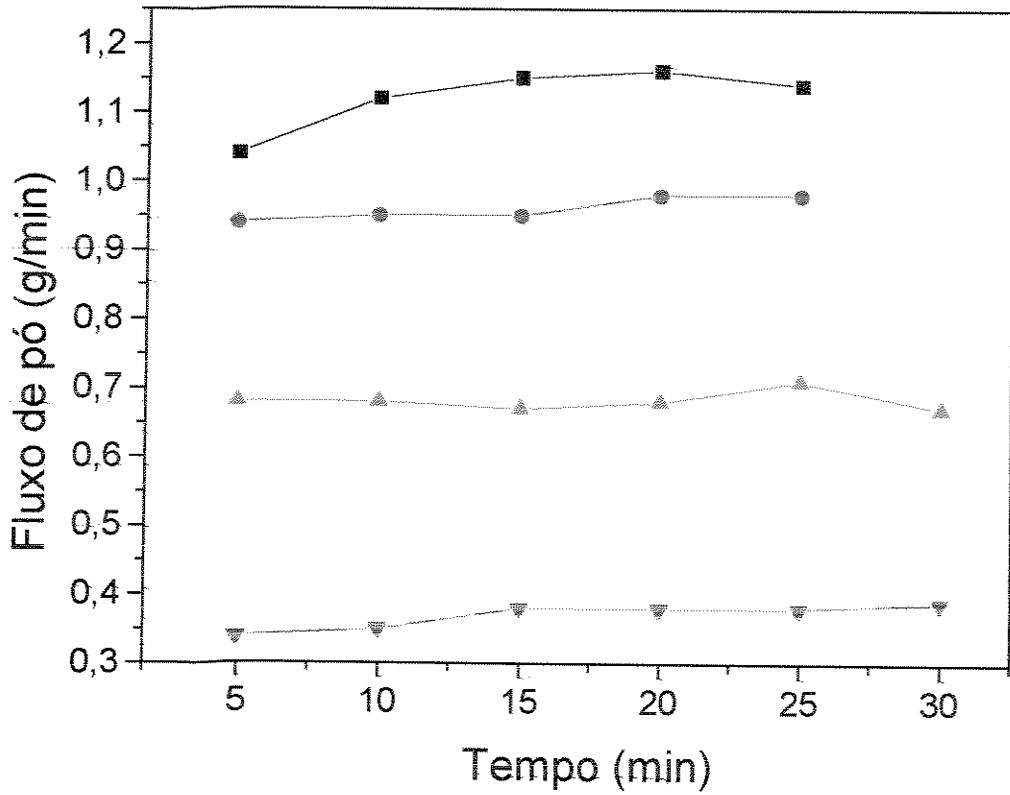


Fig. 18. Variação do fluxo de pó ao longo do tempo para o dosador de pó de disco rotativo.

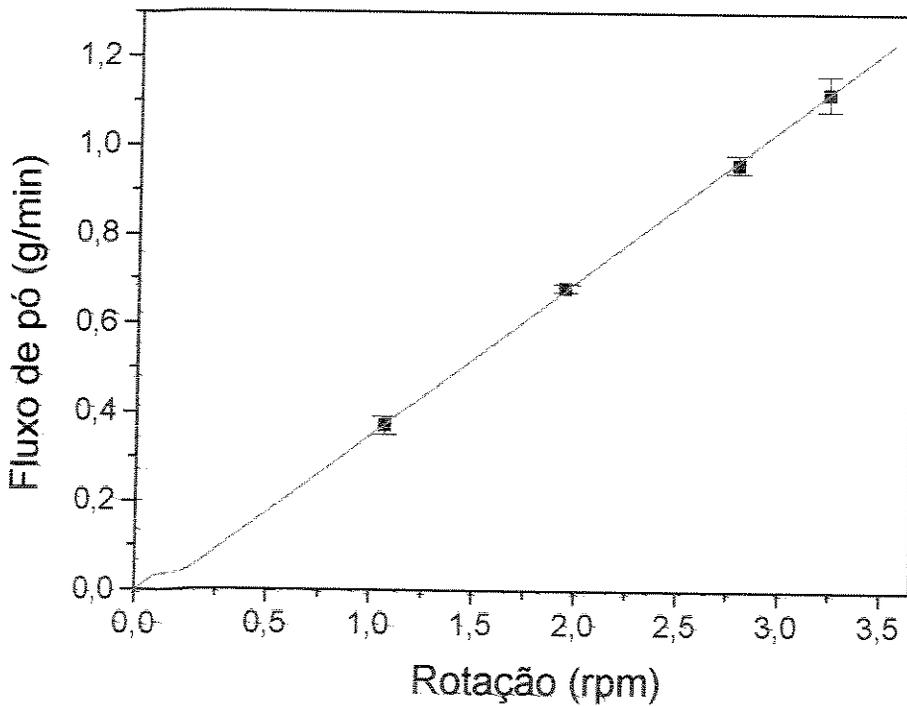


Fig. 19. Variação do fluxo de pó com a rotação para o dosador de pó de disco rotativo.

3.2 Matéria-prima utilizada.

Neste trabalho utilizou-se dois tipos de matérias-primas; pó de quartzo natural purificado e pó de sílica sintética sol-gel. A escolha desses dois tipos de pó se devem a diferenças, tais como: (i) diferentes formas alotrópicas, quartzo- α para o pó de quartzo natural purificado, e estrutura amorfa para o pó de sílica sintética sol-gel; (ii) alta concentração de inclusões fluídas nos grãos do pó de quartzo natural purificado, em relação ao pó de sílica sintética sol-gel, o que permite um estudo da influência desses fatores na fusão; (iii) no pó de sílica sintética sol-gel a concentração de impurezas metálicas são duas ordens de magnitude menor em comparação ao pó de quartzo natural purificado.

3.2.1 Características do pó de quartzo natural purificado.

O pó de quartzo natural purificado, produzido pela Kyushu Ceramics Co. (Kyucera), obtidos a partir do quartzo natural por moagem e purificação, é um pó comercial cujas especificações quanto às impurezas metálicas e granulometrias estão relacionados nas Tabelas I e II, respectivamente, sendo o histograma da distribuição granulométrica do pó representado na Figura 20. Esse pó de quartzo natural purificado será doravante denominado simplesmente de pó Kyucera.

Para estimar a concentração de grãos que apresentam inclusões fluídas, analisou-se o pó Kyucera em um microscópio óptico de transmissão com um aumento de 100 vezes. Tomou-se várias amostras com aproximadamente 20 grãos cada, na qual estimou-se o número de grãos que apresentam inclusões, como mostrado na Tabela III, obtendo-se uma concentração média em torno de 10 % de grãos com inclusões fluídas. A micrografia óptica da Figura 21 mostra a ocorrência de inclusões fluídas do pó Kyucera.

Tabela I. Concentração de impurezas do pó Kyucera.

Impureza	Na	K	Li	Al	Ca	Cu	Fe
Concentração (ppm)	0,6	0,2	0,2	5	0,1	<0,02	0,2

Tabela II. Distribuição granulométrica do pó Kyucera.

Tamanho do grão (μm)	>177	177 - 149	149 - 105	105 - 74	74 - 63	63 - 44	<44
% em peso	1,1	7,2	42,5	33,1	8,7	6,3	1,1

Tabela III. Estimativa da concentração de grãos contendo inclusões fluídas.

	1ª med	2ª med	3ª med	4ª med	5ª med	Valor médio	Desvio padrão
Quantidade de grãos	18	22	17	23	20	20	2,5
Nº de grãos com inclusões fluídas	1	2	1	4	2	2	1,2

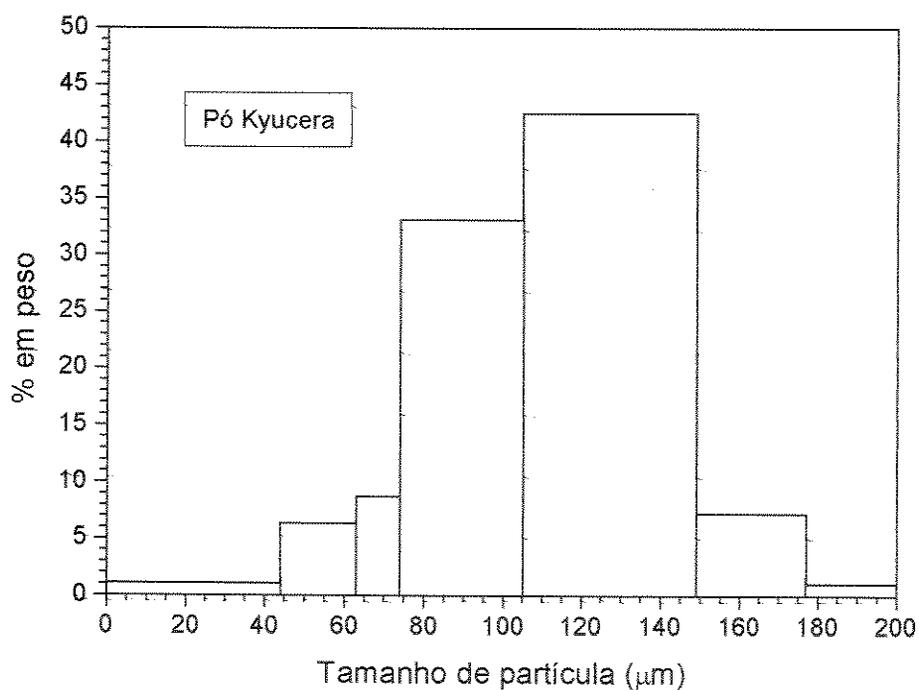


Fig. 20. Histograma da distribuição granulométrica do pó Kyucera.

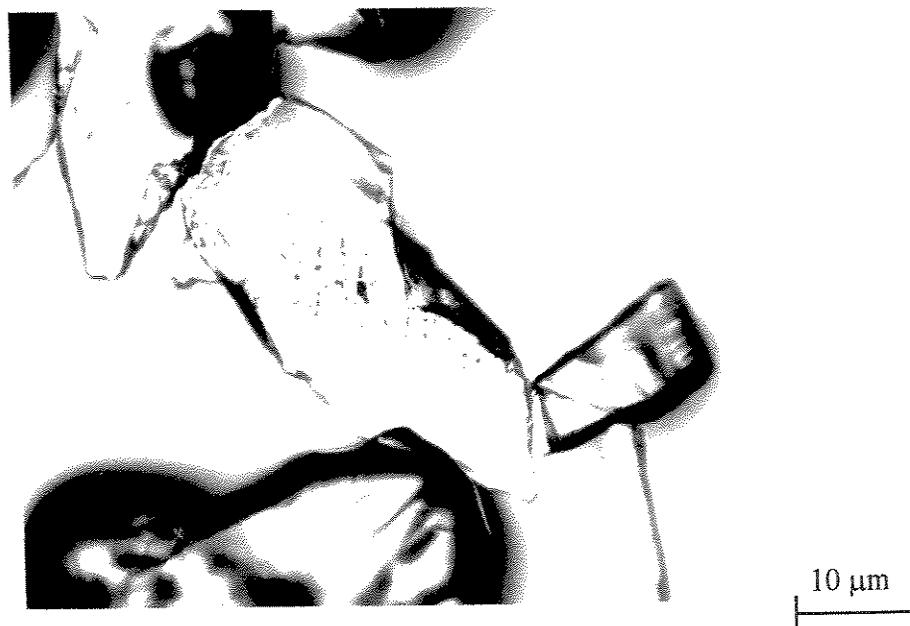


Fig. 21. Micrografia óptica de inclusões fluídas no grão do pó Kyucera.

3.2.2. Características do pó de sílica sintética sol-gel.

O pó de sílica sintética de altíssima pureza, obtidas por processo sol-gel, foi produzido pela Mitsubishi Kasei Corp. (MKC). A técnica utilizada pela Mitsubishi Kasei é um processo orgânico de sol-gel, partindo do tetrametoxi silano ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$), as etapas de processamento segue a Figura 22 [2].

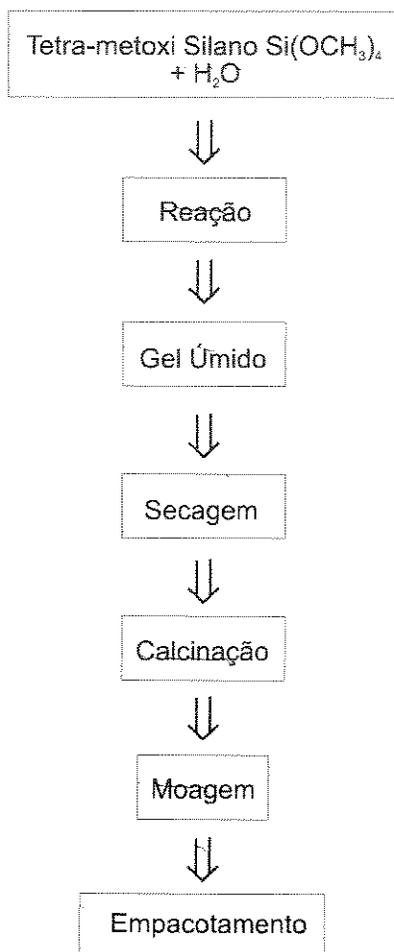


Fig. 22. Sequência de processamento para a obtenção da sílica sintética sol-gel da MKC.

As especificações quanto às impurezas metálicas e granulometria estão relacionados nas Tabela IV e Tabela V, sendo o histograma da distribuição granulométrica do pó representado na Figura 23. Esse pó de sílica sintética sol-gel será doravante denominado simplesmente de pó MKC.

Para o pó MKC, repetiu-se o mesmo procedimento adotado na análise de inclusões do pó Kyucera, no entanto não foi encontrado nenhum grão com inclusões fluídas. Apesar de não ser encontrado grãos com inclusões fluídas, estima-se que a concentração de grãos que geram bolhas é menor que 0,01%. Em uma procura minuciosa, encontrou-se alguns grãos com coloração escura, e quando submetidos ao teste de fusão, observa-se que esses grãos geram bolhas, conforme mostrado na Figura 24. Os grãos escuros podem aparecer durante a etapa de calcinação do pó, e acredita-se que elas tem compostos à base de carbono.



Tabela IV. Concentração de impurezas do pó MKC.

Impureza	Concentração (ppm)	Método de análise
Na	< 0,01	Absorção Atômica
K	< 0,01	
Li	--	
Al	< 0,01	ICP
Ca	0,01	
Cr	0,02	
Cu	< 0,01	
Fe	0,05	
Mg	--	
Mn	--	
Ti	--	ICP-MS
Mo	< 0,5 (ppb)	
W	< 0,2 (ppb)	Espectroscopia IV
OH	47	

-- não medido;

Tabela V. Distribuição granulométrica do pó MKC.

Tamanho do grão (μm)	> 300	~ 212	~ 150	~ 125	~ 106	~ 75	~ 45	< 45
Mesh	> 50	70 on	100 on	120 on	140 on	200 on	325 on	< 325
% em peso	0,1	5,5	45,8	15,9	13,1	15,1	4,2	0,3

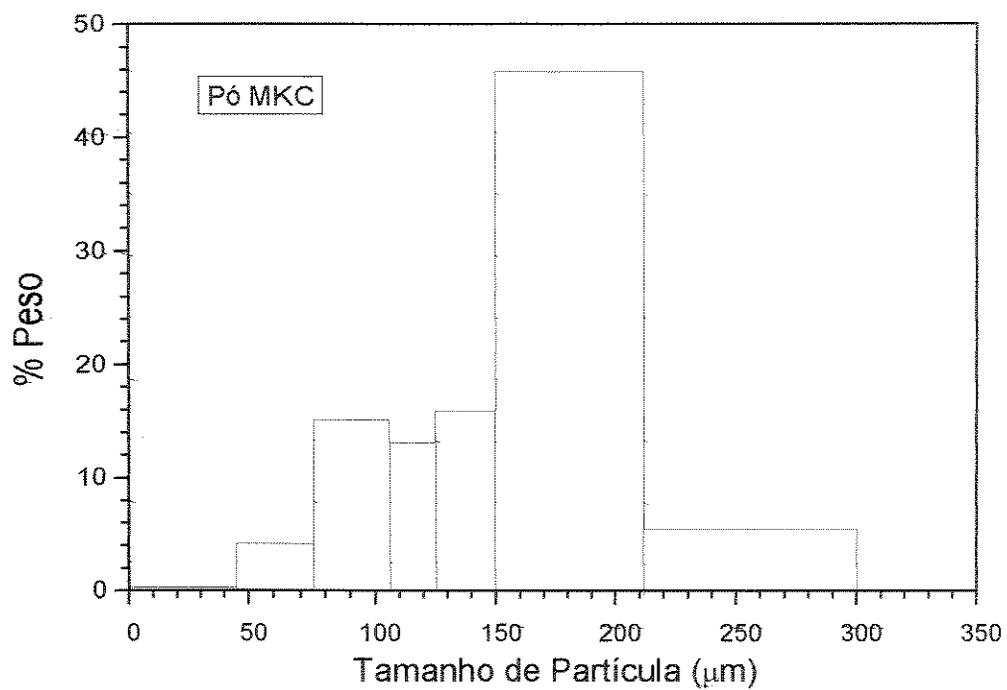


Fig. 23. Histograma da distribuição granulométrica do pó MKC.

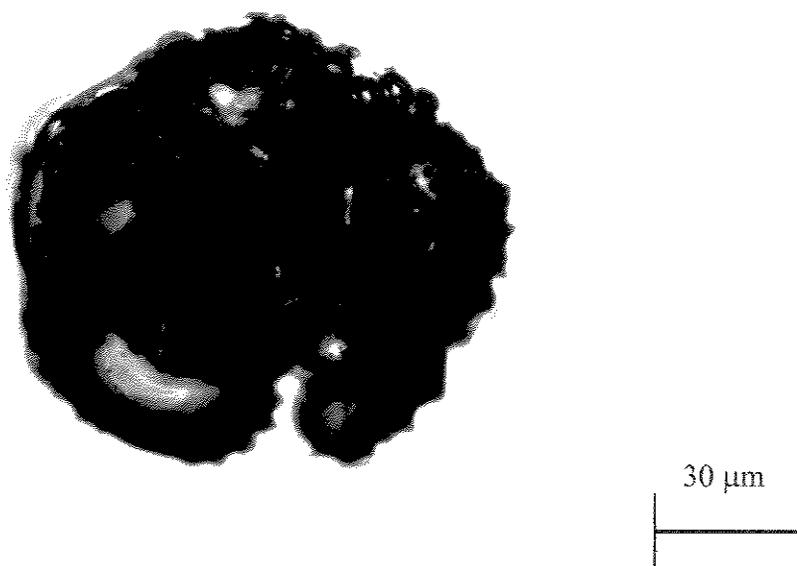
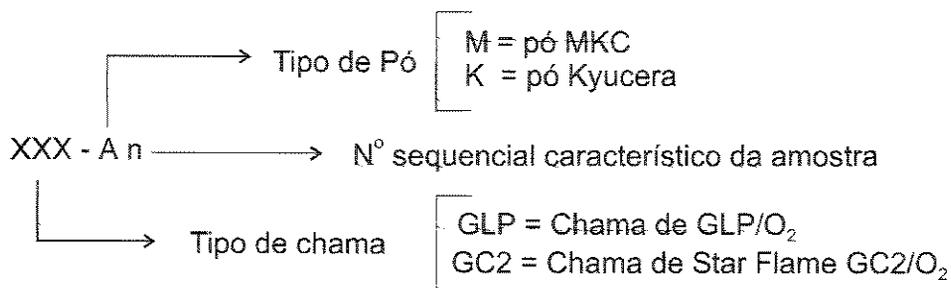


Fig. 24. Observação de bolhas no grão escuro do pó MKC geradas no teste de fusão.

3.2.3 Nomenclatura das amostras.

Neste trabalho, foram preparadas várias amostras com diferentes condições de fusão. Para facilitar a identificação das amostras a seguinte nomenclatura foi adotada:



Exemplo: GLP-K5, é a quinta amostra obtida com chama de GLP/O₂ utilizando pó Kyucera.

3.3 Medidas de densidade.

A densidade, que é uma propriedade fundamental dos materiais, foi medido com uma precisão de aproximadamente 0,0002 g/cm³, com objetivo de detectar diferenças entre as diversas amostras produzidas sob variadas condições. A medida precisa da densidade pode revelar variações estruturais como as causadas pelas impurezas (OH), pela presença de bolhas, ou devido à diferentes histórias térmicas [3, 12, 13].

A densidade das amostras de sílica vítrea foram medidas através do princípio de Arquimedes, segundo o qual, todo corpo mergulhado em um fluido fica submetido a ação de uma força vertical, orientada de baixo para cima de módulo igual ao peso do fluido deslocado [54]. Aplicando este princípio é possível medir a densidade de sólidos com formatos irregulares. A densidade do sólido é apresentada por [51, 55]:

$$\rho = \frac{\text{Peso do corpo no ar}}{\text{Peso aparente do corpo imerso no fluido (T}^\circ)} \rho_{\text{fluido}}(T^\circ) \quad (05)$$

Neste trabalho, as amostras foram pesadas em uma balança analítica (precisão de $\pm 0.0001\text{g}$), e o fluido foi a água, a Figura 25 ilustra esquematicamente o procedimento adotado. Pode-se calcular a densidade (ρ) através da equação abaixo[55]:

$$\rho = \frac{(M_1 - H_1)}{(M_1 - H_1) - (M_2 - H_2)} \cdot \rho_t \quad (06)$$

onde: M_1 é o peso da amostra + haste à seco; H_1 é o peso da haste; M_2 é o peso da amostra + haste mergulhada no líquido; H_2 é o peso da haste parcialmente mergulhada no líquido; ρ_t é a densidade do líquido utilizado na temperatura em que foi realizada a medida.

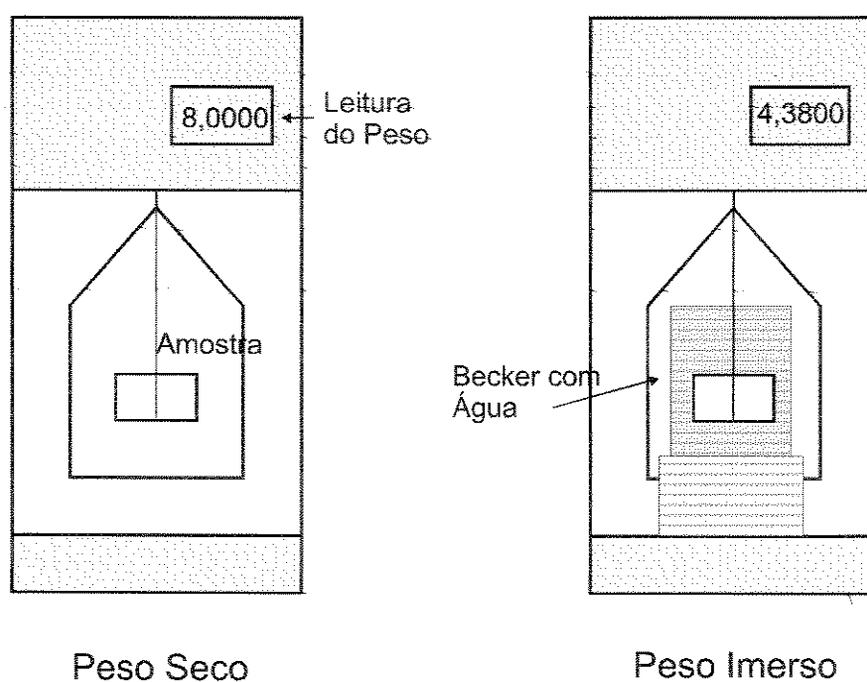


Fig. 25. Representação esquemática do método de medição de densidade pelo princípio de Arquimedes.

3.4 Estimativa da concentração de hidroxilas por espectroscopia infravermelho.

A partir dos tarugos de sílica vítrea obtidos por fusão em chama Verneuil, preparamos amostras para medidas por espectroscopia infravermelho, sendo retirado uma secção central do tarugo no sentido longitudinal ao longo do eixo de rotação. O objetivo é o estudo da variação da concentração de hidroxilas na direção de crescimento. Para termos uma estimativa de erro cometido nas medidas do espectro infravermelho, realizamos três medidas seguidas no mesmo ponto da amostra, não sendo observado variações. No entanto, a prática de vários anos de operação do equipamento utilizado mostram uma variação de medida menor que 5%, tendo-se adotado essa variação como erro de medida nos espectros analisados.

3.4.1 Preparação das amostras.

Os tarugos foram cortados no sentido longitudinal utilizando uma serra de disco diamantado, sendo retirado a parte central, resultando em uma placa com aproximadamente 3 mm de espessura. Em seguida as amostras (placas) foram desbastadas utilizando uma politriz rotativa com um disco de ferro fundido, com pós abrasivos de carbetto de silício nas granulometrias de 320, 800 e 2000 mesh sucessivamente, o polimento final foi feito utilizando um pó abrasivo de óxido de cério, primeiramente sobre uma placa de vidro e posteriormente em outra politriz rotativa com um disco revestido com feltro para obter um acabamento com alto grau de transparência. No desbaste e polimento das amostras foram tomados cuidados especiais para que as faces das amostras ficassem planas e paralelas, atingindo uma espessura final com 2 mm com uma tolerância de $\pm 0,05$ mm.

3.4.2 Medidas por espectroscopia infravermelho.

Neste trabalho utilizamos a fórmula proposta por Hetherington e Jack [5], como já citado anteriormente, e adotamos a transmitância óptica da linha de base (T_b) para o comprimento de onda 2,5 μm . A partir do espectro de infravermelho, estimamos a concentração de OH pela equação 4.

As medidas do espectro infravermelho foram realizadas utilizando um equipamento de transformada de Fourier (modelo Perkin Elmer 1600 series FTIR) na faixa do comprimento de onda de 2,5 μm a 5,0 μm , como mostrado na Figura 26. As posições das medidas do espectro infravermelho ao longo da amostra foram realizados como mostra a Figura 28.

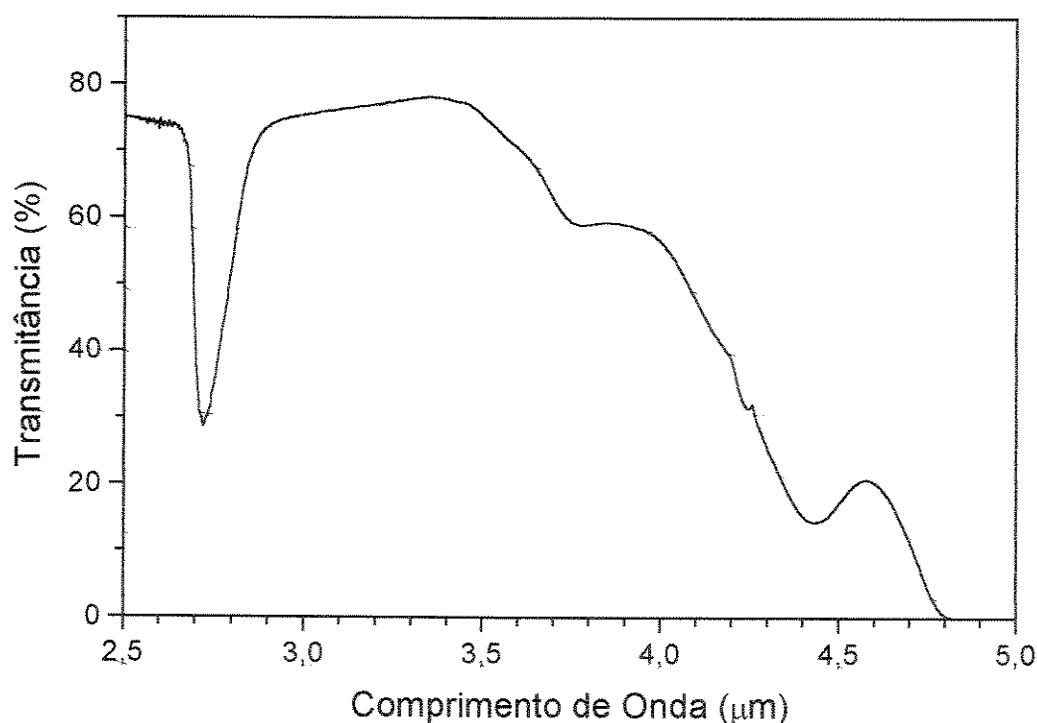


Fig. 26. Espectro de infravermelho típico de uma amostra de sílica vítrea.

3.5 Inspectoscopia óptica.

A técnica de inspectoscopia óptica é utilizada para se observar a presença de inclusões e defeitos ópticos em materiais transparentes à luz visível. Existem diversos trabalhos sobre inclusões em quartzo natural e cultivado [51, 55, 56] usando esta técnica. Neste trabalho utilizou-se a inspectoscopia óptica para determinar a concentração de bolhas nos tarugos obtidos por fusão.

A montagem experimental da inspectoscopia óptica [51, 56] é bastante simples consistindo basicamente de uma fonte de luz intensa, colimada através de um sistema de lentes e fendas, de forma a se obter um feixe de luz paralelo, que incide perpendicularmente na amostra. A amostra, por sua vez, está imerso dentro de um tanque de vidro num líquido com índice de refração o mais próximo possível do índice de refração da amostra, de modo a se evitar a interferência da superfície da amostra. O feixe de luz transmitido através da amostra é espalhado na superfície das bolhas (devido à diferença no índice de refração bolha-sílica vítrea), sendo registrado por uma câmara fotográfica. Nesta montagem utilizamos o querosene como o líquido de imersão por apresentar um índice de refração próxima à da sílica vítrea. A Figura 27 mostra uma montagem esquemática da inspectoscopia óptica.

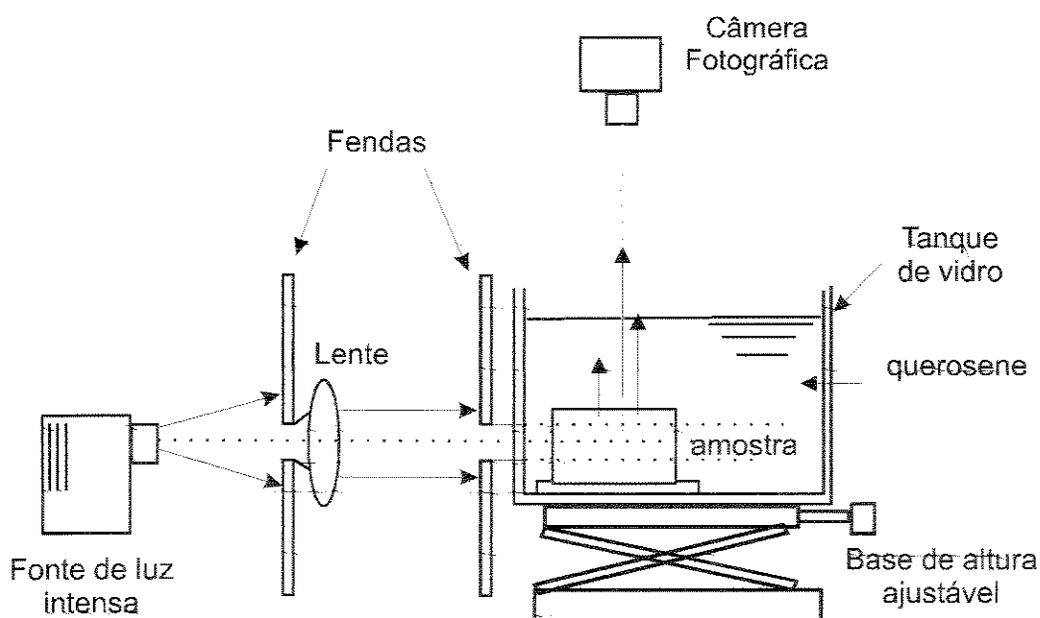


Fig. 27. Representação esquemática da montagem experimental de inspectoscopia óptica.

A concentração de bolhas foi determinada nas mesmas amostras utilizadas na medida do espectro infravermelho, para estudar o comportamento das bolhas na direção de crescimento, e para verificar se existe uma relação entre a concentração de bolhas e de hidroxilas. A região da contagem de bolhas foi fixada de modo que o ponto de medida do espectro de infravermelho coincida com o centro da região, como mostrado na Figura 28.

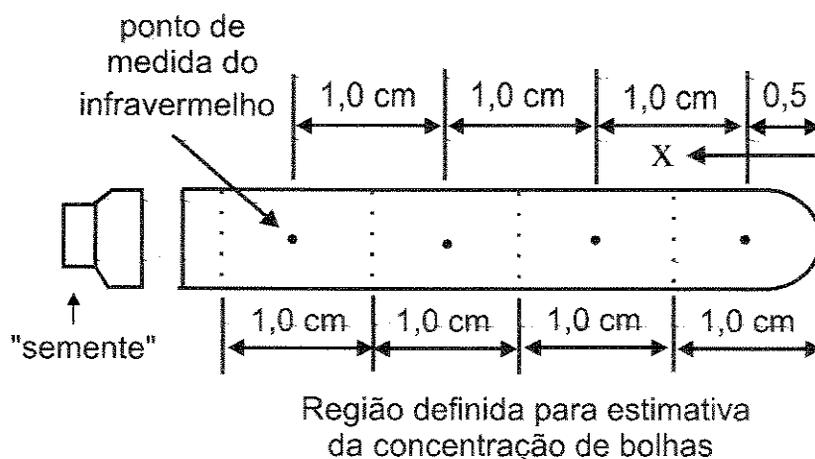


Fig. 28. Representação esquemática dos pontos de medidas do espectro infravermelho e das regiões consideradas para a estimativa da concentração de bolhas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Todos os resultados e observações obtidas nos experimentos de fusão, assim como os resultados das caracterizações realizadas nas amostras preparadas serão discutidas a seguir: foram preparadas tarugos de sílica vítrea em diversas condições, utilizando três tipos de gás combustível e dois tipos de pós de sílica. Primeiramente, a análise dos dados serão realizados em função da chama utilizada nas fusões, sendo posteriormente realizado uma análise global dos resultados obtidos.

4.1 Fusões com chama de GLP/O₂.

Para o estudar o efeito dos parâmetros de fusão e do pó nas características da sílica vítrea, foram preparadas várias amostras com diferentes condições de fusão, obtidas a partir do pó Kyucera e do pó MKC. As amostras foram caracterizadas por inspectoscopia óptica, para observar a distribuição de bolhas, espectroscopia de infravermelho, para estimar a concentração de hidroxilas, e por medidas de densidade, para verificar se há diferença dessa propriedade entre as amostras.

4.1.1 Fusões com chama de GLP/O₂ a partir do pó Kyucera.

As Tabelas VI e VII, mostram respectivamente as condições de fusão e as características dos tarugos obtidos com chama de GLP/O₂ a partir do pó Kyucera. Na preparação desses tarugos, o fluxo de pó foi controlado com o dosador por vibração, que como mencionado anteriormente, requer ajustes ao longo da fusão, para manter o mesmo fluxo de pó. Como o fluxo de pó sofre ajustes, tem-se uma taxa de crescimento do tarugo não uniforme, e para manter a cabeça do tarugo na mesma posição em relação à chama, a velocidade de descida do tarugo foi variado ao longo da fusão. As amostras GLP-K3 e GLP-K5 apresentaram uma velocidade de descida do tarugo constante, por apresentar um fluxo de pó mais regular, propiciando uma taxa de crescimento uniforme (velocidade de descida igual à taxa de crescimento).

O rendimento de fusão, que representa a relação entre a quantidade de pó gasto e a quantidade de pó depositado, depende de vários parâmetros tais como: distribuição granulométrica do pó, temperatura de fusão, fluxo de pó, tamanho da chama, distribuição do pó dentro da chama, área de deposição do grão fundido [2]. O menor rendimento para a amostra GLP-K1 (16 %) quando comparados com das outras amostras, pode ser associado a menor temperatura de fusão (~1500°C) e uma maior relação da mistura de gases (GLP/O₂= 0,31). A influência da temperatura de fusão está associado com a energia superficial do grão e também da superfície de deposição (matriz vítrea). Assim sendo, quanto maior a temperatura, maior é a energia superficial, facilitando o processo de aderência do grão na matriz vítrea, aumentando o rendimento de fusão. Entretanto, se a temperatura for muito elevada, a viscosidade diminui chegando ao ponto de deformar o tarugo, impossibilitando a fusão. A influência da mistura dos gases está associado com a redução da sílica (SiO₂↑), que é favorecido em atmosferas redutoras [18, 40]. A amostra GLP-K5 (rend. = 21%) foi preparada com o objetivo de estudar o efeito do fluxo de pó na geração de bolhas, sendo preparada com um fluxo de pó acima da capacidade de fusão dos grãos, agregando um grão sobre o outro, o que diminui o rendimento de fusão, pois dificulta que os grãos agregam na matriz vítrea.

Tabela VI. Principais parâmetros medidos na fusão com chama de GLP/O₂ a partir do pó Kyucera.

Amostra	Vazão GLP (l/min)	Vazão de O ₂ (l/min)	Relação GLP/O ₂	Temperatura (°C)	Fluxo de pó (g/min)	Vel. de desc. (mm/min)	Rotação tarugo (rpm)	Tempo de fusão (min)
GLP-K1	2,5	8,0	0,31	1500	0,56	variável	12,9	149
GLP-K2	2,7	10,5	0,26	1650	0,55	variável	12,9	180
GLP-K3	2,8	12,0	0,23	1600	0,65	0,41 cte	12,8	180
GLP-K4	3,0	12,5	0,24	1650	0,84	variável	12,7	189
GLP-K5	3,0	13,0	0,24	1600	1,03	0,41 cte	12,9	120

Tabela VII. Características dos tarugos preparados com chama de GLP/O₂ a partir do pó Kyucera.

Amostra	Quant. de pó gasto (g)	Quant. de pó depos. (g)	Diâmetro (mm)	Comprimento (mm)	Taxa cresc. (g/min)	Rend. (%)
GLP-K1	83,1	13,56	16	30	0,09	16
GLP-K2	99,6	27,28	19	41	0,15	27
GLP-K3	117,0	38,79	19	66	0,22	33
GLP-K4	159,6	59,76	24	57	0,32	37
GLP-K5	123,1	25,86	20	46	0,21	21

Taxa cresc. = Quant. de pó depos. / Tempo de fusão;

Rend. = Quant. de pó depos. / Quant de pó gasto.

4.1.1.1 Bolhas nas amostras obtidas com chama de GLP/O₂ a partir do pó Kyucera.

Numa análise por inspectoscopia óptica da amostra GLP-K1, mostrado na Figura 29a, podemos observar um grande número de bolhas no interior da amostra. Essas bolhas foram geradas durante a incorporação dos grãos na superfície em fusão, que devido ao elevado fluxo de pó, aprisionou gases entre os grãos. A explicação do processo de aprisionamento de bolhas devido ao excesso do fluxo de pó está ilustrado na Figura 29b. Esse efeito da geração de

bolhas devido ao fluxo de pó acima da capacidade de fusão, pode ser comprovado pela análise da amostra GLP-K5, preparado com uma taxa de fluxo de pó suficiente para permitir a agregação de um grão em cima do outro (observado visualmente). A inspectoscopia óptica dessa amostra GLP-K5 revela uma alta concentração de bolhas quando comparada com a amostra GLP-K4, preparadas em condições semelhantes somente com uma taxa de fluxo de pó mais baixo, como mostrado na Figura 30.

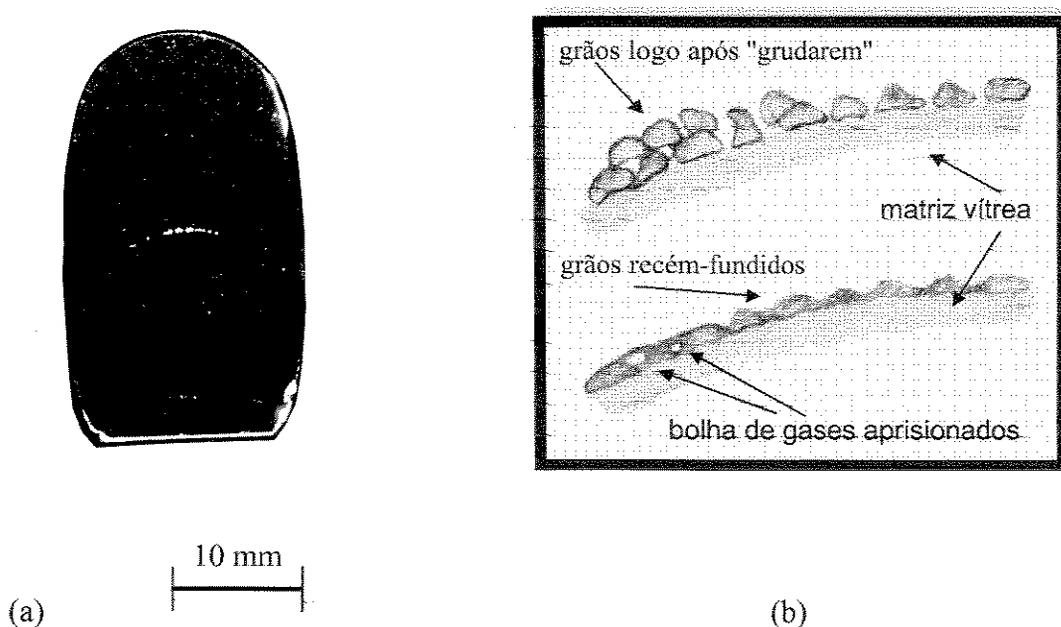


Fig. 29. (a) Inspectoscopia óptica da amostra GLP-K1, (b) representação esquemática do processo de geração de bolhas pelo aprisionamento de gases entre os grãos de sílica.

Analisando as inspectoscopia óptica das amostras, mostrado nas Figuras 29a e 30, observamos que na cabeça dos tarugos tem-se uma alta concentração de bolhas. Sendo essas amostra obtidas a partir do pó Kyucera (quartzo natural), a grande concentração de bolhas observada na região recém-fundida (cabeça do tarugo) são, na sua grande maioria, supostamente geradas a partir das inclusões fluidas presente no pó, e uma minoria pelo aprisionamento de gases da atmosfera (bolhas do processo) e/ou por reações dentro da matriz vítrea que possam formar gases [15]. À medida que caminhamos em direção à base do tarugo, observamos uma diminuição na concentração de bolhas e um aumento do tamanho das bolhas remanescentes, atingindo uma concentração de bolhas estável. Essas observações mostram nitidamente que, logo após a fusão do pó, isto é, no processo de incorporação dos grãos no tarugo em fusão é gerada um grande número de bolhas, provenientes das micro-inclusões e que colapsam durante o processo de fusão.

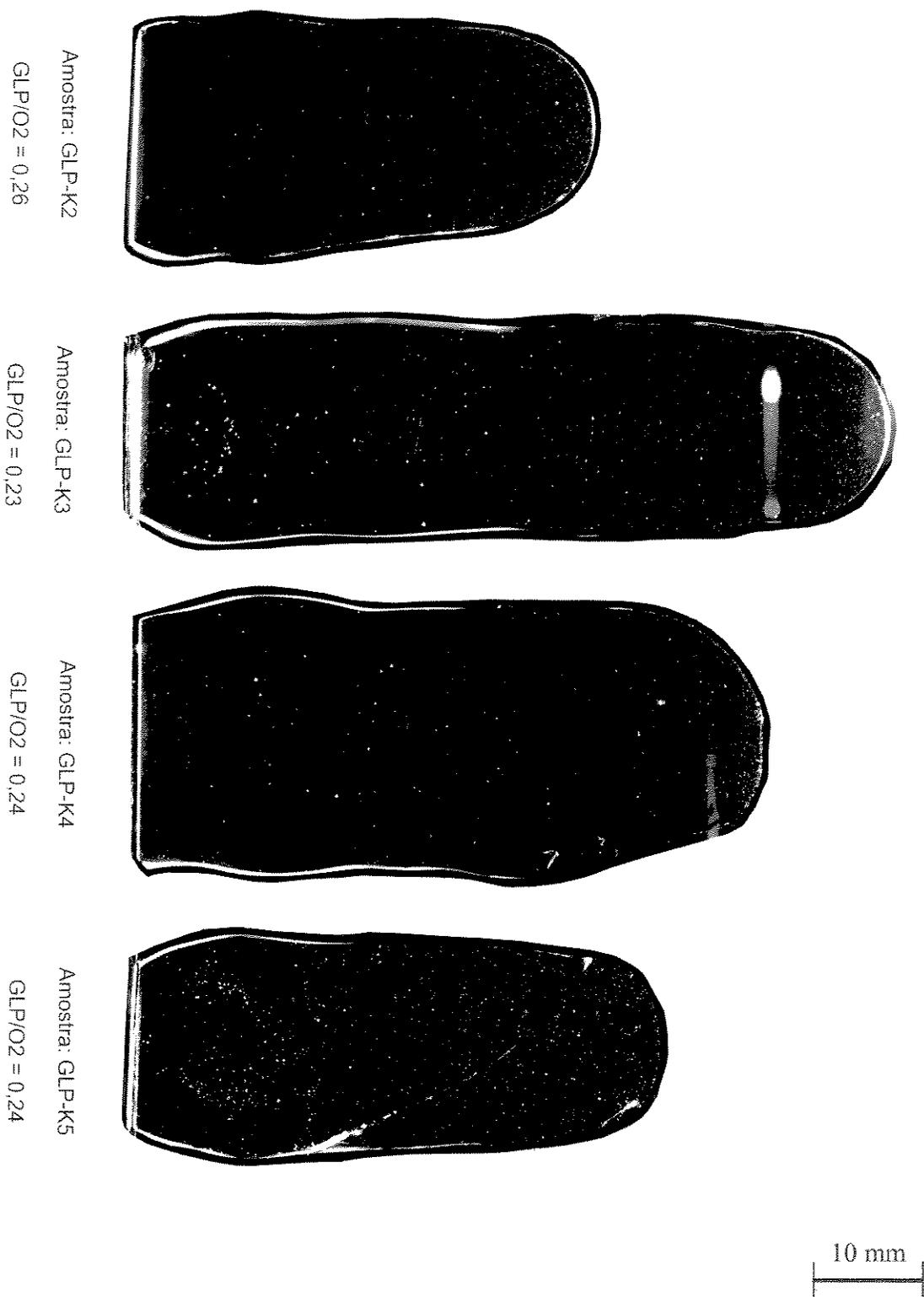


Fig. 30. Observações por inspectoscopia óptica das bolhas em amostras obtidas com chama de GLP/O₂ a partir do pó Kyucera.

Analisando somente as bolhas geradas a partir das inclusões fluidas presente nos grãos, segundo o trabalho de Delson et. al. [49] com teste de fusão, existe uma relação direta entre o número de grãos com bolhas e o número de grãos com inclusões fluidas. No entanto, a proporção de grãos que geram bolhas depende do tipo de inclusões fluidas presente nos grãos.

O teste de fusão realizado no pó Kyucera mostrou que o número de grãos com bolhas é equivalente ao número de grãos com inclusões fluidas, e uma estimativa da quantidade de grãos com inclusões em relação aos grãos sem inclusões (item 3.2.1), é da ordem de 10%. A distribuição granulométrica do pó indica que aproximadamente 75 % em peso dos grãos estão no intervalo de 150 a 75 μm . Considerando que o grãos sejam esferas de 100 μm de diâmetro, temos a seguinte estimativa de concentração de grãos com inclusões:

$$V = (4/3) \pi r^3 = (4/3) \pi (50 \times 10^{-4})^3 = 5,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^3; \quad (\text{volume médio de um grão})$$

Em 1 cm^3 temos $1,9 \times 10^6$ grãos;

10 % grãos possuem inclusões $\Rightarrow 1,9 \times 10^5$ grãos com inclusões em 1 cm^3 .

As medidas da concentração de bolhas nas amostras fundidas mostram uma concentração normalmente inferior a 200 bolhas/ cm^3 , observando-se concentrações tão baixas quanto 30 bolhas/ cm^3 . Levando-se em consideração que parte das bolhas são geradas no processo, esse resultado mostra claramente que durante o processo de fusão, há o colapsamento da maior ou mesmo da totalidade das bolhas geradas pelas inclusões fluidas, restando as bolhas aprisionadas pelo processo.

Um outro mecanismo de geração de bolhas possível de ocorrer advém da morfologia do pó, pois no momento que o grão “gruda” na superfície da matriz vítrea, pode aprisionar gases da chama em alguma cavidade ou irregularidade, como mostrado esquematicamente na Figura 31.

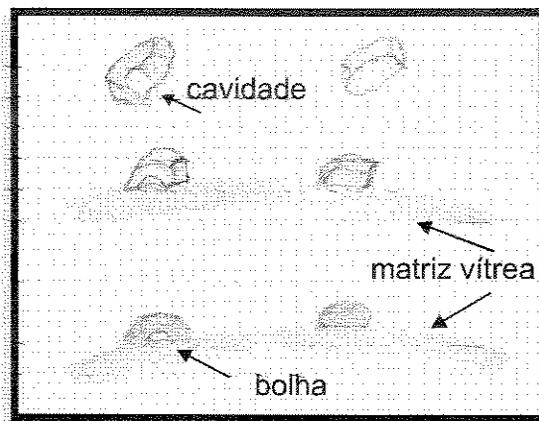


Fig. 31. Representação esquemática do mecanismo de aprisionamento de gases devido à morfologia do pó. À esquerda um grão que gera bolha, e à direita um grão que não gera bolha.

Uma análise quantitativa da concentração de bolhas é mostrado na Figura 32 (as linhas entre os pontos servem apenas como um guia para os olhos), onde observa-se claramente o efeito da redução da concentração de bolhas durante o processo de fusão. Podemos notar que na maioria das amostras a concentração de bolhas tende a estabilizar em torno de 50 bolhas/cm³, exceto para a amostra GLP-K5 preparado com um fluxo de pó que aprisionava bolhas pelo processo.

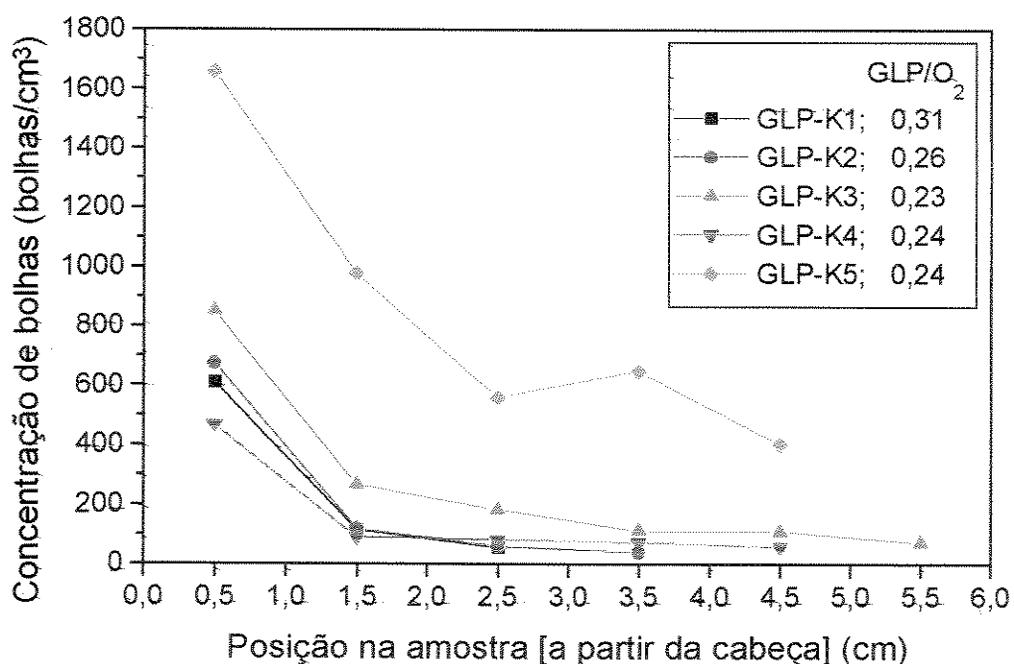


Fig. 32. Variação da concentração de bolhas ao longo do eixo dos tarugos (no sentido topo à base) obtidos com chama de GLP/O₂ a partir do pó Kyucera.

4.1.2 Fusões com chama de GLP/O₂ a partir do pó MKC.

As Tabelas VIII e IX mostram respectivamente as condições de fusão e as características das amostras obtidas com chama de GLP/O₂ a partir do pó MKC. A montagem experimental foi o mesmo das amostras preparadas com chama de GLP/O₂ a partir pó Kyucera. Para essas amostras, obtivemos um rendimento de fusão médio (em torno de 43%) maior que as das amostras obtidas com chama de GLP/O₂ a partir do pó Kyucera (em torno de 27%). Segundo Delson et. al. [2], o estado alotrópico do pó influencia no rendimento de fusão, sendo maior para o pó amorfo em relação ao pó de quartzo- α . Portanto, o maior rendimento de fusão para o pó MKC (amorfo) em relação ao pó Kyucera (quartzo- α) pode estar associado com a forma alotrópica do pó.

Tabela VIII. Principais parâmetros medidos na fusão com chama de GLP/O₂ a partir do pó MKC.

Amostra	Vazão de GLP (l/min)	Vazão de O ₂ (l/min)	Relação GLP/O ₂	Temperatura (°C)	Fluxo de pó (g/min)	Vel. de desc. (mm/min)	Rotação tarugo (rpm)	Tempo de fusão (min)
GLP-M1	2,6	11,5	0,23	~1650	0,56	0,51	11,5	60
“ Cond. 2	“	“	“	~1650	0,39	0,29	“	66
GLP-M2	3,3	12,0	0,28	~1710	0,55	0,24	11,6	60
GLP-M3	4,2	12,7	0,33	~1750	0,53	0,20	11,8	60
GLP-M4	3,4	10,3	0,33	~1630	0,48	0,36	11,8	90

Tabela IX. Características dos tarugos preparados com chama de GLP/O₂ a partir do pó MKC.

Amostra	Quant. de pó gasto (g)	Quant. de pó depos. (g)	Diâmetro (mm)	Comprimento (mm)	Taxa cresc. (g/min)	Rend. (%)
GLP-M1	73,41	36,11	20,8	21	0,29	49
“Cond. 2”			25,0	21		
GLP-M2	57,62	22,45	27,8	26	0,37	39
GLP-M3	55,47	20,17	29,0	19	0,34	36
GLP-M4	62,6	32,15	29,1	25	0,36	51

4.1.2.1 Bolhas nas amostras obtidas com chama de GLP/O₂ a partir do pó MKC.

Para verificar o efeito do fluxo de pó na geração de bolhas para o pó MKC, a amostra GLP-M1 foi preparada em duas diferentes condições de fluxo de pó. No início da fusão, o fluxo de pó foi maior (estimado em 0,56 g/min) em seguida, reduzimos o fluxo (Cond. 2 estimado em 0,39 g/min). Pela inspectoscopia óptica da amostra GLP-M1, mostrado na Figura 33 podemos observar que a parte superior do tarugo (menor fluxo de pó) apresenta uma menor concentração de bolhas em relação à parte inferior (maior fluxo de pó). Apesar do pó MKC ter o estado alotrópico amorfo, e uma morfologia diferente do pó Kyucera, observamos o mesmo mecanismo de geração de bolhas pelo aprisionamento de gases da atmosfera entre os grãos.

Pela inspectoscopia óptica das amostras, mostradas na Figura 34, podemos observar uma menor concentração de bolhas em comparação com as amostras obtidas a partir do pó Kyucera. Como o pó MKC intrinsecamente não gera bolhas, provavelmente as bolhas presentes são geradas no processo de fusão, pelo aprisionamento de gases. Apesar de se utilizar um valor baixo do fluxo de pó para evitar a agregação de um grão sobre o outro, pode ocorrer a agregação simultânea de vários grãos juntos, com o aprisionamento de gases da atmosfera, gerando bolhas em pontos isolados. Uma outra explicação é o aprisionamento de bolhas devido a morfologia do pó, já discutido anteriormente.

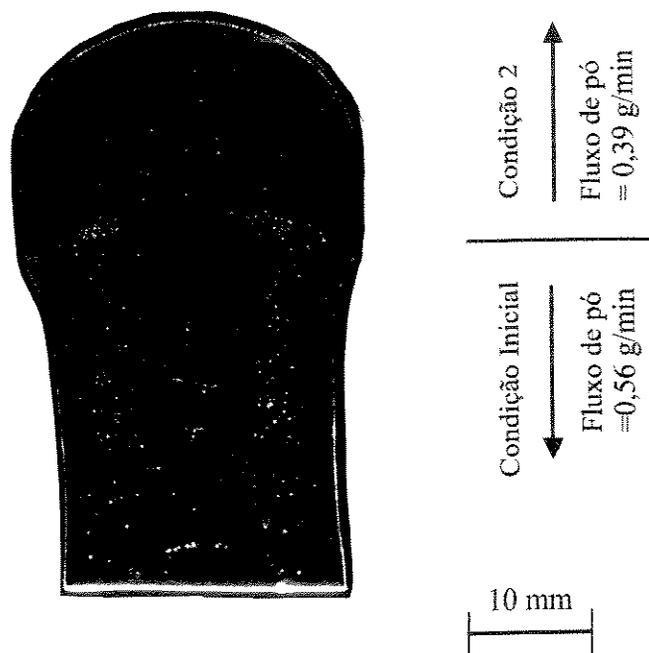


Fig. 33. Observações por Inspectoscopia óptica de bolhas da amostra GLP-M1, mostrando o efeito do fluxo de pó na concentração de bolhas.

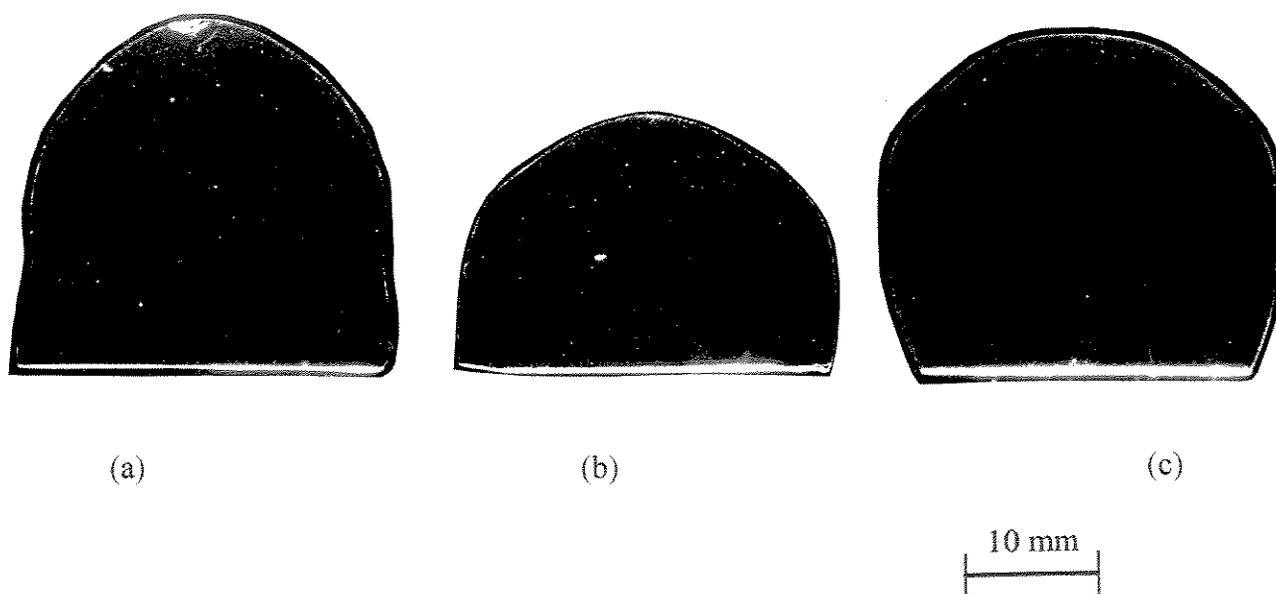


Fig. 34. Observações por inspectoscopia óptica das bolhas em amostras obtidas com chama de GLP/O₂ a partir do pó MKC: (a) GLP-M2; (b) GLP-M3; (c) GLP-M4.

Uma análise quantitativa da concentração de bolhas nas amostras, é mostrado na Figura 35, onde as linhas entre os pontos servem apenas como um guia para os olhos. Podemos observar que a concentração de bolhas também tem tendência de ser maior na cabeça do tarugo. A amostra GLP-M1 foi preparada em duas condições de fluxo de pó, por isso apresenta um comportamento diferente das outras amostras.

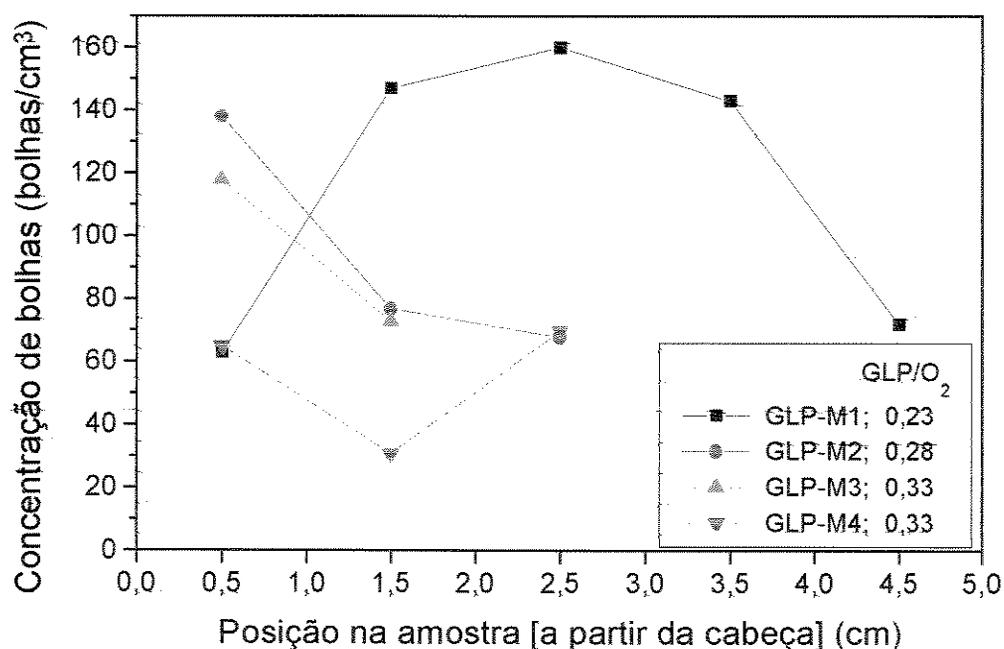


Fig. 35. Variação da concentração de bolhas ao longo do eixo dos tarugos obtidos com chama de GLP/O₂ a partir do pó MKC.

Uma comparação do efeito da relação da mistura de GLP/O₂ na concentração de bolhas para as amostras obtidas a partir do pó Kyucera e a partir do pó MKC, é mostrado na Figura 36 onde os dados representam a média da concentração de bolhas ao longo do tarugo, excluindo a região da cabeça do tarugo que tem uma alta concentração de bolhas. Podemos notar uma tendência de redução da concentração de bolhas com o aumento da relação da mistura dos gases, para as amostras obtidas com pó Kyucera, e para o pó MKC observamos apenas uma ligeira tendência de redução de bolhas com o aumento da relação da mistura dos gases.

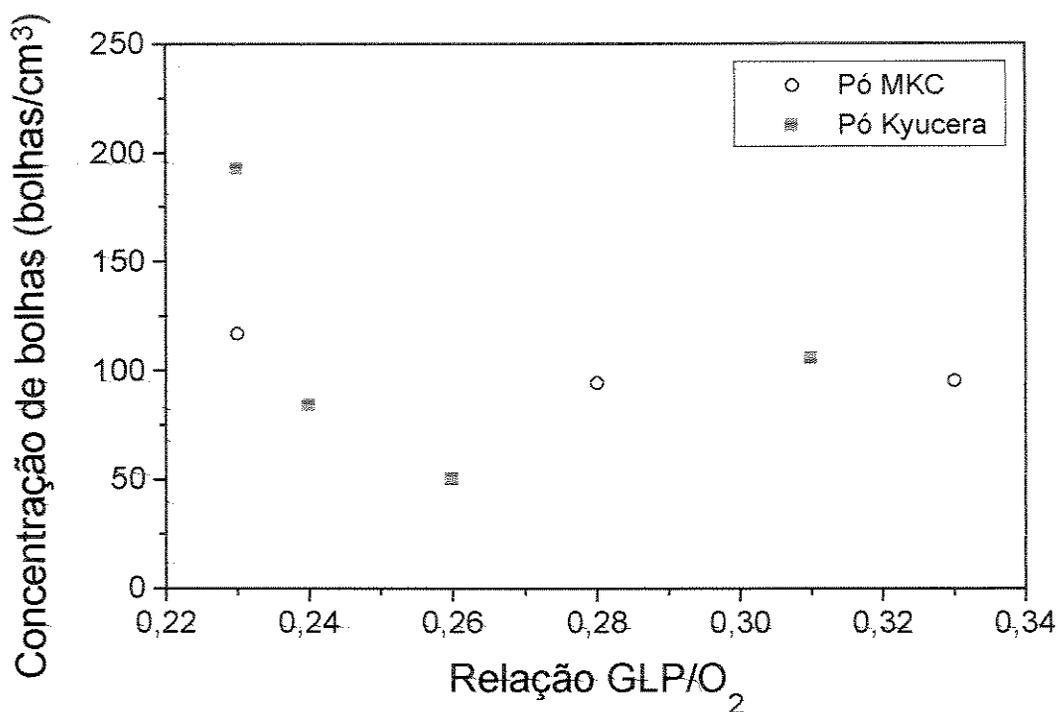


Fig. 36. Concentração de bolhas com a relação da mistura GLP/O₂ de amostras obtidas a partir do pó Kyucera e do pó MKC.

4.2 Fusões com chama de GC2/O₂.

Para estudar a influência da chama produzida pelo gás comercial Star Flame GC2, nas características da sílica vítrea, preparamos vários tarugos com diferentes condições de fusão, a partir do pó Kyucera e do pó MKC. As amostras obtidas foram caracterizadas por inspectoscopia óptica, espectroscopia infravermelho e medidas de densidade.

4.2.1 Fusões com chama de GC2/O₂ a partir do pó Kyucera.

As Tabelas X e XI, mostram respectivamente as condições de fusão e as características das amostras obtidas com chama de GC2/O₂ a partir do pó Kyucera. Nestas amostras o fluxo de pó foi controlado com o dosador de pó de disco rotativo, que apresenta uma baixa variação

no fluxo de pó, com isso, a taxa de crescimento do tarugo tornou-se mais uniforme, permitindo uma constante velocidade de descida do tarugo. Comparando o rendimento de fusão das amostras obtidas em diferentes condições de fusão, notamos que o rendimento de fusão médio é em torno de 25%, que é relativamente baixo. Esse resultado indica que a chama de GC2/O₂ pode estar influenciando no rendimento de fusão.

Tabela X. Principais parâmetros medidos durante a fusão com chama de GC2/O₂ a partir do pó Kyucera.

Amostra	Vazão de GC2 (l/min)	Vazão de O ₂ (l/min)	Relação GC2/O ₂	Temperatura (°C)	Fluxo de pó (g/min)	Vel. de desc. (mm/min)	Rotação tarugo (rpm)	Tempo de fusão (min)
GC2-K1	3,3	10,0	0,33	~1540	0,56	0,53	11,8	157
GC2-K2	3,3	14,7	0,22	~1740	0,76	0,31	11,8	204
GC2-K3	5,0	12,5	0,40	~1720	0,88	0,40	12,2	158
GC2-K4	3,3	11,0	0,33	~1570	0,88	0,41	11,8	162
GC2-K5	4,5	13,5	0,33	~1730	0,77	0,36	12,2	163

Tabela XI. Características dos tarugos preparados com chama de GC2/O₂ a partir do pó Kyucera.

Amostra	Quant. de pó gasto (g)	Quant. de pó depos. (g)	Diâmetro (mm)	Comprimento (mm)	Taxa cresc. (g/min)	Rend. (%)
GC2-K1	110	23,85	18,2	29	0,15	22
GC2-K2	140	30,15	19,2	48	0,15	22
GC2-K3	100	24,87	28,4	19	0,16	25
GC2-K4	120	24,50	12,0	61	0,15	20
GC2-K5	120	41,20	22,0	56	0,34	34

4.2.1.1 Bolhas nas amostras obtidas com chama de GC2/O₂ a partir do pó Kyucera.

Analisando a inspectoscopia óptica das amostras, obtidas com chama de GC2/O₂ (Figura 37), observamos que na cabeça dos tarugos tem-se uma alta concentração de bolhas, resultado semelhante à das amostras preparadas com chama de GLP/O₂ a partir do pó Kyucera. Entretanto, podemos observar claramente que existe uma grande variação da concentração de bolhas entre as amostras, em função da relação da misturas dos gases, o que não foi tão evidente nas amostras preparadas com chama de GLP/O₂. Uma análise quantitativa da concentração de bolhas é mostrado na Figura 38, onde podemos observar que existe uma amostra praticamente livre de bolhas.

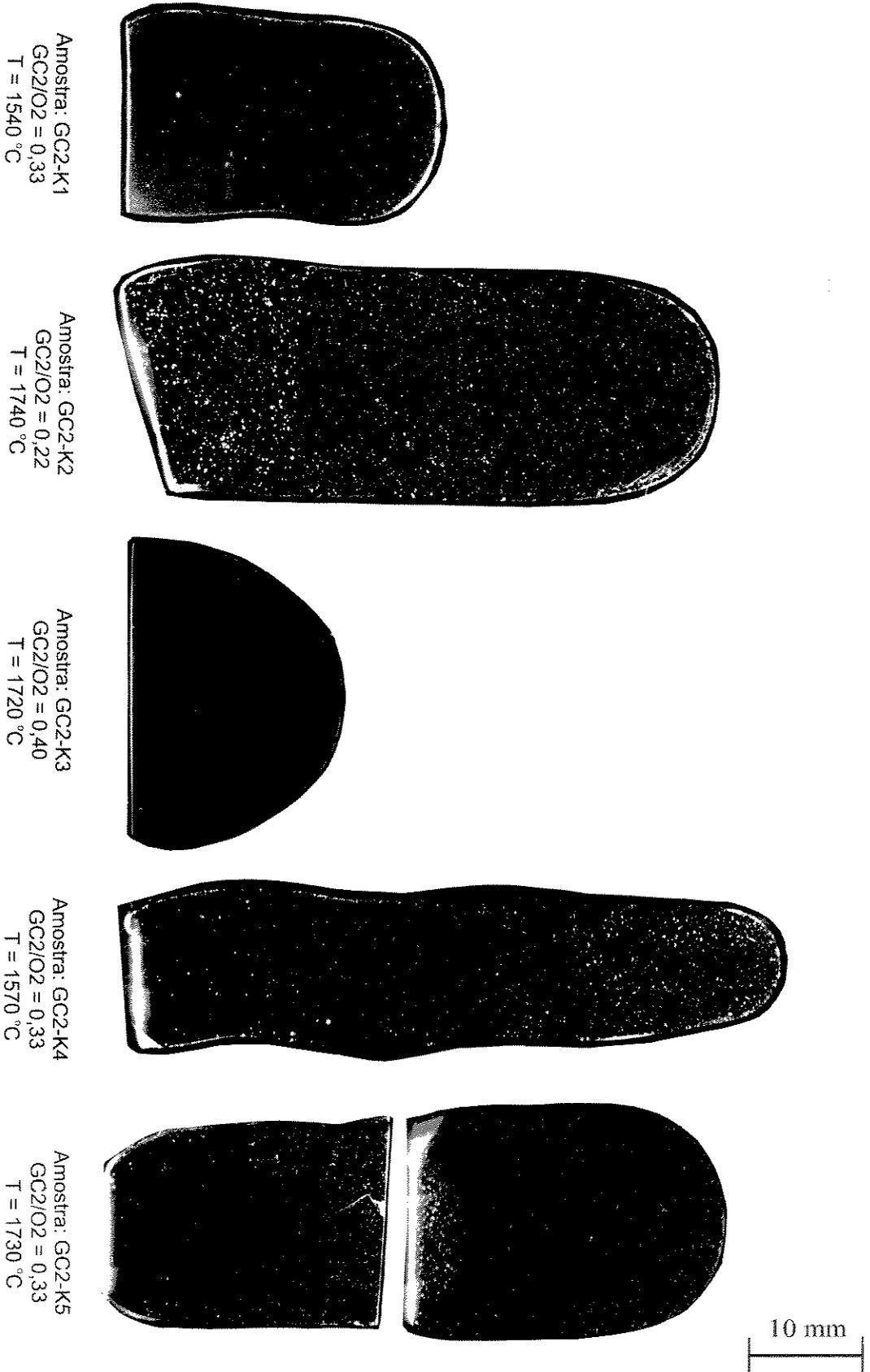


Fig. 37. Observações por inspectoscopia óptica de bolhas em amostras obtidas com chama de GC2/O₂ a partir do pó Kyucera.

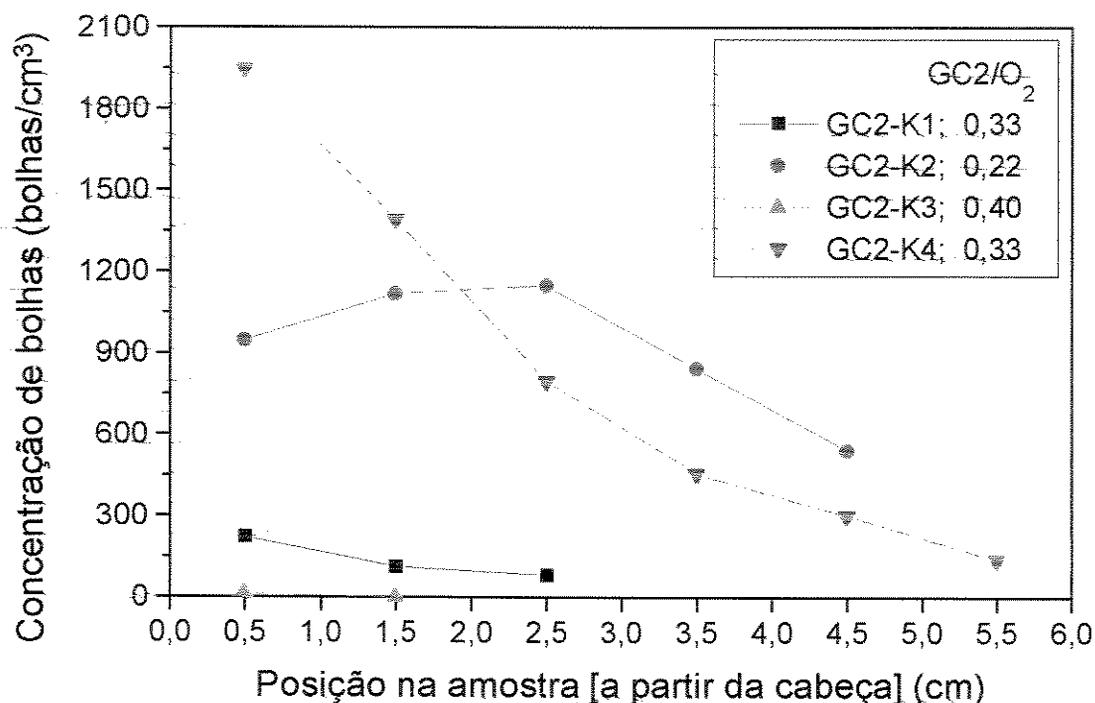


Fig. 38. Concentração de bolhas ao longo do tarugo obtido com chama de GC2/O₂ a partir pó Kyucera.

Analisando o efeito da relação da mistura dos gases na concentração de bolhas, podemos observar que à medida que a chama se torna mais redutora, a concentração de bolhas diminui, chegando ao ponto de obtermos um tarugo de sílica vítrea praticamente livre de bolhas para uma relação de mistura de GC2/O₂ = 0,40 (amostra GC2-K3), como mostrado na Figura 41. Esse resultado indica que a atmosfera gerada pela chama de GC2/O₂ tem uma grande influência no colapsamento das bolhas. Assim, com o uso da chama de GC2/O₂ é possível obter uma sílica vítrea livre de bolhas, mesmo partindo de um pó de quartzo natural que apresenta uma elevada concentração de grãos com inclusões fluídas.

4.2.2 Fusões com chama de GC2/O₂ a partir do pó MKC.

Para compararmos o efeito do pó nas características da sílica vítrea obtidas com chama de GC2/O₂, procuramos manter semelhantes as condições de fusão entre os tarugos obtidos a partir do pó Kyucera e do pó MKC. As Tabelas XII e XIII mostram respectivamente as

condições de fusão e as características das amostras obtidas com chama de GC2/O₂ utilizando o pó MKC. O rendimento de fusão das amostras variou entre 27% a 48%, e comparando com os resultados obtidos com o pó Kyucera (entre 20% a 34%), podemos observar que o rendimento das amostras obtidas com pó MKC são maiores. Esse resultado concorda com os resultados obtidos com a chama de GLP/O₂, ou seja, o pó MKC favorece um maior rendimento de fusão em comparação com o pó Kyucera.

Tabela XII. Principais parâmetros medidos durante a fusão com chama de GC2/O₂ a partir do pó MKC.

Amostra	Vazão de GC2 (l/min)	Vazão de O ₂ (l/min)	Relação GC2/O ₂	Temperatura (°C)	Fluxo de pó (g/min)	Vel. de desc. (mm/min)	Rotação. tarugo (rpm)	Tempo de fusão (min)
GC2-M1	3,3	14,5	0,22	~1750	0,67	0,40	11,8	170
GC2-M2	4,5	13,5	0,33	~1730	0,68	0,43	11,8	177
GC2-M3	5,0	12,5	0,40	~1760	0,90	0,34	11,8	182
GC2-M4c	4,7	12,8	0,38	~1800	0,95	0,22	11,8	120
CG2-M4b	3,8	10,0	0,38	~1730	0,78	0,45	11,8	135

Tabela XIII. Características dos tarugos preparados com chama de GC2/O₂ a partir do pó MKC.

Amostra	Quant. de pó gasto (g)	Quant. de pó depos. (g)	Diâmetro (mm)	Comprimento (mm)	Taxa cresc. (g/min)	Rend. (%)
GC2-M1	100	27,25	17,3	55	0,16	27
GC2-M2	120	51,35	25	66	0,29	43
GC2-M3	150	61,77	38,2	30	0,34	41
GC2-M4c	175	84,70	34,5	24	0,33	48
GC2-M4b			24,5	50		

4.2.2.1 Bolhas nas amostras obtidas com chama de GC2/O₂ a partir do pó MKC.

Observando a inspectoscopia óptica das amostras obtidas com chama de GC2/O₂ a partir do pó MKC, mostrado na Figura 39, nota-se que a distribuição de bolhas é semelhante à das amostras obtidas com chama de GC2/O₂ a partir do pó Kyucera, ou seja, maior na cabeça do tarugo, diminuindo em direção à base do tarugo. A amostra GC2-M1, obtida com uma relação da mistura de GC2/O₂ = 0,22, apresenta bolhas com dimensões superiores à das outras amostras, indicando que o tamanho das bolhas depende das condições de fusão. O tarugo GC2-M4 foi preparado com duas condições de fusão, mantendo a mesma relação da mistura de GC2/O₂ (0,38). Apesar de alterarmos a vazão dos gases e o fluxo de pó, a concentração de bolhas entre a amostra GC2-M4b (GC2+O₂ = 17,5 l/min, fluxo de pó = 0,95g/min) e a região inferior (concentração estável de bolhas) da amostra GC2-M4c (GC2+O₂ = 13,8 l/min, fluxo de pó = 0,78 g/min), são praticamente iguais, ou seja, apesar de mudarmos as condições de fusão a concentração de bolhas não foi afetado. Esse resultado indica que a concentração de bolhas tem uma grande dependência com a relação da mistura dos gases.

A análise quantitativa da concentração de bolhas ao longo do tarugo, mostrado na Figura 40, mostra uma variação da concentração de bolhas entre si. Verificando as condições de fusão, observamos uma dependência da concentração de bolhas com a relação da mistura de GC2/O₂, sendo que ela diminui à medida que a chama torna-se mais redutora, e para a relação da mistura de GC2/O₂ = 0,40 (amostra GC2-M3) obtivemos uma sílica vítrea praticamente livre de bolhas. Esses resultados são idênticos às das amostras obtidas a partir do pó Kyucera.

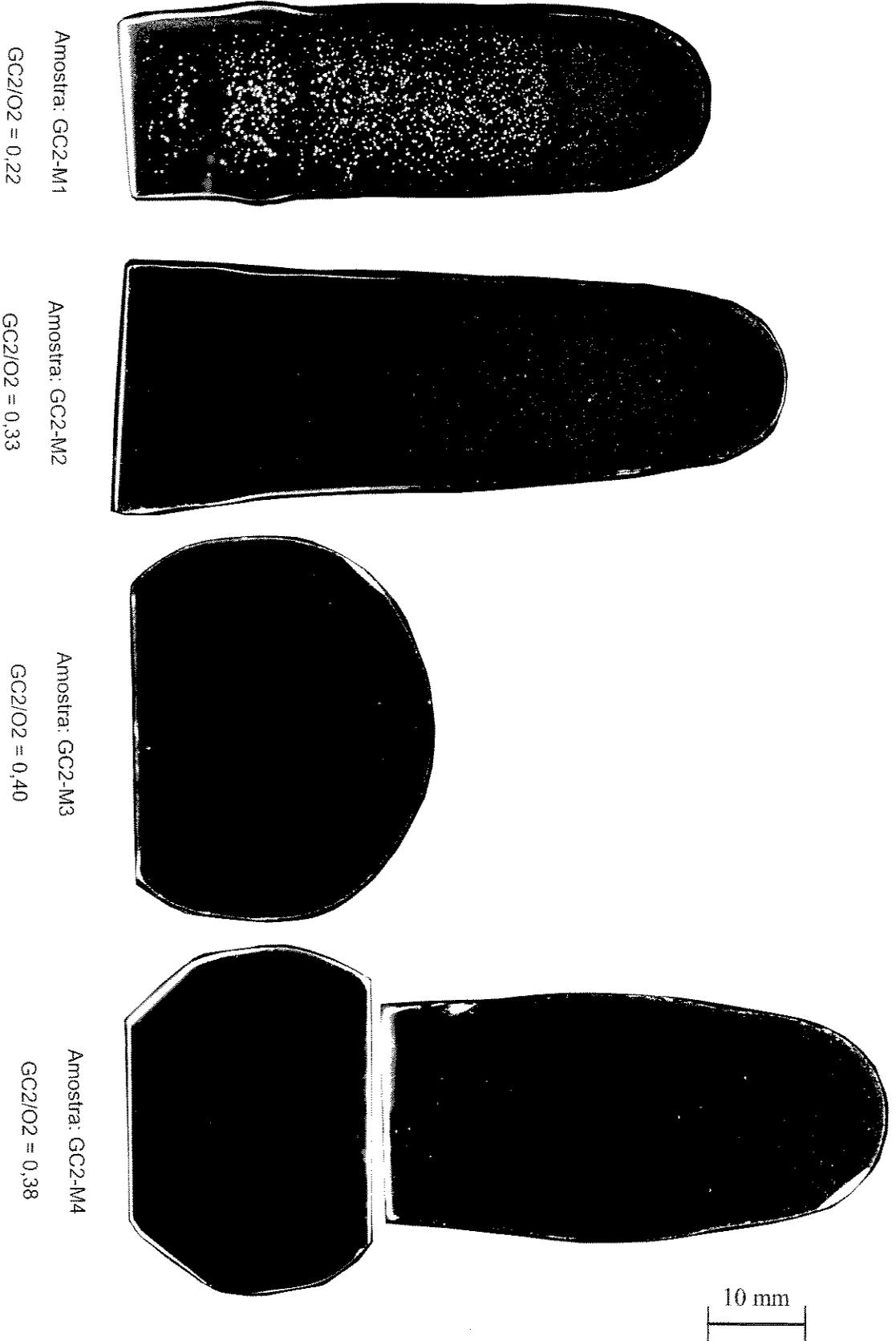


Fig. 39. Observação por inspectoscopia óptica de bolhas em amostras obtidas com chama de GC2/O₂ a partir do pó MKC.

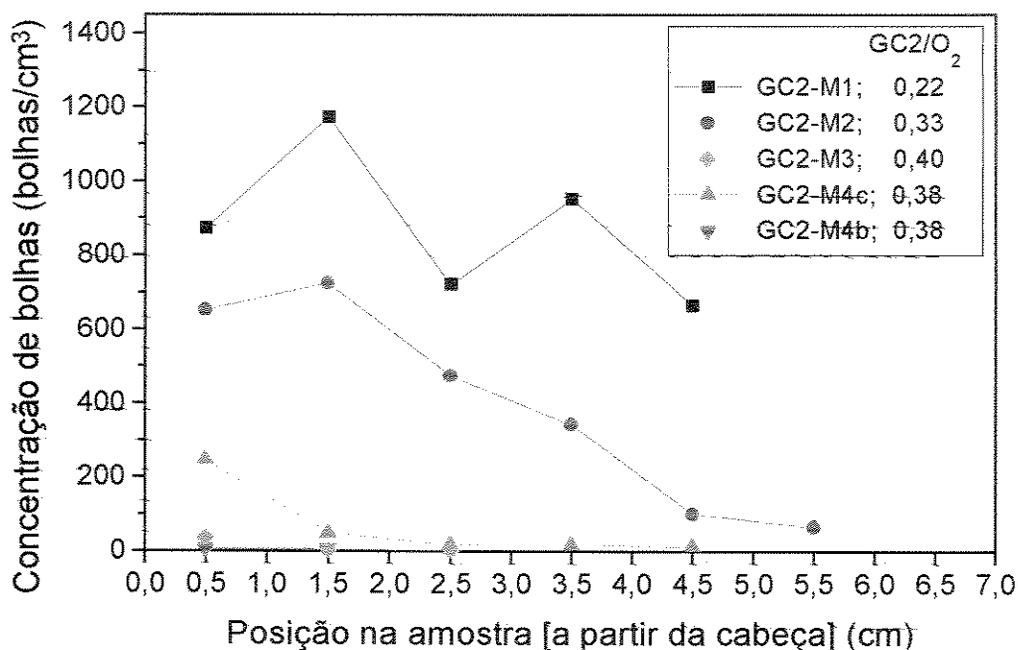


Fig. 40. Concentração de bolhas ao longo dos tarugos preparados com chama de GC2/O₂ a partir do pó MKC.

A influência da relação da mistura de GC2/O₂ na concentração de bolhas, é mostrado na Figura 41, onde estão mostrados a concentração média estimada ao longo do tarugo, as barras indicam a variação de bolhas nas amostras (maior concentração de bolhas na cabeça e menor na base). Apesar do uso de pós com diferentes características, podemos observar nitidamente que a relação da mistura de GC2/O₂ influencia na concentração de bolhas, e que independentemente do pó utilizado, a concentração de bolhas diminui à medida que a mistura torna-se mais redutora, e que para a relação da mistura de GC2/O₂ = 0,40 obtivemos uma sílica vítrea praticamente livre de bolhas.

Através dos resultados com a chama de GLP/O₂, sabemos que a origem das bolhas no pó Kyucera vem das inclusões fluidas presentes nos grãos, e que o pó MKC não gera bolhas. Analisando a concentração de bolhas das amostras preparadas com chama de GC2/O₂ a partir do pó Kyucera e do pó MKC, notamos que ambas apresentam valores próximos. Acreditamos que as bolhas presentes nas amostras se devem ao aprisionamento de gases da atmosfera, visto

que o pó MKC não gera bolhas no interior do grãos. Uma mudança na relação da mistura de GC_2/O_2 altera a atmosfera em que ocorre a fusão, e as bolhas geradas pelo aprisionamento de gases apresentam composições diferentes que facilitam ou dificultam o processo de colapsamento. Assim, as amostras obtidas com uma relação de mistura de GC_2/O_2 de 0,40 são livres de bolhas porque a atmosfera gerada com esta relação permite o colapsamento de todas as bolhas, o que não ocorre para as outras condições de fusão.

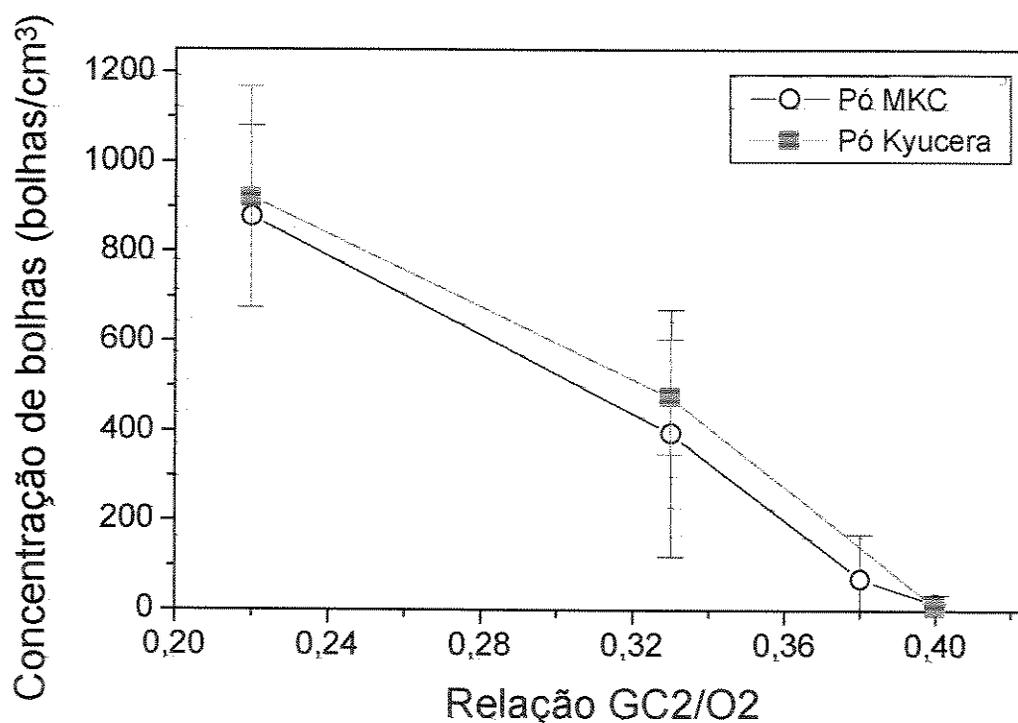


Fig. 41. Concentração de bolhas com a relação da mistura de GC_2/O_2 em amostras obtidas a partir do pó Kyucera do pó MKC.

4.3 Fusões com chama de Acetileno/ O_2 utilizando o pó Kyucera.

As Tabelas XIV e XV, mostram respectivamente as condições de fusão e as características da amostra obtida com chama de Acetileno/ O_2 utilizando pó Kyucera.

Tabela XIV. Principais parâmetros medidos durante a fusão com chama de Acetileno/O₂ a partir do pó Kyucera.

Amostra	Vazão de GC2 (l/min)	Vazão de O ₂ (l/min)	Relação GC2/O ₂	Temperatura (°C)	Fluxo de pó (g/min)	Vel. de desc. (mm/min)	Rotação tarugo (rpm)	Tempo de fusão (min)
ACE-K1	6,5	12,8	0,51	~1650	0,56	0,24	11,8	110

Tabela XV. Características dos tarugos preparados com chama de Acetileno/O₂ a partir do pó Kyucera.

Amostra	Quant. de pó gasto (g)	Quant. de pó depos. (g)	Diâmetro (mm)	Comprimento (mm)	Taxa cresc. (g/min)	Rend. (%)
ACE-K1	68	14,30	~19,0	24	0,13	21

Analisando a inspectoscopia óptica da amostra ACE-K1, mostrado na Figura 42, podemos observar que na cabeça do tarugo, há uma alta concentração de bolhas de pequena dimensão, e que a concentração diminui ao longo do eixo do tarugo, porém aumenta de dimensão. Esse resultado é similar à das outras amostras obtidas com pó Kyucera (GLP/O₂ e GC2/O₂), no entanto, mostra mais claramente o crescimento/colapsamento das bolhas. A alta concentração de bolhas na cabeça do tarugo é gerada a partir das inclusões fluídas presentes nos grãos e pelo processo de fusão. À medida em que se processa a fusão, as regiões do tarugo abaixo da superfície de deposição, são submetidas a um tratamento térmico à elevadas temperaturas. Neste processo, observa-se uma diminuição do número de bolhas, com o aumento de dimensões.

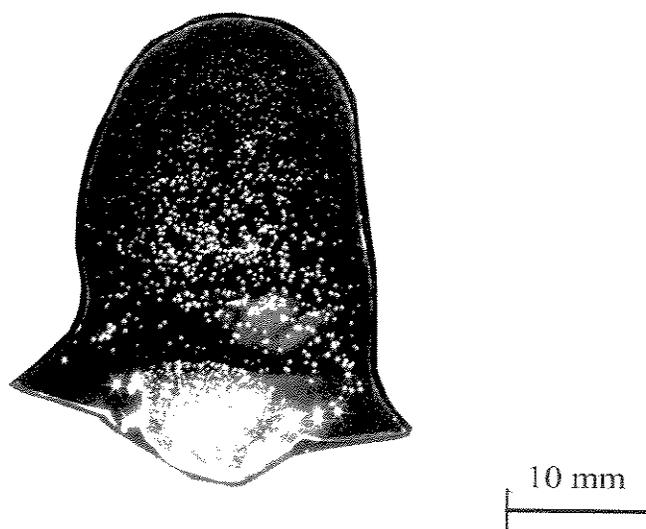


Fig. 42. Observação por inspectoscopia óptica de bolhas da amostra ACE-K1.

Uma explicação para o efeito da chama na concentração de bolhas pode ser dado pelas reações químicas que ocorrem na chama. As reações que ocorrem na chama são dinâmicas, e bastantes complexas. No entanto, de maneira simplificada as chamas de hidrocarbonetos pré-misturadas com oxigênio, apresentam duas zonas de reações: uma zona primária onde o combustível é convertido em monóxido de carbono e hidrogênio, e uma zona secundária onde ocorre a oxidação para a água e dióxido de carbono [57].



Para a chama de propeno, o aumento da relação combustível/oxigênio favorece as reações pirolíticas enquanto as reações envolvendo radicais de OH e átomos de O diminuem [58]. A reação estequiométrica entre a chama de Star Flame GC2 com o Oxigênio, considerando que o gás Star Flame GC2 seja somente de propeno (94%) e considerando as simplificações proposta por Jones e Lindstedt [57] é dada por:



Para o caso de uma chama redutora:



Para uma chama mais redutora:



Para a chama de propano, há uma rápida pirólise, formando produtos intermediários com baixo peso molecular, tais como, etileno, metano e propileno, seguido pela oxidação desses produtos[59, 60]. A reação estequiométrica entre a chama de GLP e oxigênio admitindo que o gás GLP seja 50% propano e 50% butano, é dado por:



Para o caso de uma chama redutora:



Para uma chama mais redutora:



Segundo o trabalho de Izawa e Sudo [8] o colapsamento da bolha depende do seu diâmetro crítico, que dependem de vários fatores, tais como: temperatura, gases presentes na bolha e atmosfera circundante. Bolhas com dimensões maiores que o diâmetro crítico aumentam de tamanho, e bolhas menores que o tamanho crítico colapsam. Assim, o colapsamento das bolhas à medida que a chama se torna mais redutora pode estar associado ao aprisionamento de gases com um diâmetro crítico maior, e/ou dos gases da atmosfera, que favorecem o colapsamento das bolhas.

Para as amostras obtidas com chama de GC2/O₂, as condições de fusão permitiram fusões com chama mais redutora (até GC2/O₂ = 0,40). De acordo com as reações propostas, para uma mistura de GC2/O₂ acima de 0,33 não haveria mais formação de água e começaria a ter um excesso de CO, e uma menor formação de CO₂. No entanto, como as reações na chama são dinâmicas, as reações que ocorrem são bem mais complexas. Os gases presentes nas bolhas que são geradas pelo aprisionamento de gases depende da atmosfera, ou seja, das reações de queima da chama. À medida que a chama torna-se mais redutora, ocorre uma maior formação de CO, e menor formação do vapor d'água e CO₂, o que pode estar favorecendo o colapsamento das bolhas. **Assim, para as amostras preparadas com a relação da mistura de GC2/O₂ = 0,40 a atmosfera favorece o colapsamento de todas as bolhas.**

Para a chama de GLP/O₂, somente mistura acima de 0,29 não ocorre a formação de água e tem-se o excesso de CO e menor formação de CO₂. As características da chama de GLP/O₂ não permitiram o uso de chamas acima da relação de 0,33, e os resultados mostram apenas uma tendência de redução da concentração de bolhas com o aumento da relação da mistura dos gases. Assim, para conseguir uma sílica vítrea livre de bolhas com a chama de GLP/O₂, seria necessário uma relação de mistura de GLP/O₂ ainda maior, o que não é possível devido ao excesso de GLP, que provoca a formação de chama na saída dos gases da câmara refratária.

4.4 Espectro Infravermelho.

A partir do espectro de infravermelho das amostras estimamos a concentração de OH de acordo com a equação 03 proposta por Hetherington e Jack (item 2.4). As medidas da concentração de OH, são medidas pontuais, ou seja, foram realizadas em pontos específicos na amostra, mostrando apenas uma tendência, não correspondendo a uma medida que “varre” continuamente toda a amostra, e as linhas conectando os dados obtidos apenas servem como um guia para os olhos.

4.4.1 Concentração de OH nas amostras obtidas com chama de GLP/O₂ e pó Kyucera.

A Tabela XVI mostra as medidas da transmitância em 2,7 μm e 2,5 μm e a espessura das amostras obtidas com chama de GLP/O₂ a partir do pó Kyucera, com as quais estimamos a concentração de OH. Os resultados de densidade também apresentam-se na mesma tabela.

Tabela XVI. Medidas do espectro de infravermelho para amostras preparadas com chama de GLP/O₂ a partir do pó Kyucera.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Posição na amostra (cm)	Transmitância em 2,7 μm (%)	Transmitância em 2,5 μm (%)	Espessura (mm)	Concentração de OH (ppm)
GLP-K1	2,2050 ± 0,0023	1,0	12,32	46,60	2,017	286
		2,0	15,07	46,33	2,021	241
		2,5	22,43	47,92	2,019	163
GLP-K2	2,2037 ± 0,0002	1,0	24,93	62,07	2,064	192
		2,0	27,48	66,88	2,068	187
		3,0	30,59	67,50	2,071	166
		3,5	39,73	69,86	2,059	119
GLP-K3	2,2030 ± 0,0003	1,0	34,18	74,14	2,040	165
		2,0	30,28	58,32	2,050	139
		3,0	30,75	62,60	2,055	150
		4,0	33,28	68,20	2,059	151
		5,0	33,91	68,76	2,059	149
		5,5	33,96	66,26	2,055	141
GLP-K4	2,2040 ± 0,0004	1,0	28,78	75,04	2,004	208
		2,0	30,24	73,71	2,014	192
		3,0	30,89	75,01	2,018	191
		4,0	35,69	74,13	2,012	158
		5,0	31,65	67,54	2,000	165
GLP-K5	2,2034 ± 0,0006	0,7	28,58	69,32	1,968	196
		2,0	27,38	67,42	2,024	193
		3,0	27,48	66,93	2,026	191
		4,0	31,40	69,40	2,022	170

A Figura 43 mostra a concentração de OH ao longo das amostras obtidas com chama de GLP/O₂ a partir do pó Kyucera. Podemos observar que em algumas amostras existe uma grande variação de OH ao longo do eixo do tarugo (do topo á base), e para outras amostras a concentração de OH sofre uma variação menor.

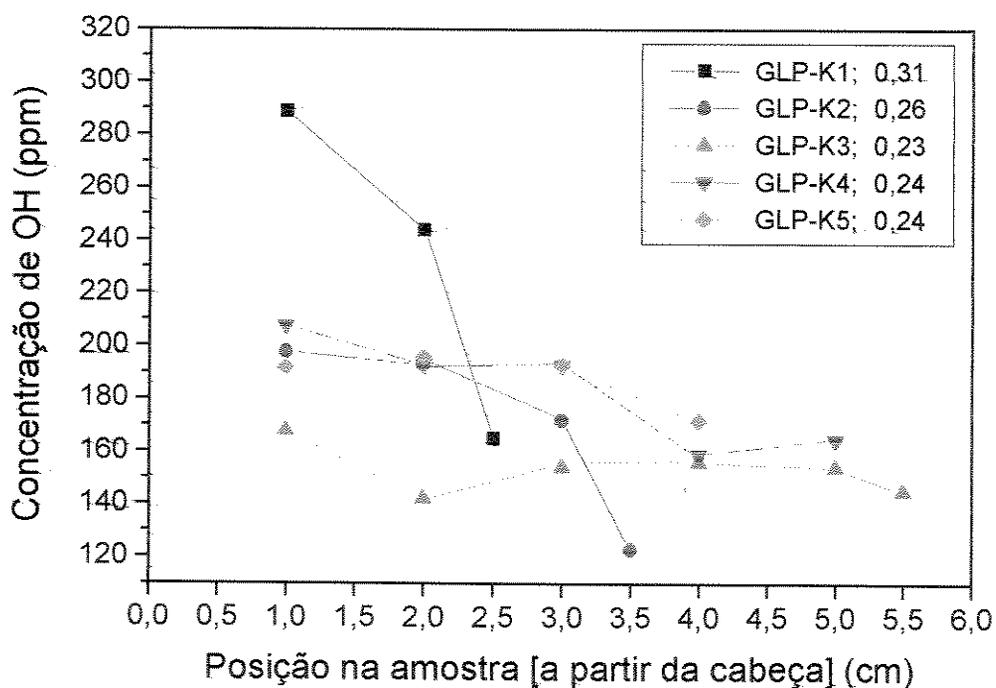


Fig. 43. Concentração de OH ao longo de amostras obtidas com chama GLP/O₂ a partir do pó Kyucera.

Podemos observar que para todas as amostras a concentração de OH na posição mais próxima a cabeça do tarugo, é ligeiramente maior, diminuindo à medida que caminhamos em direção da base. Este resultado pode estar diretamente relacionado com o processo de eliminação de OH em função do tratamento térmico [18, 21 55].

Para as amostras GLP-K1 e GLP-K2 a variação de OH é mais acentuada que para as outras amostras. Dos dados das condições de fusão, temos que a amostra GLP-K1 é a que apresenta a chama mais redutora (GLP/O₂ = 0,31) e em seguida a amostra GLP-K2 (GLP/O₂ =

0,26). A variação da concentração de OH para essas amostras poder ser devido à atmosfera do forno, que faz um tratamento térmico no tarugo. Assim, a parte inferior do tarugo, que permanece mais tempo dentro da câmara refratária, tem um tempo de tratamento térmico maior, reduzido a concentração de OH até atingir um nível de saturação, a partir do qual não ocorre mais variação de OH.

As amostras que apresentam uma baixa variação da concentração de OH, foram preparadas com a mistura dos gases menos redutoras. Assim, o tipo de atmosfera gerada com a queima dos gases não propicia uma redução da concentração de OH, ou seja, a concentração de OH logo atinge um nível de saturação.

O pó Kyucera apresenta uma grande concentração de grãos com inclusões fluidas. Como essas inclusões fluidas tem uma grande quantidade de água, funciona como uma fonte para geração de OH, pois quando à alta temperatura, o vapor d'água difunde para a matriz vítrea na forma de OH. Portanto, para o pó Kyucera, além dos gases das reações químicas da chama, outra fonte de OH são as inclusões fluidas.

4.4.2 Concentração de OH nas amostras obtidas com chama de GLP/O₂ a partir do pó MKC.

A Tabela XVII mostra as medidas da transmitância em 2,7 μm e 2,5 μm e a espessura das amostras obtidas com chama de GLP/O₂ a partir do pó MKC, com os quais estimamos a concentração de OH. Os resultados de densidade também apresentam-se na mesma tabela.

Tabela XVII. Medidas do espectro de infravermelho para amostras preparadas com chama de GLP/O₂ a partir do pó MKC.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Posição na amostra (cm)	Transmitância em 2,7 μm (%)	Transmitância em 2,5 μm (%)	Espessura (mm)	Concentração de OH (ppm)
GLP-M1	2,2044 ± 0,0002	0,5	24,84	81,37	2,012	249
		1,5	32,92	81,89	2,018	196
		2,5	32,92	82,61	2,013	198
		3,5	29,19	84,47	2,011	230
GLP-M2	2,2044 ± 0,0001	0,5	31,68	79,50	2,010	199
		1,5	22,98	78,88	2,004	267
		2,0	33,05	79,50	2,001	191
GLP-M3	2,2045 ± 0,0002	0,5	41,61	85,71	1,985	158
		1,5	36,65	85,09	1,985	184
GLP-M4	2,2045 ± 0,0001	0,5	33,54	84,47	2,015	200
		1,5	31,68	85,71	2,015	214
		2,0	36,02	85,71	2,012	187

As amostras obtidas com chama de GLP/O₂ a partir do pó MKC, como mostrado na Fig. 44, apresentam uma variação mais aleatória, não sendo observado a mesma tendência de redução de OH em direção à base do tarugo, como observado nas amostras obtidas com pó Kyucera. Como o pó MKC é um pó obtido por sol-gel, existe a possibilidade dos mecanismos de incorporação de OH serem diferentes em relação ao caso do pó Kyucera, que é um pó de quartzo natural (quartzo-α).

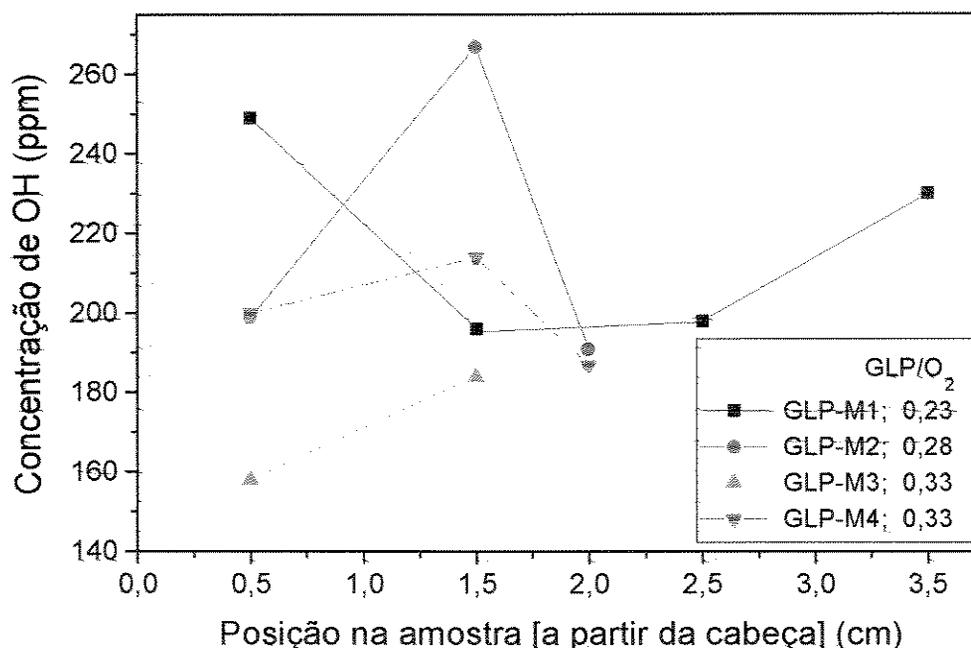


Fig. 44. Concentração de OH ao longo de amostras obtidas com chama de GLP/O₂ a partir do pó MKC.

Comparando a concentração de bolhas, mostrado na Figura 35, e a concentração de OH ao longo da amostras, mostrado na Figura 44, percebemos que o comportamento é oposto, ou seja, quando a concentração de bolhas aumenta, a concentração de OH diminui, e vice-versa. As bolhas dessas amostras estão associados ao processo de fusão (aprisionamento de gases da atmosfera), portanto, pode-se ter uma relação entre as bolhas e a concentração de OH para as amostras obtidas com chama de GLP/O₂ a partir do pó MKC.

4.4.3 Concentração de OH nas amostras obtidas com chama de GC2/O₂ e pó Kyucera

A tabela XVIII mostra as medidas da transmitância em 2,7 μm e 2,5 μm e a espessura das amostras obtidas com chama de GC2/O₂ a partir do pó Kyucera, com os quais estimamos a concentração de OH. Os resultados de densidade também apresentam-se na mesma tabela.

Tabela XVIII. Medidas do espectro de infravermelho para amostras preparadas com chama de GC2/O₂ a partir do pó Kyucera.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Posição na amostra (cm)	Transmitância em 2,7 μm (%)	Transmitância em 2,5 μm (%)	Espessura (mm)	Concentração de OH (ppm)
GC2-K1	2,2046 ± 0,0005	0,5	26,71	80,74	2,025	237
		1,5	25,47	81,37	2,029	249
		2,0	32,30	82,61	2,023	202
GC2-K2	2,2043 ± 0,0001	0,5	35,40	80,74	2,009	178
		1,5	34,78	81,99	2,024	184
		2,5	34,78	82,61	2,030	185
		3,5	34,78	82,61	2,034	185
		4,5	30,43	82,61	2,030	214
GC2-K3	2,2046 ± 0,0002	0,5	49,69	78,88	1,982	101
		1,5	52,79	83,23	1,988	99
GC2-K4	2,2045 ± 0,0001	0,5	33,54	81,37	2,016	191
		1,5	33,54	82,61	2,027	193
		2,5	33,54	82,61	2,030	193
		3,5	32,30	83,85	2,031	204
		4,5	34,78	83,85	2,027	189
		5,5	31,05	83,85	2,019	214
GC2-K5b	2,2043 ± 0,0002	0,5	37,89	80,12	1,761	185
		1,5	40,37	82,61	1,791	174
		2,5	29,19	75,78	1,800	230
GC2-K5c	2,2046 ± 0,0002	3,5	34,16	82,61	2,017	190
		4,5	36,65	83,85	2,032	177
		5,0	34,78	84,47	2,024	190

Observando as amostras obtidas com chama de GC2/O₂ a partir do pó Kyucera, como mostrado na Figura 45, nota-se que praticamente não há variações na concentração de OH ao longo do eixo do tarugo, comportamento semelhante para algumas das amostras obtidas com chama de GLP/O₂ a partir do pó Kyucera. No entanto, podemos notar claramente que existe uma variação da concentração de OH entre as amostras obtidas em diferentes condições de fusão. As amostras GC2-K4, GC2-K5 e GC2-K1 foram preparadas com a mesma relação de mistura de GC2/O₂, no entanto, a concentração de OH da amostra GC2-K1 é maior em comparação com as amostras. Analisando as condições de fusão, verificamos que a temperatura de fusão da amostra GC2-K1 (T = 1540 °C) é menor que da amostra GC2-K4 (T= 1570 °C) e GC2-K5 (T= 1730 °C), assim a temperatura de fusão também pode influenciar na concentração de OH.

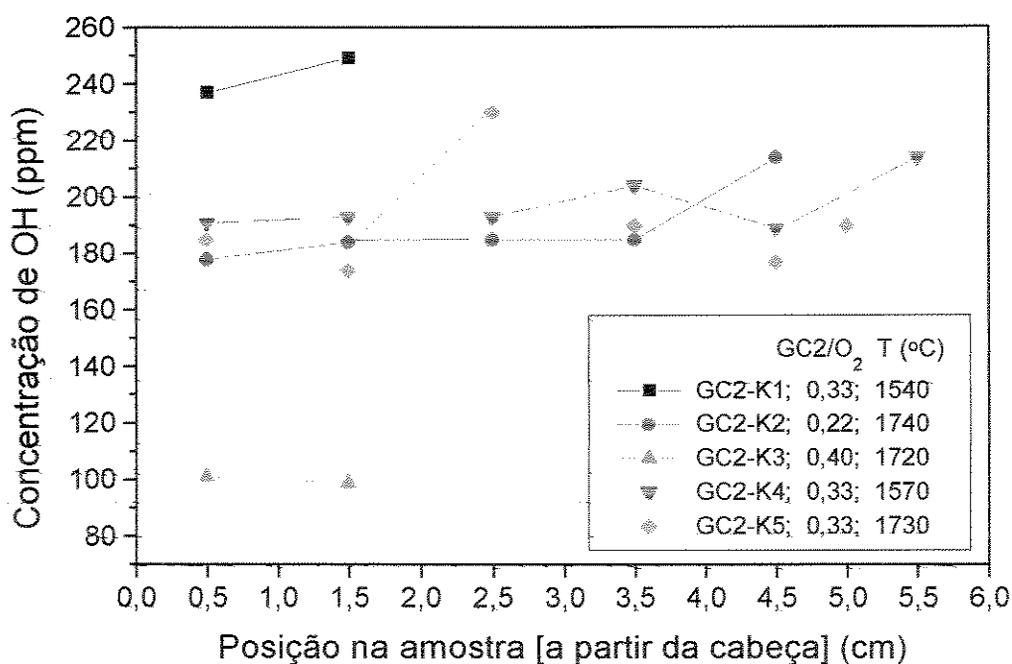


Fig. 45. Concentração de OH ao longo de amostras obtidas com chama de GC2/O₂ a partir do pó Kyucera.

4.4.4 Concentração de OH nas amostras obtidas com chama de GC2/O₂ a partir do pó MKC.

A Tabela XIX mostra as medidas da transmitância em 2,7 μm e 2,5 μm e a espessura das amostras obtidas com chama de GC2/O₂ a partir do pó MKC, com os quais estimamos a concentração de OH. Os resultados de densidade também apresentam-se na mesma tabela.

Tabela XIX. Medidas do espectro de infravermelho para amostras preparadas com chama de GC2/O₂ a partir do pó MKC.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Posição na amostra (cm)	Transmitância em 2,7 μm (%)	Transmitância em 2,5 μm (%)	Espessura (mm)	Concentração de OH (ppm)
GC2-M1	2,2038 ± 0,0001	0,5	37,89	78,88	1,990	160
		1,5	37,27	76,40	2,001	156
		2,5	36,02	77,02	2,006	165
		3,5	37,89	78,26	2,007	157
		4,5	36,02	78,88	2,004	170
		5,0	31,68	78,26	2,000	196
GC2-M2	2,2044 ± 0,0001	0,5	27,95	73,91	1,971	214
		1,5	27,95	74,53	1,994	214
		2,5	27,33	73,91	2,004	216
		3,5	29,81	76,40	2,006	204
		4,5	31,68	76,40	2,005	191
		5,5	29,19	78,88	2,002	216
		6,0	36,02	78,88	1,995	171
GC2-M3	2,2042 ± 0,0001	0,5	50,93	75,78	2,007	86
		1,5	52,79	75,78	2,019	78
		2,5	52,79	75,78	2,012	78
GC2-M4b	2,2045 ± 0,0001	0,5	50,93	77,64	2,017	96
		1,5	45,96	78,26	2,016	117
GC2-M4c	2,2043 ± 0,0001	0,5	36,65	75,15	1,973	158
		1,5	44,10	78,26	2,012	124
		2,5	44,72	77,64	2,020	119
		3,5	44,72	78,26	2,016	121
		4,5	46,58	78,26	2,002	113

As amostras obtidas com chama de GC2/O₂ a partir do pó MKC, apresentam regiões ao longo do eixo do tarugo com concentrações constantes de OH, e outras regiões com variações, sendo mais pronunciado próximo à base do tarugo, como mostrado na Figura 46. As variações na base dos tarugos podem estar relacionados com o início da fusão, onde existe um período de ajuste até que o tarugo comece a crescer de forma uniforme.

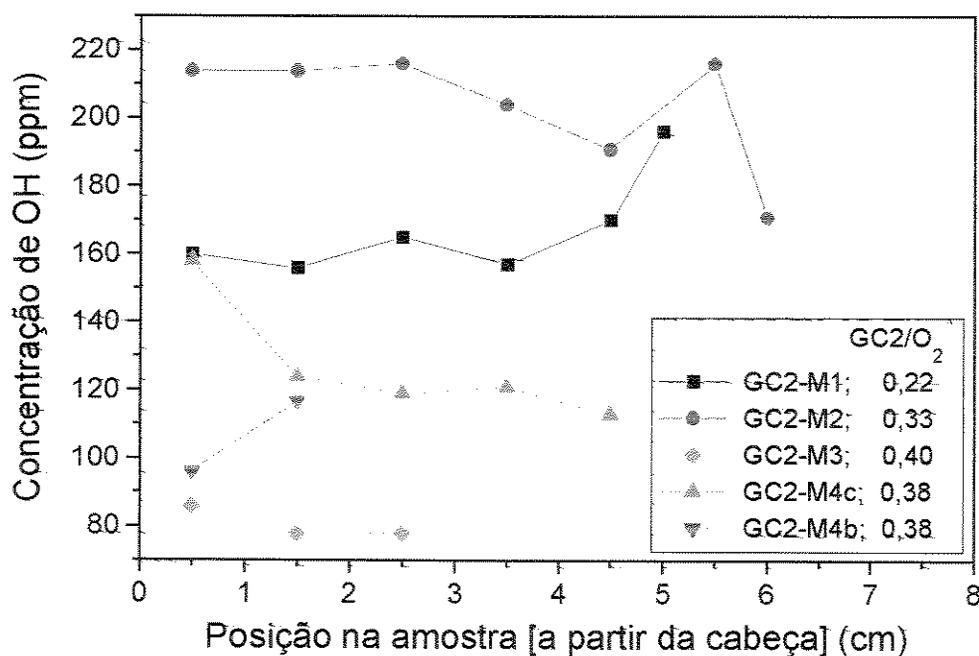


Fig. 46. Concentração de OH ao longo de amostras obtidas com chama de GC2/O₂ a partir do pó MKC, para diversos valores da razão da mistura dos gases.

Uma comparação da concentração de OH, mostra que existe uma diferença entre si, e analisando as condições de fusão, notamos que a relação da mistura de GC2/O₂ influencia significativamente. Uma relação entre a concentração de OH média e a relação da mistura de GC2/O₂ é mostrado na Figura. 47, onde observa-se uma menor concentração de OH para a maior relação da mistura de GC2/O₂. Podemos observar que a concentração de OH é próxima para os dois pós, indicando que a relação da mistura dos gases influencia na concentração de OH, podendo até sobrepor o efeito do pó. Podemos observar também que a concentração de OH para valores da razão de GC2/O₂ de 0,22 e 0,33 apresentam pequenas diferenças, e que a

partir de 0,33 tem-se uma redução da concentração de OH à medida que a chama torna-se mais redutora, alcançando valores de concentração de OH menores que 100 ppm para as amostras preparadas com uma relação da mistura de $GC_2/O_2 = 0,40$.

Realizamos essa mesma análise para as amostras obtidas com chama de GLP/O_2 como mostra a Figura 47. Para as amostras obtidas a partir do pó Kyucera, não observamos uma dependência entre a relação da mistura de GLP/O_2 e a concentração de OH , no entanto, para as amostras preparadas a partir do pó MKC observamos uma tendência de redução de OH com o aumento da relação da mistura. Esse resultado para o pó MKC pode estar associado ao fato das amostras serem obtidas com uma relação da mistura dos gases um pouco maior (0,33) que as das amostras obtidas com pó Kyucera (0,31). Devido as características da chama de GLP/O_2 não foi possível preparar amostras em condições ainda mais redutoras, mas se fosse possível, acredita-se que a concentração de OH também diminuiria sensivelmente, como no caso da chama de GC_2/O_2 .

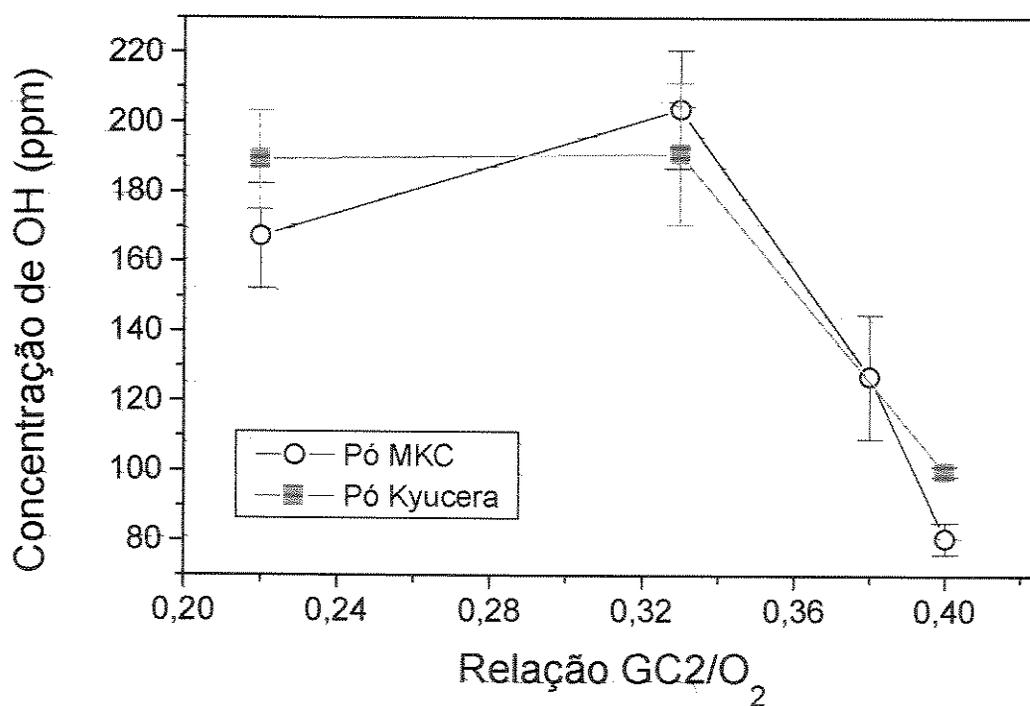


Fig. 47. Concentração de OH em função da relação da mistura de GC_2/O_2 para amostras preparadas a partir do pó Kyucera e do pó MKC.

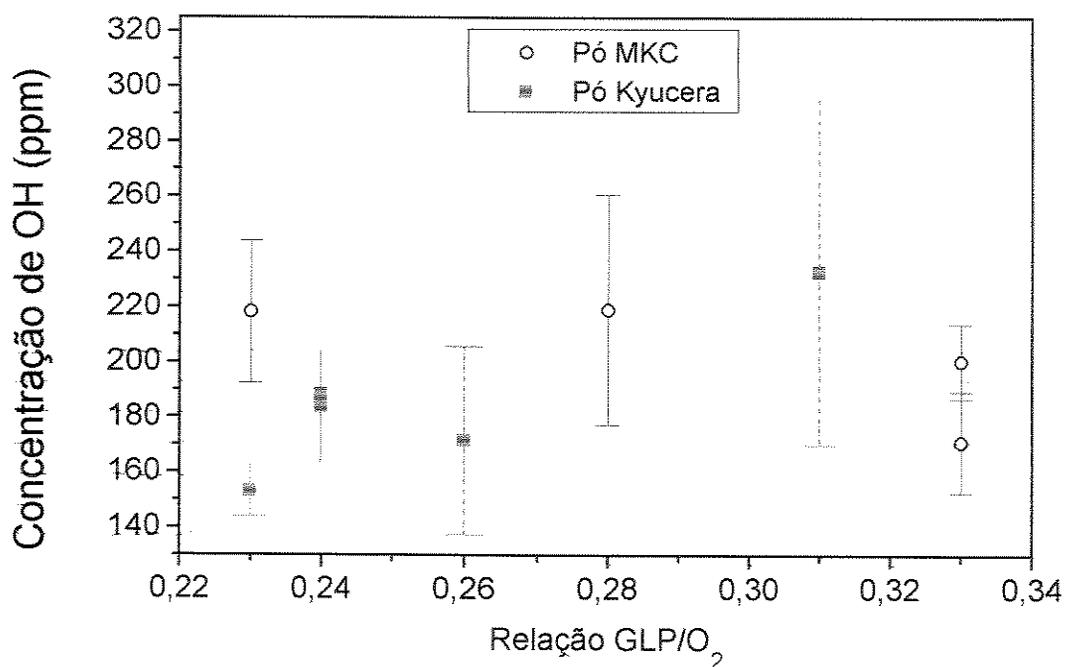


Fig. 48. Concentração de OH com a relação da mistura de GLP/O₂ para as amostras obtidas a partir do pó Kyucera e do pó MKC.

4.4.5 Concentração de OH nas amostras obtidas com chama de Acetileno/O₂ e pó Kyucera.

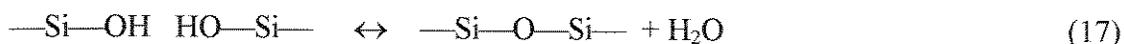
A Tabela XX mostra as medidas da transmitância em 2,7 μm e 2,5 μm e a espessura das amostras obtidas com chama de Acetileno/O₂ a partir do pó Kyucera, com os quais estimamos a concentração de OH. Os resultados de densidade também apresentam-se na mesma tabela.

Tabela XX Medidas do espectro de infravermelho para amostras preparadas com chama de Acetileno/O₂ a partir do pó Kyucera.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Posição na amostra (cm)	Transmitância em 2,7 μm (%)	Transmitância em 2,5 μm (%)	Espessura (mm)	Concentração de OH (ppm)
ACE-K1	2,2028 ± 0,0007	0,5	36,02	77,64	2,030	164
		1,5	37,89	76,40	2,043	149
		2,0	32,30	77,02	2,041	185

Como para a chama de Acetileno/O₂ preparamos apenas uma amostra, uma análise do resultado é dificultado, visto que encontramos uma dependência entre a relação da mistura dos gases com a concentração de OH. A relação da mistura de Acetileno/O₂ é de 0,51, próximo à mistura estequiométrica (0,50), assim comparando a concentração de OH média (166 ppm) com as das amostras obtidas com chama de GC2/O₂ (Fig. 47) e GLP/O₂ (Fig. 48), para uma relação da mistura dos gases próximo da mistura estequiométrica, observamos que a concentração de OH é menor.

Uma explicação para a diminuição da quantidade de OH com a relação da mistura dos gases, pode ser dado em função das reações químicas que ocorrem na chama. De acordo com Elmer et. al. [61], o carbono reage com a “água” (reações 18 e 19), deslocando a reação 17 para o lado direito, e a concentração de OH se reduz até atingir uma condição de equilíbrio.



Além do carbono como agente dehidroxilador, a concentração de OH é influenciado pela pressão parcial de vapor d’água, que à medida que a pressão parcial torna-se menor, há uma redução da concentração de OH. O hidrogênio também contribui na incorporação de OH, onde tratamentos térmicos em atmosferas de hidrogênio mostram um aumento da concentração de OH [18-20].

Os resultados da concentração de OH para as amostras preparadas com chama de GC2/O₂, mostram um efeito de redução para uma relação da mistura de gases em torno de 0,33. De acordo com as reações químicas propostas para a chama de GC2/O₂, mencionadas anteriormente para a análise de bolhas, a reação estequiométrica ocorre para uma relação da mistura de GC2/O₂ = 0,22, formando somente CO₂ e H₂O, e à medida que a relação da mistura torna-se mais redutora, favorece a formação de H₂ e uma redução de H₂O, formando somente os gases CO₂ e H₂ para uma relação da mistura de GC2/O₂ = 0,33. Assim, para a relação da mistura de GC2/O₂ entre 0,22 e 0,33 existe o aumento de H₂ que favorece a incorporação de OH, no entanto, o H₂O diminui, favorecendo na compensação para a redução desta concentração de OH. Como na prática existe o efeito dos dois gases, isso pode ser uma explicação porque ocorre apenas uma pequena diferença na concentração de OH entre as amostras obtidas com a relação da mistura de GC2/O₂ em 0,22 e 0,33 (Fig. 47). Para uma relação da mistura de GC2/O₂ acima de 0,33, não há a formação de água, favorecendo a formação de CO e uma redução de CO₂. Portanto, para uma relação da mistura de GC2/O₂ maior que 0,33, tem-se o aumento da concentração de CO, e não há formação de H₂O, que favorecem a redução da concentração de OH, havendo o H₂ que favorece a incorporação de

OH, assim, acreditamos que os mecanismos de redução de OH se sobrepõem aos mecanismos de incorporação OH, e à medida que a relação da mistura de GC2/O₂ torna-se maior, há uma menor incorporação de OH, como mostrado na Figura 47 para a relação de mistura de GC2/O₂ em 0,38 e 0,40.

Utilizando a mesma análise para a chama de GLP/O₂ (formação de CO, H₂, H₂O e CO₂), de acordo com as reações químicas da chama propostas no estudo de bolhas, temos que a relação da mistura dos gases a partir do qual ocorre uma menor incorporação de OH é de 0,29. Para as amostras obtidas a partir do pó Kyucera, existe apenas uma amostra com a relação da mistura de GLP/O₂ maior que 0,29 (0,31), como a mistura é próxima de 0,29 e as reações químicas da chama são dinâmicas, acreditamos que para ocorrer uma diminuição da concentração de OH é necessário uma relação da mistura dos gases ainda maior. Para as amostras obtidas com pó MKC preparamos amostras com uma relação da mistura de GLP/O₂ = 0,33 e neste caso, notamos uma redução da concentração de OH. Para a relação da mistura de GLP/O₂ menor que 0,29, as amostras obtidas a partir do pó Kyucera apresentam uma pequena variação da concentração de OH entre si, e as amostras obtidas a partir do pó MKC, praticamente não apresentam variação de OH, como mostrado na Figura 48. Assim, os resultados obtidos para a relação da mistura de GLP/O₂ concorda com a análise proposta para a chama de GC2/O₂.

4.5 Medidas de Densidade.

Foram realizadas medidas de densidade nas amostras para verificar se existem diferenças entre si. A densidade das amostras obtidas com chama de GLP/O₂, em função da concentração média de bolhas está representada na Figura 49. As amostras obtidas com pó MKC apresentam uma baixa variação da concentração de bolhas, não sendo detectado diferença de densidade. Para as amostras obtidas a partir do pó Kyucera, podemos observar valores da densidade aparente levemente superiores para concentrações reduzidas de bolhas.

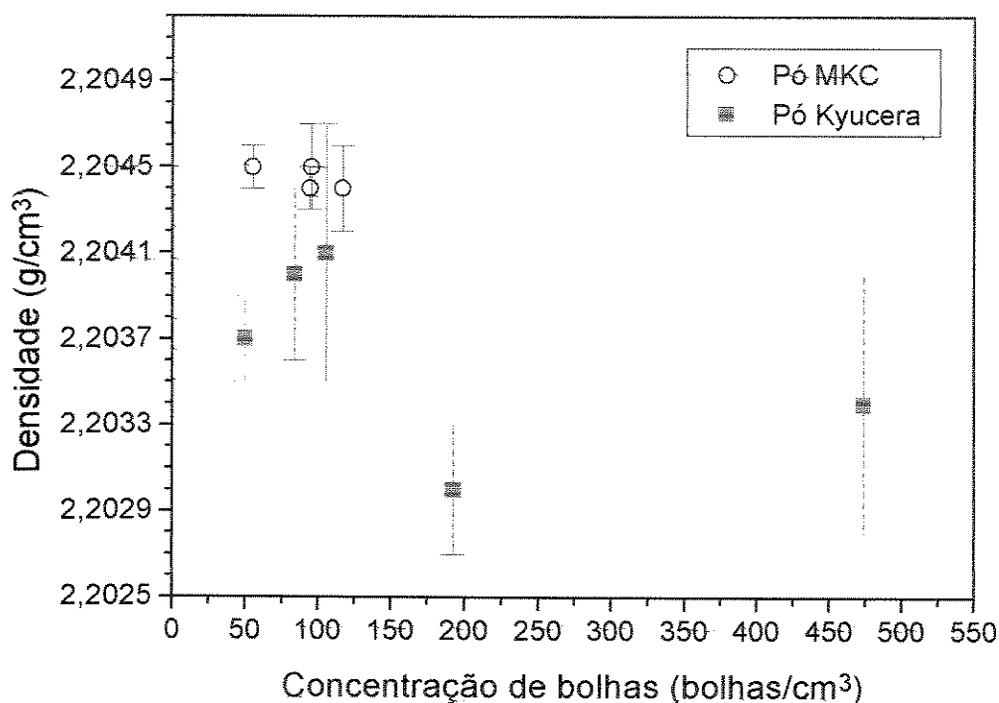


Fig. 49. Variação da densidade em função da concentração de bolhas para amostras obtidas com chama de GLP/O₂.

A Figura 50 mostra a densidade das mesmas amostras em função da concentração de OH. Para as amostras obtidas com pó MKC, apesar de apresentar uma variação na concentração de OH, os valores da densidade praticamente permanecem constantes. No caso dos tarugos de sílica vítrea preparadas a partir do pó Kyucera, as amostras obtidas apresentam uma variação maior da concentração de OH, observando-se uma tendência de aumento da densidade para valores crescentes de OH, no entanto, o erro de medida é relativamente alto para essas amostras. A maior imprecisão nos valores de densidade podem estar associado com a variação da temperatura do fluido de imersão (água, nesta montagem) e com o tamanho das amostras, onde quanto menor for a dimensão, as medidas tornam-se mais imprecisas.

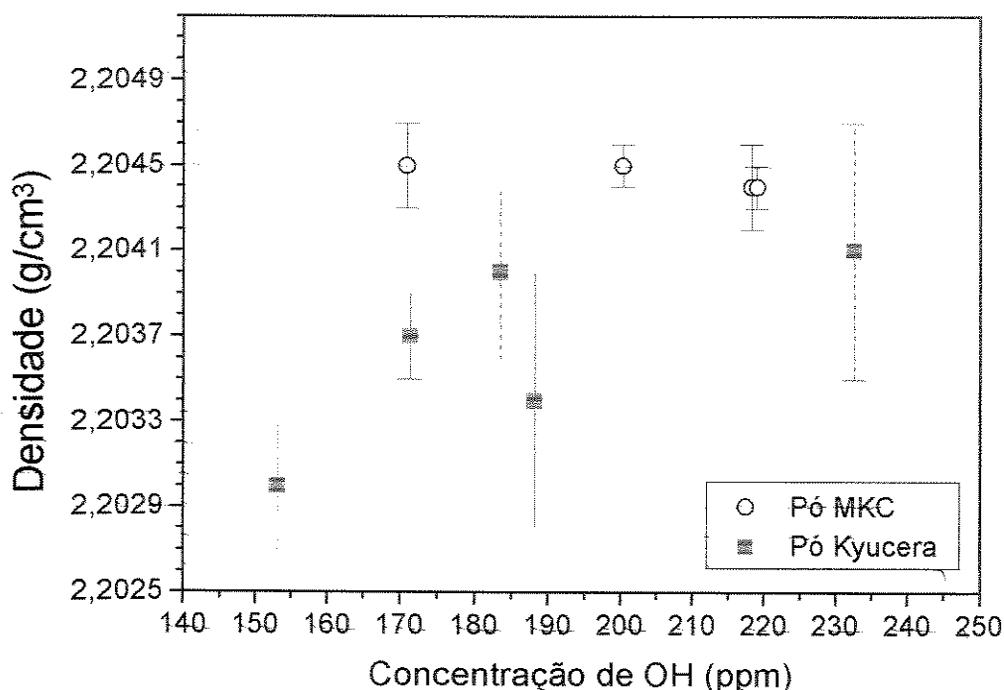


Fig. 50. Variação da densidade em função da concentração de OH para amostras obtidas com chama de GLP/O₂.

Para as amostras obtidas com chama de GC2/O₂ a distribuição de bolhas apresenta uma grande variação entre as amostras, tendo amostras praticamente livre de bolhas e com concentração de bolhas próximo a 1000 bolhas/cm³, como mostrado na Figura 51. As amostras obtidas a partir do pó Kyucera e do pó MKC apresentam uma menor densidade para altas concentração de bolhas. Um cálculo do efeito das bolhas na densidade, mostra que é necessário uma concentração em torno de 250 bolhas/cm³ com diâmetro de 50 µm para afetar a densidade em 0,0001 g/cm³ (igual ao menor erro de medida). Assim, uma diferença de densidade pode ser evidenciado somente em amostras com alta concentração de bolhas, ou com bolhas de grande dimensão (maior que 50 µm). O efeito da dimensão e da concentração de bolhas pode ser notado na amostra GC2-M1 ($\rho = 2,2038 \text{ g/cm}^3$), onde pela inspectoscopia óptica da amostra (Fig. 39) observamos que a dimensão das bolhas são maiores quando comparados com as outras amostras ($> 50 \text{ µm}$, as demais amostras tem a maior parte das bolhas menores que 50 µm, observado por microscopia óptica).

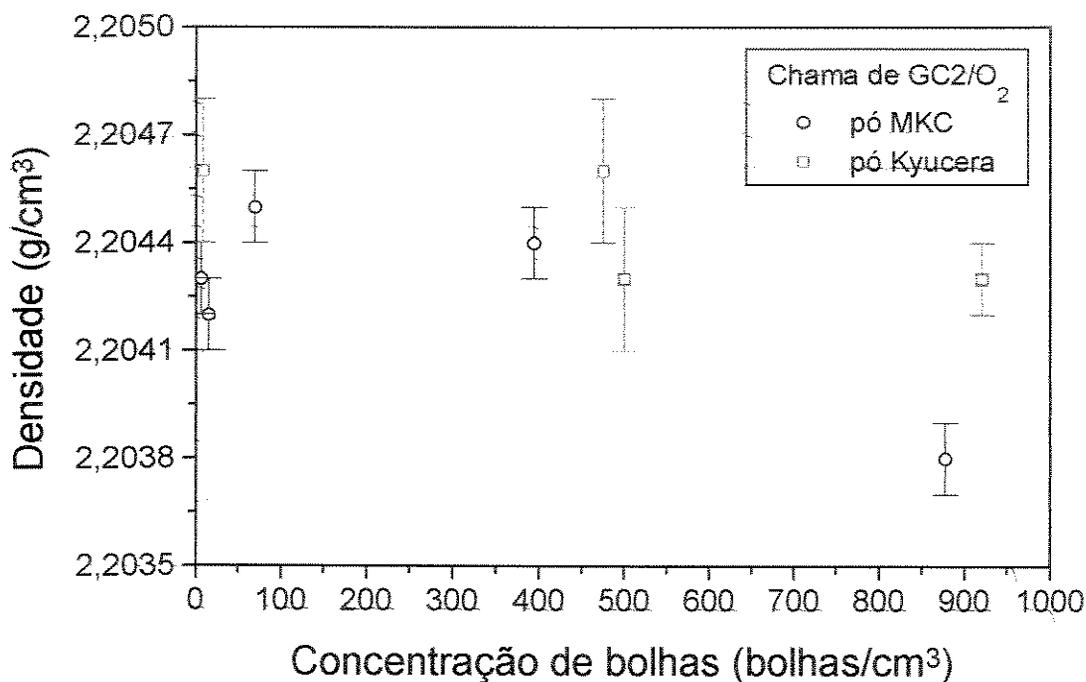


Fig. 51. Variação da densidade em função da concentração de bolhas para amostras obtidas com chama de GC2/O₂.

Além das bolhas, o aumento da concentração de OH também diminui a densidade das amostras [12, 38, 45]. No entanto, para faixa de concentração de OH das amostras (aproximadamente de 80 a 200 ppm), observamos apenas uma pequena variação de densidade entre as amostras, como mostrado na Figura 52, sendo que essas diferenças também podem estar associadas à presença de bolhas. Assim, não verificamos uma relação entre a densidade e a concentração de OH, pelo menos, com a precisão desta montagem experimental do método de Arquimedes.

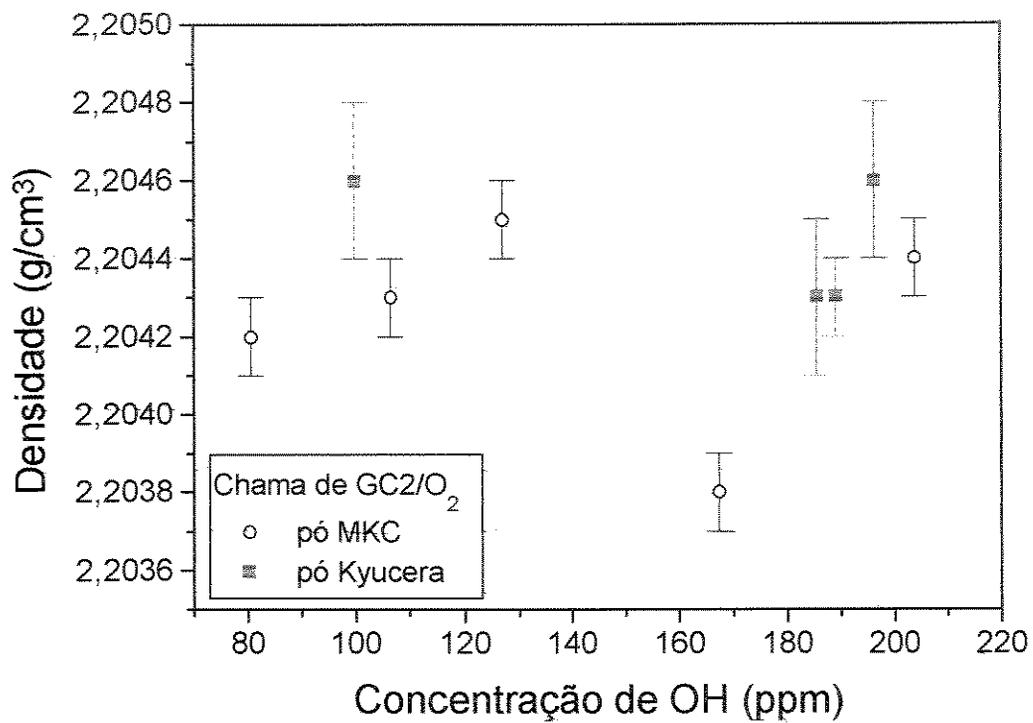


Fig. 52. Variação da densidade em função da concentração de OH para amostras obtidas com chama de GC2/O₂.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES.

Neste trabalho utilizamos a técnica de Verneuil de fusão com chama na preparação de sílica vítrea de alta qualidade. A ênfase do trabalho foi o estudo da geração de bolhas e incorporação de hidroxilas presentes na sílica vítrea. Para tanto foram utilizados dois pós de origens diferentes: pó de quartzo natural purificado (Kyucera) e pó de sílica sintética sol-gel (MKC); e dois tipos de chama: GLP/O₂ e GC2/O₂.

De acordo com os resultados obtidos com o pó Kyucera, as inclusões fluidas presentes nos grãos geram um grande número de bolhas, que se colapsam durante o processo de fusão, devido ao tratamento térmico sob a atmosfera da chama.

Os resultados com o pó MKC que é sintético, obtido a partir do processo sol-gel, e livre de inclusões fluidas são bastantes relevantes. A geração de bolhas intrinsecamente devido aos grãos é praticamente desprezível. As bolhas que são geradas no tarugo de sílica vítrea por este processo se devem ao processo de fusão, sendo o aprisionamento de gases uma das principais fontes de geração de bolhas. Dependendo das condições de fusão, como no caso da chama de GC2/O₂, bolhas geradas pelo processo de fusão podem colapsar dependendo da razão da mistura de gases, em função das reações químicas decorrentes.

Os resultados com a chama de GC2/O₂, mostram que as condições da chama tem um papel importante para obter uma sílica vítrea livre de bolhas. À medida que a chama torna-se mais redutora, há uma diminuição na concentração de bolhas. E, **utilizando uma relação da mistura de GC2/O₂ = 0,40 obtivemos tarugos de sílica vítrea livre de bolhas.** Este resultado é de grande relevância, tanto no entendimento do mecanismo de eliminação de bolhas em sílica vítrea, como também em termos de tecnologia industrial voltada à aplicação desta sílica vítrea para a casca mecânica (“cladding”) de fibras ópticas.

A concentração de OH mostrou se bastante sensível à relação da mistura dos gases. Para a chama de GC_2/O_2 , com uma relação da mistura dos gases maior que 0,33, a concentração de OH diminui à medida que a chama torna-se mais redutora, por exemplo, obtendo-se uma sílica vítrea com concentração de OH inferior a 100 ppm, para uma relação de mistura de $GC_2/O_2=0,40$.

A chama de GLP/O_2 também apresenta uma diminuição da concentração de OH para as misturas mais redutoras, no entanto, devido às características dos maçaricos e da chama não obtivemos uma chama redutora o suficiente para alcançar concentração de OH tão baixas quanto as das amostras obtidas com chama de GC_2/O_2 .

As bolhas somente afetam a densidade relativa das amostras, quando presentes em alta concentração e/ou com grande dimensão. Não foi detectado uma variação da densidade na faixa de concentração de OH das amostras (80 a 250 ppm), pelo menos com a acuracidade da montagem experimental de Arquimedes.

A chama de GC_2/O_2 , mostrou ser eficiente na obtenção de sílica vítrea livre de bolhas, aliado à baixa incorporação de OH (inferior a 100 ppm) quando comparados com a chama de H_2/O_2 ou mesmo de GLP/O_2 .

SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS

Neste trabalho, utilizando a técnica de Verneuil de fusão com chama, obtivemos uma sílica vítrea livre de bolhas, e concentrações de OH menores que 100 ppm, no entanto, não foi realizado nenhuma análise de impurezas metálicas para estudar o processo de purificação. Os pós de quartzo utilizados na fabricação de sílica vítrea geralmente sofrem um processo de lixiviação química para a retirada das impurezas, sendo que a qualidade do produto final depende da qualidade da jazida onde retira-se a matéria-prima e do processo de lixiviação. Assim sendo, pode-se estudar o efeito de purificação e da geração de bolhas em sílica vítrea, utilizando-se pós de sílica com diferentes concentrações de impurezas, e de diferentes tipos de inclusões fluidas, como por exemplo, obtidos a partir de diferentes jazidas de quartzo e/ou lascas de diferentes classificações (primeira, quarta, etc.).

Neste trabalho, também verificamos a grande influência da relação da mistura dos gases da chama na concentração de bolhas. Utilizando-se outros gases combustíveis e/ou novas fontes de calor (ex.: maçarico de plasma, fusão elétrica em atmosfera controlada) pode-se obter diferentes tipos de atmosfera, permitindo um estudo detalhado da influência da atmosfera nos mecanismos de geração/colapsamento das bolhas. E, com a caracterização dos gases presentes dentro das bolhas, como por exemplo por espectroscopia de micro-ramam, pode-se ter uma melhor compreensão dos mecanismos de geração/colapsamento das bolhas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] HLAVÁČ, J. *The technology of glass and ceramics: An introduction. Glass science and technology*. Vol.4, Cap. 1: Basic substances and systems, p.11-20.
- [02] TORIKAI, Delson. *Preparação e caracterização da sílica vítrea de alta pureza por Verneuil, à partir da sílica sol-gel*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 1994. 129 p. Tese (Doutorado).
- [03] BRUCKNER, R. Properties and structure of vitreous silica, I. *J. Non-Cryst. Solids*, v.5, p.123-175, 1970.
- [04] BRÜCKNER, R. Properties and structure of vitreous silica, II. *J. Non-Cryst. Solids* v.5, p.177-216, 1970.
- [05] HETHERINGTON, G. and JACK, K. H. Water in vitreous silica: Part I. Influence of 'water' content on the properties of vitreous silica. *Physics and Chemistry of Glasses*, v.3, n.4, p.129-133, august 1962.
- [06] FRASER, D. B. Factors influencing the acoustic properties of vitreous silica. *J. Appl. Phys.*, v.39, n.13, p.5868-5878, december 1968.
- [07] GRISCOM, D. L. Optical properties and structure of defects in silica glass. *J. Ceram Soc. Japan*, v.99, n.10, p.923-942, 1991.
- [08] IZAWA, T., and SUDO S. *Optical fibers: materials and fabrication*. Tokyo, Japan: KTK Scientific Publishers, 1987, p.186.

- [09] KIRCHHOF, J., KLEINERT, P. RADLOFF, W. and BELOW E. Diffusion process in lightguide materials: the diffusion of OH in silica glass at high temperature. *Phys. Stat. Sol. (a)*, v.101, p.391-401, 1987.
- [10] TORIKAI, D., SUZUKI, C. K., SHIMIZU, H., ISHIZUKA, T., YAGI, J., ORII, K., MIYAKAWA, T. Comparasion of high-purity H₂/O₂ flame-fused silica glasses from sol-gel silica powder. *J. Non-Cryst. Solids*, v.179, 1994.
- [11] LAUFER, J. S. *J. Opt. Soc. Am.*, v.55, p.158-160, 1964.
- [12] VOLF, M. V. *Technical approach to glass: glass science and technology 10*. Ed. Elsevier, 1990. Cap. 1. silica glass, p. 19-42.
- [13] SHACKELFORD, J. F., MASARYK J. S., and FULRATH, R. M. Water content, fictive temperature, and density relations for fused silica. *J. Am. Ceram Soc.* v.53, p.417, 1970.
- [14] KLEIN, L. C. *Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Eletronics, an Specialty Shapes*.
- [15] PAPANIKOLAU E. and WACHTERS, J. H. A theory of bubble growth at chemical equilibrium with application to the hydrogen reboil in fused silica. *Philips J. Res.*, v.35, n.1, p.59-93, 1980.
- [16] KORYAVIN, A. A. and STEPANCHUK, V. N. The gases in the bubbles in fused silica. *Sov. J. Opt. Technol.*, v.43, n.10, p.605-607, October 1976.
- [17] WEINBERG M. C. Physical data mesurements and mathematical modelling of simple gas experiments in glass melts. *J. Non-Cryst. Solids*, v.84, p.159-165, 1986

- [18] STEEN, G. H. A. M. van der, and PAPANIKOLAU, E. Introduction and removal of hydroxyl groups in vitreous silica. Part I. influence of the melting conditions on the hydroxyl content in vitreous silica. Philips Res. Repts, v.30, p.103-119, 1975.
- [19] STEEN, G. H. A. M. van der, and PAPANIKOLAU, E. Introduction and removal of hydroxyl groups in vitreous silica. Part II. chemical and physical solubility of hydrogen in vitreous silica. Philips Res. Repts, v.30, p.192-205, 1975.
- [20] STEEN, G. H. A. M. van der, and PAPANIKOLAU, E. Introduction and removal of hydroxyl groups in vitreous silica. Part III. some thermodynamic data on the reduction of vitreous silica. Philips Res. Repts, v.30, p.309-319, 1975.
- [21] SHELBY, J. E. Reaction of hydrogen with hydroxyl-free vitreous silica. J. Appl. Phys. v.51, n.5, p.2589-2593, may 1980.
- [22] MCGINNIS, P. B. and SHELBY, J. E. Diffusion of water in vitreous silica. J. Non-Cryst. Solids. v.179, p.185-193, 1994.
- [23] GRIMLEY, D. J., WRIGHT, A. C. and SINCLAIR, R. N. J. Non-Cryst. Solids, v.119, p. 49, 1990.
- [24] KEEN, D. A. and MCGREEVY, R. L. Nature, v. 344, p. 423, 1990.
- [25] GRUNTHANER, F. J. and GRUNTHANER, Chemical and electronic structure of the SiO₂/Si interface. P. J., Mat. Sci. Rep. v.1, p.65-160, 1986.
- [26] ZACHARIASEN, W. H., The atomic arrangement in glass. J. Am. Ceram. Soc., v.54, p.3841, 1932.
- [27] STIXRUDE, L. and BUKOWINSKI, M. S. T. Atomic structure of SiO₂ glass and its response to pressure. Physical Review B, v.44, n.6, p.2523-2534, august 1991.

- [28] KINGERY, W. D., BOWEN, H. K. and UHLMANN. Introduction to ceramics. 2.ed. John Wiley & Sons, 1976. Cap. 3: Structure of glass, p.91-124.
- [29] LEBEDEV, A. A. Bull. Acad. Sci. URSS, Sci. Phys., v.4, p.584, 1940.
- [30] GOODMAN, C. H. L., The structure and properties of glass and the strained mixed cluster model. Physics and Chemistry of Glasses, v.26, n.1, p.1-10, 1985.
- [31] GOODMAN, C. H. L. A new way of looking at glass. Glass Technology, v.28, n.1 p.19-29, 1987.
- [32] DIETZEL, A. Glastechn. Ber., v. 22, p.41, 81, 212, 1948.
- [33] JÄCKLE J. Theory of glass transitions. New thoughts about old facts. Philosophical Magazine B, v.56, n.2, p.113-127, 1987.
- [34] GERBER, T. and HIMMEL, B. The structure of silica glass in dependence on the fictive temperature. J. Non-Cryst. Solids, v.92, p.407-417, 1987.
- [35] LEKO, B. K. Viscosity of vitreous silica. traduzido do Fizika i Khimiya Stekla, v.5, n.3, p.258-278, may-june 1979.
- [36] MOTT, N. F. The viscosity of vitreous silicon dioxide. Philosophical Magazine B, v.56, n.2, p.257-262, 1987.
- [37] DONNADIEU, P. Influence of impurities on plastic flow of silica glass. J. Non-Cryst. Solids, v.99, p.113-117.
- [38] SHACKELFORD, J. F., MASARYK J. S., and FULRATH, R. M. Water content, fictive temperature, and density relations for fused silica. J. Am. Ceram Soc. v.53, p.417, 1970.

- [39] HETHERINGTON, G. and JACK, K. H. Water in vitreous silica: Part I. Influence of 'water' content on the properties of vitreous silica. *Physics and Chemistry of Glasses*, v.3, n.4, p.129-133, august 1962.
- [40] SMITH, H. and MATTOX D. M. Estimatives of the melting rate of quartz. *Glass Technology*, v.23, n.6, p.277-281, december 1982.
- [41] Desenvolvimento tecnológico da indústria e a construção de um sistema nacional de inovação do Brasil, 1990, Relatório DNPM, Cap. 1 o segmento do quartzo e silício, p.13-39.
- [42] VERNEUIL, A. *Compt. Rend.* n.135, p.791, 1902.
- [43] TORIKAI, Delson. *Estudos experimentais de um processo de moagem de lascas de quartzo em moinho de bolas rotativas à seco e as características de fusão de 'quartz glass'*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 1990. 161p. Tese (mestrado).
- [44] SUZUKI, C. K., TORIKAI, D., NAGAI, Y. E., SEKIYA, E. H. e SHIMIZU, H. Preparação da sílica vítrea para fibras ópticas por fusão em chama. *Anais do 50 Congresso Brasileiro de Metalurgia e Materiais*, 01-04 Agosto, São Pedro-SP, 1995.
- [45] SEKIYA, E. H., OGATA, D. Y., TORIKAI, D., SHIMIZU, H., SHINOHARA, A. H. e SUZUKI, C. K. Propriedades da sílica vítrea por fusão em chama: (I) correlação da densidade com a viscosidade. *Anais do 40º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Criciúma-SC, n.277, parte III, p.685, 1996.
- [46] SEKIYA, E. H., SHINOHARA, A. H., SHIMIZU, H., TORIKAI, D., NAGAI, Y. E. e SUZUKI, C. K. Influência dos parâmetros de fusão em chama da sílica vítrea na geração de bolhas. *Anais do 12º Cbecimat*, Águas de Lindóia-SP, p.40-43, 1996.

- [47] HERMANS, J. M. and VERBEEK, A. C. Gas exchange between bubbles and molten glass. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* v.67, n.2, p.49-51, 1994.
- [48] NEMEC, L. The behaviour of bubbles in glass melts. Part 1. bubble size controlled by diffusion. *Glass Technology*, v.21, n.3, p.134-144, June 1980.
- [49] TORIKAI, D., HUMMEL, D. C. A., and SUZUKI, C. K. Fusion tests for bubbles generation from inclusions in lascas. *Anais do 8^o CBECIMAT, UNICAMP, Campinas, SP*, p.428-431, dezembro 1988.
- [50] HUMMEL, D. C. A., SHINOHARA, A. H., TORIKAI, D. and SUZUKI, C. K. Study of quartz lascas properties for technological applications. *Anais do 8^o CBECIMAT, UNICAMP, Campinas, SP*, p.432-435, dezembro 1988.
- [51] HUMMEL, D. C. A., IWASAKI, H., IWASAKI, F. e SUZUKI, C. K. Caracterização de lascas de quartzo natural para as indústrias de “alta tecnologia”; Parte II: estudos por medidas de densidade e micrografia óptica. *Cerâmica*, v.32, n.202, p.281-284, novembro 1986.
- [52] SHELBY, J. E., VITKO Jr, J. and BENNER, R. E. Quantitative Determination of hydroxyl content of vitreous silica. *Communications of the American Ceramic Society*, p. C-59-C-60, 1982.
- [53] MANABU, K., NISHIKAWA, H., OHKI, Y. and HAMA, Y. Various bonding forms of OH in hydrogen-tretet silica, *J. Appl. Phys.* 74 (4), pp. 2378-2380, 1993.
- [54] GEORGE, G. H. *Experimental general chemistry*, New York, v.3, 1970.
- [55] HUMMEL, D. C. A., IWASAKI, H., IWASAKI, F. e SUZUKI, C. K. Determinação de densidade de lascas de quartzo. *Cerâmica*, v.32, n.202, p.269-272, novembro 1986.

- [56] SUZUKI, C. K. e TORIKAI, D. Estudo de sementes para quartzo sintético. Anais do 8^o CBECIMAT, UNICAMP, Campinas, SP, p.436-438, dezembro 1988.
- [57] JONES, W. P. AND LINDSTERDT, R. P. Global reaction schemes for hydrocarbon combustion. Combustion and Flame, v.114, n.2, p.229-245, 1988.
- [58] DAGAUT, P., CATHONNET, M. and BOETTNER, J.C. A kinetic modeling study of propene oxidation in JSR and flame. Combust. Sci. and Tech., v.83, p.167-185, 1992.
- [59] JACHIMOWSKI, C. J. Chemical kinetic reaction mechanism for the combustion of propane. Combustion and Flame, v.55, p.213-224, 1984.
- [60] DAGAUT, P., CATHONNET, M., BOETTNER, J. C. GAILLARD, F. Kinetic modeling of propene oxidation. Combust. Sci. and Tech., v.56, p.23-63, 1987.
- [61] ELMER, T. H., MEISSNER H. E. Increase of annealing point of 96% SiO₂ glass on incorporation of carbon. J. Am. Ceram. Soc., v.59, n.5-6, p.206-209, may-june 1976.