

Tese: **"Preparação e caracterização da sílica vítrea de alta pureza por Verneuil, à partir da sílica sol-gel"**

Autor: *Delson Torikai*

Orientador: *Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki*

Co-orientador: *Prof. Dr. Antônio Celso de Fonseca Arruda*

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL

DA TESE DEFENDIDA POR *Delson*

Torikai E APROVADA PELA

COMISSÃO JULGADORA EM *23/06/94*.


ORIENTADOR

Nº de Publicação

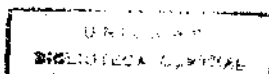
FEM 37/94

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica, da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

CAMPINAS

Estado de São Paulo - Brasil

Junho/1994



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Tese de: Doutorado

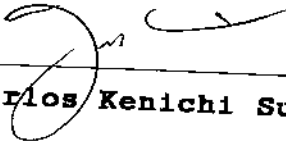
Título da Tese: "Preparação e caracterização da sílica
vítrea de alta pureza por Verneuil, a
partir da sílica sol-gel"

Autor: Delson, Torikai


Orientador: Prof. Dr. Carlos Kenichi, Suzuki

Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Celso de Fonseca Arruda

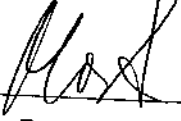
Aprovado por




Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente



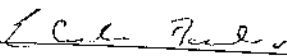
Prof. Dr. Colin Graham Rouse,



Prof. Dr. Jose Mauro Leal Costa,



Prof. Dr. Paulo Roberto Mei,



Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa.

Campinas, 23 de Junho de 1994

... à minha esposa Yemiko, pelo
companheirismo, pela compreensão,
dedicação e incentivo para que eu
continuasse sempre, sempre, e
sempre ...

Agradecimentos

Deixo registrado, nessas páginas, meus mais sinceros agradecimentos a todas as pessoas que contribuíram, direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, especialmente ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, primeiramente pelo esforço em abrir o canal de cooperação técnica entre o Laboratório de Quartzo da UNICAMP e o NIRIN/AIST^①, dentro de cujo programa este trabalho foi realizado; e segundo, pela visão na escolha do tema e pela orientação ao longo de todo desenvolvimento do trabalho. Expresso também meus agradecimentos especiais aos doutores Hiroshi Shimizu e Toshio Ishizuka pela contra-partida na cooperação, pela orientação e por todas as facilidades obtidas na execução e caracterização dos experimentos. Agradeço ainda ao meu co-orientador Prof. Dr. Antônio Celso de Fonseca Arruda e ao Prof. Roberto de Toledo de Assumpção que assumiram minha orientação durante parte do meu programa de doutorado. Ao DEMA^②, pelas facilidades e instalações, onde grande parte do trabalho analítico foi realizado.

Gostaria de agradecer também às empresas e instituições que contribuíram para o desenvolvimento do trabalho, incluindo, do lado brasileiro, o CNPq^③ pela bolsa de estudo a mim conferido, e pelo lado do Japão, ao AIST/MITI^④ pelo suporte financeiro que permitiu a realização do trabalho conjunto. Ainda pelo lado japonês, gostaria de agradecer aos:

- Membros dirigentes do NIRIN pelas facilidades administrativas internas que permitiram a rápida e eficiente execução dos experimentos, especialmente ao Sr. Kazuo Kodaira;
- Ao corpo científico do NIRIN, pela amizade e pelo auxílio na

^① NIRIN - National Industrial Research Institute, Nagoya

AIST - Agency of Industrial Science and Technology)

^② DEMA - Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP

^③ CNPq - Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento

^④ MITI - Ministry of International Trade and Industry of Japanese Government

utilização dos equipamentos, especialmente os doutores: Akira Tsugue (espectrômetro de IV e UV), Yoshinori Uwamino (ICP-AES), Hisashi Morikawa (ICP - AES e SIMS), Massamichi Furukawa (espectrômetro de UV), Yasuo Iida (espectrômetro Raman), Yoshitaka Kuwahara (distribuição granulométrica), Masanobu Awano (medidas de densidade e coeficiente de expansão térmica), Massao Mizuno e Dr. Yamada (medidas de temperaturas por pirometria óptica). Um agradecimento especial aos doutores Takeshi Takayanagi e Tatsuya Miyajima pelas longas horas de discussões e inferências que muito colaboraram na compreensão e desempenho do trabalho;

- Ao Dr. Massafumi Shigeoka^①, e ao Dr. Massao Koyama^②, que nos repassaram a tecnologia de fusão da sílica;

- Aos doutores^③ Jyunsuke Yagi, Koichi Orii, Teruo Miyakawa e Yukinobu Hara pelas valiosas discussões e sugestões;

- Aos doutores^④ Minoru Tamura e Akira Utsunomiya pelas discussões;

- Ao Prof. Dr. Hideo Hosono da Meikodai^⑤ pelas sugestões e análise crítica do trabalho;

- Ao Prof. Dr. Hiroshi Kawazoe da Todai^⑥ pelas sugestões e análise crítica do trabalho;

- E finalmente ao Dr. Hideo Iwasaki e Dra. Fumiko Iwasaki pelo auxílio na pesquisa científica, metodologias e sugestões no início do desenvolvimento do trabalho.

^① da Sumitomo Kinzoku Co.

^② da Toshiba Ceramics Co.

^③ da Nitto Chemical Co.

^④ da Mitsubishi Kasei Corp.

^⑤ MEIKODAI - Nagoya Institute of Technology.

^⑥ TODAI - Tokyo Institute of Technology.

Resumo

A sílica vítrea é um dos únicos materiais que combinam excelentes propriedades térmicas, ópticas, dielétricas, mecânicas, assim como alta durabilidade química com o alto grau de pureza. Tradicionalmente, o quartzo brasileiro na forma de lascas tem sido um insumo básico de grande importância na fabricação da sílica vítrea. A seleção de jazidas com quartzo da melhor qualidade em termos de impurezas, e processos industriais de purificação tornam-no um material com concentração total da ordem de 10 ppm de impurezas metálicas. Entretanto, nestes últimos anos, um novo insumo (pó de sílica) tem sido desenvolvido por processo sol-gel chegando a um grau de pureza extrema (< 0.1 ppm no total de impurezas metálicas); e o mais importante, a sua produção independe da matéria-prima quartzo natural.

Na presente pesquisa, utilizamos esses novos insumos de elevada pureza, obtidos por processo sol-gel, na preparação da sílica vítrea por fusão em chama (técnica de Verneuil), que resultou num produto inédito em termos das propriedades pureza e resistência mecânica. Contamos, para isso, com a participação de duas empresas, a Nitto Chemical e a Mitsubishi Kasei, para o fornecimento desses novos insumos, ainda em fase de desenvolvimento, através do canal de cooperação técnica entre a UNICAMP e o NIRIN. Realizamos um estudo sobre a influência das principais características dos pós de sílica e do processo de fusão nas propriedades da sílica fundida como a transmitância no infra-vermelho e ultra-violeta, e em particular na viscosidade do material.

O processo Verneuil de fusão utilizado neste trabalho, mostrou ser um processo limpo, não apresentando contaminações metálicas acima da ordem de 0.1 ppm. A agregação de radicais OH mostrou ser reduzida dependendo do tipo de chama (reduzidora), como

por exemplo pela utilização da chama do gás liquefeito de petróleo (GLP), com contaminação da ordem de 100 ppm em comparação com a contaminação de 200 ~ 250 ppm verificado para a chama de hidrogênio. A viscosidade da sílica vítrea mostrou ser mais vulnerável à presença de alcalinos nas sílicas livres de Alumínio, tendo sua viscosidade reduzida em uma ordem de grandeza para concentrações de sódio de apenas alguns ppm. A sílica vítrea obtida pela fusão em chama a partir do pó de sílica sol-gel, apresenta conteúdos de impurezas metálicas equivalentes à da sílica vítrea comercial obtida pelo processo sintético de deposição química no estado vapor (CVD) por chama de H_2 . Apresenta a vantagem de possuir concentrações de OH 5 vezes inferior, e valores de viscosidade uma ordem de grandeza superior, além do menor custo do processo de fusão por chama em relação ao processo CVD.

Sumário

1. Introdução e objetivos	1
2. Metodologias e Instrumentações	15
2.1. Método de fusão (técnica de Verneuil)	15
2.2. Projeto e construção de um forno de Verneuil laboratorial	17
2.3. Projeto e construção do queimador de quartzo fundido	23
2.4. Condições operacionais do forno de Verneuil	25
2.4.1. Fusão com chama de H_2/O_2	26
2.4.2. Fusão com chama de GLP/O_2	27
2.4.3. Procedimento operacional para os experimentos de fusão	28
2.5. Técnicas de caracterização	30
2.5.1. Análise química por AAS, ICP-AES e determinador de carbono	30
2.5.2. Transmitância óptica na região do infra-vermelho e ultra-violeta	33
2.5.3. Estimativa do conteúdo de radicais OH	35
2.5.4. Viscosidade pelo método "beam-bending"	36
2.5.5. Aperfeiçoamento do viscosímetro "beam-bending"	39
3. Preparação dos materiais	42
3.1. Pós de quartzo natural: Kyocera e Iota	44
3.2. Pós de sílica naturais e sintéticos de diferentes distribuições granulométricas	45
3.3. Pós de sílica sol-gel: Nitto Chemical e Mitsubishi Kasei	47
3.3.1. Pós de sílica amorfa e de cristobalita	49
3.3.2. Pós de sílica amorfa com diferentes concentrações de silanol	52
3.3.3. Pós de sílica amorfa dopados com alumínio e sódio	52

4. Resultados experimentais e discussões	58
4.1. Experimentos de fusão	58
4.2. Análise química das impurezas metálicas	72
4.3. Características de transmitância no infra-vermelho e estimativas das incorporações de OH^-	76
4.4. Características de transmitância no ultra-violeta	87
4.5. Viscosidade da sílica vítrea	92
4.5.1. Efeitos da temperatura fictiva na viscosidade	95
4.5.2. Medidas de viscosidade	100
4.6. Correlação entre a matéria-prima, condições de fusão e viscosidade ..	113
4.6.1. Viscosidade como função das características dos pós de sílicas ..	113
4.6.2. Viscosidade como função das condições de fusão	116
5. Conclusão	119
6. Sugestões para próximos trabalhos	122
7. Referências bibliográficas	123
8. Abstract	128

1. Introdução e objetivos

A sílica ou dióxido de silício, SiO_2 , é um dos materiais mais abundantes na natureza, mesmo na sua forma pura. Tradicionalmente, a tecnologia dos silicatos utiliza a matéria-prima SiO_2 na sua forma natural, para a maioria das suas aplicações, e apenas para propósitos especiais são tratados fisicamente e/ou quimicamente (como por exemplo na cominuição e purificação) e/ou preparados a partir de produtos decompostos da sílica orgânica (silanos) ou gels, podendo, nestes últimos casos, apresentar conteúdos totais de impurezas metálicas abaixo de 0.1 ppm (parte por milhão).

A sílica apresenta várias modificações polimórficas, cujas inversões envolvem mudanças de volumes e outras propriedades físicas como índice de refração, coeficiente de expansão térmica, etc., desfavorecendo o seu processamento e comprometendo as características de seus produtos. As sequências das inversões polimórficas do SiO_2 [ⓐ] podem ser representadas no Diagrama 1.1 [1].

O vidro se forma a partir de líquidos super-resfriados altamente viscosos, sendo definido pela ASTM[ⓑ] como um "produto inorgânico de fusão que foi resfriado até atingir condição de rigidez, sem sofrer cristalização" [2]. A sílica vítrea ou sílica

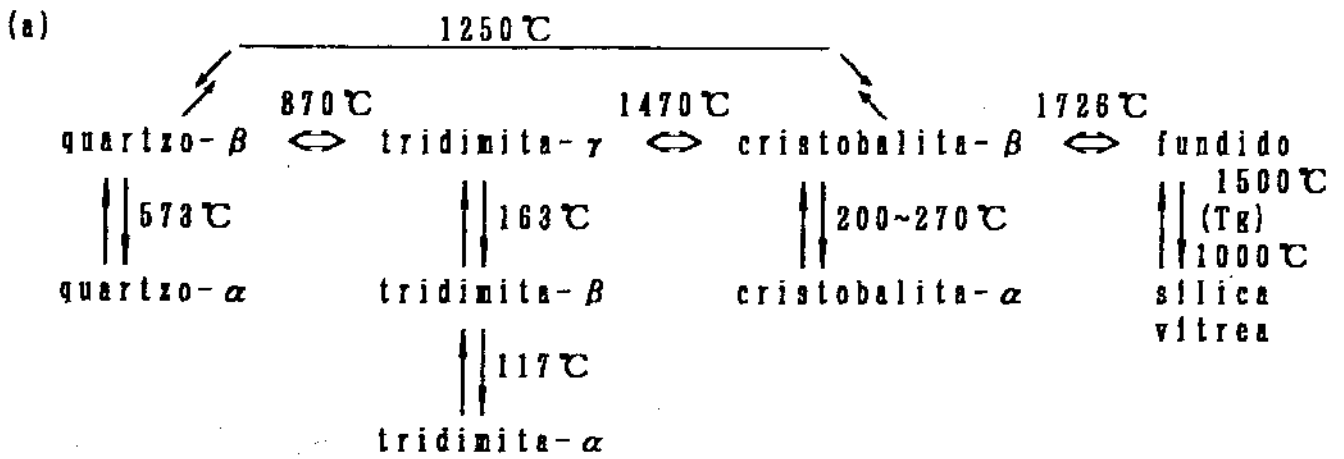
ⓐ Neste trabalho, as modificações polimórficas da sílica serão representadas pelas letras Gregas:

α para a forma de baixa temperatura;

β para a forma de alta temperatura e

γ para a forma de temperatura mais alta.

ⓑ ASTM - American Society for Testing and Materials.



Obs.: Tg é a temperatura de transição do vidro.

(b)

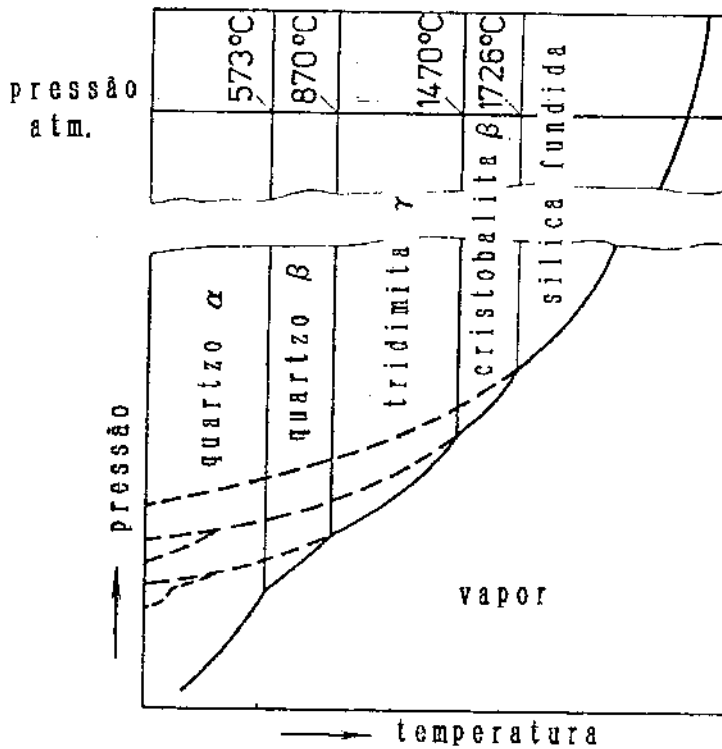


Diagrama 1.1) (a) esquema simplificado das seqüências de inversões polimórficas do SiO_2 e (b) diagrama de fase do SiO_2 [1].

amorfa é um vidro, e possui todas as qualificações deste, mas que por razões tecnológicas podem ser obtidos, atualmente, por processos que não envolvem altas temperaturas ou fusão, como as sílicas vítreas obtidas por processo sol-gel.

Três razões principais são responsáveis pelo grande interesse prático e teórico no SiO_2 : 1) as excelentes propriedades físicas (mecânica, térmica e óptica) aliadas à excelente durabilidade química; (2) as características anômalas da sílica vítrea em comparação com outros vidros compostos, como por exemplo a expansão térmica negativa em baixa ($-135 \sim -60^\circ\text{C}$) e alta ($1000 \sim 1550^\circ\text{C}$) temperatura; e (3) a importância do SiO_2 como componente principal de uma grande variedade de classes dos vidros de silicatos [3].

A sílica vítrea é um material complexo, podendo existir em até 22 estados físicos diferentes, dependendo da temperatura e pressão, sendo difícil a obtenção da sílica vítrea perfeitamente limpo e livre de defeitos. Apesar das dificuldades de produção, os vidros de sílicas oferecem diversas vantagens que tornam seu processamento viável: possui um coeficiente de expansão térmico pequeno, e portanto grande resistência ao choque térmico (podendo por exemplo, ser aquecido a temperaturas acima de 1000°C e submetido ao choque térmico em água sem produzir trincas); possui pouca susceptibilidade à corrosão atmosférica, sendo relativamente inerte e resistente a ataques químicos, e portanto limpos por uma grande variedades de agentes de limpeza; é estável sob condições normais, não apresentando crescimento molecular com o tempo, retendo sua precisão original por longos períodos [3,4,5].

Tradicionalmente, a variedade transparente da sílica

vítrea têm sido chamado de quartzo fundido ("*fused quartz*") e a variedade translúcida ou opaca, de sílica fundida ("*fused silica*"). Essa primeira nomenclatura surgiu em razão das variedades transparentes serem produzidas, geralmente, pela fusão de pequenas peças de cristais de quartzo limpo (lascas de quartzo), enquanto que as variedades translúcidas eram obtidas pela fusão de areias de sílica de alta pureza [6].

Um grande número de termos têm sido utilizados na referência a 5 classes mais comuns da sílica. Com o objetivo de evitar confusões e ambiguidades, Jerome S. Laufer, do National Bureau of Standard, Washington, D.C. [7], recomendou a utilização dos seguintes termos:

(1) *vidros de alta sílica* ("*high silica glass*") para os vidros de sílica de 96% de SiO_2 , também conhecido comercialmente pelo nome 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 sílica amorfa transparente obtida por fusão do quartzo natural ou 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.

A partir das difrações de raios-X e de neutrons sabe-se que as estruturas das sílicas vítreas consistem, assim como a maioria das modificações cristalinas da sílica, de unidades tetraédricas com um átomo de silício no centro e quatro átomos de oxigênio nos vértices, como representado na Fig.1.1 [3,8,9]. Esta afirmação é bem aceita pelos pesquisadores e estudiosos da sílica vítreas, mas a forma com que essas unidades se ligam para formar uma estrutura cooperativa ainda traz dúvidas, dividindo os especialistas da área em três grupos principais [3]:

Grupo I- que apoiam o conceito da hipótese postulada por Zachariasen [8,9,10,11,12,13,14] da rede randômica contínua, CRN ("*continuous random network*");

Grupo II- baseiam-se na hipótese dos micro-cristais ("*micro-crystallite*") postulado inicialmente por Lebedev [15], e mais

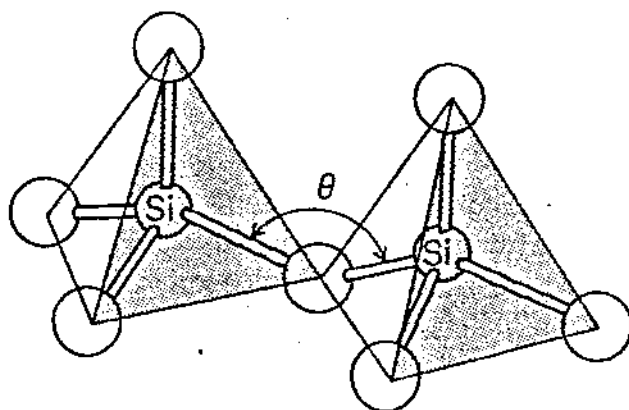


Figura 1.1. Ilustração de tetraedros de SiO_2 ligados por um ângulo flexível θ .

recentemente reformulado por C.H.L. Goodman [16], criando o modelo da mistura de aglomerados tensionados ("*strained mixed cluster*"), isto é, de que os vidros seriam formados de uma mistura de microcristais nas várias formas polimórficas do material. A grande vantagem do modelo de Goodman está na capacidade de explicar uma maior gama de propriedades dos vidros;

Grupo III- se baseiam no conceito da estrutura micro-heterogênea, iniciado por Dietzel [17]. Várias teorias e conceitos diferentes destes têm sido levantadas, sendo no entanto, os grupos I e II os mais aceitos pelos especialistas da atualidade [3].

Os modelos estruturais para a sílica vítrea (e geralmente para todos materiais amorfos) desviam, no entanto, do modelo GRN 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 estes assumir geometrias planas ou enrugadas. A Fig. 1.2 mostra uma representação simplificada do modelo espacial do quartzo α e da sílica vítrea. O tamanho dos anéis e os detalhes da sua geometria restringem os valores dos ângulos de ligação do oxigênio (θ da Fig. 1.1), cujos mínimo e máximo foram observados como sendo 120° e 180° respectivamente [10].

Uma grande variedade de defeitos são conhecidos em sílica vítrea, incluindo sítios de oxigênio não ligados, NBOC ("*non-bridging oxygen center*"); grupos silanol (Si-OH) e ligações Si-H. As impurezas metálicas alcalinas causam um defeito localizado na rede, gerando sítios de NBOC; o alumínio, arsênio e fósforo podem reagir com a rede e formar defeitos substitucionais ou intersticiais. Defeitos em sílica vítrea pura incluiriam vacâncias

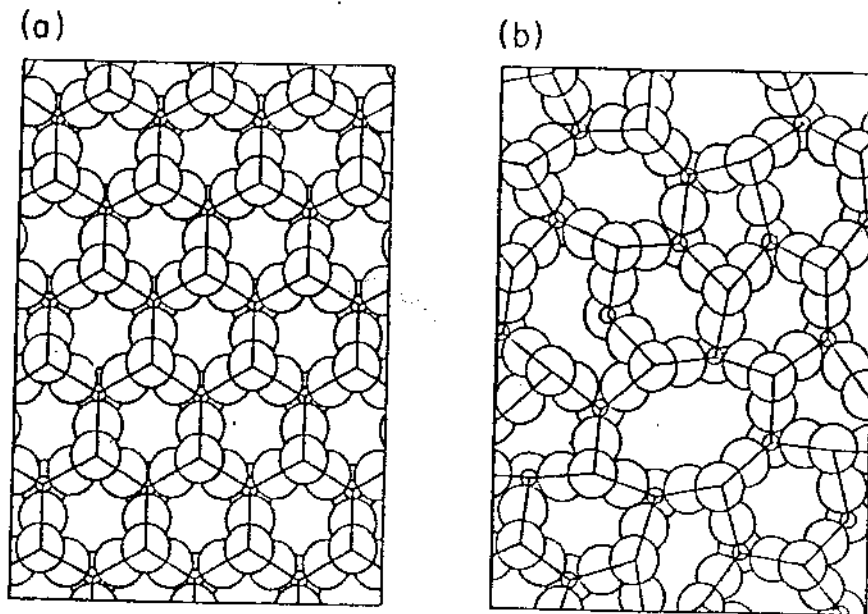


Figura 1.2. Projeção do modelo estrutural espacial simplificado do quartzo α (a) e da sílica vítrea (b).

de silício ou oxigênio e suas ligações intersticiais de mesma espécie Si-Si e O-O ("homobonds") [3,4,10,17].

A grande maioria desses defeitos podem ser subdivididos em duas classes: os chamados defeitos diamagnéticos e os defeitos paramagnéticos. Como regra geral, todos os defeitos paramagnéticos estáveis estão associados às bandas de absorção óptica, uma vez que os níveis de energia parcialmente ocupados se localizam no meio da banda óptica, permitindo transições de "buracos" para banda de valência e transições de elétrons para banda de condução. Os defeitos diamagnéticos também podem apresentar bandas de

absorção (na região do UV-VUV, ou seja, banda de aproximadamente 9 e-letron-volt) associados às transições de elétrons para a banda de condução. As sílicas obtidas por fusão são geralmente diamagnéticas e altamente transparentes no UV, visível e IV. Certas absorções observadas na faixa de ~180-200nm têm mostrado ser oriundas de impurezas (como OH ou moléculas de O₂ dissolvido) ou de estruturas não estequiométricas (como vacâncias de oxigênio). A transmitância em baixos comprimentos de ondas são restringidos pelas transições eletrônicas das pontes de oxigênios, que são responsáveis pelas absorções abaixo de 180nm [3,10].

O desenvolvimento das técnicas de purificação e fabricação da sílica vítrea tornaram possível a redução das concentrações de impurezas metálicas a níveis inferiores a ppb, no entanto, várias bandas de absorção óptica, como por exemplo os picos em 7.6, 5.8, 5.17, 5.06, 4.8 e 3.8 e-letron-volt permanecem ocasionalmente, mesmo em sílicas vítreas dessa ordem de pureza [19], sugerindo que essas absorções podem ser ocasionadas pelos defeitos estruturais tipo "E' centers".

A viscosidade é uma propriedade fundamental dos vidros que está diretamente relacionado à sua estrutura, e que, portanto, determina os regimes em que os vidros podem ser formados, sinterizados, tratados termicamente, trabalhados, e utilizados.

A viscosidade da sílica pode variar sobre um grande limite de valores (de mais de duas ordens de grandeza), provavelmente devido aos efeitos combinados das impurezas normalmente presentes. Infelizmente, a grande maioria dos estudos de viscosidade em sílica vítrea não têm dado suficiente atenção ao aspecto analítico, não permitindo uma comparação direta dos resultados de viscosidade

como função da temperatura e/ou impurezas obtidos por vários autores; sendo no entanto de comum acordo que a viscosidade possui uma dependência exponencial simples, tipo Arrhenius, com a temperatura [20,21,22,23, 24,25]:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

onde os valores da constante pré-exponencial, η_0 , e da energia de ativação viscosa, E , foram determinados por Hetherington et al. [23] para alguns tipos de sílica vítrea mais comuns.

Menciona-se que essa dependência tipo Arrhenius só é válida quando se eliminam os efeitos da relaxação estrutural que ocorrem próximas às temperaturas de transição da sílica vítrea; isto é, antes de se medir a viscosidade, a amostra deve ser deixado por um longo período na temperatura de medição para estabilizar sua estrutura. Isto acontece na sílica vítrea uma vez que, sendo super-resfriado de uma condição de fusão, a estrutura congelada (metaestável) corresponde à de uma estrutura estável de alta temperatura, denominada de *temperatura fictiva* da sílica vítrea ("*fictive temperature*"). Como as propriedades físicas dependem da estrutura do material em questão, no caso das sílicas vítreas, elas são dependentes das condições de manufatura, como por exemplo da taxa de resfriamento e temperatura do qual foi resfriado. Bräckner [20] apresenta uma boa revisão bibliográfica dos efeitos da temperatura fictiva na viscosidade e em outras propriedades da sílica vítrea.

Leko [22, 24] revisa vários dados relacionando a

viscosidade com as impurezas OH e metálicas, de onde conclui que o OH estrutural têm um efeito muito menor na viscosidade ($\eta_{1200} \propto [\text{OH}]^{-0.5}$) que quando comparados à presença de impurezas alcalinas ($\eta_{1200} \propto [\text{M}]^{-2}$). Dos vidros multicompostos, sabe-se que todo alcalino (quando a razão molar $\text{Al}/\text{M} \geq 1$) ou todo alumínio (quando $\text{Al}/\text{M} \leq 1$) estão fortemente ligados formando o complexo $[\text{AlO}_{4/2}]^{-\text{M}^+}$.

Uma vez que as impurezas alcalinas ligadas ao complexo aluminato não afetam a viscosidade, esta será função somente dos alcalinos ligados ao NBOC ($\text{SiO}_{3/2}\text{O}^{-\text{M}^+}$) e descrita pela expressão:

$$\lg \eta = 6.20 - 1.95 \lg [2 C_{\text{SiO}_{3/2}\text{O}^{-\text{M}^+}}] \quad [24]$$

onde $C_{\text{SiO}_{3/2}\text{O}^{-\text{M}^+}}$ é a concentração do alcalino no estado ativo.

Muitos pesquisadores acreditam que a viscosidade da sílica vítrea também esteja associada à presença de defeitos pontuais [25,26], uma vez que esses defeitos podem ser congelados de uma condição de equilíbrio térmico de alta temperatura, e sendo comprovados pelos vários estudos por espectroscopia Raman que associam esses defeitos à temperatura fictiva [27,28,29]. Dentre os defeitos pontuais, o mais conhecido é o denominado "E' center", ($\equiv \text{Si}\cdot$) causado por um spin desemparelhado no orbital tetraédrico não coordenado do átomo de silício, isto é, um silício ligado somente a três oxigênios na rede do vidro [3,10,18,19,30].

Os processos de manufaturas da sílica vítrea se baseiam nas fusões por chama ou elétrica, podendo ser feita também numa chama de plasma. A fusão pode ser realizada à pressão atmosférica, sob vácuo ou na presença de gases específicos, e dependendo do

método de fusão, da matéria-prima e outras condições, muitos tipos de sílica vítrea podem ser produzidos [3,4,5,6,31].

Brückner [3] classificou os quatro tipos de sílicas vítreas mais comuns comercialmente, levando em consideração o processo de manufatura e o conteúdo de impurezas do produto final (impurezas metálicas e radicais OH):

Tipo I- sílica vítrea produzida a partir do quartzo natural por fusão elétrica sob atmosfera de vácuo ou gás inerte. O produto praticamente não contém radicais OH (em torno de 5 ppm ou menos), mas apresenta uma concentração de impurezas metálicas relativamente alta, da ordem de 30 a 100 ppm de Al e 4 ppm de Na;

Tipo II- sílica vítrea produzida a partir de pó de quartzo natural por fusão em chama de hidrogênio (processo de Verneuil). O conteúdo de impurezas metálicas é inferior ao do tipo I, mas contém OH na faixa de 150 a 400 ppm;

Tipo III- sílica vítrea sintética, produzida por hidrólise do SiCl_4 vaporizado em uma chama de H_2/O_2 ; é um material praticamente livre de impurezas metálicas, mas com alta concentração de OH, na ordem de 1000 ppm, e Cl na ordem de 200 ppm.

Tipo IV- sílica vítrea sintética, produzida a partir do SiCl_4 em chama de plasma livre de vapor d'água; é similar ao tipo III, apresentando apenas 0,4 ppm de OH e aproximadamente 200 ppm de Cl.

Atualmente, esses quatro tipos de sílica vítrea satisfazem quase todos os campos de aplicações da sílica, que vão desde utensílios laboratoriais para produtos corrosivos ou que necessitam de resistência a altas temperaturas; na biomedicina onde propriedades atóxicas e quimicamente resistentes são necessários; como componentes ópticos para espelhos, lentes,

janelas no IV (infra-vermelho), janelas no UV-VUV (região do ultra-violeta /ultra-violeta de vácuo), janelas e espelhos para lasers, filtros e fibras ópticas; no processamento de semi-condutores são utilizados como substratos, "fillers", mascaras para litografia, vasos, costas, tubos e outros utensílios usados na fabricação dos circuitos integrados de larga escala (VLSIs e UVLSI - Ultra Very Large Integrated Circuit); e muitas outras aplicações [4,8,9].

Para as modernas tecnologias de comunicações e eletrônicas, a sílica vítrea se tornou um componente crítico, requerendo cada vez mais materiais de extrema pureza, maior resistência mecânica (maior viscosidade), resistentes a partículas radioativas e efeitos ionizantes dos lasers de alta energia (utilizados nos processos litográficos), entre outros requisitos [10].

Tendo-se em vista essa necessidade de novos materiais, e de um melhor conhecimento das relações entre a qualidade da matéria-prima, condições do processamento e qualidade do produto final da sílica vítrea, foi desenvolvido uma nova sílica vítrea^o conjugando-se o processo de fusão por chama (método de Verneuil) com o pó de sílica obtido pelo processo sintético de sol-gel.

^o O estudo e o desenvolvimento desse novo material foi realizado dentro do projeto de cooperação internacional entre o NIRIN (National Industrial Research Institute, Nagoya) e a UNICAMP, através do IIIT (Institute for Transfer of Industrial Technology), pertencente ao AIST (Agency of Industrial Science and Technology), do MITI (Ministry of International Trade and Industry) do governo japonês; e com a participação de três empresas japonesas: a Nitto Chemical Co., a Kyusbu Ceramics Co. e a Mitsubishi Kasei Corp.

A grande vantagem da utilização do pó de sílica sol-gel é a sua pureza com relação ao pó de quartzo natural (obtido das lascas de quartzo), sendo o grau de impurezas metálicas, do primeiro, de uma a duas ordens de grandeza inferior ao segundo, isto é, podendo chegar à concentração total de impurezas metálicas abaixo de 0.1 ppm. (impurezas geralmente inferiores a 10 ppb para cada elemento) [32,33].

Nesse trabalho conjunto, as especificações e os respectivos tratamentos dos pó de sílica utilizados para fusão foram realizados pelas próprias empresas fornecedoras da matéria-prima, cabendo à cooperação NIRIN/UNICAMP os processamentos de fusão e as caracterizações dos materiais fundidos.

Essa nova sílica vítrea desenvolvida, doravante denominada de SiO_2 -sgf - sílica vítrea fundida por chama à partir de pó de sílica sol-gel, possui características de purezas que o situam num campo ainda não preenchido pelas sílicas comerciais atuais, como se pode visualizar pela Fig.1.3 seguinte. Em razão dessas características peculiares de pureza da SiO_2 -sgf, foi realizado também um estudo sistemático dos efeitos das impurezas alumínio, sódio, e dos radicais OH^- na viscosidade dessa nova sílica.

A técnica de Verneuil para fusão da sílica utiliza, normalmente, o hidrogênio como combustível. Estudos realizados anteriormente [34], com o uso do gás liquefeito de petróleo (GLP), mostraram algumas características peculiares como valores de densidade levemente superiores que a sílica fundida com H_2 , e concentrações de OH^- inferiores. O interesse científico/tecnológico, aliado ao baixo custo do GLP em relação ao gás hidrogênio presentes no Brasil atual, motivaram a realização de

um estudo mais detalhado da influência da chama de GLP no processo de fusão (comparação das chamas de H_2/O_2 e GLP/O_2), assim como nas propriedades do seu material fundido.

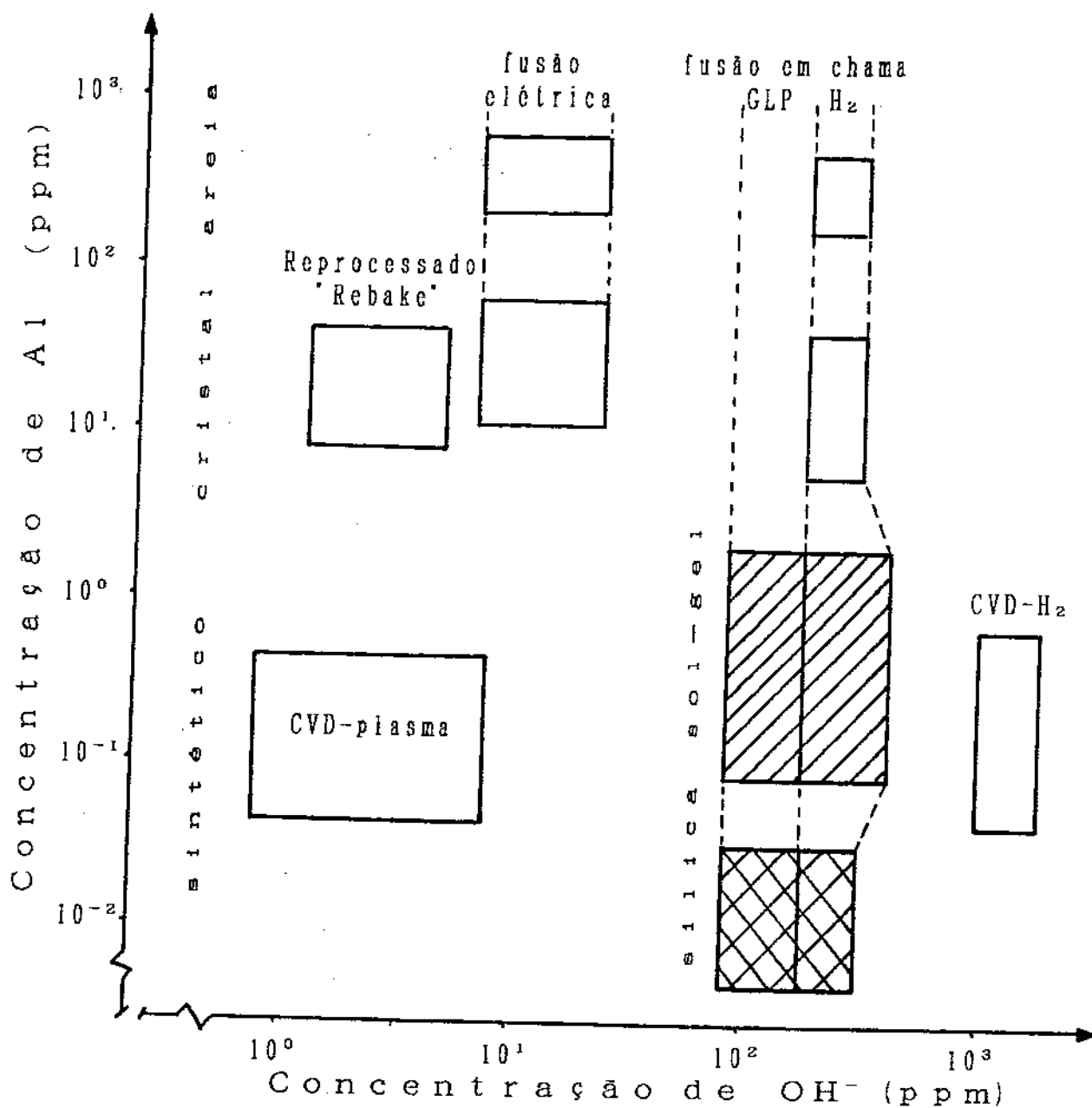


Figura 1.3. Agrupamento das sílicas vítreas comerciais como função da presença de impurezas, matéria-prima e processamento de fusão: posição da SiO₂-sgf (sílica sol-gel fundida por chama).

2. Metodologias e instrumentações

2.1. Método de fusão (técnica de Verneuil)

A sílica vítrea pode ser obtido por diversos métodos de fabricação, como mencionado no Cap.1. Para o desenvolvimento deste trabalho optou-se pela técnica Verneuil de fusão por chama. O método foi escolhido pela sua grande flexibilidade de operação, permitindo a obtenção de uma larga gama de sílicas vítreas com diferentes características pela simples variação do material de partida e das condições de fusão. O método de Verneuil foi desenvolvido, à princípio, para crescimento de monocristais como a safira, rubi, spinel, rutilo de titânio, óxido de níquel, corundum, etc. [3,4,6], sendo também muito utilizado para a obtenção da sílica vítrea. Para este último, ainda não se conhece todas as inter-relações entre a matéria-prima, condições de fusão e produto final, principalmente devido ao grande número de parâmetros instrumentais, operacionais e especialmente da grande variedade dos materiais de partida.

A fusão pela técnica de Verneuil requer um forno especial, denominado forno de Verneuil (ver Fig.2.1), onde um material no estado de pó (no caso, pó de sílica) é injetado dentro da chama que funde os grãos e os impregnam num substrato (tarugo de sílica) que cresce por deposição [32,35,25,37]. Esse mesmo princípio vem sendo utilizado, recentemente, no processo de recobrimento por "powder spray" por chama.

Normalmente os fornos de Verneuil para fusão do quartzo são projetados para usos em escala industrial, fundindo tarugos

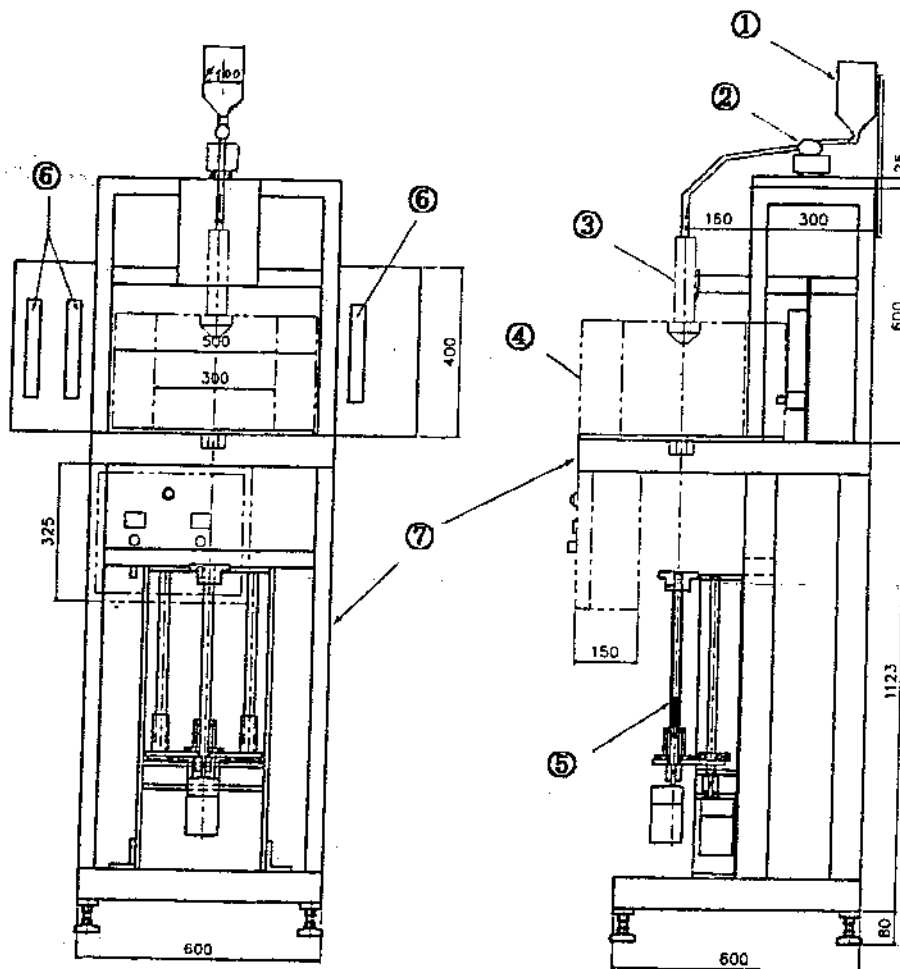


Figura 2.1. Esquema de um forno de Verneuil: (1) reservatório de pó; (2) unidade dosadora do pó; (3) queimador; (4) câmara refratária; (5) porta amostra com unidade e controle do acionamento da rotação e posicionamento do tarugo; (6) unidade de controle e medição dos gases da chama; e (7) suporte estrutural dos componentes.

com diâmetros acima de 100 mm e comprimentos de até 1.500 mm. Esses fornos requerem uma grande quantidade de pó, cujo mínimo é normalmente superior a 1 Kg, mesmo em testes de fusão para o controle de qualidade dos pós de sílica, acarretando um longo tempo de operação. Considerando-se essas limitações do forno industrial, e a grande quantidade de materiais e condições de fusão propostas para as experimentações deste trabalho, foi projetado e construído um forno de Verneuil de escala laboratorial.

2.2. Projeto e construção de um forno de Verneuil laboratorial

Um forno de Verneuil consiste basicamente de sete partes, como mostrado no esquema da Fig.2.1:

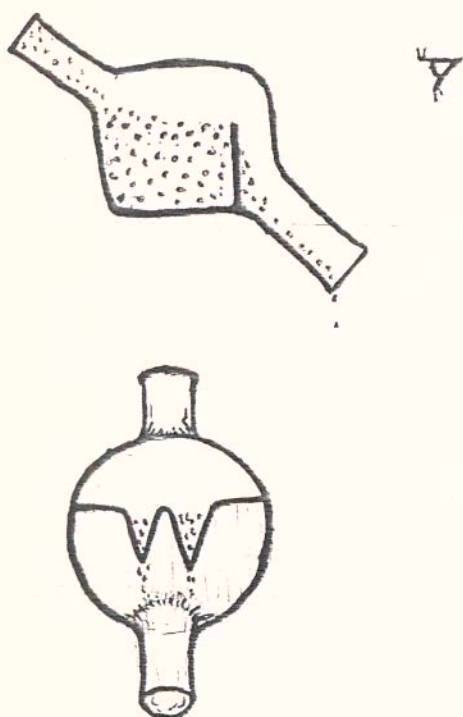
(1) Reservatório de pó: O reservatório de pó de sílica foi construído com uma garrafa de vidro comum (soda-cal), de fundo removido, e emborcado invertidamente, como pode ser observado na Fig.2.5. Uma tampa em poliuretano foi usinado de modo a ter um encaixe perfeito no reservatório, afim de se evitar contaminação por poeira do ambiente e possível vazamento de oxigênio (apesar do queimador ter sido projetado para criar, em operação, uma pressão levemente negativa no reservatório. Para maiores detalhes consultar ítem 2.3. deste Capítulo).

(2) Unidade dosadora de pó: Uma unidade dosadora do pó de alimentação foi confeccionado em vidro pirex, e acionado por um vibrador eletro-magnético. Essa unidade dosadora consiste de um pequeno reservatório posicionado no caminho do fluxo do pó. A saída do reservatório possui canaletas em V que dosam a quantidade

de pó de acordo com a intensidade de vibração imposta. Um desenho esquemático dessa unidade dosadora pode ser visto na Fig.3.3, juntamente com uma fotografia mostrando sua montagem no vibrador.

(3) Queimador: Vários tipos de queimadores podem ser utilizados no método de Verneuil, tendo-se empregado, neste trabalho, dois tipos diferentes: um queimador confeccionado em quartzo fundido

(a)



(b)

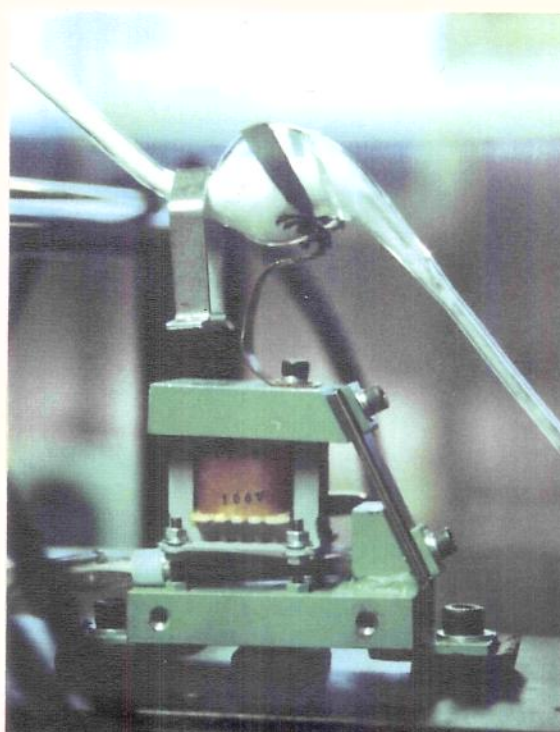


Figura.2.2. (a) Esquema da unidade dosadora de pó e (b) Foto da unidade dosadora acoplada ao vibrador eletro-magnético.

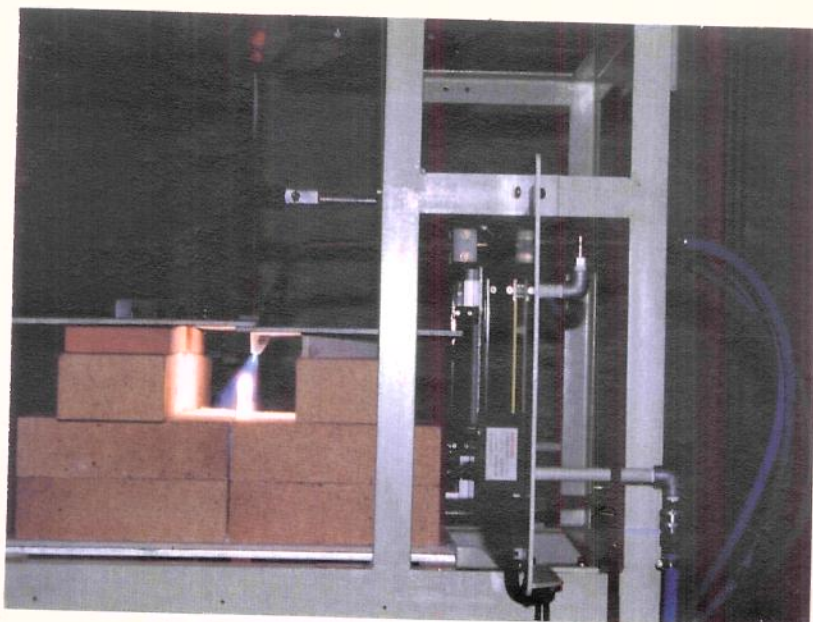


Figura 2.3. Queimadores metálicos em operação para fusão com chama de GLP.

para chama de H_2/O_2 ; e dois queimadores metálicos do tipo "pre-mix" (onde os gases combustível/comburente já saem pré-misturados do bocal do maçarico) utilizados com a chama de GLP/ O_2 . Na Fig.2.3 pode-se observar a montagem dos queimadores metálicos em operação.

(4) Câmara do forno: A câmara do forno foi construído com tijolos refratários de alta densidade, deixando-se um espaço interno útil de aproximadamente 200 mm de largura por 200 mm de profundidade e 250 mm de altura. Como cobertura da câmara, utilizou-se uma placa de asbestos de 8 mm de espessura; sendo a câmara montada sobre duas placas: asbestos para isolamento térmico, e outra de aço, ambas com um furo central de 150 mm de diâmetro (câmara com abertura inferior para permitir o

posicionamento e retirada da amostra fundida).

Na parte frontal da câmara foi construído uma janela de sílica vítrea transparente, de modo a se visualizar o material sob fusão e assim obter um melhor controle do processo. Em cada lateral, foi deixada uma janela para ventilação, evitando-se superaquecimento do queimador e riscos de explosão.

(5) Porta amostra: O porta amostra consiste em um eixo vertical sobre o qual se encaixa um tubo de quartzo fundido de aproximadamente 200 mm de comprimento, em cujo topo se fixa uma pequena base e uma "semente" também de quartzo fundido, que dará origem ao tarugo de sílica fundida. O eixo vertical está montado sobre uma base móvel, acoplado a um sistema fuse/rosca, capaz de controlar a velocidade de descida do eixo à medida que o tarugo cresce, de modo a manter o topo do tarugo sempre no foco da chama (faixa de velocidade de descida de 10 a 60m/h). O eixo é ainda dotado de movimento rotativo (variável de 5 a 50 rpm) para uma melhor distribuição na agregação do pó durante a fusão. A Fig.2.4 mostra uma fotografia desse sistema.

(6) Medidores de vazão: No controle da chama utilizou-se medidores de vazão - dois para O_2 e um para H_2 , no caso da chama de H_2/O_2 ; e um medidor de GLP e um de O_2 para a chama de GLP. A capacidade dos medidores variam de 5 a 50 l/min para o gás H_2 ; de 2 a 40 l/min para o O_2 ; e para o GLP numa faixa de 4 a 25 l/min.

(7) Suporte estrutural: O suporte estrutural foi construído em vigas de aço tipo L e C (L na parte superior e C na base para maior resistência), de modo a suportar todos os componentes do forno, como se pode observar na fotografia da Fig.2.5.



Figura 2.4. Fotografia do porta amostra com os mecanismos de acionamento.



Figura 2.5. Fotografia do forno de Veneuil construido.

2.3. Projeto e construção do queimador de quartzo fundido

Para a fusão com chama de hidrogênio, um queimador de Verneuil de escala laboratorial foi projetado e confeccionado em quartzo fundido.

Baseando-se nos diversos tipos de queimadores utilizados na fabricação e beneficiamento da sílica vítrea, assim como nos modelos de queimadores tipo Verneuil para crescimento de cristais [35,36,37], projetou-se um queimador de quartzo fundido "post-mix" (mistura dos gases feita somente na saída do queimador) de três tubos concêntricos [38,39], ou seja, um canal para o fluxo de H_2 e dois para o fluxo de O_2 , sendo o canal interno para o fluxo de oxigênio e pó de sílica, doravante denominado de $O_{2\text{int}}$, e o canal externo para o fluxo de $O_{2\text{ext}}$.

Para facilitar a injeção do pó no fluxo do gás de arraste ($O_{2\text{int}}$), construiu-se um venturi na entrada do queimador, de modo a fazer com que o gás de arraste, ao passar pelo venturi, succione o pó para dentro do queimador. Na Fig.2.6 encontra-se um esquema do queimador, com detalhe do venturi, o qual consiste de um anel estreito pelo qual o gás de arraste é forçado a passar. A alta velocidade de fluxo do gás de arraste cria uma pressão negativa no tubo central, sugando o pó para dentro do queimador.

Este artifício do uso do venturi permitiu um fluxo mais uniforme da alimentação do pó, além de prover uma pequena pressão negativa no sistema de alimentação do pó. A pressão negativa no sistema de alimentação traz algumas vantagens, como por exemplo, a possibilidade de abertura do reservatório de pó para a recarga, mesmo durante o processo de fusão (reservatórios com pressão

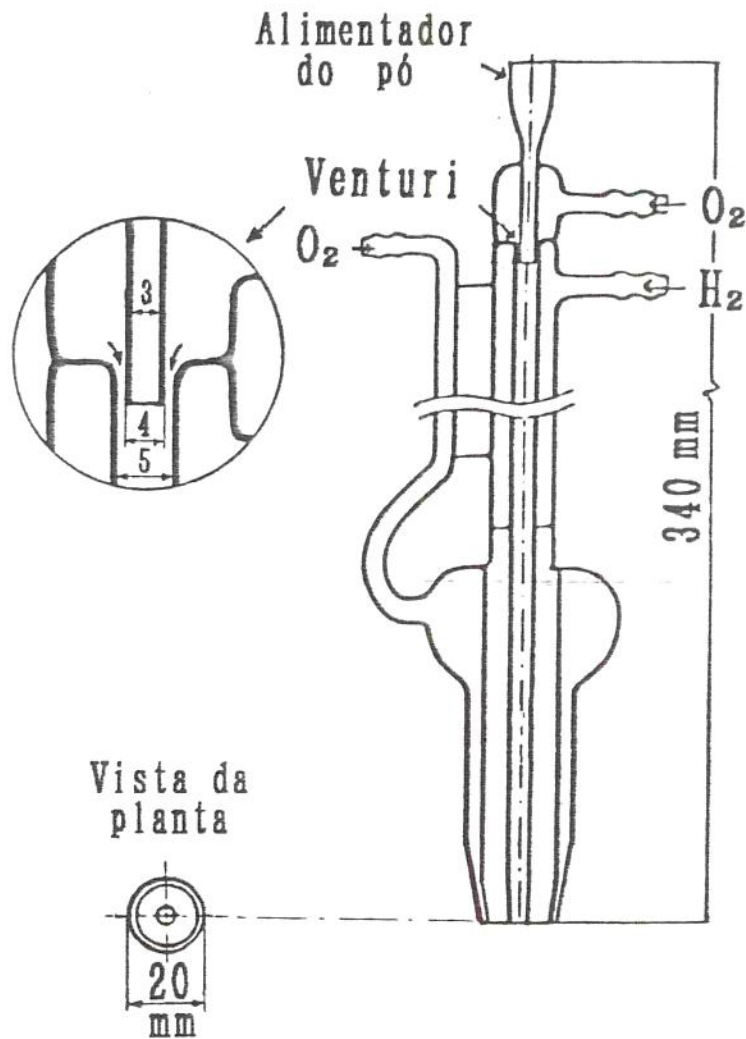


Figura 2.6. Desenho esquemático do queimador de quartzo fundido, com detalhe do venturi. [38]

a)



b)

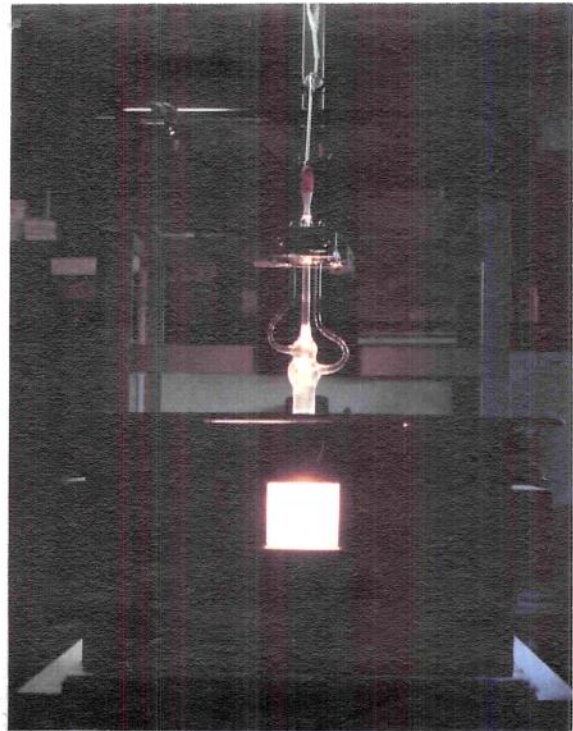


Figura 2.7. Fotografias da montagem (a) e operação (b) do queimados de quartzo fundido.

positiva, quando abertos, provocam um refluxo do pó interrompendo o processo de fusão). Na Fig.2.7 encontra-se as fotos da montagem e operação do queimador de quartzo fundido construído.

2.4. Condições operacionais do forno de Verneuil

A fusão da sílica vítrea pelo método de Verneuil é muito sensível a determinadas relações entre a matéria-prima (pó de sílica) e algumas das condições operacionais, como por exemplo a

relação entre granulometria do pó com a taxa de alimentação e o fluxo do gás de arraste, que influenciam fortemente na eficiência de fusão. Levando-se em consideração todas essas inter-relações, observadas na prática [34], as condições ótimas foram ajustadas caso a caso, por observações "in situ", tendo-se fixado somente algumas condições, como por exemplo a rotação do tarugo em 20 rpm; posicionamento do tarugo em fusão localizado a 50 mm do bocal do queimador; temperatura de fusão entre 1700 e 1750°C para chama de H_2 e 1800°C para chama de GLP.

2.4.1. Fusão com chama de H_2/O_2

Foram conduzidos vários experimentos de fusão do pó de sílica com chama de H_2/O_2 , sendo a grande maioria dos testes realizados nas seguintes condições ótimas de operação do forno:

(1) mistura dos gases de chama de $H_2/O_2 = 2.3/1.0$ com fluxo de gases de 33 l/min para H_2 , 11.5 l/min de $O_{2\text{ox}} + 3.5$ l/min de $O_{2\text{int}}$; (2) temperatura de chama entre 1700 e 1750°C (medido por piroscopia óptica sem correção pelo fator de emissividade); (3) taxa de alimentação do pó entre 0.3 e 6.5 g/min, variável de acordo com as características (granulometria) dos pós e condições de fusão, de modo a se ter a maior taxa de alimentação sem o aprisionamento de bolhas entre os grãos depositados sobre o tarugo de sílica em fusão [34].

Alguns experimentos com diferentes misturas de chama foram realizados, para verificar sua influência no processo de fusão e na qualidade do seu fundido, isto é, amostras padrão de pó de sílica (pó Kyucera) foram fundidos com mistura oxidante

($H_2/O_2=1.8/1.0$), neutra ($H_2/O_2=2.0/1.0$) e mistura redutora ($H_2/O_2=2.2/1.0$). Para a mistura redutora, três vazões volumétricas de gases foram utilizadas, de modo a se ter diferentes tamanhos de chama e conseqüentemente diferentes temperaturas de fusão.

2.4.2. Fusão com chama de GLP/ O_2

Estudos realizados anteriormente [34] na fusão da sílica com chama de GLP/ O_2 pelo método de Verneuil, apresentaram valores de densidade levemente superior que os obtidos na fusão com hidrogênio. Neste trabalho, foi realizado um estudo mais completo de preparação e caracterização utilizando-se pós de sílica de altíssima pureza.

Devido às características da chama de GLP, como a baixa velocidade de propagação da chama, não foi possível a utilização do queimador de quartzo fundido para o tipo de chama em questão, fazendo-se necessário o uso de queimadores metálicos tipo "pre-mix" (onde os gases combustível e comburente são misturados antes do bocal dos queimadores). Dois queimadores foram montados de modo a se ter uma chama convergente em V, com foco a 50 mm dos bocais dos queimadores, sendo a adição do pó de alimentação feita na confluência das chamas [34] (ver Fig.2.3).

A mistura de chama utilizada foi de GLP/ $O_2 = 1.0/2.8$, uma mistura bastante redutora considerando-se a reação estequiométrica de combustão do GLP/ O_2 : $16_3H_8 + 50_2 \rightarrow 4H_2O + 3CO_2$ com a proporção de 1/5 para a mistura neutra.

2.4.3. Procedimento operacional para os experimentos de fusão

A temperatura de fusão com GLP, medida por pirometria óptica, foi de 1800°C, para um comportamento de fusão (viscosidade do tarugo em fusão, forma de agregação dos grãos em fusão, etc.) semelhante ao obtido com a temperatura de 1700°C da chama de hidrogênio, muito provavelmente devido à maior emissividade da chama de GLP/O₂ em relação à de H₂/O₂. Nos experimentos de fusões com chama de GLP/O₂ adotou-se a temperatura de 1800°C.

Os procedimentos operacionais para os experimentos de fusão foram "padronizados" para se reproduzir, da melhor maneira possível, as condições operacionais e todas as outras variáveis que poderiam interferir nas condições de fusão.

As etapas contidas no procedimento a seguir foram seguidas para todos os experimentos de fusão:

- 1- Limpeza com ar comprimido do reservatório de pó, dos condutores do pó e do queimador (lavagem dos mesmos quando algum acúmulo de pó se notou presente, ou após uso de um pó de alta concentração de impurezas, como por exemplo no caso dos pós dopados);
- 2- Montagem da base sobre o qual a sílica fundida será depositada, tomando-se o cuidado de centralizar o eixo de rotação, e posicionar o topo do tarugo a aproximadamente 5 cm do queimador;
- 3- Fechar a câmara do forno;
- 4- Pesar a quantidade de pó a ser fundida e colocá-la no reservatório do pó, tomando-se o cuidado de encaixar bem a tampa do reservatório;
- 5- Acionar o movimento de rotação do tarugo e acender a chama,

regulando-se as vazões dos gases para as condições pré-estabelecidas da chama;

6- Acionar o vibrador eletro-magnético e regular sua intensidade de acordo com a quantidade de pó injetado na chama, e que efetivamente se adiciona ao topo do tarugo [34] (através da janela frontal pode se observar o pó sendo adicionado ao topo do tarugo);

7- Acionar e regular a velocidade de descida do eixo suporte da amostra, de acordo com a velocidade de crescimento do tarugo;

8- Marcar tempo de início de fusão e ajustar novamente a vazão dos gases que já deverá estar praticamente em regime estacionário;

9- Medir a temperatura do tarugo em fusão com o pirômetro óptico;

10- Ajustar periodicamente a quantidade de pó adicionado (caso varie) e a velocidade de descida, até que o tarugo atinja um comprimento superior a 60 mm de comprimento;

11- Desligar o vibrador eletro-magnético e apagar a chama;

12- Anotar o tempo total de fusão e esperar alguns minutos para que o tarugo fundido esfrie um pouco antes de retirá-lo da câmara de fusão para que termine de esfriar na condição ambiente.

13- Recolher o restante do pó do reservatório e pesá-lo, para se determinar a quantidade exata de pó utilizado na fusão;

14- Cortar o tarugo fundido separando-o da base; pesá-lo.

Testes preliminares mostraram uma boa reprodutibilidade da fusão com a utilização do procedimento acima descrito, permitindo uma boa correlação da qualidade da matéria-prima (pó) com as características do material fundido.

2.5. Técnicas de caracterização

As amostras de quartzo fundido foram caracterizadas quanto ao seu conteúdo de impurezas metálicas e de radicais OH; transparência óptica no infra-vermelho e ultra-violeta; e resistência mecânica avaliadas pela viscosidade a altas temperaturas.

2.5.1. Análise química por AAS, ICP-AES e determinador de carbono

A análise de impurezas metálicas em sílica envolve técnicas especiais de abertura e preparação de amostras, principalmente quando a concentração dessas impurezas se encontram na ordem de ppb, como nas amostras utilizadas neste trabalho, ou mesmo na ordem de ppm em peso. A técnica mais usual para análise de impurezas metálicas em sílica é a espectrofotometria de absorção atômica (AAS), e a espectrofotometria de emissão induzida por chama de plasma (ICP-AES).

As técnicas de AAS e ICP-AES partem do princípio de que átomos vaporizados numa chama a altas temperaturas se atomizam, passando para o estado fundamental, e deste para o estado excitado, absorvendo/emitando um comprimento de onda característico para cada elemento, cujas ondas podem ser detectados por absorção/emissão. A intensidade da absorção/emissão é diretamente proporcional à concentração do respectivo elemento na solução de análise, que por comparação com padrões conhecidos (através de uma curva de calibração entre a concentração e a

intensidade de absorção/emissão) permite a determinação da concentração total do elemento analisado [40,41,42].

Os elementos Na e K foram determinados por AAS por apresentarem menor limite de detecção (maior sensibilidade), enquanto que os elementos Al, Fe, Ca, Mg, Li e Ti foram analisados por ICP-AES. Os limites de detecção dos elementos analisados, pelos respectivos equipamentos, estão listados na Tabela 2.1.

Devido à altíssima pureza das sílicas utilizadas, foi necessário uma técnica especial de abertura de amostra para as análises químicas, fazendo-se uso do vapor de HF para sua dissolução, evitando-se assim contaminações pelos reagentes no processo de preparação das amostras (soluções de análise). As etapas enumeradas abaixo mostram detalhadamente o processo de preparação da solução amostra a ser analisada pela técnica do AAS e do ICP-AES.

Procedimento de abertura das amostras para análise química^o:

- 1- Quebra da amostra em pequenos pedaços, e limpeza com etanol: uma hora sob agitação ultrassônica;
- 2- Limpeza com água destilada e deionizada (ddH₂O): três vezes;
- 3- Limpeza com solução de HCl (1:3): uma hora sob agitação ultrassônica;
- 4- Limpeza com ddH₂O: três vezes;
- 5- Secagem em estufa elétrica: por 10 horas à temperatura de 90°C;

^o Passos de 1 a 5 foram realizados somente nas amostras fundidas ("bulk"). Preparação das amostras na forma de pó, seguiram a partir da etapa 6.

Tabela 2.1. Limites de detecção dos elementos analisados:

Elemento	Al	Na	Fe	Ca	Mg	K	Li	Ti
(Limite de Detecção em ppm)								
	0.04	0.02	0.06	0.06	0.01	0.06	0.04	0.04

- 6- Pesagem em balança analítica: aproximadamente 3 g de amostra;
- 7- Dissolução por vapor de HF: 30 ml de HF (40%) durante 2 dias, a temperatura de 85°C ;
- 8- Evaporação da solução até a quantidade de aproximadamente 1 ml: secagem sobre chapa aquecida;
- 9- Dissolução com 1 ml de HNO₃ e 10 ml de ddH₂O;
- 10- Evaporação da solução até a quantidade de 2 ml: (idem a 8);
- 11- Diluição com ddH₂O até completar a quantidade de 50 ml de solução.

As determinações das concentrações dos elementos de impurezas foram realizadas por comparação com soluções padrões preparadas (para obtenção da curva de calibração) segundo as especificações das Tab.2.2 (para AAS) e Tab.2.3 (para ICP-AES).

Tabela 2.2. Soluções padrões para curva de calibração do ICP-AES.

Sol. No	Al	Fe	Ca	Mg	Li	Ti	HNO ₃ (ml)	sol. final (ml)
blank	0	0	0	0	0	0	5.0	250
①	0.1	-	0.01	0.01	0.01	-	2.0	100
②	0.3	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	"	"
③	1.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	"	"
④	3.0	0.3	0.3	0.3	-	0.3	"	"

Tabela 2.3. Soluções padrões para curva de calibração do AAs.

Sol. No.	Na (ppm-.)	K	HNO ₃ (ml)	sol. final (ml)
blank	0	0	5.0	250
①	0.02	0.02	2.0	100
②	0.04	0.04	"	"
③	0.06	0.06	"	"
④	0.5	0.2	"	"
⑤	1.0	0.4	"	"
⑥	1.5	0.6	"	"

A determinação de carbono, por outro lado, necessitava de equipamentos e técnicas especiais que não tínhamos em disponibilidade, assim sendo, sua análise requisitada a um laboratório especializado^o.

2.5.2. Transparência óptica na região do infra-vermelho e ultra-violeta

O quartzo fundido apresenta excelentes propriedades quanto a transparência óptica, tanto na região do infra-vermelho (IV) como do ultra-violeta (UV), sendo muito utilizado como janelas, lentes, fibras ópticas e diversos outros componentes ópticos especiais.

^o As medidas foram ensaiadas pelo analista Dr. Hiroshi Honda, da Nihon Analyst Co., no equipamento determinador de carbono e enxofre modelo LECO CS-444, com limite de detecção da ordem de ppm.

Para as medidas de transmitância óptica foram preparadas amostras em forma de placas, cortadas em serra de disco diamantada à partir dos tarugos de sílica fundida. As superfícies das amostras foram desbastadas com pós abrasivos de carbeto de silício nas granulometrias de 200, 400, 800 e 2000 mesh sucessivamente, sobre disco de ferro fundido; e tendo um polimento final com abrasivo de alumina de 4000 mesh de granulometria, primeiramente sobre uma placa de vidro, e posteriormente sobre um disco de feltro para acabamento óptico. No corte e desbaste foram tomados cuidados especiais para se obter as superfícies das amostras o mais paralelo possível (diferença de espessura na mesma amostra menor que 0.05 mm), com espessura final de aproximadamente 2 mm.

A transparência óptica das sílicas fundidas foram medidas pela porcentagem de transmitância na região do infra-vermelho e do ultra-violeta. A transmitância na região do IV foi realizada na faixa de 4300 a 2000 cm^{-1} , num equipamento por transformada de Fourier^o, e a transmitância no UV^o foi medido na faixa de 500 a 190 nm.

^o Modelo Jasco Fourier Spectrophotometer FT/IR-5M

^o Equipamento Hitachi, modelo 340 Recording Spectrometer

2.5.3. Estimativa do conteúdo de OH⁻

Sendo a absorção na região do IV, mais precisamente a 2.73 μ m, atribuído à presença de radicais OH⁻, o valor da densidade óptica por mm, β_{OH}, nesse comprimento de onda, é uma medida relativa da concentração de OH⁻ na amostra, e é dado por [43]:

$$\beta_{OH} = \frac{1}{t} \text{Log} \left(\frac{T_b}{T_{2.7}} \right) \quad (2)$$

onde: β_{OH} = densidade óptica por mm ou coeficiente de absorção linear (mm⁻¹);

T_{2.7} = transmitância óptica em λ = 2,7 μ m (%);

T_b = transmitância óptica da linha de base, medido em λ = 2,5 μ m (%);

t = espessura da amostra (mm).

e a concentração absoluta de OH⁻ dado por:

$$[OH] = \frac{\beta_{OH} M_{OH}}{E \rho} \quad (3)$$

onde: [OH] = concentração de OH⁻ em peso (%);

M_{OH} = peso molecular do grupo OH⁻ (g mole⁻¹);

E = coeficiente de extinção molar (l mole⁻¹ cm⁻¹)

ρ = densidade da sílica (g cm⁻³)

Hetherington e Jack e Mouson & Roberts encontraram o valor de $77,5 \text{ l mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para o coeficiente de extinção molar do grupo OH^- , no comprimento de onda de $2,7 \mu\text{m}$ [43,44]. Utilizando-se esse valor, temos que a porcentagem em peso do OH^- equivale a um décimo da densidade óptica por mm [43,45], isto é:

$$[\text{OH}]_{\text{ppm}} = \frac{1000}{t} \text{Log} \left(\frac{T_b}{T_{2.7}} \right) \quad (4)$$

À partir dos espectros de infra-vermelho das amostras fundidas, a concentração de OH^- foi determinada pela relação (4).

2.5.4. Viscosidade pelo método "beam-bending"

Dentre os vidros, a sílica vítrea é um dos materiais de maior viscosidade conhecido, sendo a determinação dessa propriedade dificultada por três fatores principais: primeiro, às altas temperaturas em que se realizam as medições, e conseqüentemente a alta reatividade da sílica com cadinhos (ou outros objetos que estejam em contato), e mesmo com o ar atmosférico; segundo, a rápida cristalização em temperaturas acima de 1200°C (até 1700°C); e terceiro, o longo tempo necessário para atingir o equilíbrio estrutural (metaestável) em viscosidades acima de 10^{10} poise (abaixo de $\sim 1300^\circ\text{C}$) [3,23].

Para a determinação da viscosidade entre 10^8 a 10^{15} poise pela técnica do "beam-bending" se mostrou ser eficiente e prática [46], sendo o procedimento do seu uso na determinação do ponto de amolecimento ("annealing point") e ponto de resistência ("strain point") de vidros, normalizada pela ASTM - designação C 598-72

[47] - como método alternativo à designação C 336 (por alongamento de fibra).

A Fig.2.8 mostra um esquema do viscosímetro tipo "beam-bending" utilizado para nos estudos de viscosidade da SiO₂-sgf. O método do "beam-bending" se baseia na relação entre a velocidade de envergamento do ponto central de uma viga bi-apoiada com carga central, e a viscosidade. A fórmula geral para essa relação, derivada por analogia entre a elasticidade e a deflexão viscosa [3,4], é dada por:

$$\eta = \frac{g l^3}{2,4 I_c v} \left[M + \frac{\rho A l}{1,6} \right] \quad (5)$$

onde: η = viscosidade (poise);

g = aceleração da gravidade (cm s⁻²);

I_c = momento de inércia da secção transversal (cm⁴);

v = velocidade de deflexão do ponto central (cm min⁻¹);

M = carga central aplicada (g);

ρ = densidade do vidro (g cm⁻³);

A = área da secção transversal da viga (cm²);

l = distância entre apoios (cm).

Nas medidas de viscosidade realizadas neste trabalho, a contribuição do peso próprio da amostra é desprezível em relação à carga aplicada, sendo o segundo termo da expressão entre colchetes negligenciado no cálculo da viscosidade.

O equipamento utilizado na determinação da viscosidade foi o modelo aperfeiçoado Rheotronic da Tokyo Industries Inc. [48].

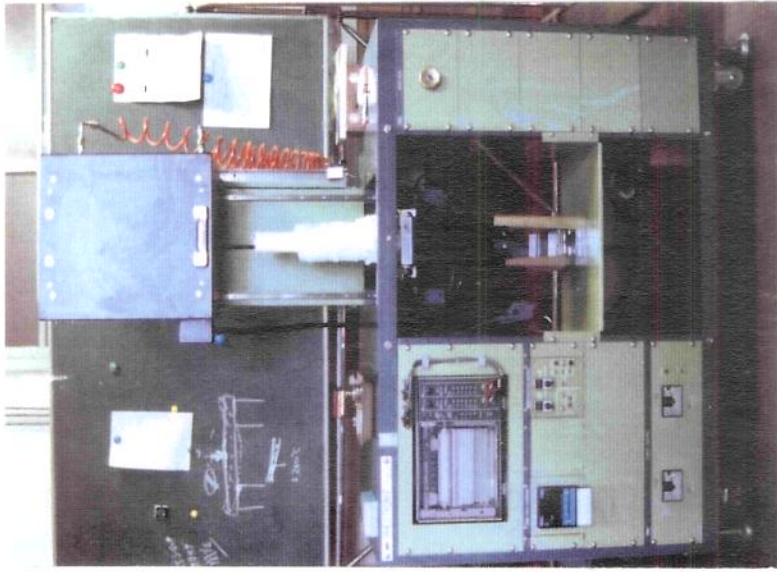
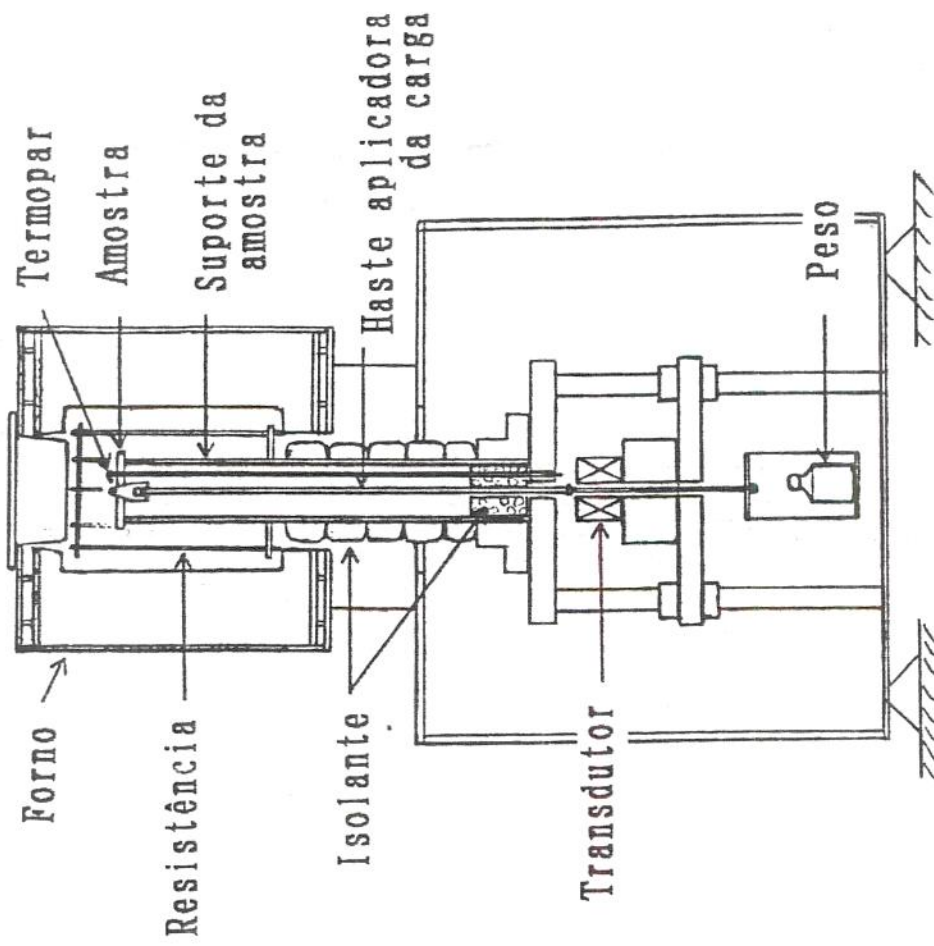


Figura 2.8. Esquema do viscosímetro tipo "beam-bending"

2.5.5. Aperfeiçoamento do viscosímetro "beam-bending"

Normalmente, os viscosímetros do tipo "beam-bending" trazem o inconveniente do longo tempo necessário para se realizar a medição, isto é, para o caso do equipamento em questão, cerca de 10 horas para correr o ciclo completo de aquecimento, medição e resfriamento (viscosidade medida à temperatura de 1100, 1200 e 1300°C num único ciclo)

O viscosímetro utilizado neste estudo é composto de um suporte cerâmico de apoio da amostra e de uma vareta cerâmica de aplicação da carga de medição, como mostrado no esquema da Fig. 2.8. Esse tipo de construção necessita que o par de suporte cerâmico e a vareta de aplicação da carga tenham um coeficiente de expansão tal, de modo a minimizar o movimento relativo entre eles causados pela expansão térmica durante a medição da viscosidade. Diferenças na expansão térmica acima de 5×10^{-4} cm/min entre o suporte e a vareta são excessivos, e devem ser corrigidos no cálculo da viscosidade [46,49].

O longo tempo necessário para a medição da viscosidade têm como principal limitação a baixa taxa de aquecimento/resfriamento suportado pelo apoio cerâmico da amostra e da vareta cerâmica que aplica a carga na amostra (taxa de aproximadamente 15°C/min), sendo que variações bruscas na temperatura podem causar sua ruptura por tensões térmicas induzidas.

Para agilizar-mos o processo de medição da viscosidade, foi realizado um aperfeiçoamento no viscosímetro substituindo-se o par suporte cerâmico da amostra/vareta cerâmica de aplicação da carga, e traçando-se um novo perfil da curva de aquecimento.

Devido às altas temperaturas de medição da viscosidade (temperatura da câmara do forno supera os 1300°C), o suporte da amostra requer boa resistência à alta temperatura e baixo coeficiente de expansão térmica. Não se encontrando um único material que atendesse esses dois requisitos ao mesmo tempo, e devido às características de construção do viscosímetro, optou-se pela utilização de um suporte composto de dois materiais. Assim, o suporte cerâmico foi substituído por um suporte conjugado de tubo de mulita /tubo de sílica fundida, e a vareta cerâmica por uma vareta conjugada de mulita/sílica fundida. Esse novo par suporte/vareta pode ser visualizado pelo esquema e pela sequência de fotos da Fig.2.9. O comprimento da parte cerâmica foi projetado para se alojar inteiramente dentro da câmara do forno (onde ocorre a maior temperatura) e o tubo de sílica fundida na parte externa da câmara (onde ocorre o maior gradiente de temperatura).

Com a substituição desse novo par suporte/vareta, o isolamento térmico entre o suporte e a câmara do forno também foi alterado. Um disco de asbesto foi fixado próximo à junção entre o tubo de sílica fundida e o tubo de mulita para apoiar a lâ de rocha isolante, como visto na Fig.2.9. Esse tipo de isolamento permitiu ainda mais que quase todo gradiente térmico se localizasse no tubo de sílica fundida, mantendo dessa forma o tubo de mulita numa temperatura mais constante, e contribuindo dessa forma para uma maior estabilidade dimensional do suporte da amostra. Utilizando-se desse novo suporte, testes com taxas de aquecimento de 50°C/min foram realizados sem problemas, sendo, no entanto, utilizado a taxa de aquecimento de 30°C/min nas medidas de viscosidade, para não sobrecarregar o forno (uma vez que as

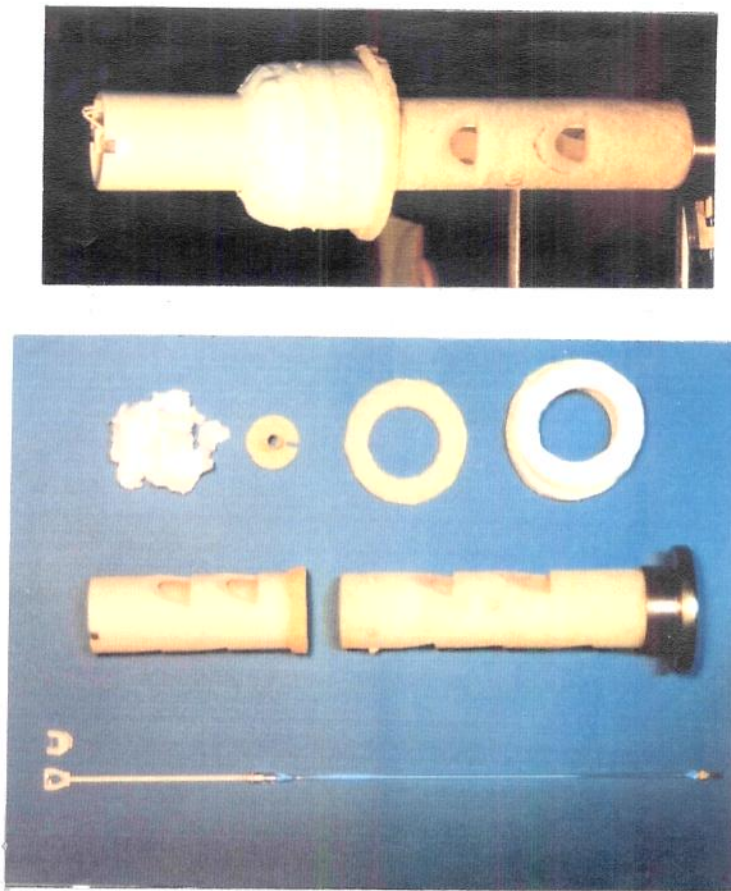
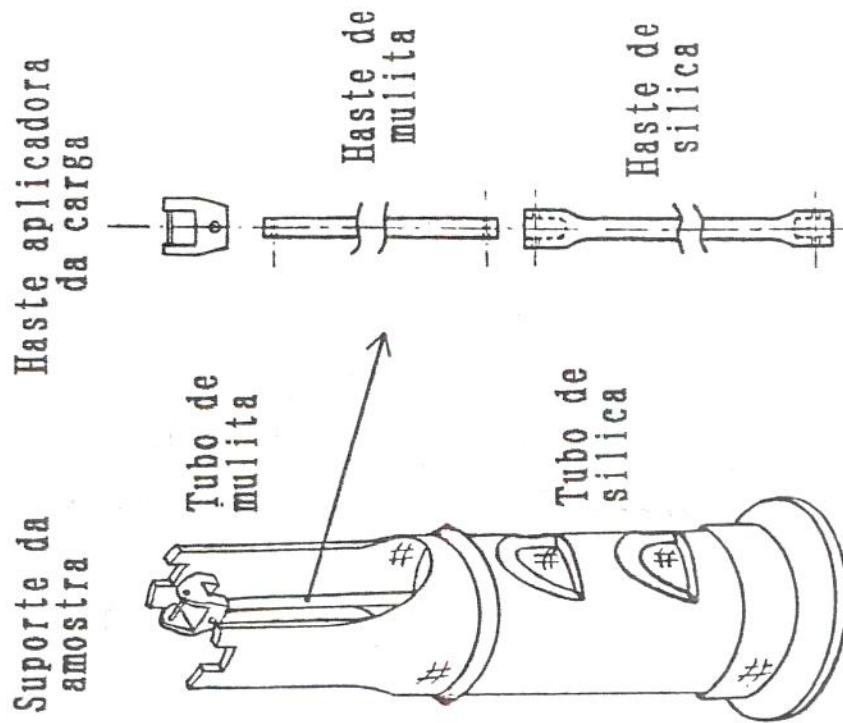


Figura 2.9. Esquema do novo suporte da amostra e da vareta de aplicação de carga do viscosímetro tipo beam-bending [48]; e fotografias do novo par suporte da amostra/vareta de aplicação da carga, com sua montagem no viscosímetro.

resistências de aquecimento não foram redimensionadas). Nessas condições, o tempo necessário para completar um ciclo de medições, nas três temperaturas mencionadas, foi reduzido para menos de 4 horas, e fornecendo ainda, maior precisão de medida [48].

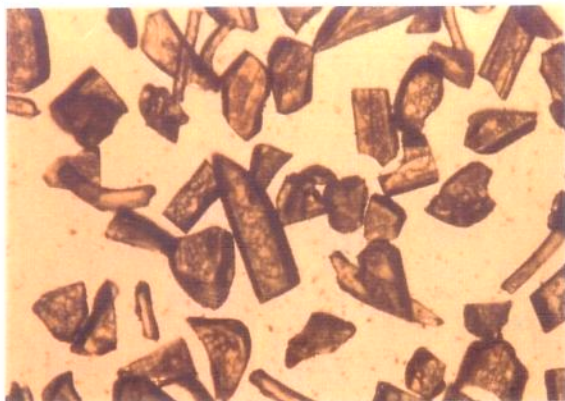
3. Preparação dos materiais

Neste trabalho foram utilizados três tipos de matérias-primas: o pó de quartzo natural (obtido à partir de lascas de quartzo ou areias de quartzo; pó de sílica sintético obtido por um processo inorgânico de sol-gel (solução de silicato de sódio); e um pó de sílica sintético obtido por um processo orgânico de sol-gel (solução de tetrametoxi silano $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$).

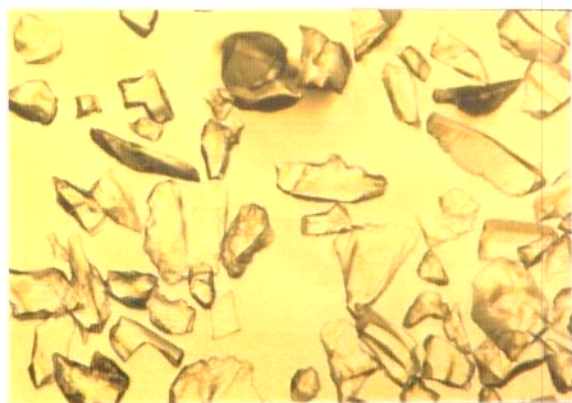
Os processos de produção dos pós de sílica sol-gel são bem conhecidos [49], sendo diversas suas aplicações onde os requisitos de alta pureza é um dos principais fatores. No entanto, até o presente, não se tem notícias do uso do pó de sílica sol-gel para uso em fusão da sílica vítrea transparente livres de inclusões (bólbhas), sendo os fundidos de sol-gel translúcidos (opacos) ou apresentando um grande número de bólbhas. Dos estudos cooperativos com a Nitto Chemical e a Mitsubishi Kasei, foram desenvolvidos pós de sílica livres de micro-defeitos capazes de gerar bólbhas. Na Fig.3.1 temos uma análise micrográfica dos pós de sílica (através do teste de fusão nos grãos [42]) antes e após o desenvolvimento para uso em fusão. Os estudos de fusão e propriedades do fundido aqui relatados foram realizados com utilização dos pós de sílica desenvolvidos.

À partir do pó sol-gel, foram preparados vários conjuntos

a)

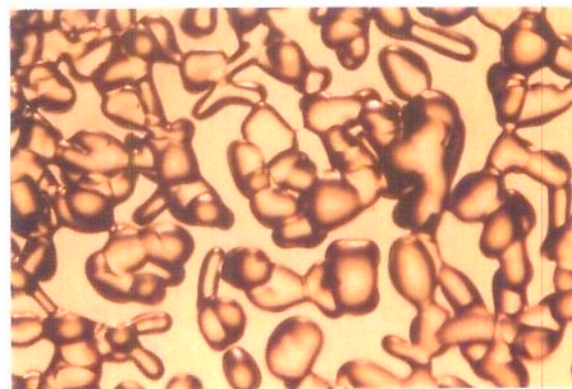
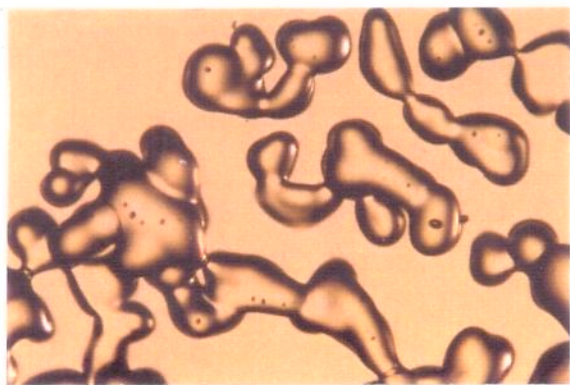


b)



antes da fusão

após a fusão



100 μ m

Figura 3.1. Micrografias dos testes de fusão nos pós de sílica sol-gel para uso em fusão: a) antes do desenvolvimento; b) após o desenvolvimento.

de pós de sílica, cada um com propriedades específicas, objetivando a compreensão dos vários parâmetros, tais como: impurezas, conteúdos de OH⁻, tamanho de grãos, estados alotrópicos, etc., que influenciam no processo de fusão e na viscosidade da sílica vítrea. Para facilitar a identificação dos vários tipos de pós de sílicas a serem utilizados, as amostras receberão denominações compostas com as iniciais dos nomes das empresas fornecedoras do material, seguidas por uma identificação do estado alotrópico em que o pó se encontra e de uma numeração para separar as amostras de um mesmo grupo.

3.1. Pó de quartzo natural (quartzo α): Kyucera e IOTA

Pós de quartzo alfa (pós comerciais), produzidos a partir do quartzo natural por moagem e purificação, foram utilizados como referências no processo de fusão e nas propriedades do seu quartzo fundido. Esses pós foram produzidos pela Kyushu Ceramics Co., Kyucera, e pela Unimin, Iota, cujas especificações quanto às impurezas metálicas e granulometria estão relacionados na Tab 3.1.

Tabela 3.1. Especificações dos pós de sílica utilizados como referências na fusão pela técnica de Verneuil

Amostra	[Al]	[Na]	[Fe]	[Ca]	[Mg]	[Li]	[Ti]	granulometria
	(Impurezas em ppm _{w.t})							(mesh)
KC- α	6	0.9	0.3	0.2	#	0.3	4.5	<80
IQ- α	8.2	0.2	0.3	0.6	0.1	#	1.3	80~150

não detectado.

Obs.: KC- α = pó da Kyucera na forma alotrópica alfa;

IQ- α = pó da Iota na forma alotrópica alfa;

3.2. Pós de sílica natural e sintético de diferentes distribuições granulométricas

Pós de quartzo de diferentes granulometrias foram utilizadas com o objetivo de se ter uma melhor avaliação do tamanho de partícula na eficiência de fusão e sua influência na viscosidade do fundido. Pós de quartzo α foram especialmente preparados pela Kyucera nas granulometrias de: 350 a 500 μ m, 500 a 710 μ m, e 710 a 850 μ m, denominados respectivamente de KC- α x, KC- α y e KC- α z. Normalmente a distribuição granulométrica dos pós de sílica obedecem uma gaussiana, no entanto, quando o tamanho de partículas são separados em faixas, a curva de distribuição se deforma podendo apresentar o pico de máxima ocorrência descentralizado, como observado no exemplo da Fig.3.2.

Pós de sílica amorfos, de altíssima pureza, também com diferentes distribuições granulométricas foram preparados pela Mitsubishi, nas granulometrias de 100 a 200 μ m, 200 a 300 μ m, e 300 a 400 μ m, sendo denominados respectivamente de MK-Ax, MK-Ay e MK-Az. As especificações quanto às impurezas metálicas desses pós de diferentes granulometrias estão relacionados na Tab.3.2.

Tabela 3.2. Especificações dos pós de sílica de diferentes granulometrias utilizados na fusão pela técnica de Verneuil:

Amostra	[Al]	[Na]	[Fe]	[Ca]	[k]	[Li]	[Ti]	granulometria
	(Impurezas em ppm wt)							(μm)
KC- α x	29	1.7	0.3	0.5	0.6	3.4	0.6	350-500
KC- α y	"	"	"	"	"	"	"	500-710
KC- α z	"	"	"	"	"	"	"	710-850
MK-Ax	<0.01	<0.01	~0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	100-200
MK-Ay	"	"	"	"	"	"	"	200-300
MK-Az	"	"	"	"	"	"	"	300-400

Obs.: KC- α = pó de quartzo alfa da Kyucera;
MK-A = pó de sílica amorfa da Mitsubishi Kasei.

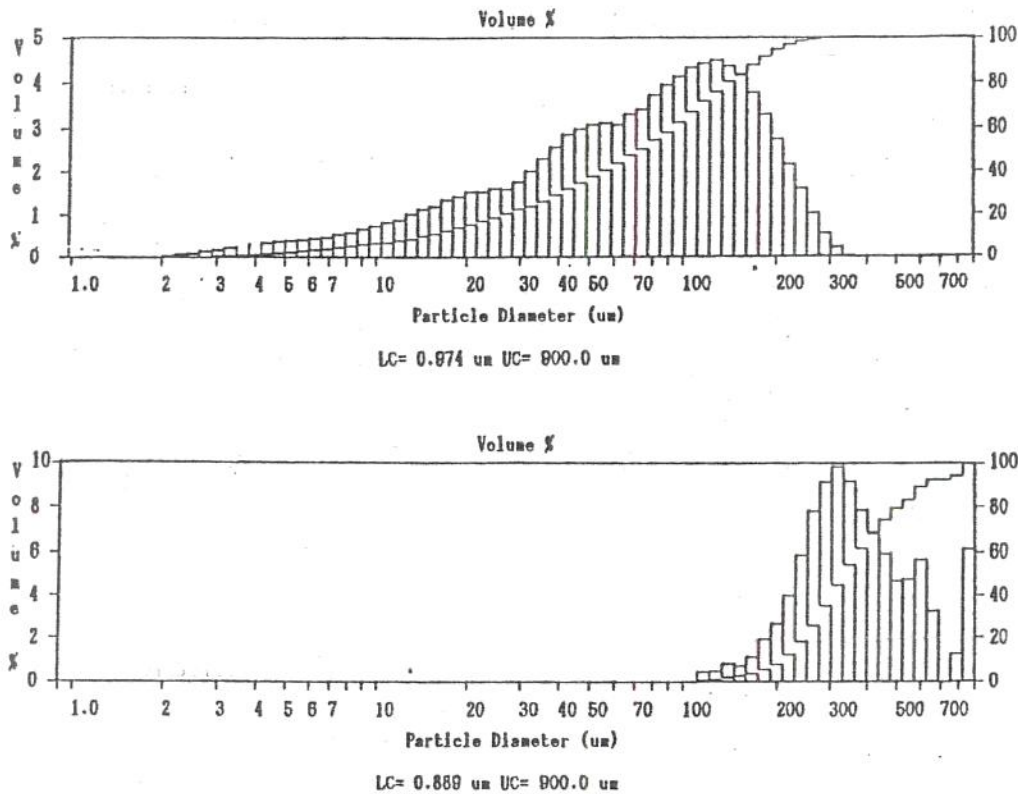


Figura 3.2. Curva de distribuição granulométrica típica do pó de sílica

3.3. Pós de sílica sintético (sol-gel): Nitto Chemical e Mitsubishi Kasei

Pós de sílica sintético de altíssima pureza, obtidos por processo sol-gel, foram preparados pela Nitto Chemical Co. e pela Mitsubishi Kasei Corp.

A Nitto Chemical utiliza um processo inorgânico de sol-gel, o qual parte de uma solução de silicato de sódio, que em meio ácido (H_2SO_4) é precipitado e densificado em pó de sílica amorfo, conforme o Diagrama 3.1 (a).

O processo utilizado pela Mitsubishi Kasei é um processo orgânico de sol-gel, partindo do tetrametoxi silano ($Si(OCH_3)_4$), e processado segundo segundo as etapas do Diagrama 3.1.(b).

O processo inorgânico utiliza reagentes não muito puros, e portanto de menor custo, mas exigindo uma etapa posterior de purificação; já o processo orgânico parte de uma solução extremamente pura, uma vez que os organo-metálicos permitem a destilação azeotrópica para obtenção de substâncias de extrema pureza, mais onerosa, mas que não requer nenhuma etapa posterior de purificação.

À partir desses pós de sílica, diferentes amostras foram preparadas por tratamentos térmicos e/ou químicos com o objetivo de se obter pós de cristobalita; pós amorfos de diferentes concentrações de silanol (OH superficial); e pós de sílica dopados com diferentes concentrações de alumínio e sódio.

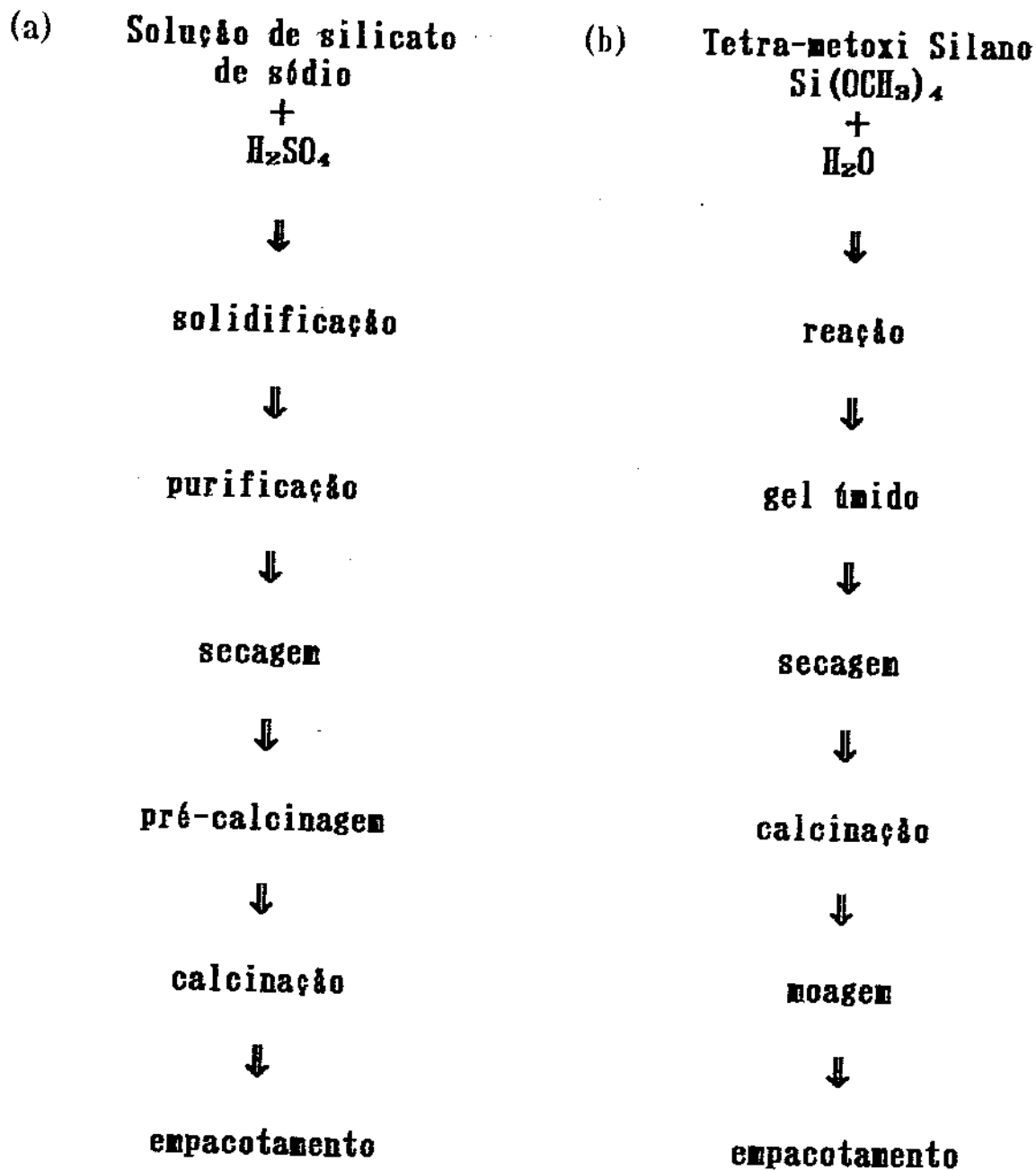


Diagrama 3.1) Fluxograma de obtenção da sílica amorfa por processo sol-gel:
(a) processo Nitto Chemical; (b) processo Mitsubishi Kasei.

3.3.1. Pós de sílica amorfa e de cristobalita

Para o estudo da influência do estado alotrópico do pó de sílica no processo de fusão e no seu sólido fundido, ("bulk"), foram preparadas amostras de pós de sílica amorfa e de cristobalita.

Os pós de sílica sintéticos preparados pelo processo sol-gel se apresentam no estado amorfo. As amostras de pós preparados pela Nitto Chemical e Mitsubishi Kasei, foram denominadas respectivamente de NC-Ax (Nitto Chemical - Amorfo, amostra nº x) e MK-Ax (Mitsubishi Kasei - Amorfo, amostra nº x), especificadas na Tab.3.3. Um pó de referência da Iota, IQ- α , foi tratado termicamente de modo a se tornar amorfo, tendo recebido a denominação de IQ-A.

Os pós de sílica na forma alotrópica cristobalita foram obtidos por tratamentos térmicos, a partir de pós amorfos da Nitto Chemical, recebendo a denominação de NC-Cx (Nitto Chemical - Cristobalita, amostra nº x), cujas especificações se encontram na Tab.3.3. O fluxograma dos tratamentos térmicos utilizados na preparação dessas amostras estão relacionados no diagrama 3.2.

Tabela 3.3. Especificações dos pós de sílica amorfo e de cristobalita utilizados na fusão pela técnica de Verneuil:

Amostra	tratamento*	[Al] (Impurezas em ppm-e)	[Na]	[Fe]	[Ca]	[Mg]	[Ti]	granulometria (mesh)
IQ-A	A	11.2	0.2	0.4	0.8	0.1	1.3	80-150
NC-A1	B	0.2	0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1	"
NC-A2	B	1.8	0.1	0.8	0.2	0.1	1.1	"
MK-A1	#	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<300
MK-A2	#	"	"	"	"	"	"	<400
NC-C1	C	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	"
NC-C2	D	0.2	0.2	0.2	0.1	<0.1	<0.1	"
NC-C3	E	0.4	0.1	0.1	0.2	<0.1	<0.1	"
NC-C4	E	1.8	0.7	0.1	0.3	0.1	1.2	"
NC-C5	E	3.3	0.5	0.3	0.4	<0.1	0.5	"

* referente aos tratamentos térmicos especificados no Diagrama 3.2;
não tratado.

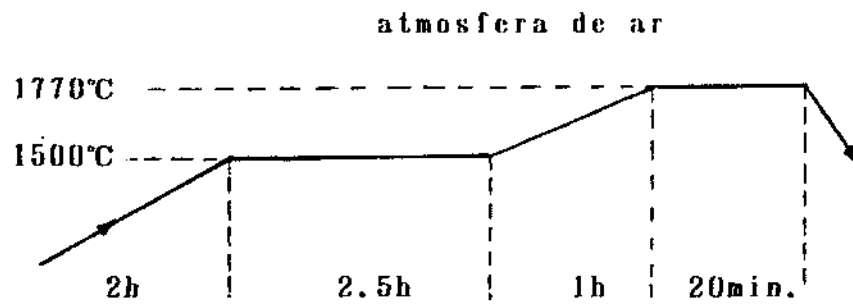
Obs.: IQ-A = pó de sílica amorfa da Iota;

NC-A = pó de sílica amorfa da Nitto Chemical;

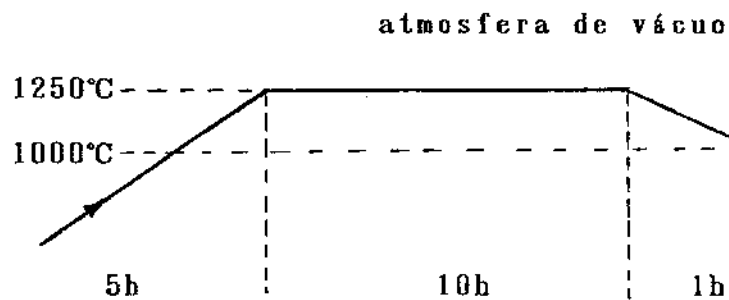
NC-C = pó de sílica cristobalita da Nitto Chemical;

MK-A = pó de sílica amorfa da Mitsubishi Kasei.

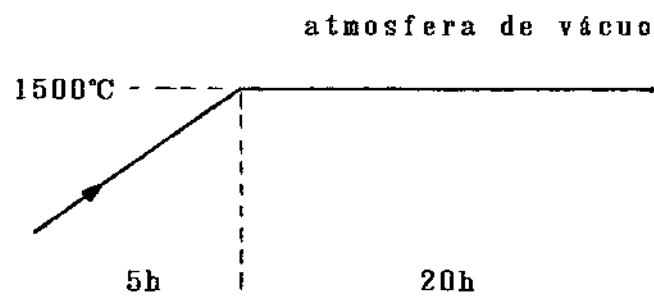
(A):



(B):



(C):



(D): mesmo que o tratamento (C), em atmosfera de ar;

(E): mesmo que o tratamento (C), em atmosfera de argônio;

Diagrama 3.2) Fluxograma dos tratamentos térmicos dos pós de sílica:
(A) amorfização, (B) calcinação, (C), (D), (E) cristobalitização.

3.3.2. Pós de sílica amorfa com diferentes concentrações de silanol

Pós de sílica amorfa da Nitto Chemical foram submetidos à tratamentos térmicos em várias temperaturas, tempos e atmosferas, de modo a se obter pós de sílica com diferentes concentrações de silanol (radicais OH^- ligados à superfície da sílica). As especificações desses pós estão relacionados na Tab.3.4, e os respectivos tratamentos térmicos no Diagrama 3.3.

A determinação do silanol foi realizada por comparação com padrões conhecidos, através da intensidade do pico de reflectância no infra-vermelho (em 3677 cm^{-1}). Um exemplo típico do espectro de reflectância é mostrado na Fig.3.3.

3.3.3. Pós de sílica amorfa dopados com alumínio e sódio

No estudo da influência de impurezas metálicas na viscosidade do quartzo fundido, mais especificamente do sódio (alcalinos) e do alumínio, três séries de amostras de pós de sílica foram dopados com diferentes concentrações de sódio e alumínio, tendo recebido a denominação de NC-Dx (Nitto Chemical - Dopado, amostra nº x):

(1) dopagem com diferentes concentrações de alumínio.

A dopagem com diferentes concentrações de Al foram feitas no pó NC, segundo o processo do Diagrama 3.4 (A) seguinte, e especificadas na Tab.3.5.

(2) dopagem com 2ppm de alumínio e diferentes concentrações de sódio.

P6s de sílica NC foram dopados com 2ppm de Al e diferentes concentrações de Na, isto é, concentrações de 0,1, 1,0 e 10ppm. O processo de dopagem se encontra no tratamento II do Diagrama 3.4, e as especificações na Tab.3.5.

Tabela 3.4. Impurezas metálicas dos póis de sílica sol-gel com diferentes conteúdos de silanol (OH superficial), utilizados na fusão:

Amostra	trata- mento*	[Al]	[Na]	[Fe]	[Ca]	[Mg]	[Ti]	[OH]	granulometria (mesh)
(Impurezas em ppm.)									
NC-OH1	F1	<0.3	0.04	0.08	0.45	0.02	<0.02	90	80-150
NC-OH2	F2	<0.3	0.04	0.08	0.18	0.01	<0.02	60	"
NC-OH3	F3	<0.3	0.13	0.10	0.07	0.02	<0.02	30	"
NC-OH4	F4	<0.3	0.04	0.08	0.67	0.02	<0.02	20	"
NC-OH5	F5	<0.3	#	0.08	0.32	0.02	<0.02	30	"
NC-OH6	F6	<0.3	#	0.06	2.78	0.03	<0.02	260	"
NC-OH7	F7	<0.3	0.10	0.15	0.08	0.03	0.03	220	"
NC-OH8	F8	<0.3	0.18	0.30	0.12	0.06	0.03	150	"
NC-OH9	F9	<0.3	0.15	0.16	0.08	0.02	0.03	20	"
NC-OH10	F10	<0.3	0.14	0.09	0.14	0.02	0.05	0	"
NC-OH11	G1	0.10	0.08	0.15	0.05	<0.01	0.02	180	"
NC-OH12	G2	<0.1	0.08	0.14	0.08	<0.01	0.03	100	"
NC-OH13	G3	0.16	0.13	0.16	0.09	0.01	0.02	0	"
NC-OH14	G4	0.10	0.11	0.14	0.06	0.01	0.02	0	"
NC-OH15	G5	<0.3	#	0.12	0.09	0.01	<0.02	10	"
NC-OH16	G6	<0.3	#	0.11	0.08	<0.01	<0.02	30	"

* tipos de tratamentos térmicos utilizados para controle do silanol, especificados no Diagrama 3.3.

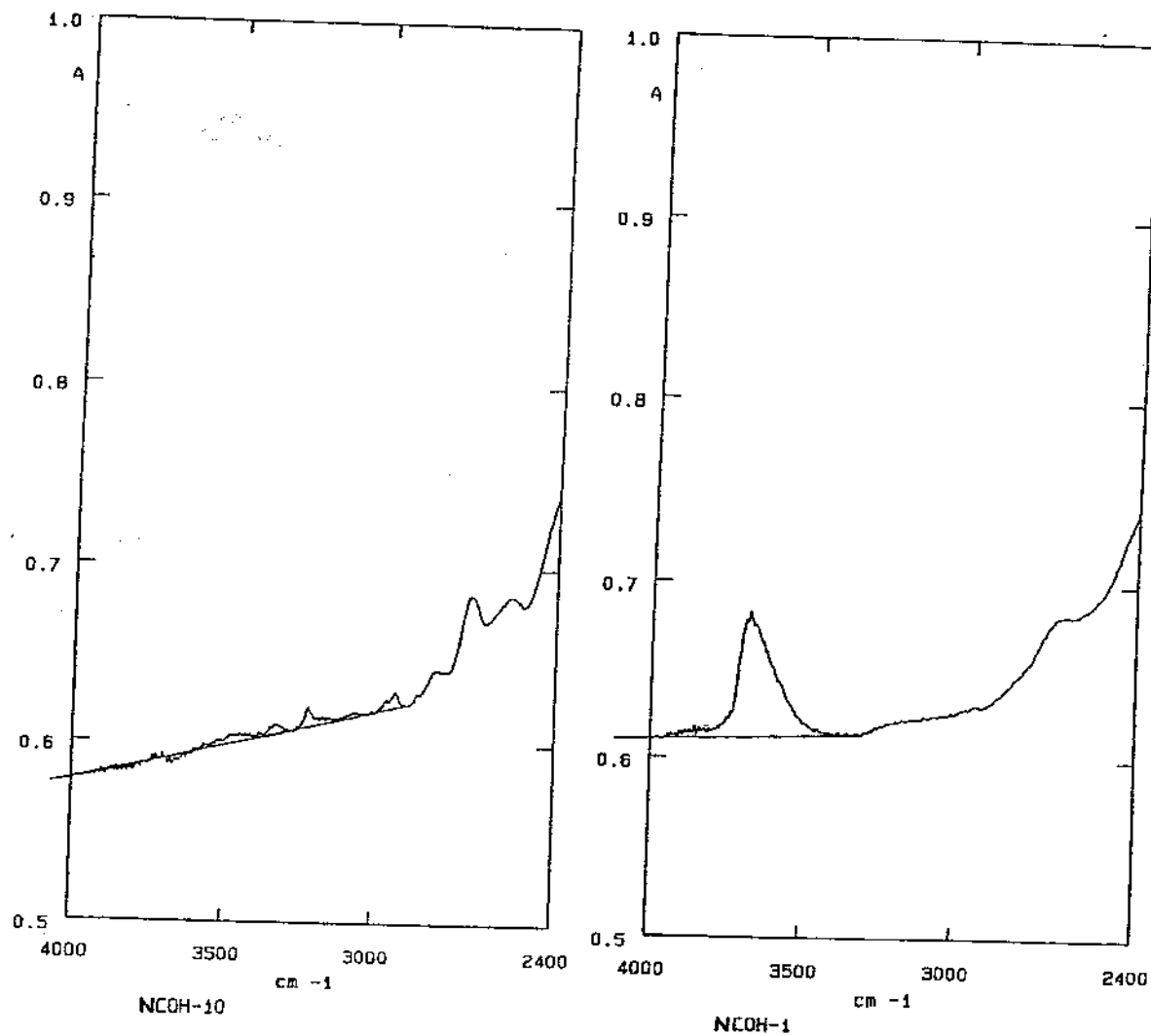


Figura 3.3. Espectro típico de reflectância no IR: pó de sílica contendo silanol.

				calcinação para contrôle de silanol			
Tratamento				T (°C) x t(h) x atm.			Amostra
(F1)				1300	2.5	Ar	NC-OH1
(F2)				1300	5.0	Ar	NC-OH2
(F3)	sílica	pré-calcinação	separação	1300	10.0	Ar	NC-OH3
(F4)	⇒		⇒granulométrica⇒	1300	20.0	Ar	⇒ NC-OH4
(F5)	amorfa	1250°C x 5h	80-150 mesh	1300	10.0	vácuo	NC-OH5
(F6)				1300	10.0	ar	NC-OH6
(F7)				1500	2.5	ar	NC-OH7
(F8)				1500	5.0	ar	NC-OH8
(F9)				1500	10.0	ar	NC-OH9
(F10)				1500	20.0	ar	NC-OH10

				calcinação para contrôle de silanol			
Tratamento				T (°C) x t(h) x atm.			Amostra
(G1)				1350	1.0	ar	NC-OH11
(G2)	sílica			1350	2.0	ar	separação calcinação NC-OH12
(G3)	⇒		⇒ granulométrica ⇒	1350	4.0	ar	⇒ NC-OH13
(G4)	amorfa		80-150 mesh	1350	10.0	ar	1250°C x 5h NC-OH14
(G5)				1300	20.0	ar	NC-OH15
(G6)				1250	50.0	ar	NC-OH16

Diagrama 3.3) Fluxogramas dos tratamentos térmicos para controle do conteúdo de silanol dos pós de sílica

(3) dopagem com 10ppm de alumínio e diferentes concentrações de sódio.

Pós de sílica NC foram dopados com 10ppm de Al e concentrações de 0,1, 1,0 e 10ppm de Na, segundo o tratamento I do Diagrama 3.4 seguinte, e especificadas na Tab.3.5.

Tabela 3.5. Especificações de impurezas e granulometria dos pós de sílica amorfos dopados com alumínio e sódio

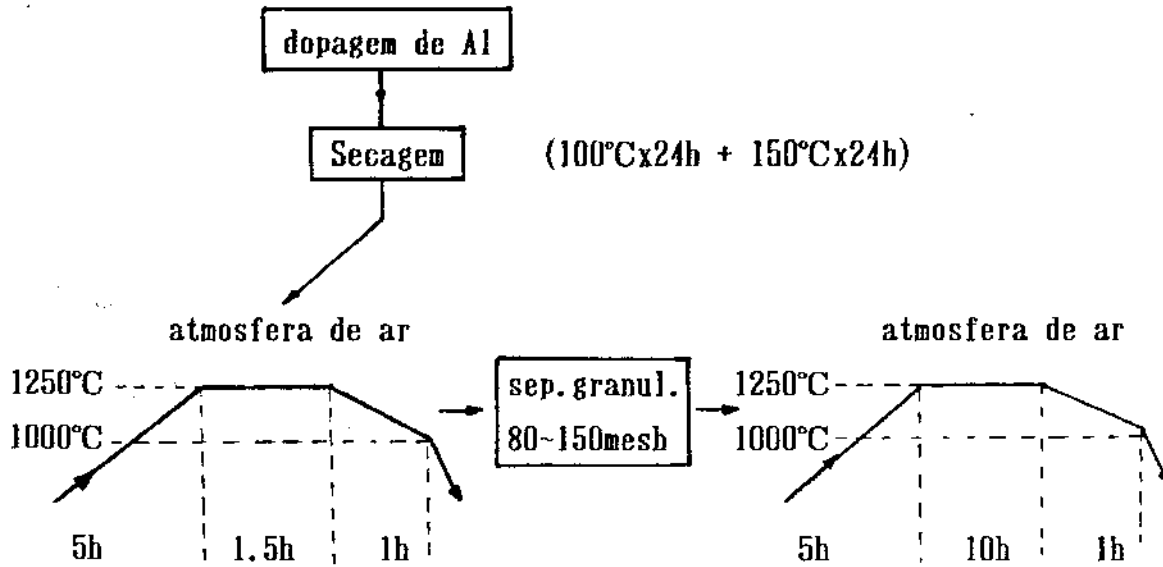
Amostra	trata mento*	forma alotr.	[Al] (Impurezas em ppm.)	[Na]	[Fe]	[Ca]	[Mg]	[Ti]	granulometria (mesh)
NC-D1	H	Am	1.3	0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	80-150
NC-D2	H	Am	7.2	0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1	"
NC-D3	H	Am	10.8	0.3	0.1	0.1	<0.1	<0.1	"
NC-D4	H	Am	22.6	0.2	0.1	0.1	<0.1	<0.1	"
NC-D5	I	Am.	2.5	0.2	0.3	0.6	0.1	<0.1	"
NC-D6	I	Am.	2.4	3.3	0.1	0.8	<0.1	0.1	"
NC-D7	I	Am.	2.7	12.2	0.2	0.5	<0.1	0.1	"
NC-D8	I	Am.	11.4	0.1	0.1	0.3	<0.1	0.1	"
NC-D9	I	Am.	11.1	1.1	0.1	0.2	<0.1	<0.1	"
NC-D10	I	Am.	10.1	13.3	0.2	0.7	0.1	0.1	"

* tratamentos térmicos/químicos de dopagens especificados no Diag.3.4;

não tratado/não medido;

Forma alotrópica dos grãos de sílica: Am= Amorfo;

Tratamento H:



Tratamento I:

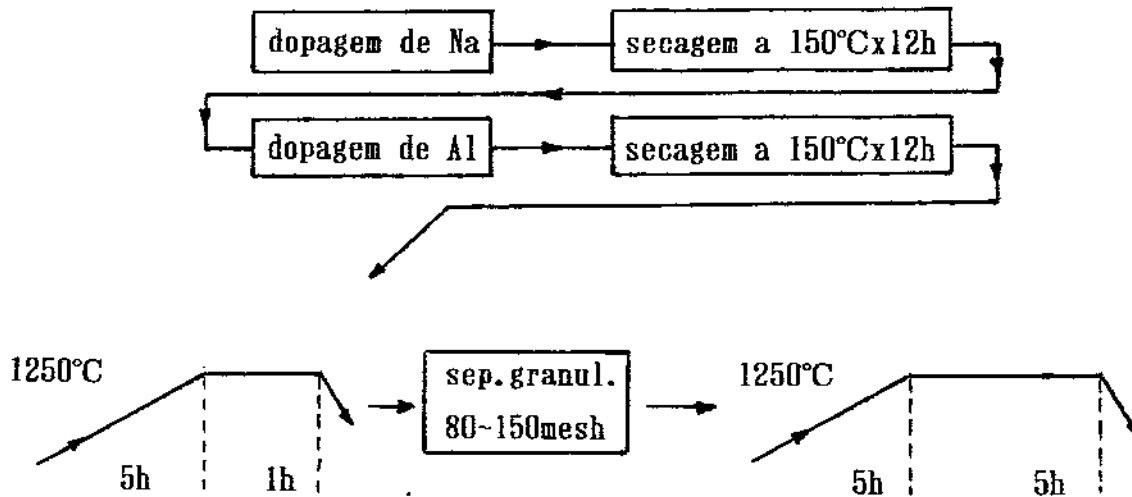


Diagrama 3.4. Fluxogramas de dopagens dos pós de sílica com Al e Na: tratamento H para dopagem com Al e tratamento I para dopagem com Al + Na.

4. Resultados experimentais e discussões

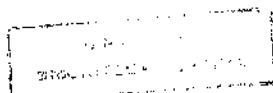
4.1. Experimentos de fusão

Os experimentos de fusão foram realizados pela técnica de Verneuil a partir dos vários tipos de pós de sílicas preparados. As condições de fusão e o procedimento operacional foram bem estabelecidos (como visto no Cap.2.4) para se evitar ao máximo outras possíveis interferências, e salientar somente as influências dos parâmetros analisados.

Os resultados mais significativos que foram coletados dos experimentos de fusão estão listados abaixo:

- Tempo de fusão (t_r): período necessário para o crescimento do tarugo de sílica, a partir da "semente" até a dimensão final;
- Temperatura de fusão (T_r): temperatura do tarugo de sílica em fusão, medida por piroscopia óptica (sem considerar o fator de emissividade, isto é, $\epsilon = 1$) na parte superior do tarugo;
- Quantidade total de pó utilizado (M_t);
- Massa final do tarugo de sílica fundido (M_r);
- Eficiência de fusão (Y): razão entre M_r e M_t ;
- Fluxo do pó de alimentação (Q_a); e
- Taxa de crescimento (Q_{cresc}): razão entre M_r e t_r .

As sílicas vítreas obtidas nos experimentos de fusão são materiais transparentes, límpidos a olho nú, sendo que pequenas quantidades de bolhas (com dimensões menores que $50 \mu m$) foram observadas pela técnica da inspectoscopia óptica [34]. As sílicas fundidas foram obtidos na forma de tarugos de aproximadamente 60 mm de comprimento por 15 mm de diâmetro, como as amostras



mostradas na Fig.4.1.

O primeiro grupo de amostras teve como objetivo a verificação dos efeitos da mistura e tamanho da chama, assim como da temperatura de fusão nas propriedades do material fundido. Os dados de fusão deste experimento estão relacionados na Tab.4.1.1, onde se verifica que a variação da mistura de chama (H_2/O_2), nas proporções entre 1.8/1.0 e 2.2/1.0, não influenciam significativamente na eficiência de fusão ou na taxa de crescimento (amostras KC- α 1, KC- α 2 e KC- α 3). Já o tamanho de chama, representado na Tab.4.1.1 pela vazão total dos gases da chama, afeta a taxa de crescimento conforme mostra a Fig.4.2,



Figura 4.1. Amostras típicas de sílica vítrea obtidas nos experimentos de fusão por Verneuil.

Tabela 4.1.1. Experimentos de fusão da sílica em chamas de H_2/O_2 de diferentes misturas e tamanhos de chama

Amostra	Mistura H_2/O_2	H_2+O_2 (l/min)	t_f (min)	T_f (°C)	M_v (g)	M_r (g)	Y (%)	Q_m (g/min)	$Q_{crescimento}$ (g/min)
KC- α 1	2.2/1.0	48.0	90	~1740	50.3	19.8	39.4	0.56	0.22
KC- α 2	2.0/1.0	48.0	90	~1740	53.5	22.9	42.8	0.59	0.25
KC- α 3	1.8/1.0	48.4	90	~1730	52.8	20.9	39.6	0.59	0.23
KC- α 4	2.2/1.0	39.1	150	~1600	48.7	16.5	33.9	0.32	0.11
KC- α 5	2.2/1.0	56.7	90	~1740	61.9	25.3	40.9	0.69	0.28

Obs.: tamanho de chama está representado pela vazão total dos gases

onde se verifica uma variação de mais de duas vezes entre o maior e o menor tamanho de chama utilizado (0.11g/min para KC- α 4 contra 0.22g/min para KC- α 1 e 0.28g/min para KC- α 5). Para a amostra KC- α 4, fundido com o menor tamanho de chama e conseqüentemente menor temperatura de fusão, verificou-se uma baixa taxa de crescimento, conduzindo a um longo tempo de fusão e causando o aparecimento de bôlhas.

Segundo van der Steen e Papanikolaou [50,51,52], as bolhas de H_2 podem ser formadas quando a pressão relativa do hidrogênio dissolvido aumenta (geralmente devido ao resfriamento do material) exercendo uma pressão correspondente superior à pressão atmosférica e dando origem às bolhas. No experimento com fusão em chama redutora, como no caso da amostra KC- α 4, à medida em que a deposição da sílica prossegue, e a parte inferior do tarugo se afasta da chama resfriando-se, o hidrogênio dissolvido na sílica se desprende causando o aparecimento das bolhas.

Como será visto no item 4.6 e no estudo da viscosidade, a

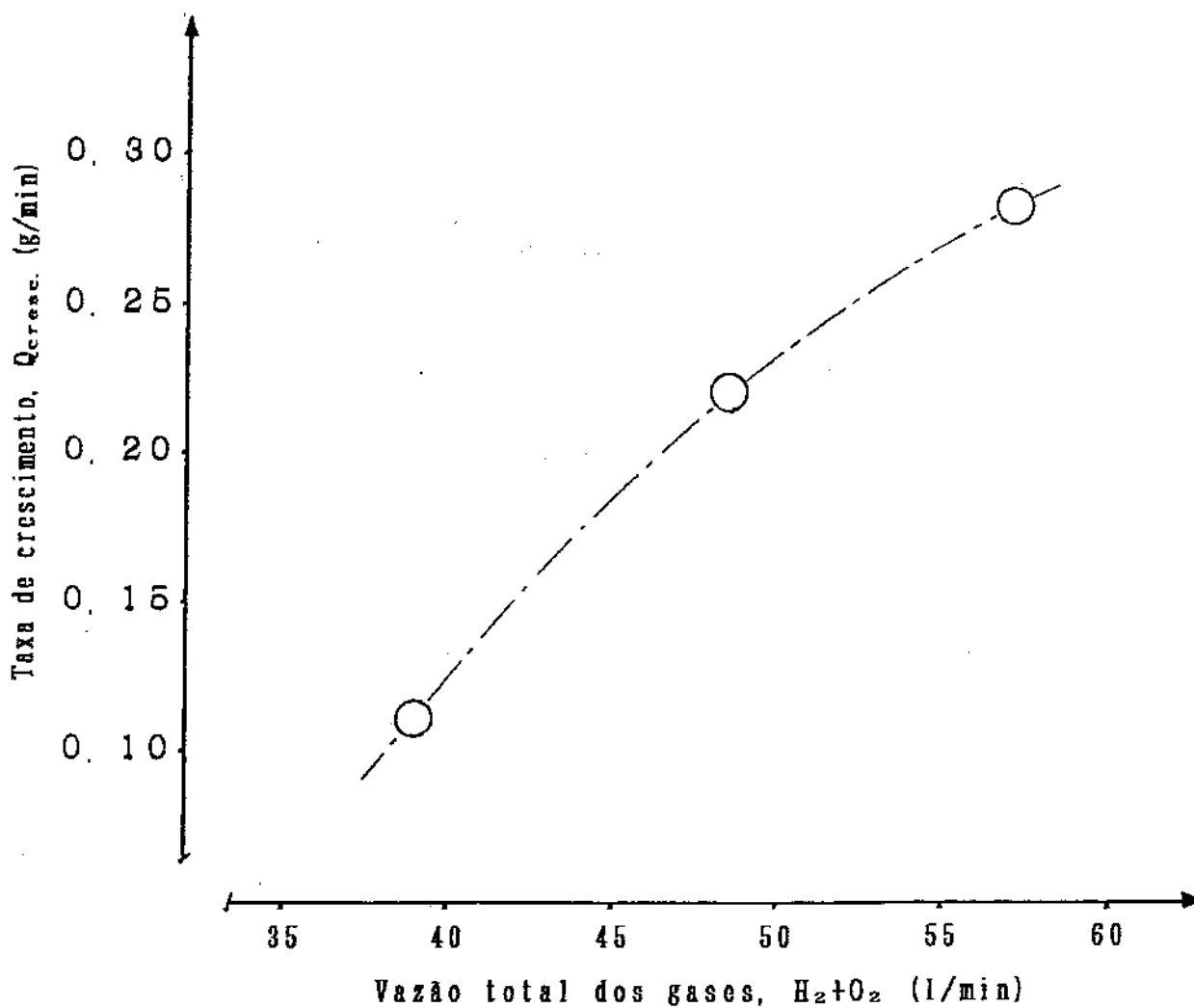


Figura 4.2. Taxa de crescimento da sílica fundida pelo método de Verneuil em função do tamanho de chama[Ⓞ]

[Ⓞ] As curvas representadas neste e nos gráficos seguintes são apenas uma guia para os olhos, não tendo sido obtidos por ajuste de curvas.

utilização da mistura de chama redutora produz um material de maior viscosidade, tendo-se adotado a mistura redutora (2.1 a 2.3/1.0) para os demais experimentos de fusão.

A taxa de crescimento do tarugo em fusão aumenta com o tamanho da chama, no entanto, uma análise do consumo dos gases com relação à taxa de crescimento do material fundido (Fig.4.2), encontramos um valor razoável de consumo dos gases/taxa de crescimento da sílica fundida para a vazão de 33 l/min de H_2 e 15 l/min de O_2 (3.5 l/min de O_{2int} e 11.5 l/min de O_{2ext}), tendo-se adotado este tamanho de chama nos experimentos subsequentes de fusão.

As Tabelas seguintes, listam os dados coletados dos demais experimentos de fusão, onde na Tab.4.1.2 temos os dados referentes às fusões dos pós de referências.

A Tab.4.1.3 revela que o tamanho das partículas é essencial para uma boa eficiência de fusão pelo processo de Verneuil. Os resultados mostram uma diminuição na eficiência de fusão à medida que a distribuição granulométrica se desloca no sentido dos grãos maiores, num comportamento exponencial como representado na Fig.4.3 seguinte. Essa diminuição no rendimento ocorre em razão dos grãos maiores necessitarem de um tempo maior para se fundir durante o percurso na chama. No caso em que o grão se encontra parcialmente fundido, ou com viscosidade muito alta no momento em que atinge a superfície do tarugo em fusão (onde deveria a ser agregado), pode acontecer deste não ter adesão suficiente para evitar que o grão se solte no momento do choque. Por este tipo de análise, devemos considerar que a agregação dos grão depende não somente da viscosidade deste, mas também da

Tabela 4.1.2. Fusão em chama de H₂/O₂: pós de sílica de referência

Amostra	Mistura H ₂ /O ₂	t _r (min.)	T _r (°C)	M _L (g)	M _r (g)	Y (%)	Q _a (g/min)	Q _{corroso} (g/min)
KC-α	2.3/1.0	100	#	106	45.0	42.4	1.1	0.45
IQ-α	"	127	~1700	154	37.8	24.5	1.2	0.30

Tabela 4.1.3. Fusão em chama de H₂/O₂: pós de sílica de diferentes granulometrias.

Amostra	Granul. (μm)	Mistura H ₂ /O ₂	t _r (min)	T _r (°C)	M _L (g)	M _r (g)	Y (%)	Q _a (g/min)	Q _{corroso} (g/min)
KC-αx	350-500	2.1/1.0	80	~1730	255.1	19.6	7.7	3.19	0.24
KC-αy	500-710	"	110	~1680	417.3	21.8	5.2	3.79	0.20
KC-αz	710-850	"	113	~1670	731.7	24.5	3.3	6.48	0.22
IQ-αx	<250	2.0/1.0	90	~1700	180.0	24.1	13.4	2.0	0.27
MK-αx	100-200	2.1/1.0	60	~1700	47.8	16.7	34.9	0.80	0.28
MK-αy	200-300	"	"	"	66.9	14.9	22.3	1.11	0.25
MK-αz	300-400	"	"	"	107.9	12.7	11.8	2.05	0.21

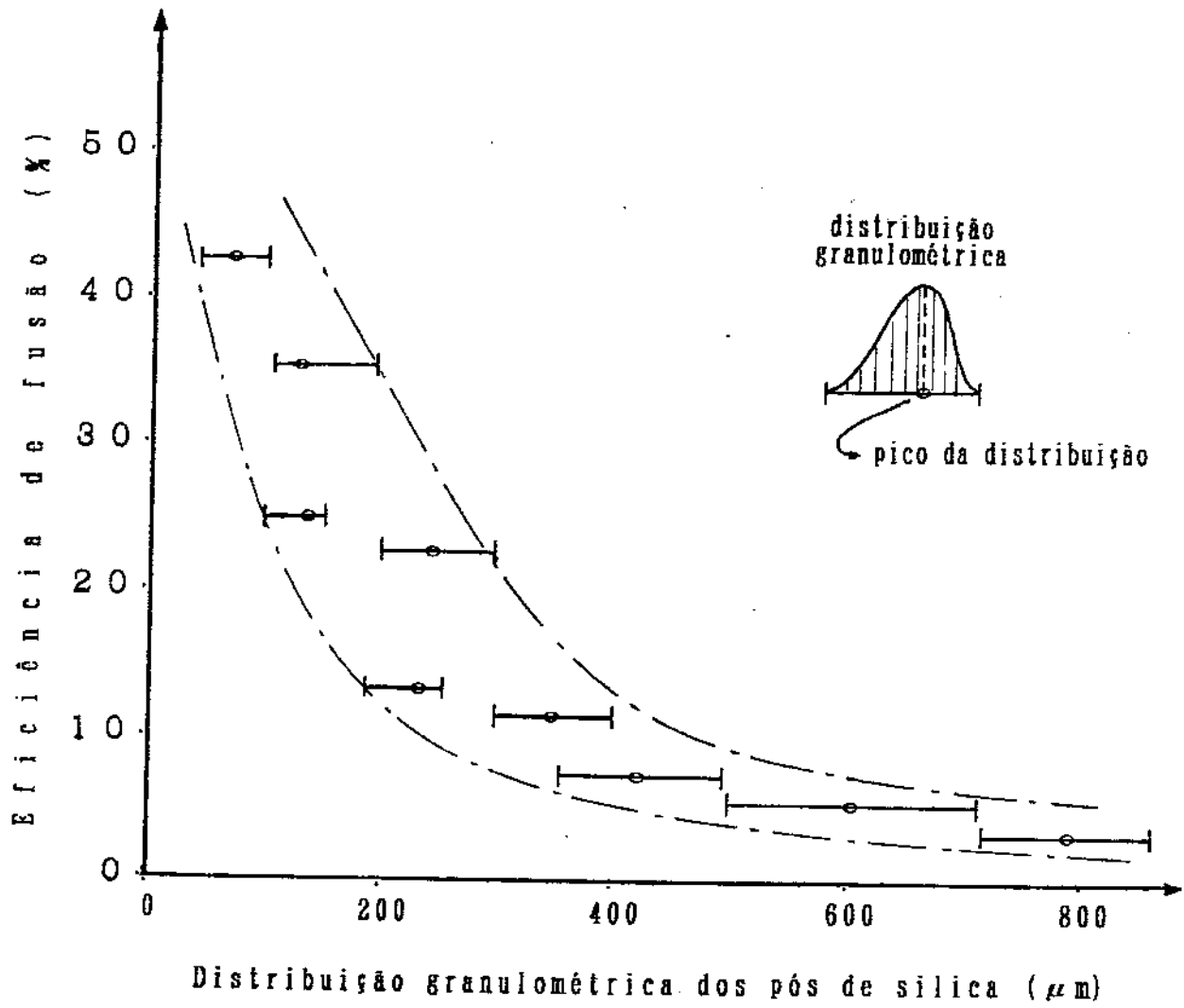


Figura 4.3. Faixa de eficiência de fusão da sílica, no método Verneuil, como função da granulometria do pó de partida

viscosidade superficial do tarugo em fusão onde ocorre a colisão. Portanto, o comportamento apresentado na Fig.4.3 pode variar de acordo com outras condições de fusão, principalmente da temperatura.

A influência do estado alotrópico do pó de quartzo no processo de fusão também foi verificado. Experimentos de fusão partindo-se de amostras de pós amorfos e de cristobalita foram realizados nas mesmas condições que as utilizadas nas amostras de pós de quartzo α de referências.

Na Tab.4.1.4 estão relacionados os dados de fusão dos pós de sílica amorfa e cristobalita. Os resultados revelam que, na média, a eficiência de fusão é maior para o pó amorfo e menor para o pó de cristobalita quando comparados com o pó de quartzo α (Tab.4.1.2). Este resultado, no entanto, não pode ser considerado conclusivo, uma vez que os pós de sílica analisados sofreram diferentes tratamentos térmicos (e em diferentes atmosferas), cujos processos podem apresentar um efeito significativo na eficiência de fusão, como será visto a seguir.

Tabela 4.1.4. Fusão em chama de H₂/O₂: pós de sílica amorfa e de cristobalita.

Amostra	Mistura H ₂ /O ₂	t _r (min.)	T _r (°C)	M _i (g)	M _r (g)	Y (%)	Q _a (g/min)	Q _{crisobalita} (g/min)
IQ-A	2.3/1.0	162	1650	113	45.3	40.1	0.7	0.28
NC-A1	"	155	1650	97	38.3	39.5	0.6	0.25
NC-A2	"	119	1700	90	44.0	48.9	0.8	0.37
MK-A1	"	100	~1750	102	24.2	23.7	1.0	0.24
MK-A2	"	130	~1730	142	27.0	19.0	1.1	0.21
NC-C1	"	110	1700	121	25.2	20.8	1.1	0.23
NC-C2	"	135	1680	106	32.1	30.3	0.8	0.24
NC-C3	"	90	1700	104	25.6	24.6	1.2	0.28
NC-C4	"	101	1700	90	26.4	29.3	0.9	0.26
NC-C5	"	100	1700	129	23.2	18.0	1.3	0.23

Obs.: Sufixo A para designação de amorfo e C para cristobalita.

Na Tab.4.1.5 encontram-se relacionados os dados de fusão dos pós de sílica com diferentes concentrações de silanol. As amostras NC-OH1 a NC-OH6 foram tratadas a 1300°C em atmosfera de argônio, cujos dados indicam uma melhor eficiência de fusão para tratamentos térmicos mais prolongados ou para menores concentrações de silanol como mostra a Fig.4.4 a) (os tratamentos térmicos das amostras estão especificados no Diag.3.3 do Cap.3).

Por outro lado, os tratamentos térmicos à temperatura de 1500°C, amostras NC-OH7 a NC-OH10, revelam um comportamento oposto, isto é, a eficiência de fusão diminui com o aumento do tempo de tratamento (ou diminuição de silanol), como mostrado na Fig.4.4 b). Este fato parece ser causado pelo maior grau de cristobalitação das amostras devido ao maior tempo de tratamento numa temperatura próxima da temperatura de máxima cristalização da cristobalita, 1400°C [3]. A série de amostras NC-OH11 a NC-OH14, tratados à temperatura de 1350°C apresenta inicialmente uma diminuição da eficiência de fusão com o tempo de tratamento (ou aumento da cristalização). A dependência da eficiência de fusão com o grau de cristalização da cristobalita confirmaria parte dos resultados anteriores onde se verificou uma menor eficiência de fusão com o material de partida na forma cristobalita.

Tabela 4.1.5. Fusão em chama de H_2/O_2 : pós de sílica de diferentes concentrações de silanol.

Amostra	Trat. térmico no pó			Parâmetros de fusão						
	atm.	T x t (°C) (h)	[OH] _{ext} (ppm _w)	t _r (min)	T _r (°C)	M _i (g)	M _r (g)	Y (%)	Q _{max} (g/min)	Q _{brunho} (g/min)
NC-OH1	Ar	1300x 2.5	90	90	~1700	90	22.5	25.0	1.00	0.25
NC-OH2	Ar	1300x 5.0	60	85	~1740	83	21.5	25.9	0.98	0.25
NC-OH3	Ar	1300x10.0	30	90	~1720	84	29.8	35.5	0.93	0.33
NC-OH4	Ar	1300x20.0	20	80	~1740	79	30.4	38.5	0.99	0.38
NC-OH5	vácuo	1300x10.0	30	90	~1740	72	29.2	40.6	0.80	0.32
NC-OH6	ar	1300x10.0	260	100	~1740	85	33.8	39.8	0.85	0.34
NC-OH7	ar	1500x 2.5	220	95	~1740	92	24.0	26.1	0.97	0.25
NC-OH8	ar	1500x 5.0	150	90	~1740	111	19.0	17.1	1.23	0.21
NC-OH9	ar	1500x10.0	20	60	~1750	153	18.3	12.0	2.55	0.31
NC-OH10	ar	1500x20.0	0	57	~1750	185	17.5	9.5	3.25	0.31
NC-OH11	ar	1350x 1.0	180	94	~1700	79	25.6	32.4	0.84	0.27
NC-OH12	ar	1350x 2.0	100	110	~1700	105	24.3	23.1	0.95	0.22
NC-OH13	ar	1350x 4.0	0	92	~1700	111	23.3	21.0	1.21	0.25
NC-OH14	ar	1350x10.0	0	60	~1700	89	21.7	24.4	1.48	0.36
NC-OH15	ar	1300x20.0	10	90	~1730	87	21.3	24.5	0.97	0.24
NC-OH16	ar	1250x50.0	30	85	~1730	92	28.5	31.0	1.08	0.34

Obs.: Fusão com mistura de chama de $H_2/O_2=2.2/1.0$

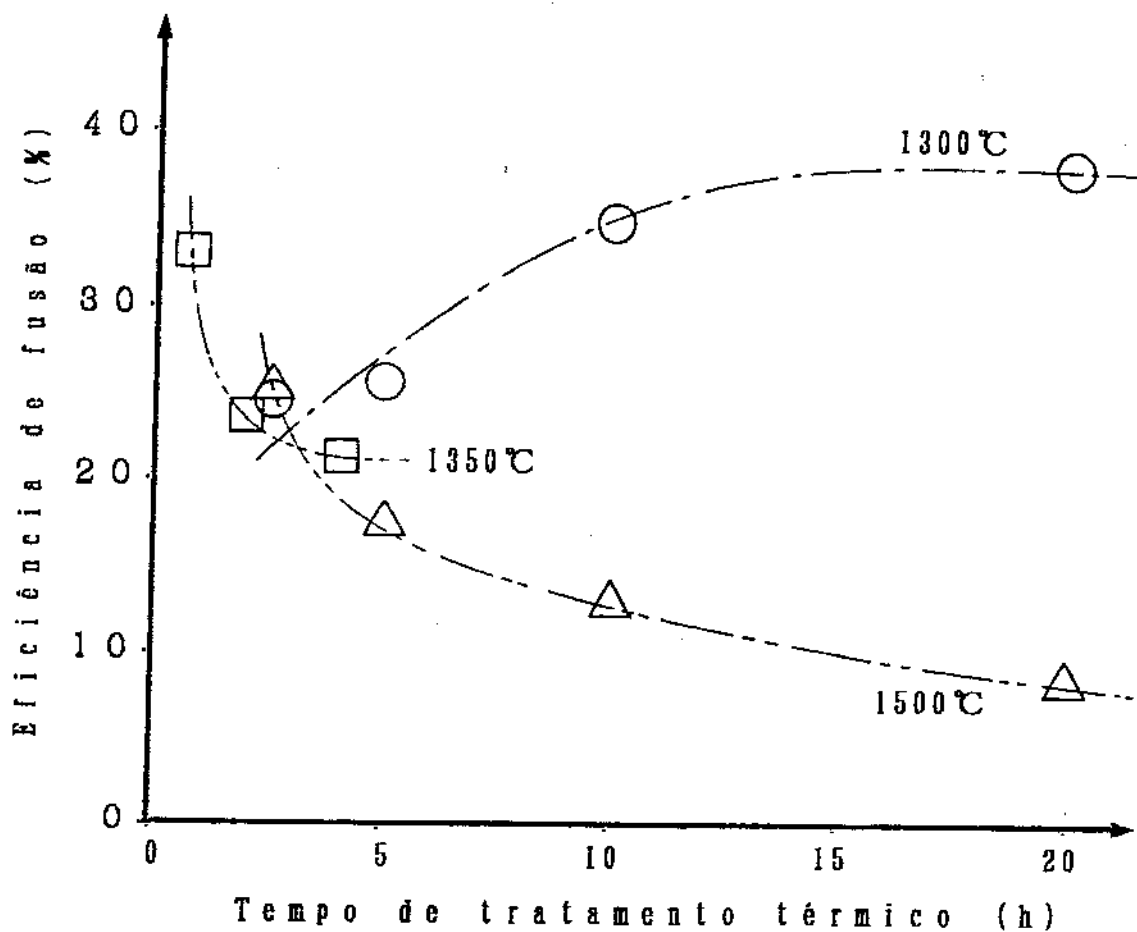


Figura 4.4. Eficiência de fusão da sílica como função do tempo de tratamento térmico na temperatura de a) 1300°C, b) 1500°C e, c) 1350°C.

Os dados de fusão das amostras dopadas com Al e Na não parecem ter uma influência muito significativa no processo de fusão, apesar do pequeno aumento da eficiência de fusão com o aumento de Na verificado nas amostras NC-D8 a NC-D10 da Tab.4.1.6. Se o sódio afetasse o rendimento de fusão, isto seria verificado mais acentuadamente nas amostras NC-D5 a NC-D7, devido à menor viscosidade com a concentração de Na (ver item 4.6), pois segundo a hipótese levantada no Cap.4.1, quanto menor a viscosidade maior seria a agregação dos grãos em fusão elevando a eficiência de fusão.

Na Tab.4.1.7 estão coletados os dados dos experimentos de fusão com chama de GLP/O₂, cujos valores são equivalentes aos obtidos com chama de H₂/O₂, tendo-se observado somente uma diminuição de aproximadamente 10% no rendimento da fusão para a amostra KC-α.

Tabela 4.1.6. Fusão em chama de H₂/O₂: pós de sílica amorfa dopados com Al e Na

Amostra	Al (ppm)	Na (%)	Mistura H ₂ /O ₂	t _r (min.)	T _r (°C)	M _t (g)	M _r (g)	Y (%)	Q _a (g/min)	Q _{organo} (g/min)
NC-D1	1.3	0.1	2.3/1.0	111	1700	65	31.0	47.7	0.6	0.28
NC-D2	7.2	0.1	"	130	1700	71	36.0	50.7	0.6	0.27
NC-D3	10.8	0.3	"	116	1680	72	33.3	46.2	0.6	0.29
NC-D4	22.6	0.2	"	90	1700	70	30.6	43.7	0.8	0.28
NC-D5	2.5	0.2	2.0/1.0	80	1700	89	20.6	23.1	1.1	0.23
NC-D6	2.4	3.3	"	75	1700	135	25.6	19.0	1.8	0.34
NC-D7	2.7	12.2	"	65	1730	85	21.2	24.9	1.3	0.33
NC-D8	11.4	0.1	"	90	1680	102	15.9	15.6	1.1	0.18
NC-D9	11.1	1.1	"	95	1700	91	19.6	21.5	1.0	0.21
NC-D10	10.1	13.3	"	105	1700	97	29.5	30.4	0.9	0.28

Tabela 4.1.7. Dados coletados dos experimentos de fusão em chama de LPG/O₂

Amostra	Mistura GLP/O ₂	t _r (min.)	T _r (°C)	M _t (g)	M _r (g)	Y (%)	Q _a (g/min)	Q _{organo} (g/min)
KC-α*	1.0/2.8	130	1800	120	36.3	30.2	0.9	0.29
NC-A2*	"	130	1800	102	40.9	40.1	0.8	0.31
NC-C4*	"	90	1800	98	33.8	34.5	1.1	0.38
NC-D3*	"	105	1800	76	34.1	44.9	0.7	0.32

4.2. Análise química das impurezas metálicas

A determinação das impurezas metálicas foram realizadas nas amostras de SiO_2 -sgf antes e após a fusão. As análises químicas foram realizadas com a técnica de AAS e do ICP-AES.

A preparação das soluções amostras foram conduzidas segundo a metodologia descrita no Cap.2.5.1, sendo as impurezas Na e K determinadas pela técnica de AAS e as impurezas Al, Fe, Ca, Mg, Li e Ti determinadas por ICP-AES.

Os resultados das análises estão listados na Tab.4.2.1 a seguir, onde o sufixo adicionado ao nome de cada amostra indica uma das três fases de uma mesma sílica, isto é: X-P para o pó de sílica (portanto antes da fusão); X-H para a sílica fundida em chama de hidrogênio; e X-G para a sílica fundida em chama de GLP. Esses resultados mostram que o processo de fusão por Verneuil é um processo limpo, não apresentando contaminações metálicas acima da faixa de grandeza de décimos de ppm. (ordem das impurezas analisadas), mesmo sem a utilização de gases especiais de alta pureza, e sem necessitar de sala limpa ou ambiente especial.

Na técnica de Verneuil por chama, a contaminação metálica é evitada principalmente pelo fato deste não utilizar cadinho ou outro elemento que fique em contato direto com a sílica em fusão [3,22,35,36]. Um outro fator positivo do processo é a purificação de alguns elementos presentes no material de partida, como o sódio e lítio, pela vaporização parcial da sílica e de suas impurezas na chama de alta temperatura [3,22]. Nas amostras dopadas com Na, a fusão por chama revelou uma redução desse elemento para aproximadamente 1/5 da concentração inicial presente no pó, como

Tabela 4.2.1. Conteúdo de impurezas metálicas nos pós de sílica (X-P) e respectivos fundidos: (X-H) sob chama de H_2/O_2 e (X-G) sob chama de GLP/O_2

Amostra	[Al]	[Na]	[Fe]	[Ca]	[Mg]	[K]	[Li]	[Ti]
	(Impurezas em ppm _w)							
KC- α -P	6.1	1.0	0.6	0.2	0.04	0.2	0.4	4.4
KC- α -H	6.7	0.3	0.3	0.3	0.02	<0.06	0.08	4.3
KC- α -G	7.0	0.2	0.3	0.4	0.04	0.06	0.05	4.2
MK-A2-H	<0.04	<0.02	<0.06	0.06	0.01	<0.06	<0.04	0.04
NC-A2-P	2.0	0.3	1.2	0.2	0.1	<0.06	<0.04	1.3
NC-A2-H	1.5	0.1	0.8	0.2	0.07	<0.06	<0.04	1.3
NC-A2-G	1.7	0.1	1.0	0.2	0.07	<0.06	<0.04	1.3
NC-C4-P	1.7	0.7	0.3	0.3	0.1	<0.06	<0.04	1.3
NC-C4-H	1.7	0.2	0.2	0.4	0.09	<0.06	<0.04	1.4
NC-C4-G	2.0	0.1	0.3	0.5	0.08	<0.06	<0.04	1.4
NC-D3-P	9.8	0.3	0.2	<0.1	0.02	<0.06	<0.04	0.06
NC-D3-H	11.5	0.2	0.4	0.2	0.03	<0.06	<0.04	0.1
NC-D3-G	11.4	0.1	0.3	0.2	0.03	<0.06	<0.04	0.07
NC-D5-H	2.8	0.1	0.2	0.7	0.07	<0.06	<0.04	0.09
NC-D6-H	2.0	0.5	0.2	1.0	0.04	<0.06	<0.04	0.16
NC-D7-H	2.2	1.8	0.2	0.6	0.03	<0.06	<0.04	0.1
NC-D8-H	9.4	0.2	0.1	0.5	0.03	<0.06	<0.04	0.17
NC-D9-H	9.7	0.3	0.1	0.4	0.03	<0.06	<0.04	0.1
NC-D10-H	#	2.2	0.5	1.3	0.4	<0.06	<0.04	0.5
limite de detecção	0.04	0.02	0.06	0.06	0.01	0.06	0.04	0.04

Obs.: Os elementos Na e K foram analisados por AAS e os demais por ICP-AES;
não medido;

pode ser observado na Fig.4.5 [32]. No caso do Li, observa-se uma redução ainda maior (maior inclinação da curva que representa a variação do Li antes e após a fusão) tendo se verificado na amostra KC- α uma diminuição para 1/8 da concentração inicial.

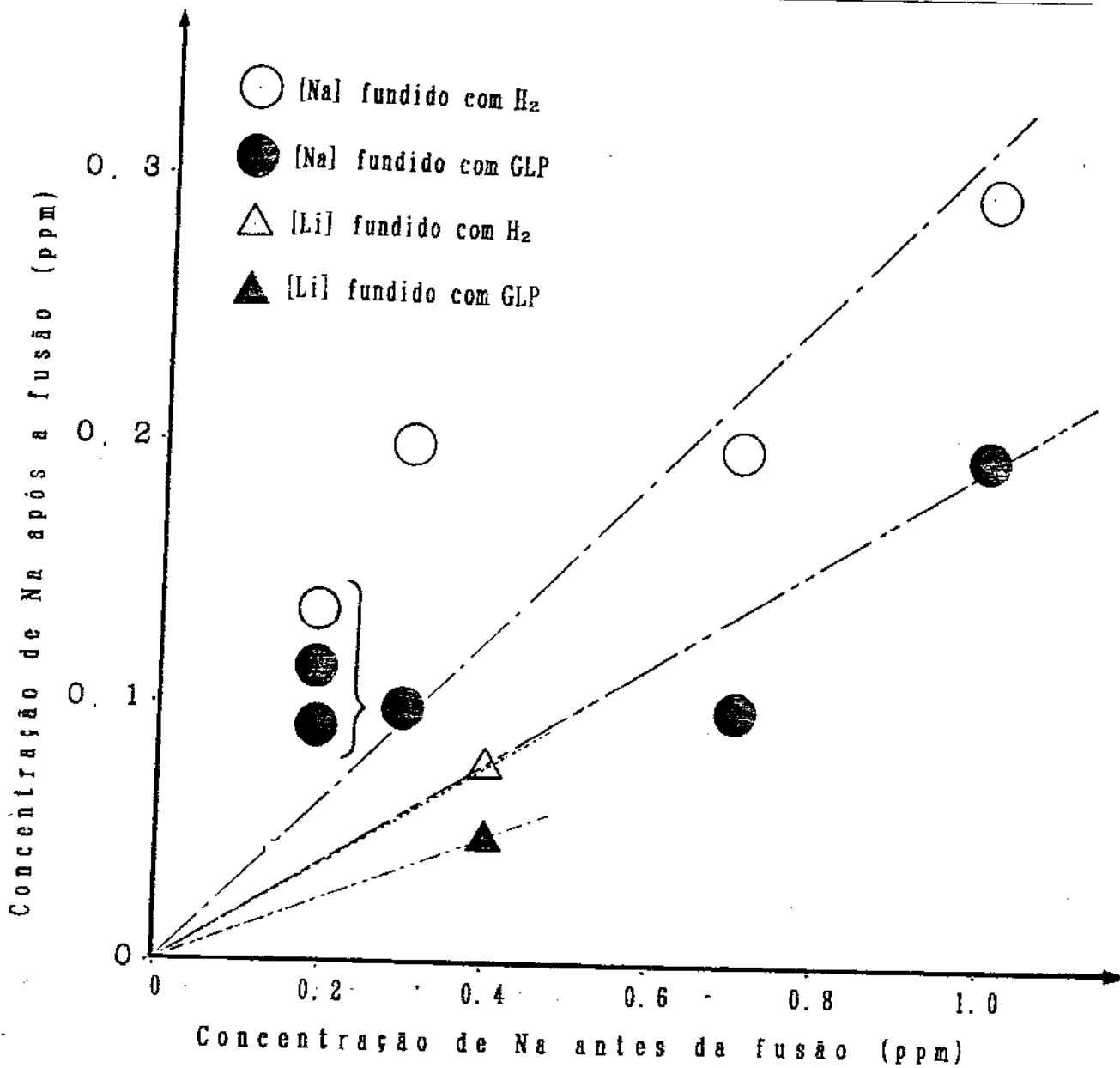


Figura 4.5. Purificação do sódio (○) e lítio (△) no processo de fusão por chama.

As análises da concentração de carbono foram realizadas na empresa Nihon Analyst Co., sendo utilizado o equipamento Carbon. Sulfur Determinator modelo Leco CS-444, com cadinho de cerâmica Lecocell II HP (de W e Sn) e acelerador de Fe. O limite de detecção nesse tipo de equipamento é da ordem de ppm, no entanto, as flutuações de medidas não permitiram uma exatidão de medida acima de aproximadamente 10 ppm, tendo-se obtido o valor de 10.4 ppm para o branco. Os resultados da análise de carbono estão relacionados na Tab.4.2.2, cujos valores não revelam a contaminação com carbono pela chama de GLP em relação à chama de H₂.

Tabela 4.2.2. Análise de carbono nas sílicas vítreas fundidas com chama de H₂ e GLP (*)

Amostra	medidas de C (ppm _w)				desvio padrão
	1a.	2a.	3a.	média	
KC-α	12.48	9.24	10.89	10.87	3.2
KC-α *	14.43	13.62	9.63	12.56	4.8
NC-A2	24.07	16.65	21.27	20.67	7.4
NC-A2*	14.47	15.97	15.25	15.23	1.5
NC-D3	18.76	18.40	17.05	18.07	1.7
NC-D3*	18.60	16.45	17.07	17.38	2.2
MK-A-P	2.32	-0.22	-0.50	0.53	2.8

Obs. medidas na amostra MK-A-P foi realizada no pó antes da fusão.

4.3. Características de transmitância óptica no infra-vermelho e estimativa da incorporação de radicais OH^-

O método de Verneuil por chama é um processo limpo quanto às impurezas metálicas, mas possui o inconveniente de agregar radicais OH^- provenientes dos gases da chama.

Os radicais OH^- livres presentes na sílica possuem uma frequência de ressonância que absorvem energia no comprimento de onda na região do infra-vermelho. Um espectro de transmitância típico nessa região, para sílicas contendo OH^- , pode ser visto na Fig.4.6. À partir desses espectros de transmitância no infra-vermelho, foi estimado a concentração de OH^- , como descrito no Cap.2.5.3. As Tab.4.3.1 a Tab.4.3.7 trazem os valores de OH^- determinados para as várias sílicas fundidas neste estudo.

A Tab.4.3.1 lista os conteúdos de OH^- das sílica vítreas obtidas com diferentes misturas de chamas. Esses dados mostram um aumento da incorporação de OH^- com o empobrecimento da mistura da chama de fusão, cujo comportamento parece ser, à princípio, contrário ao resultado observado no trabalho desenvolvido por Torikai [34], onde a agregação de OH^- aumenta com a relação H_2/O_2 da chama. No entanto, esse aumento na agregação de OH^- com a relação H_2/O_2 observado em [34] ocorre apenas em amostras obtidas com baixas temperaturas de fusão ($T_f \approx 1400^\circ\text{C}$), sendo que para temperaturas pouco mais elevadas ($T_f \approx 1470$ e 1540°C) essa dependência da agregação de OH^- com a mistura da chama deixa de existir. As amostras da Tab.4.3.1 foram obtidas com temperaturas de fusão bem mais elevadas ($T_f \approx 1700^\circ\text{C}$), de onde se conclui que a agregação de OH^- durante a fusão depende simultaneamente da

Tabela 4.3.1. Estimativa do conteúdo de OH das sílicas fundidas em chama de H_2/O_2 : efeito da mistura da chama de fusão

Amostra	Mistura H_2/O_2	H_2+O_2 (l/min)	t (min)	T_{11} (%)	T (%)	[OH] _{total} (ppm)
KC- α 1	2.2/1.0	48.0	2.13	94	33	213
KC- α 2	2.0/1.0	48.0	2.21	97	22	292
KC- α 3	1.8/1.0	48.4	1.99	96	18	365
KC- α 4	2.2/1.0	39.1	1.98	99	32	248
KC- α 5	2.2/1.0	56.7	2.17	98	29	244

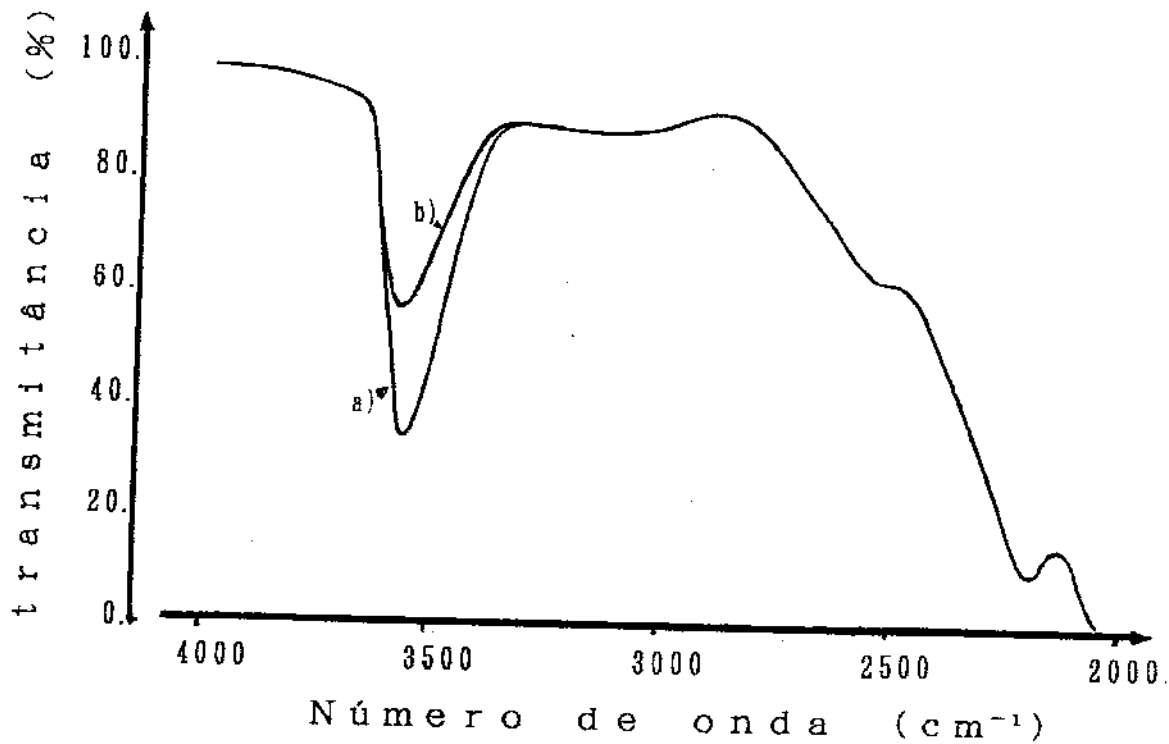


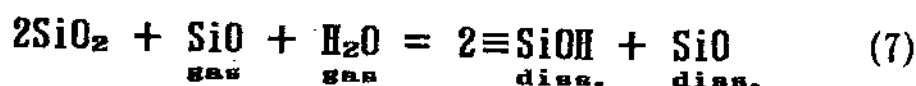
Figura 4.6. Espectro típico de transmitância no infra-vermelho da sílica vítrea: a) fundido com chama de H_2/O_2 e b) fundido com chama de GLP/O_2

mistura da chama e da temperatura de fusão.

Esse efeito observado acima pode ser explicado pelo balanço das reações de volatilização da sílica em atmosfera rica de hidrogênio à altas temperaturas (proposta por van der Steen e Papanikolaou entre outros) [50,51,52]:



com a reação dos produtos de (5) com a sílica, que possam ocorrer no interior do material:



Nessas reações temos que, em baixas temperaturas, misturas mais ricas aumentam a pressão parcial do H₂ e conseqüentemente sua difusão para dentro da sílica induzindo que a reação (6) tenha lugar no interior do material, deslocando a reação (7) para direita e incorporando mais OH⁻ na sílica. No entanto, para altas temperaturas, a rápida reação de redução com volatilização dos produtos de (6) podem conduzir a uma diminuição da concentração de SiO_{2(gas)} e H_{2O(gas)} no interior da estrutura, deslocando a reação (7) para a esquerda e fazendo com que a incorporação de OH⁻ diminua relativamente ao enriquecimento da mistura da chama. A influência da mistura da chama na agregação de OH⁻ durante a fusão da sílica, para temperaturas próximas a 1700°C, pode ser verificado na Fig.4.7.

O conteúdo de OH⁻ das amostras de referências se encontram na Tab.4.3.2, onde a amostra KC-α foi fundida em chama redutora de 2.3/1.0, e a amostra IQ-α foi fundida com chama de mistura

Tabela 4.3.2. Estimativa do conteúdo de OH^- das sílicas fundidas em chama de H_2/O_2 : amostras de referências

Amostra	l (mm)	T_0 (%)	T (%)	$[\text{OH}]_{\text{total}}$ (ppm- l)
KC- α	1.81	91	31	258
IQ- α	1.91	84	22	305
HLX	1.74	94	40	213

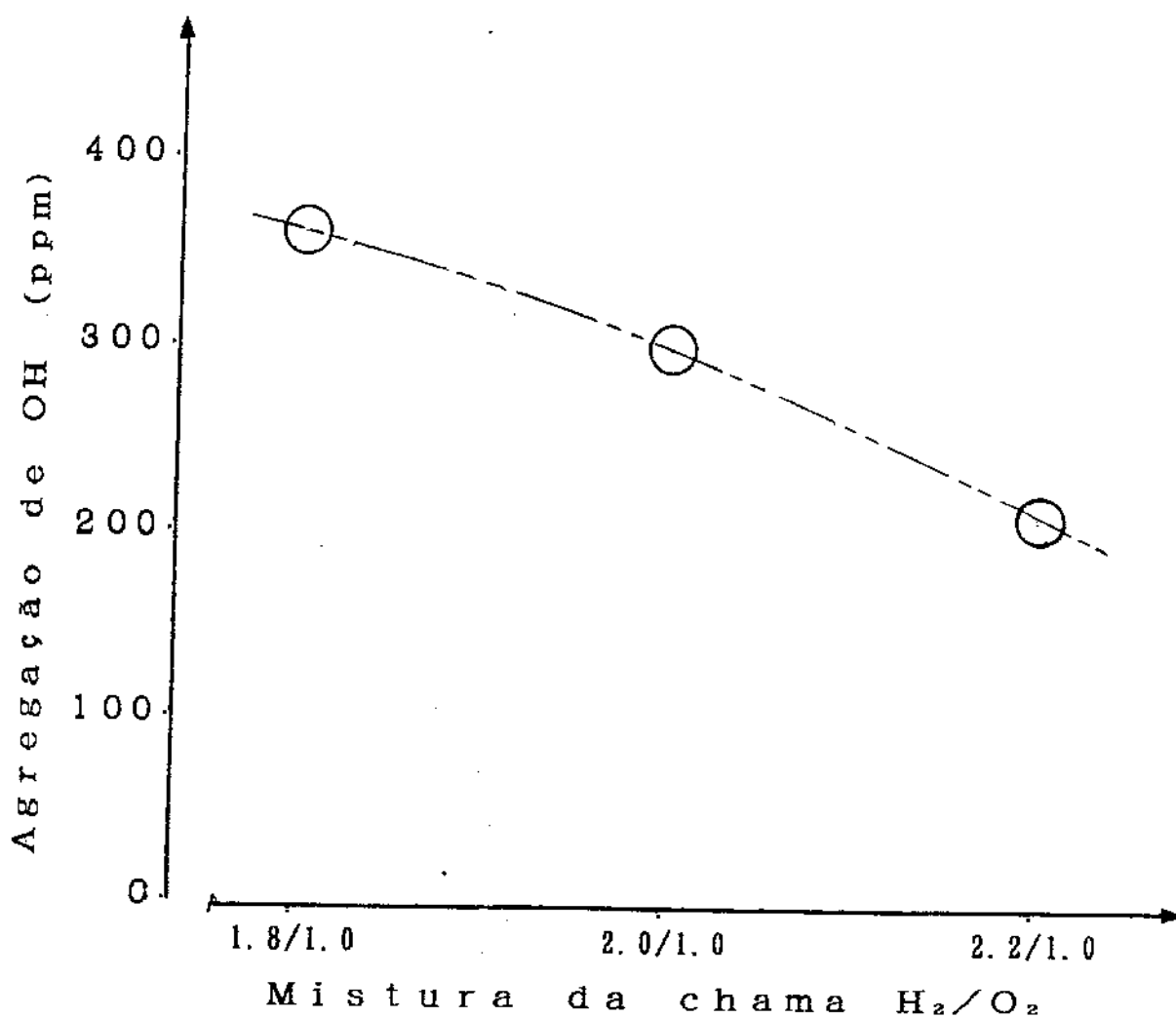


Figura 4.7. Agregação de OH^- como função da mistura da chama, para temperaturas de fusão próximas a 1700°C .

2.0/1.0. A amostra HLX é uma sílica comercial produzida pela Shin-Etsu por fusão em chama.

As estimativas de OH^- das sílicas fundidas a partir de pós de diferentes granulometrias estão relacionados na Tab.4.3.3. Nessas amostras, verifica-se que a incorporação de OH^- depende do tamanho de partícula inicial dos pós de sílica, aumentando a contaminação de OH^- com a diminuição das partículas. A dependência da incorporação de OH^- com a granulometria pode ser avaliada pelo gráfico da Fig.4.8.

Tabela 4.3.3. Estimativa do conteúdo de OH^- das sílicas fundidas em chama de H_2/O_2 : efeito do tamanho de partícula

Amostra	Granul. (μm)	t (mm)	T_0 (%)	T (%)	$[\text{OH}]_{\text{HLX}}$ (ppm _{v,t})
KC- α x	350~500	2.10	98	56	116
KC- α y	500~710	2.17	93	54	109
KC- α z	710~850	2.15	95	58	100
IQ- α	<250	1.91	91	41	181

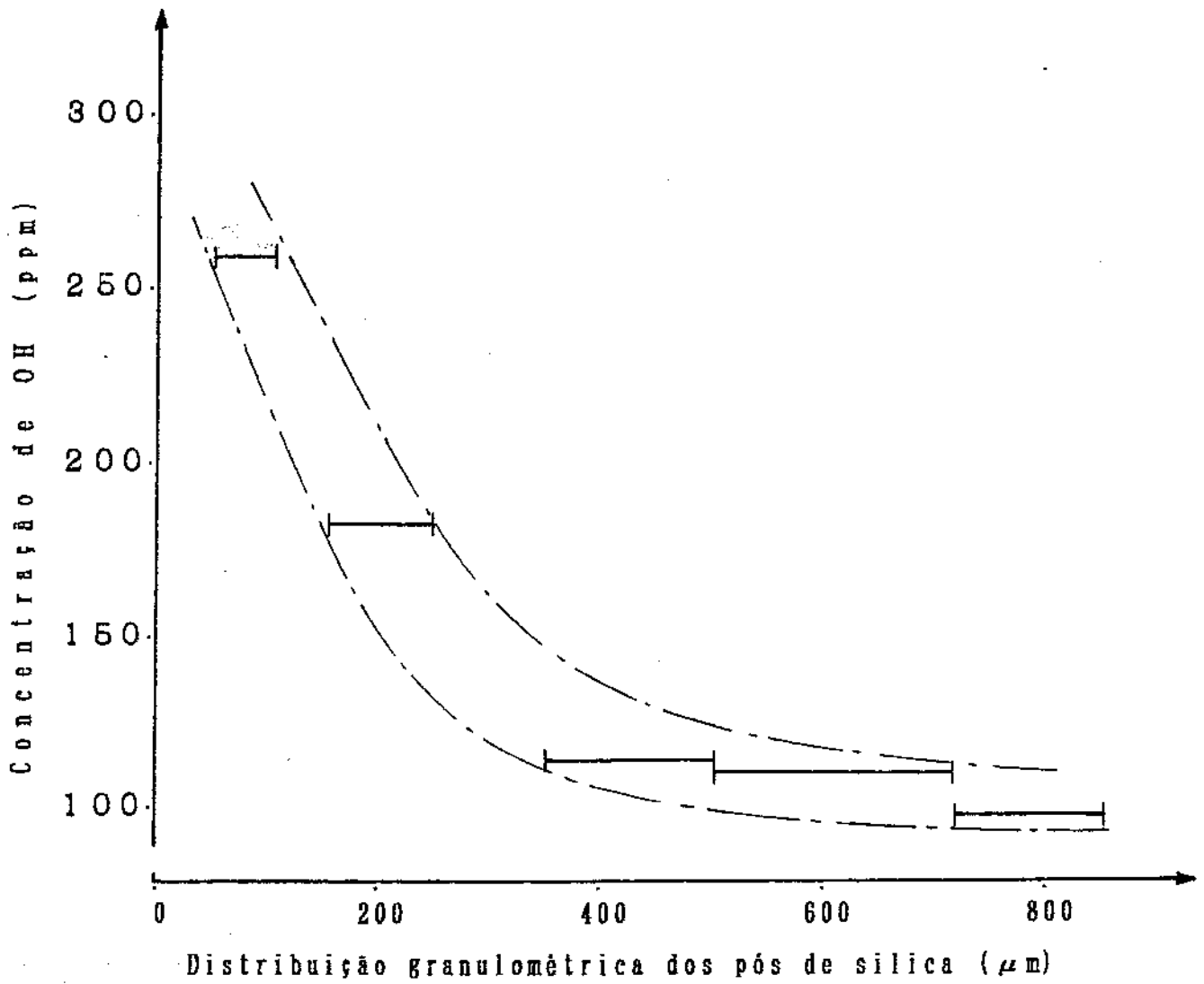


Figura 4.8. Influência da granulometria dos pós de sílica na incorporação de OH⁻ durante o processo de fusão.

Sílicas fundidas à partir de pós de sílica de diferentes estados alotrópicos (quartzo α , cristobalita e amorfo) apresentaram diferentes conteúdos de OH⁻. A Tab.4.3.4 lista alguns valores de OH⁻ das amostras fundidas à partir de pós amorfos e de cristobalita, que foram submetidos a tratamentos térmicos de acordo com o Diagrama 3.2. Estes resultados quando comparados com os dados das Tabelas anteriores (para quartzo α), mostram que as sílicas fundidas à partir de formas cristalinas apresentam, em média, conteúdos de OH⁻ da ordem de 200 ppm inferiores aos fundidos da sílica amorfa.

Tabela 4.3.4. Estimativa do conteúdo de O⁻ das sílicas fundidas em chama de H₂/O₂: efeito polimórfico do pó

Amostra	[OH] _{ppm_{v,t}}	t (mm)	T ₀ (%)	T (%)	[OH] _{ppm_{v,t}}
IQ-A	#	1.96	84	9	495
NC-A1	#	1.81	86	8	570
NC-A2	#	1.97	86	23	291
MK-A2 _{su}	~120	2.02	95	28	263
MK-A2 _{in}	"	1.98	96	26	287
NC-C1	#	1.95	89	27	266
NC-C2	#	1.79	86	35	218
NC-C3	#	1.84	89	31	249
NC-C4	#	1.84	85	28	262
NC-C5	#	1.85	91	29	268

Obs: - Os sufixos A e C designam pós amorfos e de cristobalita respectivamente;
 - As amostras MK-A2_{su} e MK-A2_{in} foram retiradas da parte superior e inferior de um mesmo tarugo de sílica fundido.
 - # não medido.

fundidas ("bulk") de pós amorfos são provenientes do material de partida, com maior conteúdo de silanol.

Para a mistura redutora de $H_2/O_2 = 2.3/1.0$, e temperatura de fusão de aproximadamente $1700^\circ C$, a incorporação de OH^- verificado na fusão foi de 250 ppm em média. Na Fig.4.9 podemos verificar a contaminação de OH^- no processo de fusão para a chama de hidrogênio.

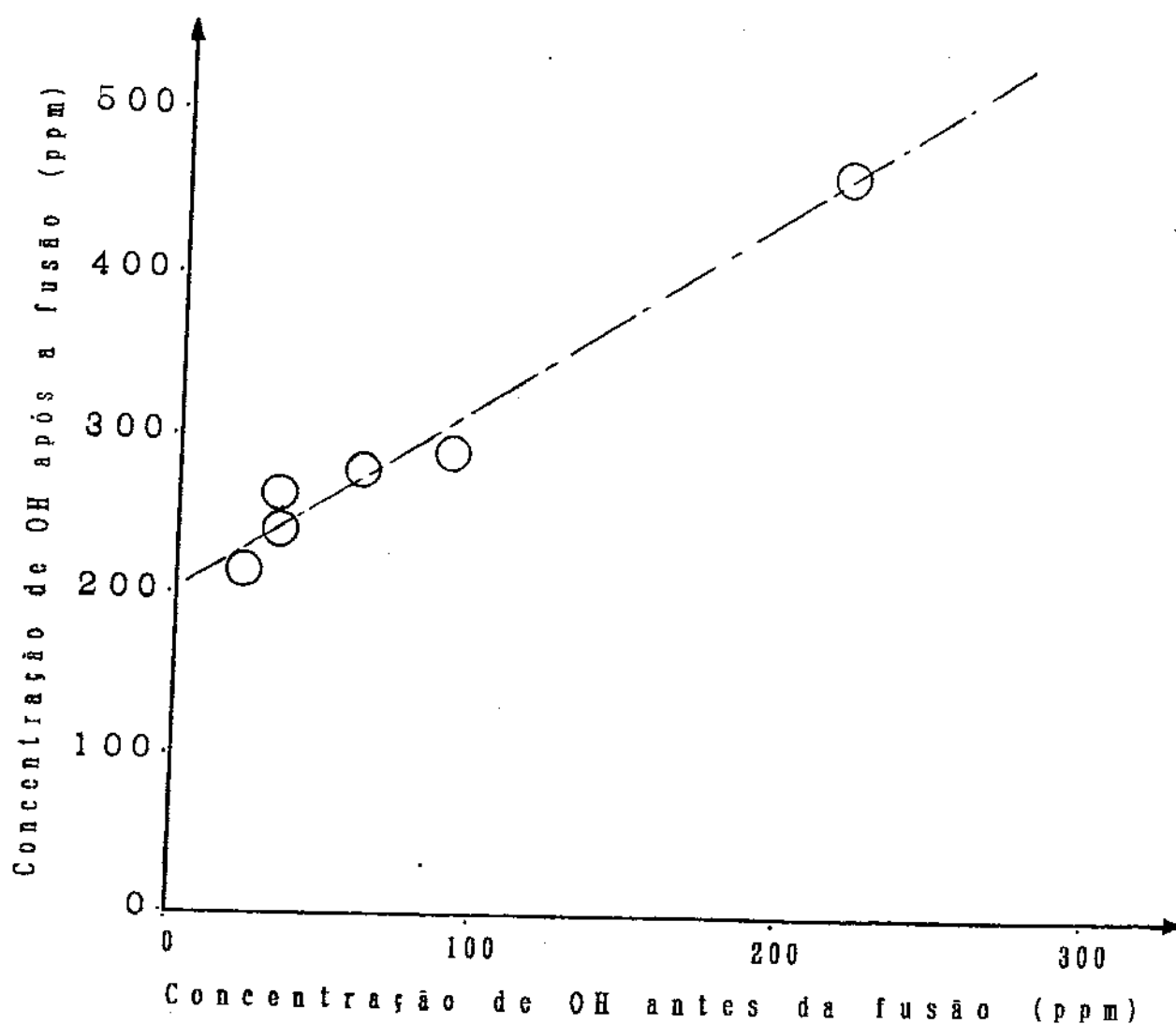


Figura 4.9. Incorporação de OH^- no processo de fusão da sílica em chama de $H_2/O_2=2.2/1.0$, à $1700^\circ C$.

Os dados da Tab.4.3.5, referentes às amostras fundidas à partir de pós de sílica de diferentes conteúdos de silanol, revelam que o processo de fusão agrega OH^- , em valor aproximadamente constante, em função das condições de fusão, somando-se ao valor original de OH^- contido no pó. Podemos observar, portanto, que a maior concentração de OH^- das sílicas

Tabela 4.3.5. Estimativa do conteúdo de OH das sílicas fundidas em chama de H_2/O_2 : efeito do conteúdo de silanol no pó.

Amostra	$[\text{OH}]_{\text{pó}}$ (ppm _{w.t})	t (mm)	T_0 (%)	T (%)	$[\text{OH}]_{\text{burk}}$ (ppm _{w.t})
NC-OH1	90	2.26	91	20	291
NC-OH2	60	2.00	96	26	284
NC-OH3	30	1.89	96	34	239
NC-OH4	20	2.23	94	32	210
NC-OH5	30	2.15	94	25	268
NC-OH6	260	2.38	93	10	407
NC-OH7	220	2.30	93	8	463
NC-OH8	150	2.31	92	7	484
NC-OH9	20	2.03	94	23	301
NC-OH10	0	2.20	94	30	225
NC-OH11	180	2.09	92	9	483
NC-OH12	100	2.28	93	17	324
NC-OH13	0	2.23	97	26	256
NC-OH14	0	2.01	98	28	271
NC-OH15	10	2.27	96	32	210
NC-OH16	30	1.97	96	25	294

Nas sílicas dopadas com Al e Na, não se observou uma influência sistemática desses dopantes na agregação de OH⁻ durante o processo de fusão. Apesar da concentração inicial de OH⁻ não ter sido medido antes da fusão, pelo fato dos tratamentos térmicos utilizados para dopagem serem análogos aos utilizados no processo de controle (redução) do silanol, pode-se estimar que a concentração de silanol nos pós está entre 150 a 300 ppm. A Tab. 4.3.6 listam os dados dos conteúdos de OH⁻ das sílicas dopadas.

Tabela 4.3.6. Estimativa do conteúdo de OH⁻ das sílicas fundidas em chama de H₂/O₂: sílicas dopadas com Al e Na

Amostra	[Al] (ppm _{w.t.})	[Na] (ppm _{w.t.})	t (mm)	T ₀ (%)	T (%)	[OH] _{bulk} (ppm _{w.t.})
NC-D1	1.3	0.1	1.92	85	9	508
NC-D2	7.2	0.1	1.95	84	11	453
NC-D3	10.8	0.3	1.95	83	10	471
NC-D4	22.6	0.2	1.87	85	11	475
NC-D5	2.5	0.2	1.89	95	23	364
NC-D6	2.4	3.3	1.74	93	20	384
NC-D7	2.7	12.2	1.84	92	24	317
NC-D8	11.4	0.1	1.53	88	27	335
NC-D9	11.1	1.1	1.83	89	21	343
NC-D10	10.1	13.3	1.86	90	20	351

↑ H₂/O₂=2.3/1.0

 ↓ H₂/O₂=2.0/1.0

Na Tab.4.3.7 pode-se comparar os dados de OH⁻ das sílicas fundidas com diferentes tipos de chamas. Neste experimento, sílicas fundidas com chama de hidrogênio e com chama de GLP foram obtidas partindo-se de uma mesma amostra de pó. Os resultados revelam que os vidros de sílica obtidos com GLP apresentam em torno de 100 ppm de OH⁻ menor que os fundidos com chama de H₂, ou seja, que a agregação de OH⁻ devido à chama de GLP é da ordem de 100 ppm. A menor contaminação de OH⁻ pela chama de GLP pode ser devido ao seu forte caráter redutor, propiciado pela presença do carbono. No processamento da sílica vítrea, o carbono é conhecido como agente dehidroxilador [53,54,55,56], onde sua presença numa etapa do processamento pode reduzir sensivelmente a concentração de OH⁻, sendo utilizado, por exemplo, na obtenção do vidro tipo "vycor" (96% de SiO₂) de alto ponto de amolecimento [53].

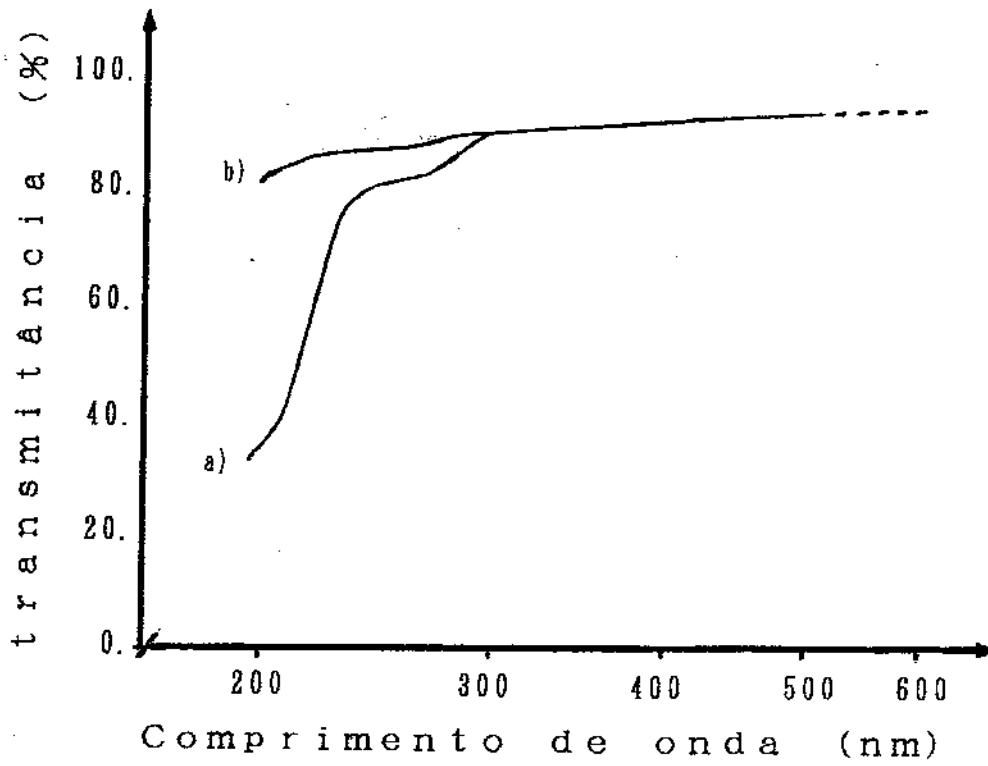
Tabela 4.3.7. Estimativa do conteúdo de OH⁻ das sílicas fundidas em chama de GLP/O₂ e H₂/O₂

Amostra	t (mm)	T ₀ (%)	T (%)	[OH] _{GLP} (ppm wt)	[OH] _{H₂}
KC-α	1.91	95	53	133	258
NC-A2	1.97	90	36	202	291
NC-C4	1.94	92	56	111	262
NC-D3	1.93	91	18	365	471

4.4. Características de transmitância da SiO_2 -sgf no ultra-violeta

A sílica vítrea pura e livre de defeitos possui excelente transparência óptica na região do ultra-violeta, tendo como limite a absorção causada pela vibração da própria ponte de oxigênio da estrutura, Si-O-Si, conhecido como limite de Urbach ("*Urbach edge*"), que ocorre abaixo dos 180nm [3,10]. A presença de defeitos conhecidos como centros de cores ("*colour centres*") elevam esse limite de absorção para comprimentos de ondas mais longos. As impurezas metálicas são os principais formadores dos centros de cores na sílica, onde as absorções na faixa dos 180 aos 300 nm são um bom indicativo da presença desses defeitos, mesmo em pequenas concentrações (ordem de ppm).

Espectros de transmitância óptica das sílicas fundidas foram tirados na faixa de 190 a 500 nm. Um exemplo típico do espectro de transmitância dos materiais obtidos a partir do pó de sílica sol-gel se encontra na Fig.4.10, juntamente com o espectro da sílica vítrea de referência. Na Tab.4.4 relacionam-se as características de transmitância no UV das principais amostras. Esses resultados mostram uma forte absorção em torno e abaixo de 200 nm em algumas amostras, cujas absorções se correlacionam bem com a concentração de titânio, como representados na Fig.4.11. A absorção em torno de 240 nm parecem ter alguma correlação com a concentração de ferro, como mostra a curva da Fig.4.12, cuja banda de absorção de 5.8 eV (elétron-volt), têm sido identificado como sendo causado por um elétron preso por uma vacância de oxigênio, (*E' center*) [10,18].



Obs.: amostras com 2 mm de espessura

Figura 4.10. Espectro típico de transmitância da sílica fundida na região do UV: (a) amostra de referência (KC- α) e (b) amostra SiO₂-sgf (NC-A1).

Tabela 4.4. Características espectroscópicas na região do ultra-violeta das amostras de sílica fundida

Amostra	Transmitância (%) no comprimento de onda (nm)					
	200	224	240	270	350	500
KC- α	38.1	75.5	82.0	87.2	88.7	90.3
KC- α^*	35.0	74.0	79.6	85.5	87.5	89.7
IQ- α	58.7	79.6	80.5	86.4	88.3	90.1
IQ- αx	59.1	81.0	82.0	87.5	88.9	90.0
IQ-A	55.6	78.7	81.0	85.5	88.0	90.0
NC-A1	79.0	84.0	84.3	86.5	88.0	89.6
NC-A2	51.0	75.8	79.5	84.1	86.5	88.7
NC-A2*	48.2	73.3	77.1	82.3	84.8	86.2
NC-C1	77.2	81.2	82.4	83.8	86.0	89.0
NC-C2	76.2	81.2	81.6	84.0	86.1	88.1
NC-C3	81.1	84.9	86.0	87.0	88.3	90.0
NC-C4	59.3	81.1	86.2	88.0	89.6	91.1
NC-C4*	55.2	80.0	85.6	88.9	89.8	91.2
NC-C5	57.7	80.7	84.8	86.7	88.1	89.6
NC-D1	79.0	83.3	83.8	86.3	88.1	90.0
NC-D2	78.4	82.9	83.1	85.6	87.2	89.0
NC-D3	80.4	85.0	85.6	87.8	89.2	90.9
NC-D3*	77.6	83.2	83.7	86.5	88.5	90.0
NC-D4	80.7	85.0	85.2	87.5	89.0	90.5
NC-D5	80.0	84.7	85.1	87.7	89.4	90.7
NC-D6	79.0	83.7	84.1	86.6	88.7	90.1
NC-D7	75.8	81.9	82.2	85.0	87.0	88.9
NC-D8	79.3	84.5	85.1	87.6	89.3	90.9
NC-D9	79.4	84.6	85.0	87.2	88.4	89.7
NC-D10	74.2	81.2	82.0	85.0	87.1	89.0

* sílicas fundidas em chama de GLP.
amostras de espessura $t=2$ mm.

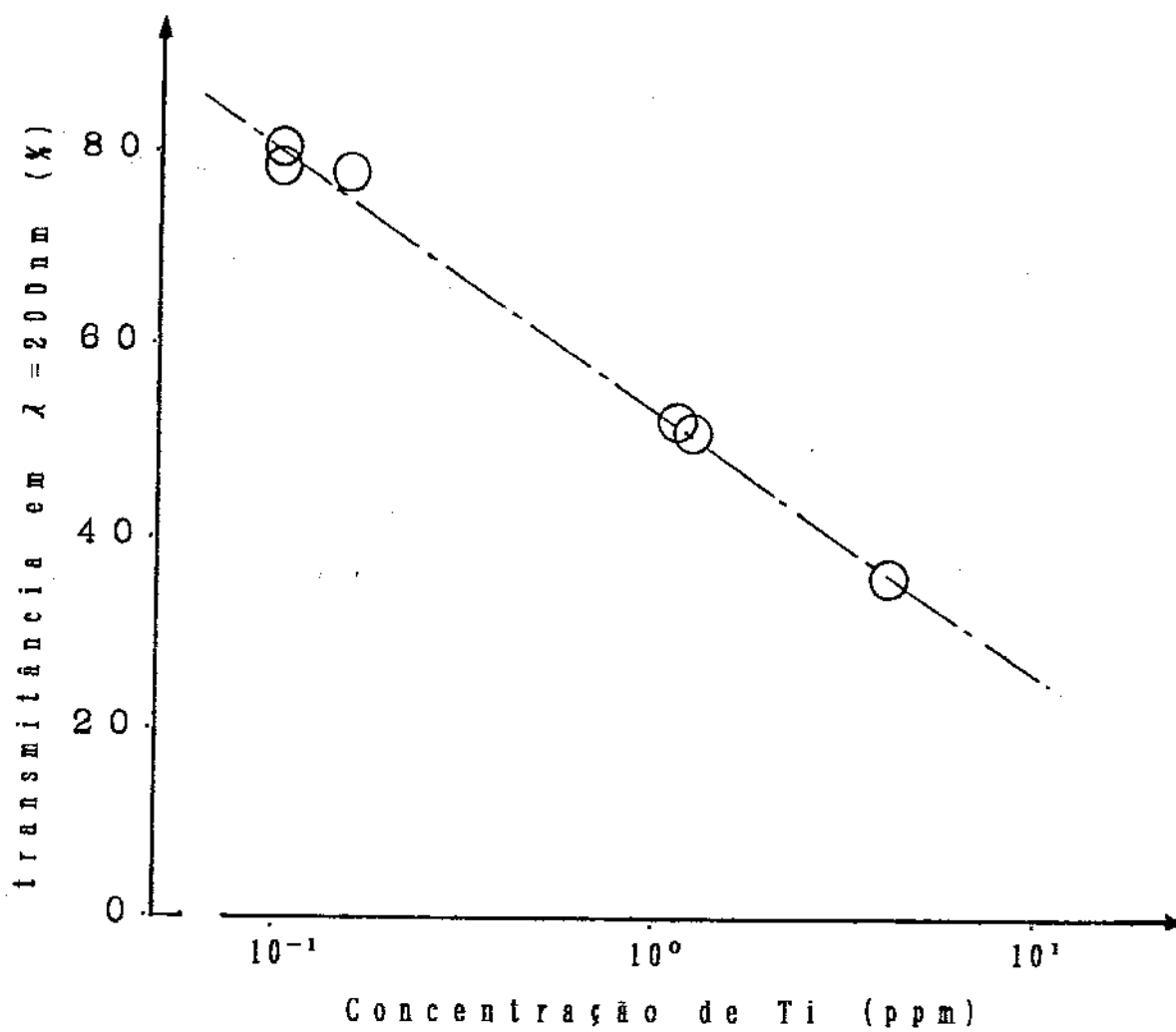


Figura 4.11: Transmitância da sílica fundida em, $\lambda = 200 \text{ nm}$, como função da concentração de Ti (amostra de espessura $t = 2 \text{ mm}$).

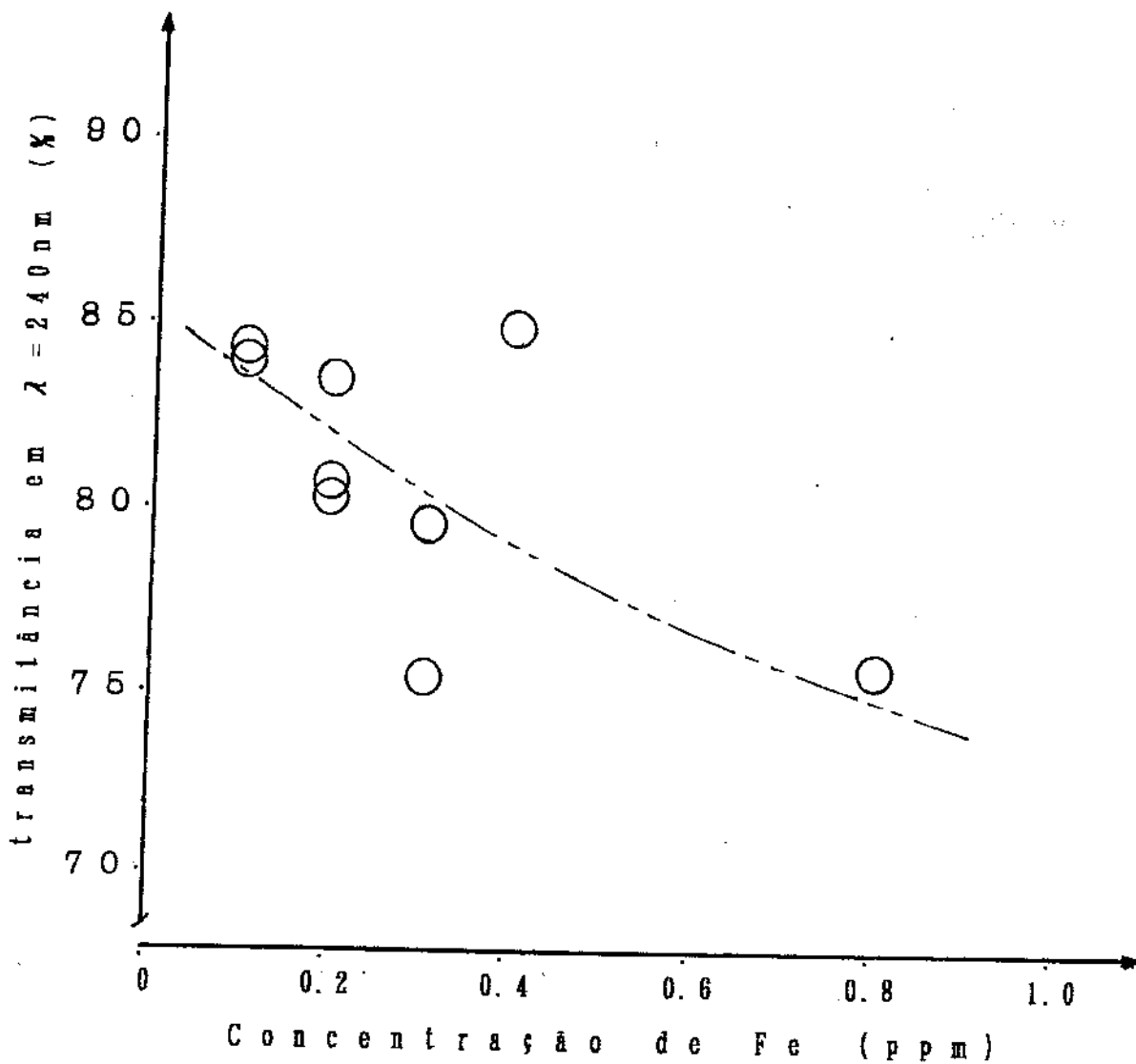


Figura 4.12. Transmitância da sílica fundida em, $\lambda = 240 \text{ nm}$, como função da concentração de Fe (amostra de espessura $t = 2 \text{ mm}$).

4.5. Viscosidade da sílica vítrea:

A resistência mecânica das sílicas fundidas foram avaliadas em termos da viscosidade à altas temperaturas. As medidas de viscosidade foram realizadas num viscosímetro tipo "beam-bending", modelo Rheotronic da Tokyo Industries, Inc., após ter sido melhorado e testado [36]. Para as medidas de viscosidade, foram preparadas três amostras para cada material fundido (tarugo de sílica), conforme metodologia descrita no ítem 2.5.4; sendo que para cada amostra, foram tomadas medidas de viscosidades em três temperaturas diferentes: 1100°C, 1200°C e 1300°C. Na Fig.4.13 (a) temos um modelo da planilha utilizada na determinação da viscosidade com o respectivo programa de aquecimento do forno, e na Fig.4.13 (b) temos um exemplo dos gráficos de temperatura e deslocamento do ponto central da amostra (devido ao envergamento causado pela deformação viscosa) como função do tempo. À partir do gráfico do deslocamento é calculado a velocidade de envergamento, que juntamente com os dados das dimensões da amostra permitem a determinação da viscosidade conforme a expressão (5) do Cap.2.5.4.

Sabe-se que muitas das propriedades da sílica vítrea depende da sua estrutura de congelamento, ou da temperatura fictiva. Segundo Hetherington e Jack [43], no caso da viscosidade, essa influência é bastante significativa podendo, para um mesmo material, ter valores diferentes de viscosidade de até duas ordens de grandezas, somente como função da temperatura fictiva.

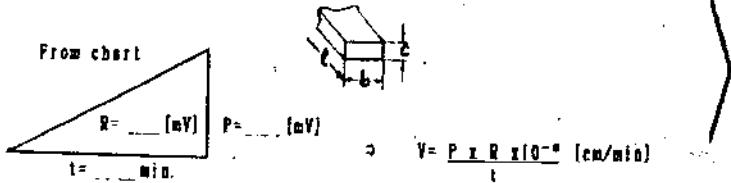
Sendo a viscosidade uma das propriedades principais determinadas neste trabalho, o efeito da temperatura fictiva e da

VISCOSITY DATA

SAMPLE: MC-0H-9-1

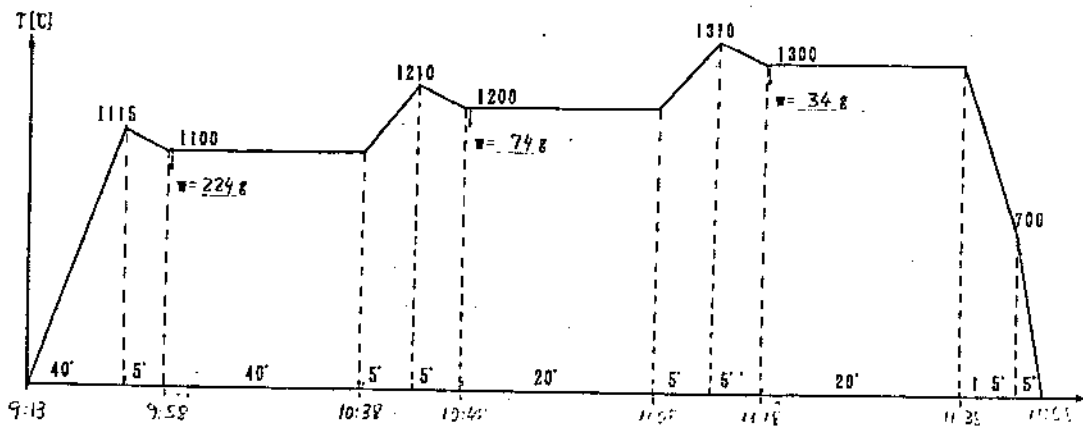
Date: 10/14/92
Operator: Delmon

Dimension of sample: $b = 0.459 \text{ cm}$ \Rightarrow $I_c = \frac{b \times c^3}{12} = 9.042 \times 10^{-4} \text{ cm}^4$
 $c = 0.287 \text{ cm}$



$$\nu = \frac{F \times I_c \times W}{2.4 \times l_c \times V} \text{ (poise)}$$

$S = 881 \text{ cm}^2, l = 4.41 \text{ cm}$



Temp. [C]	w [g]	R [mV]	P [mV]	V_{max} [cm/min]	V_0 [cm/min]	V [cm/min]	ν [poise]	Log ν
1,100	224	300	31.5	1.05×10^{-4}	8×10^{-6}	9.70×10^5	8.95×10^{13}	13.95
1,200	74	500	35.1	5.85×10^{-6}	5×10^{-6}	5.80×10^6	4.95×10^{12}	12.69
1,300	34	5000	35.0	5.83×10^{-3}	8×10^{-6}	5.83×10^3	2.26×10^6	11.35

Figura 4.13. a) Planilha de cálculo da viscosidade com diagrama de aquecimento do forno do viscosímetro.

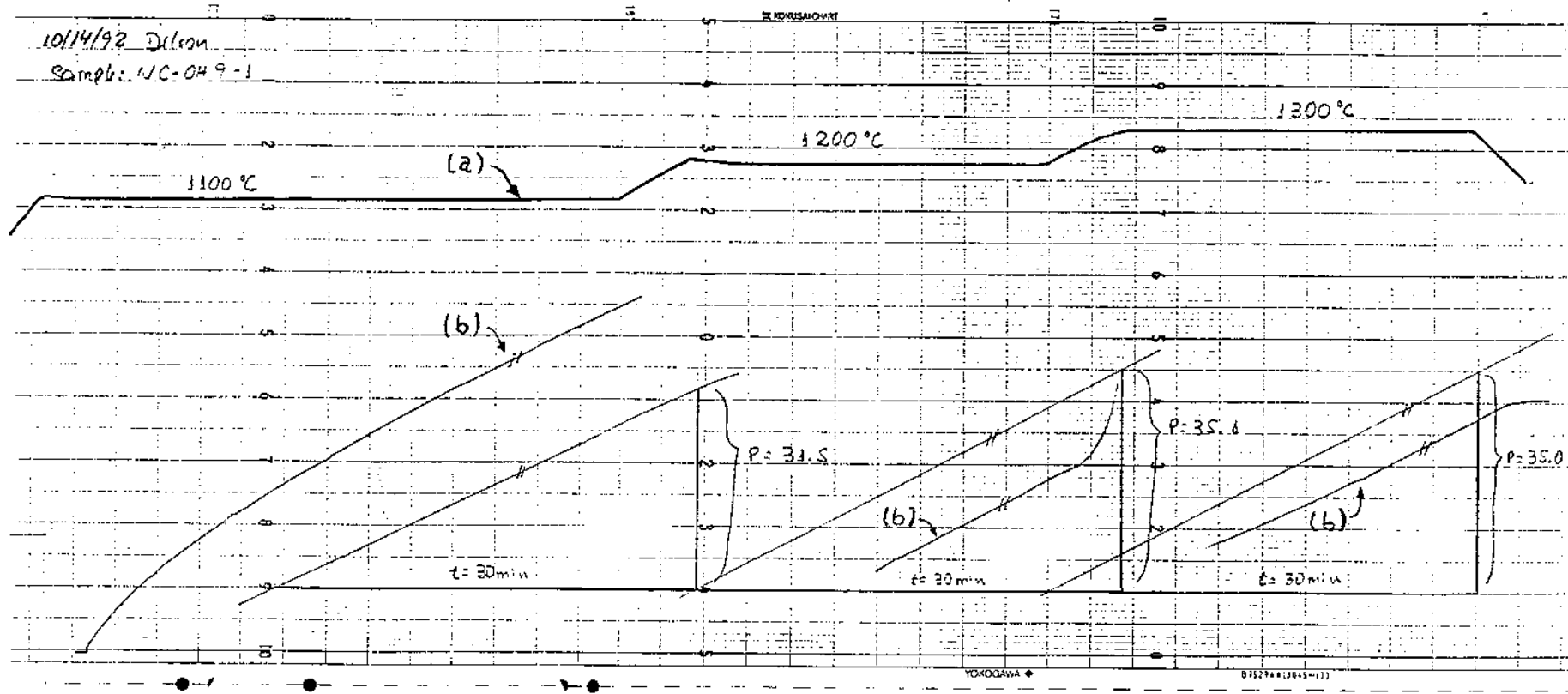


Figura 4.13 b) Exemplo típico do gráfico fornecido pelo viscosímetro:
(a) temperatura do forno como função do tempo;
(b) deslocamento viscoso da amostra como função do tempo.

relaxação estrutural nas medidas de viscosidade da sílica vítrea também foram avaliadas:

4.5.1. Efeito da temperatura fictiva na viscosidade da sílica vítrea:

Primeiramente, o efeito da relaxação estrutural foi analisada medindo-se a viscosidade como função do tempo de permanência numa temperatura constante de medição, 1200°C. Nessa verificação, utilizou-se uma amostra de sílica vítrea comercial da Shin-Etsu, de especificação HLX, e obtida pelo processo Verneuil de fusão. A viscosidade foi medida periodicamente num intervalo total de 10 horas, à temperatura de 1200°C. Apesar da tendência de aumento da medida de viscosidade até o tempo de 4 horas, os resultados não mostraram diferenças significativas nos valores de viscosidade, como pode ser visto pelos dados da Tab.4.5.1 e da Fig.4.14, onde as flutuações de medidas estão dentro do erro experimental, $\Delta \lg \eta = \pm 0.02$ (η em poise).

O efeito da temperatura fictiva foi avaliada preparando-se amostras de sílica vítrea estabilizadas em diferentes temperaturas fictivas, isto é: 6 h a 1300°C, 24 h a 1200°C e 168 h a 1100°C. Dois conjuntos de amostras da sílica Shin-Etsu HLX foram preparadas nessas temperaturas, tendo-se realizado num dos conjuntos um pré tratamento à temperatura de 1400°C por 4 horas, para eliminar vestígios de qualquer tratamento que tenha sofrido anteriormente. Para fixar a temperatura fictiva, utilizou-se uma taxa de resfriamento de aproximadamente 20°C/min à partir da temperatura de estabilização.

Tabela 4.5.1. Medidas de viscosidade como função do tempo, a 1200°C:

Tempo (h)	Log η (poise)							
	1	2	3	4	6	7	8	10
HLX-1	12.73	12.78	#	12.85	12.84	#	12.84	12.83
HLX-2	12.78	12.78	12.80	12.79	#	12.78	12.80	#

Obs.: material: sílica vítrea Shin-Etsu HLX.
não medido

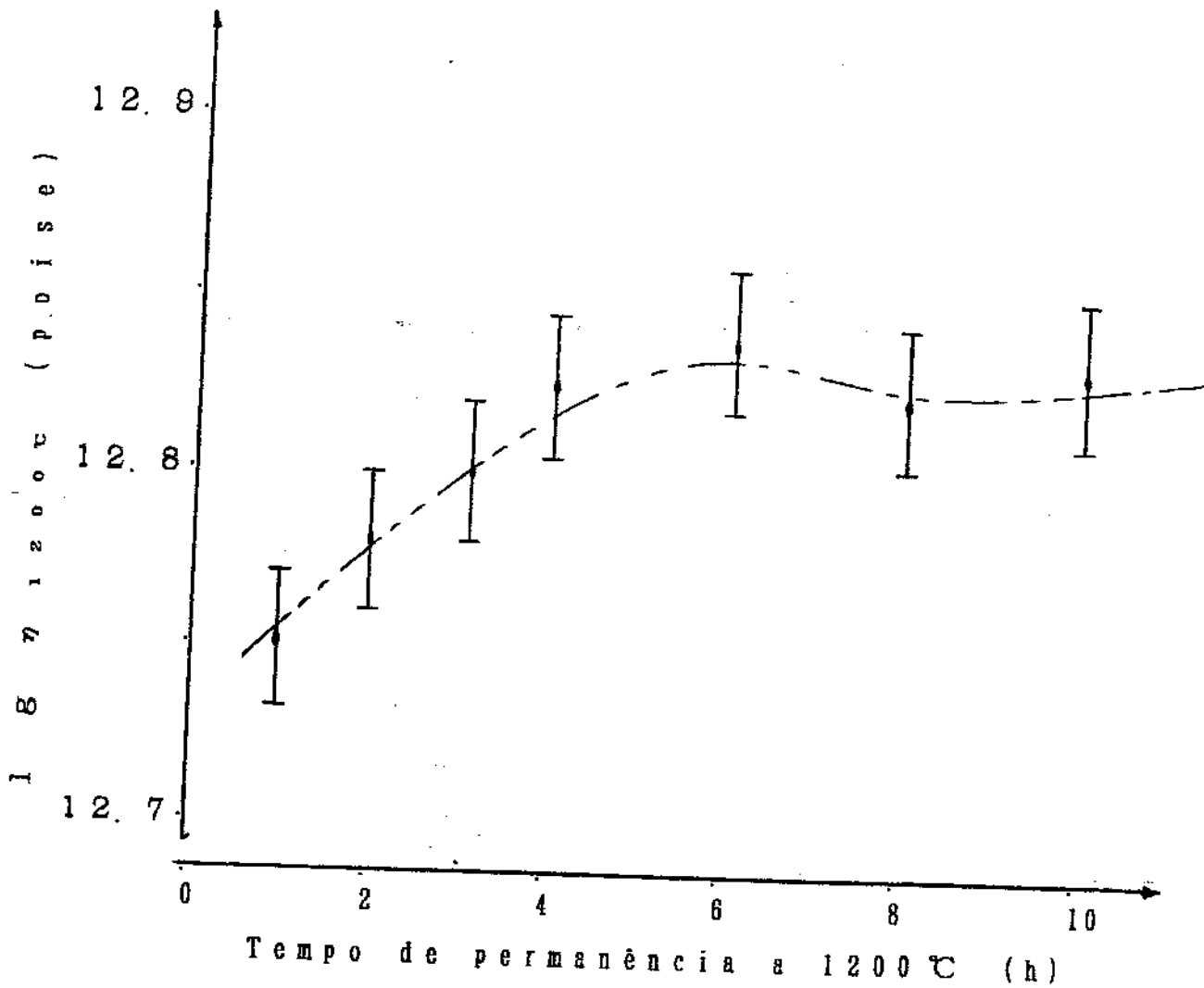


Figura 4.14. Medidas de viscosidade como função do tempo de relaxação na temperatura de medição: $\lg \eta_{1200}$ VS tempo.

Os resultados do estudo da temperatura fictiva estão listados na Tab.4.5.2, onde a viscosidade medida a 1200 °C apresentou um aumento máximo de aproximadamente 15% nas amostras estabilizadas a 1100°C com relação às amostras estabilizadas a 1300°C. Esta diferença observada em comparação com os resultados obtidos por Hetherington e Jack [23] pode ser devido ao fato do último ter utilizado uma taxa de resfriamento brusco (choque térmico em água), tendo congelado não apenas a estrutura, mas principalmente os defeitos presentes na temperatura de estabilização [27,28].

Como as amostras de sílica fundida estudadas neste trabalho não sofreram tratamento térmico posterior à fusão, e nenhum choque térmico foi aplicado às mesmas (amostras resfriadas ao ar após a fusão), as possíveis diferenças na temperatura

Tabela 4.5.2. Medidas de viscosidade da sílica fundida (Shin-Etsu HLX) estabilizada em diferentes temperaturas fictivas:

Amostra	Log η (η em poise)		
	a 1100°C	1200°C	1300°C
N-1300	13.89	12.71	11.72
T-1300	14.04	12.73	11.51
N-1200	14.00	12.74	11.56
T-1200	14.01	12.72	11.59
N-1100	14.10	12.78	11.45
T-1100	14.21	12.80	11.48

T- tratado a 1400°C por 4h antes de estabilizar a temperatura fictiva;
N- não tratado.

Obs.1) Tempo de estabilização: 6h a 1300°C, 24h a 1200°C e 168h a 1100°C;
Obs.2) Taxa de resfriamento para fixar a temperatura fictiva: 20°C/min.

fictiva, entre as várias amostras, não influiriam nas suas medidas de viscosidade, sendo portanto, qualquer diferença observada provenientes de outros fatores, como por exemplo dos parâmetros influentes na viscosidade estudados.

Na Fig.4.15, temos a viscosidade como função do recíproco da temperatura absoluta, onde as curvas são praticamente lineares e paralelas à curva da viscosidade de equilíbrio determinadas por Hetherington e Jack [43]. O paralelismo das curvas mostram que as condições de medidas realizadas no viscosímetro melhorado correspondem às medidas de viscosidade de equilíbrio, apesar do pouco tempo de estabilização utilizado (30 min).

Neste experimento, os valores de viscosidades medidos para a sílica HLX são coerentes com as especificações do fabricante [56], mostrando a confiabilidade das medidas de viscosidade por nós realizada. Ainda na Fig.4.15, nota-se que os valores de viscosidades obtidos por Hetherington e Jack são uma ordem de grandeza inferior aos da sílica HLX, em virtude da qualidade da sílica utilizada.

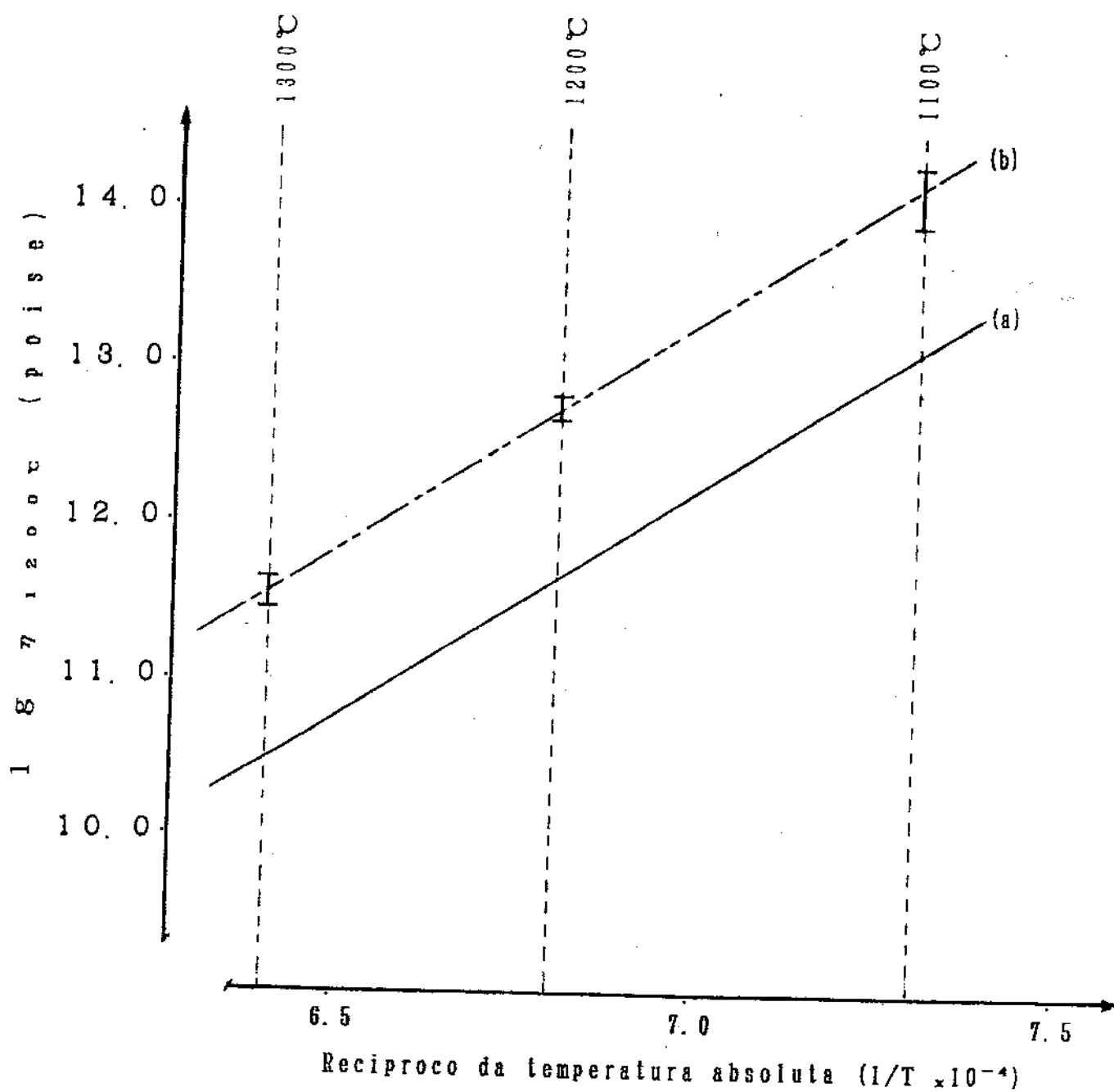


Figura 4.15. Viscosidade da sílica vítrea como função da temperatura fictiva:
 (a) viscosidade de equilíbrio [23];
 (b) faixa de viscosidade medidas nestes experimentos.

4.5.2. Medidas de viscosidade

Uma vez verificado que o grau de influência dos fatores intrínsecos à medição de viscosidade, como o tempo de medida e a temperatura fictiva, não afetariam os valores de viscosidade, as medidas foram realizadas normalmente segundo a metodologia descrita no Cap.2.5.4.

As Tab.4.5.3 a Tab.4.5.8 listam as viscosidades das sílicas fundidas estudadas, sendo que cada valor de viscosidade relacionado corresponde à média de três medidas.

Na Tab.4.5.3 temos os dados referentes à influência da mistura da chama no fundido, onde se verifica que a viscosidade aumenta com o aumento da proporção de H_2 , isto é, a mistura redutora permite a obtenção de fundidos de maior viscosidade, como pode ser observado na Fig.4.16. O aumento da viscosidade com a redução da mistura pode ser explicada pela hipótese levantada por Leko [22], onde devido à maior vaporização da sílica, as

Tabela 4.6.1. Medidas de viscosidades nas sílicas fundidas em diferentes proporções de chamas de H_2/O_2

Amostra	Mistura H_2/O_2	H_2+O_2 (l/min)	[OH] <i>bulk</i> (ppm _{v,t})	Log η (η em poise)		
				1100°C	1200°C	1300°C
KC- α 1	2.2/1.0	48.0	213	14.11	12.91	11.87
KC- α 2	2.0/1.0	48.0	292	14.05	12.90	11.66
KC- α 3	1.8/1.0	48.4	365	13.89	12.69	11.44
KC- α 4	2.2/1.0	39.1	248	14.17	13.01	11.74
KC- α 5	2.2/1.0	56.7	244	14.11	12.92	11.65

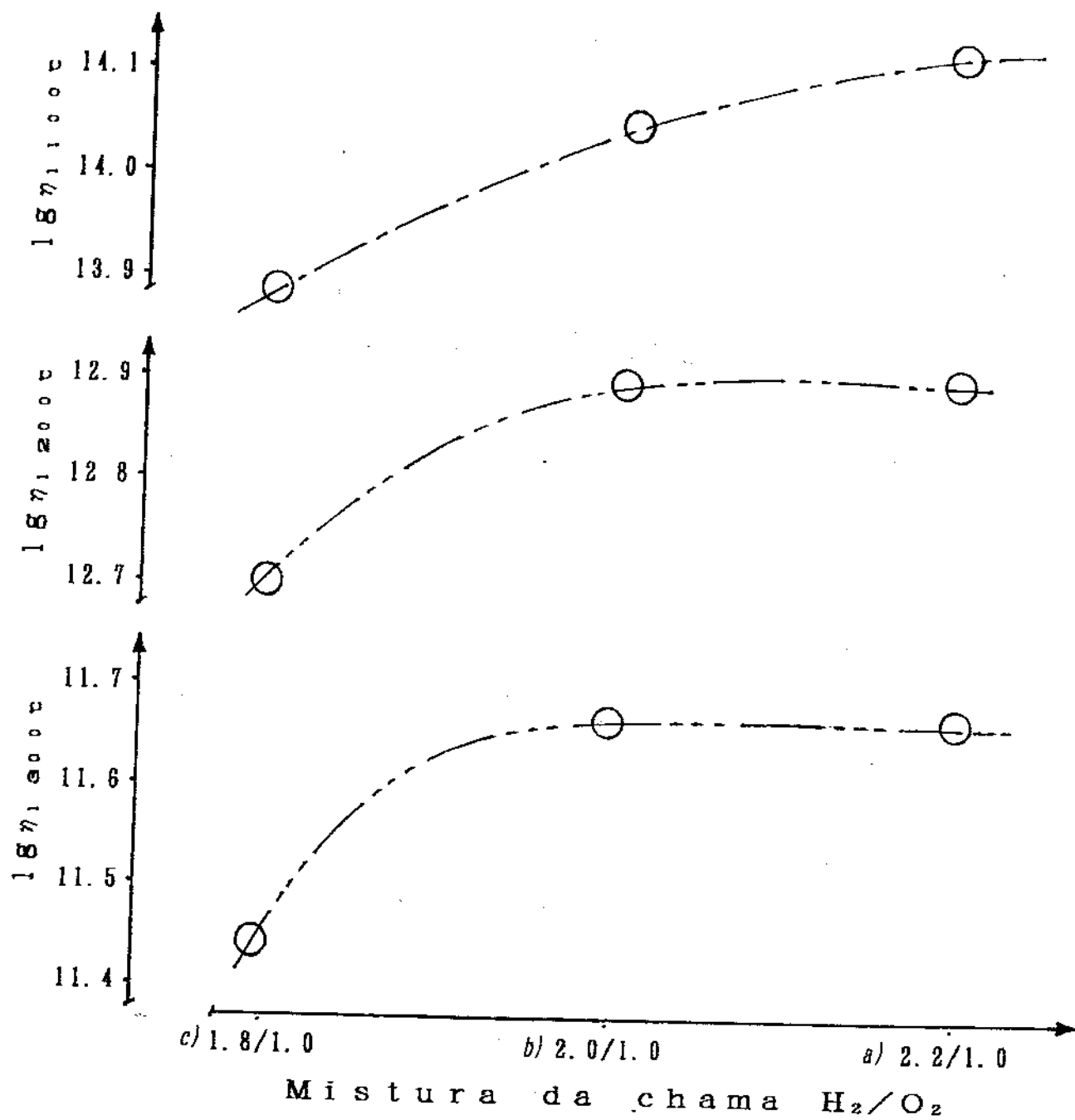


Figura 4.16. Influência da mistura da chama de fusão na viscosidade da sílica vítrea: a) chama redutora, b) neutra e c) oxidante.

impurezas presentes no material de partida são reduzidos, assim como uma maior porcentagem de impurezas passam para o estado inativo de modo a não romperem as ligações Si-O-Si. Essa hipótese de Leko explica também o maior valor de viscosidade observado na sílica KC- α 4 em relação às amostras KC- α 1 e KC- α 5 (todas fundidas com a mesma proporção de mistura redutora). Apesar de apresentar maior concentração de OH⁻, a amostra KC- α 4 foi fundida em temperatura inferior, permanecendo sob fusão por um período mais longo, e permitindo que uma maior proporção de impurezas se tornassem inativas.

A Tab.4.5.4 lista os dados de viscosidade das sílicas obtidas dos pós de referências e a Tab.4.5.5 das sílicas obtidas de pós com diferentes granulometrias. Representando-se os valores de viscosidade tomados a 1200°C, como função do tamanho de partícula, observa-se um aumento da viscosidade com a granulometria (Fig.4.17). O aumento da viscosidade com a granulometria, pode ser explicado pelo decréscimo da contaminação de OH⁻ com o aumento da granulometria, como vistos na Fig.4.8. Uma outra hipótese que poderia explicar esse aumento da viscosidade com a granulometria, seria devido aos efeitos da

Tabela 4.5.4. Medidas de viscosidade nas sílicas fundidas em chama de H₂/O₂: sílicas de referências

Amostra	Log η (η em poise)		
	1100°C	1200°C	1300°C
KC- α	13.91	12.69	11.47
IQ- α	13.84	12.62	11.48
HLX	14.06	12.80	11.74

Tabela 4.5.5. Medidas de viscosidade nas sílicas fundidas em chama de H_2/O_2 , a partir de pós de diferentes granulometrias

Amostra	Granul. (μm)	[OH] _{vitr} (ppm- _v)	Log η (η em poise)		
			a 1100°C	1200°C	1300°C
KC- α x	350-500	116	14.23	13.14	11.85
KC- α y	500-710	109	14.33	13.24	11.91
KC- α z	710-850	100	14.23	13.17	11.92
IQ- α x	<250	181	13.96	12.72	11.66

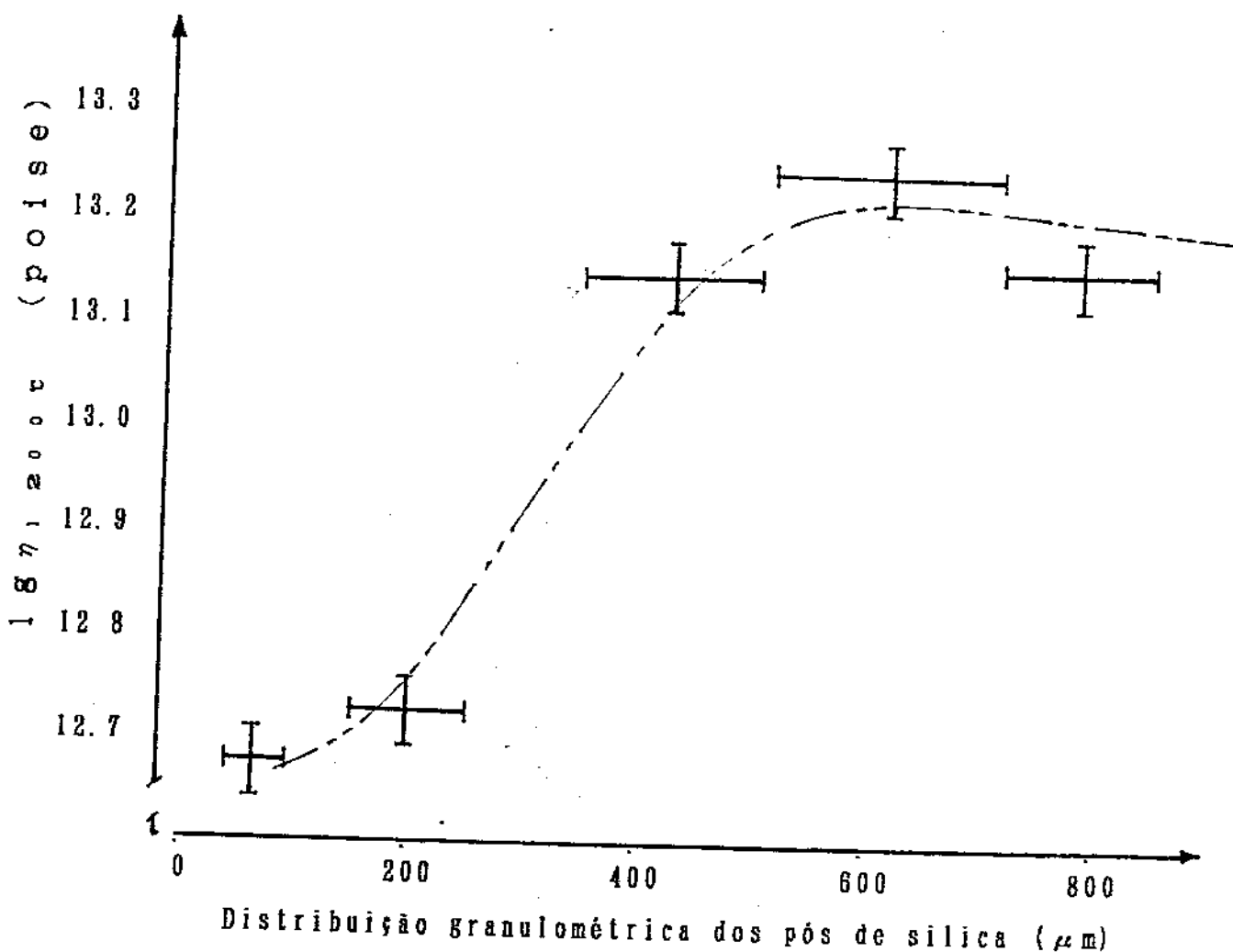


Figura 4.17. Viscosidade da sílica vítrea como função da granulometria dos pós utilizados para fusão.

granulosidade ("granularity") [57], funcionando como um material compósito, isto é, uma matriz de sílica amorfa impregnada de grãos de sílica "quase" cristalina. O termo "quase" cristalina seria referente à porção da sílica amorfa que apresenta um arranjo atômico compacto, formado por anéis de 6 tetraedros como na estrutura da cristobalita, mas sem apresentar a periodicidade característica dos cristais. Essa estrutura seria possível de se obter considerando-se que quanto maior o grão, mais difícil é a sua fusão por inteiro, isto é, funde-se a superfície, permanecendo no interior do grão uma fase cristalina ou quase cristalina.

Tabela 4.5.6. Medidas de viscosidade nas sílicas fundidas em chama de H_2/O_2 : pós de sílicas de diferentes estados alotrópicos

Amostra	trata- mento*	[OH] _{bulk} (ppm _{wt})	Log η (η em poise)		
			1100°C	1200°C	1300°C
IQ-A	A	495	13.52	12.40	11.33
NC-A1	B	570	13.34	12.04	10.89
NC-A2	B	291	13.81	12.48	11.38
MK-A2 _{am}	#	263	13.88	12.58	11.26
MK-A2 _{cr}	#	287	13.95	12.64	11.30
NC-C1	C	266	13.83	12.52	11.20
NC-C2	D	218	13.68	12.40	11.21
NC-C3	E	249	13.73	12.42	11.20
NC-C4	E	262	13.82	12.53	11.54
NC-C5	E	268	13.87	12.67	11.48

* referentes aos tratamentos térmicos especificados no Diag.3.2.
Obs.: sufixos A designam pó amorfo e C designam pó de cristobalita

As influências das formas alotrópicas dos materiais de partida, isto é, pó de cristobalita e amorfo, também foram analisadas com relação às medidas de viscosidade. A Tab.4.5.6 relaciona os dados de viscosidade dessas amostras, sendo que as amostras fundidas de quartzo α já foram mostradas nas tabelas anteriores.

Na Tab.4.5.7 pode se verificar a influência do OH^- na viscosidade da SiO_2 -sgf de alta pureza, onde, via de regra, quanto menor a concentração de OH^- , maior a viscosidade. A viscosidade como função da presença de OH^- , nestes experimentos, pode ser verificado na Fig.4.18, cujos valores de viscosidade são reduzidos de uma ordem de grandeza para concentrações de OH^- de aproximadamente 500 ppm_{v.t.}.

As amostras contendo baixa concentração de Al, 2 ppm_{v.t.}, e dopadas com apenas 2 ppm_{v.t.} de Na mostraram valores de viscosidade reduzidas por um fator aproximado de 10 em comparação com amostras dopadas com apenas 0.1 ppm_{v.t.} de Na, como observado na Fig.4.19.

O efeito de redução da viscosidade com o Na é amenizado pela adição de Al, como pode ser vista pelas amostras dopadas com aproximadamente 10 ppm_{v.t.} de Al, que para a mesma variação na concentração de Na das amostras anteriores teve uma redução nos valores da viscosidade por um fator menor que 2. A redução da viscosidade como função das impurezas Na e Al podem ser conferidos na Fig.4.19. Trabalhos até recentemente realizados [22,24], utilizando-se de sílicas purificadas à partir do quartzo natural, portanto com concentrações relativamente altas de Al, mostram que para se ter uma redução na viscosidade de uma ordem de grandeza, são necessários uma quantidade de aproximadamente 100ppm de Na

Tabela 4.5.7. Medidas de viscosidade nas sílicas fundidas em chama de H_2/O_2 :
pós de sílicas com diferentes conteúdos de silanol

Amostra	Tratamento*				Log η (η em poise)			
	atm.	T	t	[OH] _{lib} (ppm _w)	[OH] _{link} (ppm _w)	1100°C	1200°C	1300°C
NC-OH1	Ar	1300	x 2.5	90	291	13.89	12.56	11.25
NC-OH2	Ar	1300	x 5.0	60	284	14.01	12.70	11.34
NC-OH3	Ar	1300	x 10.0	30	239	13.95	12.69	11.34
NC-OH4	Ar	1300	x 20.0	20	210	13.88	12.58	11.26
NC-OH5	vácuo	1300	x 10.0	30	268	13.95	12.64	11.30
NC-OH6	ar	1300	x 10.0	260	407	13.45	12.10	10.90
NC-OH7	ar	1500	x 2.5	220	463	13.75	12.37	11.08
NC-OH8	ar	1500	x 5.0	150	484	12.73	12.44	11.16
NC-OH9	ar	1500	x 10.0	20	301	14.00	12.70	11.37
NC-OH10	ar	1500	x 20.0	0	225	14.03	12.80	11.44
NC-OH11	ar	1350	x 1.0	180	483	13.69	12.33	11.02
NC-OH12	ar	1350	x 2.0	100	324	13.86	12.54	11.21
NC-OH13	ar	1350	x 4.0	0	256	13.99	12.67	11.30
NC-OH14	ar	1350	x 10.0	0	271	14.00	12.68	11.31
NC-OH15	ar	1300	x 20.0	10	210	13.99	12.69	11.31
NC-OH16	ar	1250	x 50.0	30	294	13.89	12.61	11.26

* tratamentos térmicos especificados no Diagrama 3.3.

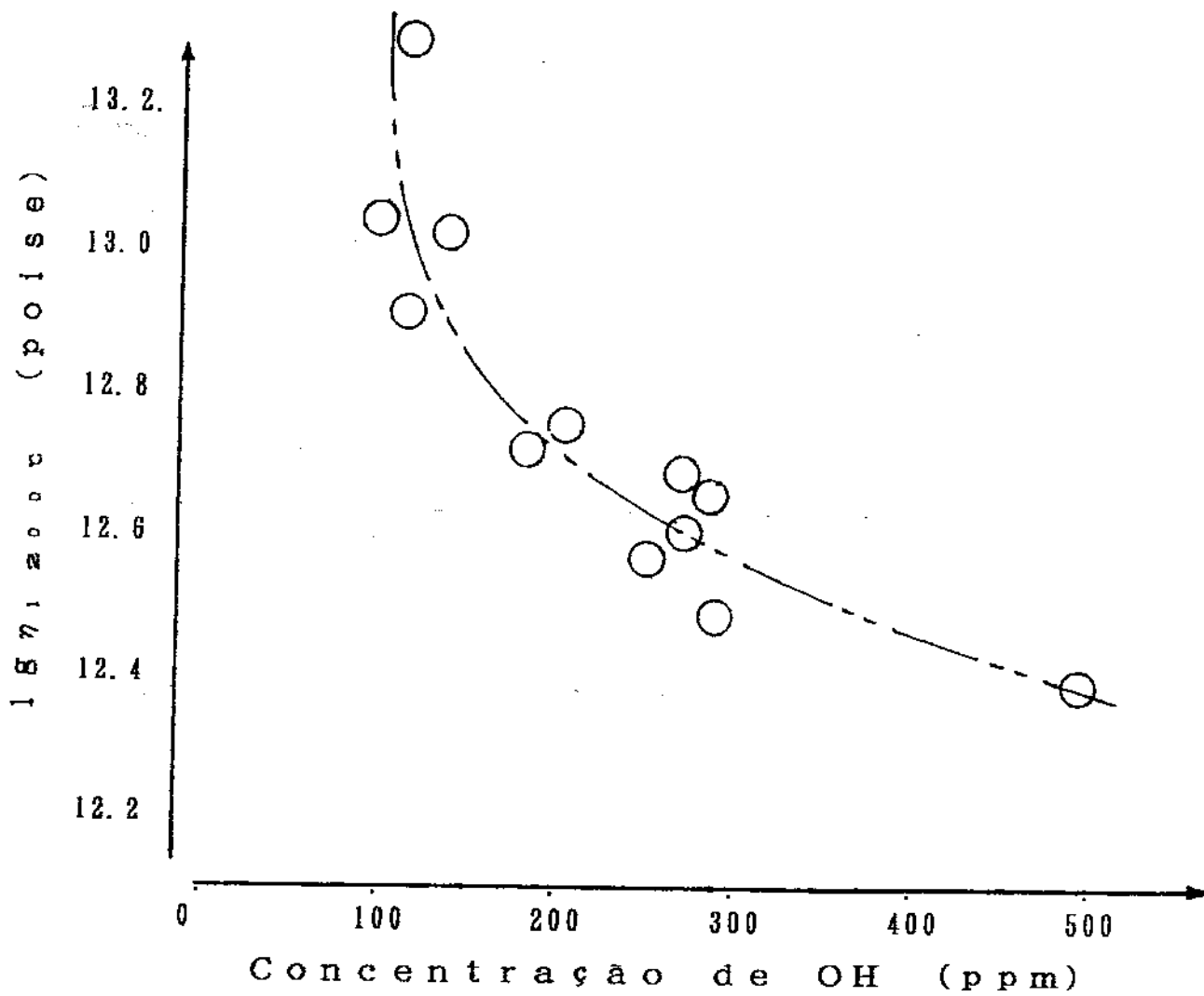


Figura 4.18. Viscosidade da sílica vítrea à 1200°C como função da concentração de OH^- .

Tabela 4.5.8. Medidas de viscosidade nas sílicas fundidas em chama de H₂/O₂: pbs de sílicas dopadas com Al e Na

Amostra	[Al] (ppm _{w.t.})	[Na]	Log η (η em poise)		
			a 1100°C	1200°C	1300°C
NC-D1	1.3	0.1	13.54	12.34	11.13
NC-D2	7.2	0.1	13.44	12.38	11.20
NC-D3	10.8	0.3	13.37	12.33	11.19
NC-D4	22.6	0.2	13.24	12.19	11.17
NC-D5	2.0	0.1	13.74	12.50	11.32
NC-D6	2.0	0.5	13.72	12.42	11.34
NC-D7	2.2	1.8	12.76	11.56	10.63
NC-D8	9.4	0.2	13.87	12.64	11.64
NC-D9	9.7	0.3	13.77	12.56	11.41
NC-D10	#	2.2	13.73	12.37	11.21

A influência das impurezas Al e Na na viscosidade da sílica vítrea pode ser observada na Tab.4.5.8. Amostras dopadas com diferentes concentrações de Al e apenas décimos de ppm de outras impurezas metálicas, apresentam um máximo na viscosidade para concentrações de Al próximas a 5 ppm como mostrados na Fig.4.20.

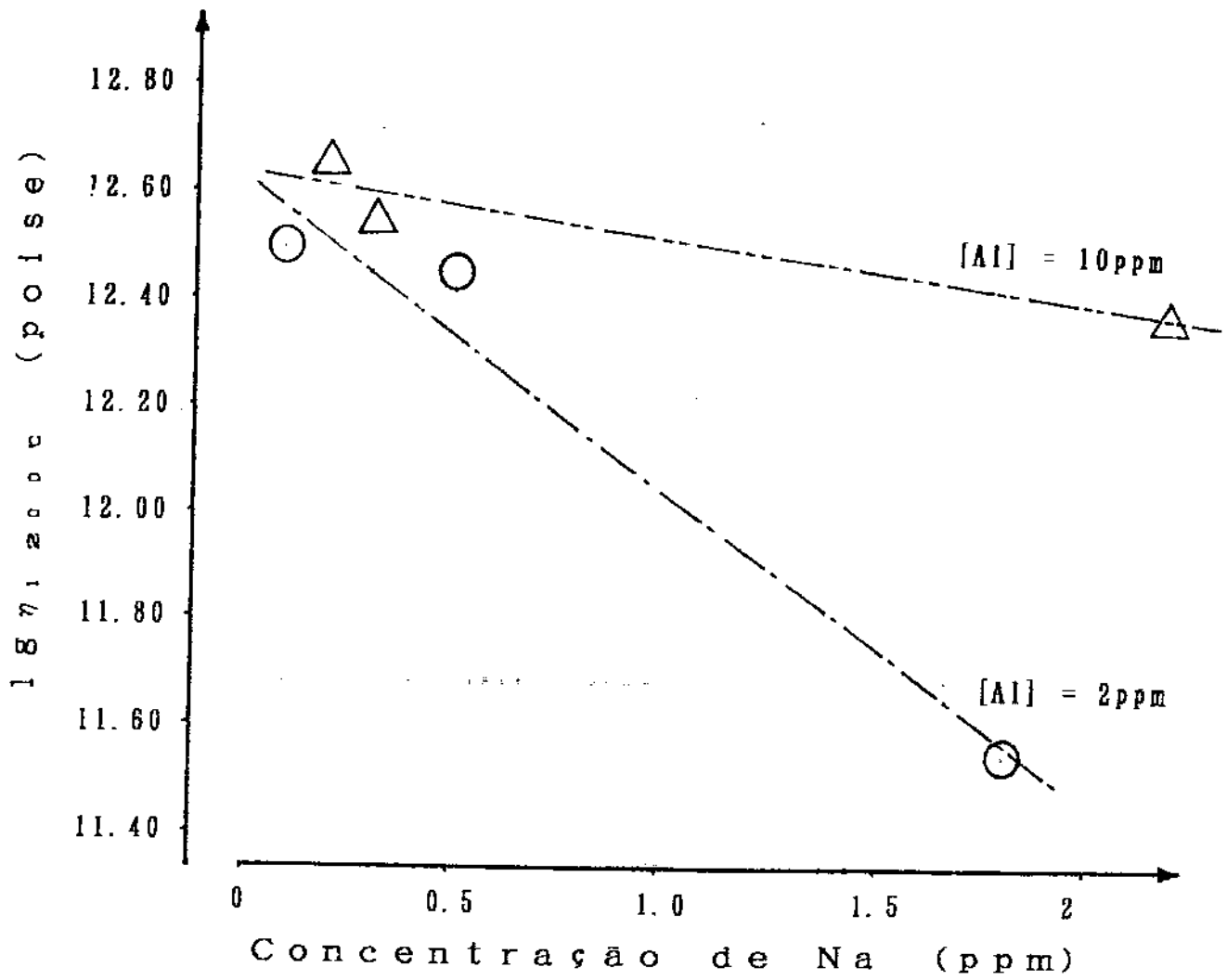


Figura 4.19. Viscosidade da sílica vítrea como função da concentração de Na, em amostras contendo 2 ou 10 ppm de Al.

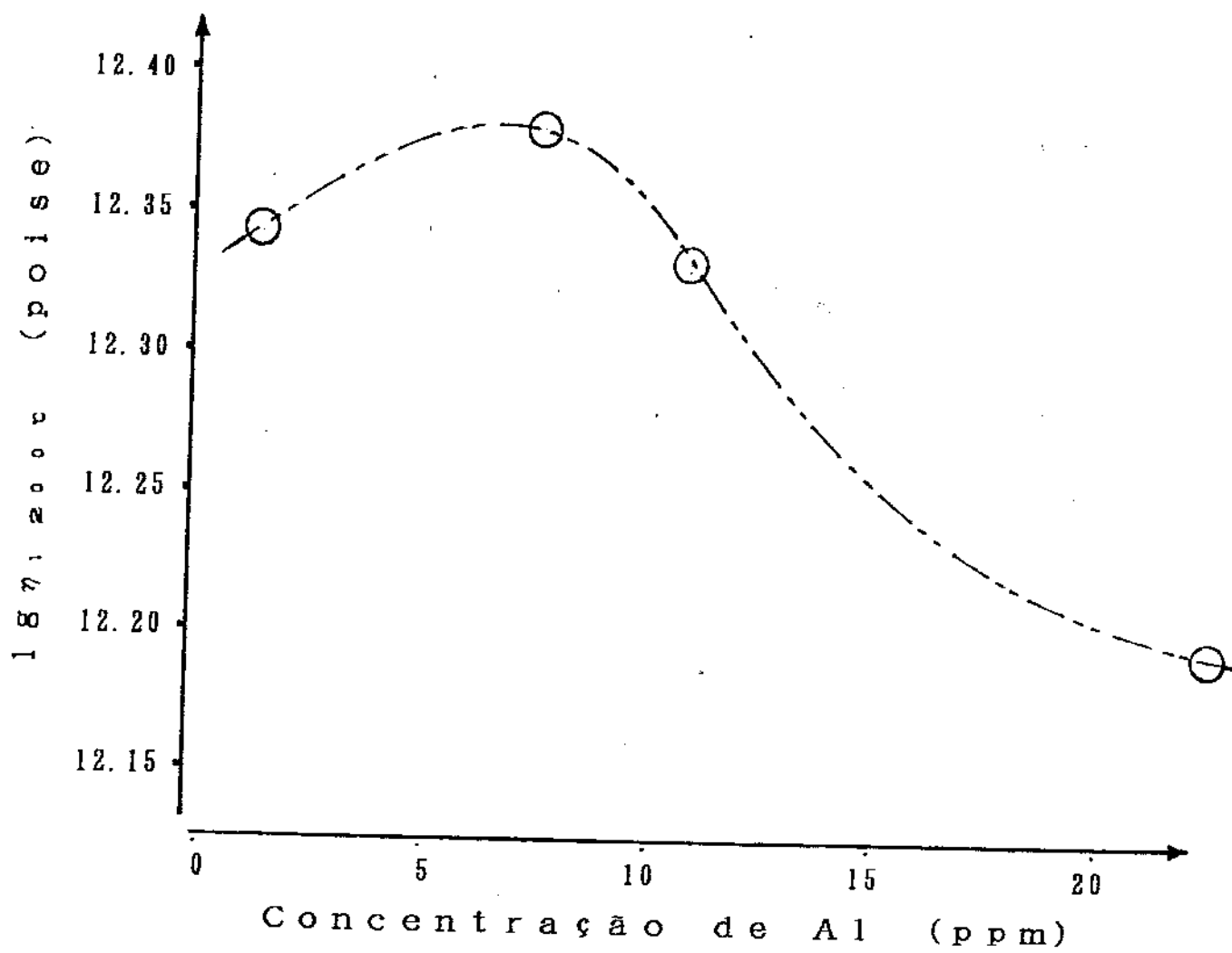


Figura 4.20. Dependência da viscosidade da sílica vítrea com a concentração de Al.

A influência do tipo de chama utilizado na fusão - chama de GLP em comparação com a chama de hidrogênio - na viscosidade da sílica fundida pode ser conferido na Tab.4.5.9 e pela Fig.4.21, onde se observa nitidamente um aumento da viscosidade das amostras fundidas com a chama de GLP.

Tabela 4.5.9. Medidas de viscosidade nas sílicas fundidas em chama de H₂/O₂ e GLP/O₂()*

Amostra	[OH] _{total} (ppm _w)	Log η (η em poise)		
		1100°C	1200°C	1300°C
KC- α	258	13.91	12.69	11.47
KC- α *	133	14.23	13.02	11.70
NC-A2	291	13.81	12.48	11.38
NC-A2*	202	13.96	12.77	11.54
NC-C4	262	13.82	12.53	11.54
NC-C4*	111	14.20	12.90	11.55
NC-D3	471	13.37	12.33	11.19
NC-D3*	365	13.51	12.38	11.44

Obs.: os sufixos designam a alotropia dos materiais de partida:

α para pó de sílica alfa;

A para pó de sílica amorfa;

C para pó de sílica cristobalita; e

D, para pó de sílica amorfa dopada com Al.

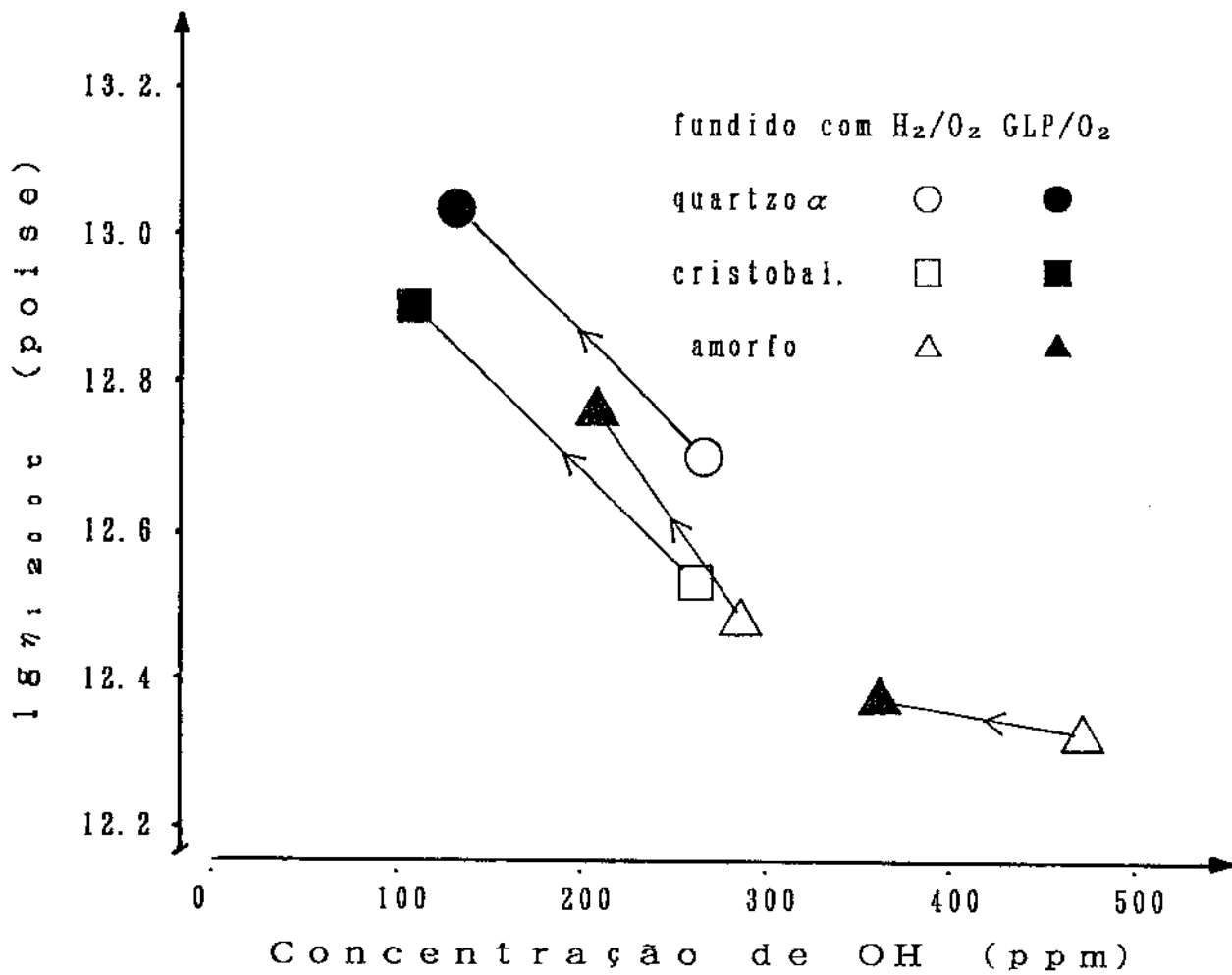


Figura 4.21. Aumento da viscosidade como função do conteúdo de OH^- das sílicas vítreas fundidas com GLP em relação às sílicas fundidas com H_2 .

4.6. Correlação entre a matéria-prima, condições de fusão e a viscosidade

Sabe-se que as propriedades físicas gerais da sílica vítrea sofrem influências de muitos parâmetros, onde, no caso da viscosidade, verificou-se que a presença de impurezas e o processo de beneficiamento são os principais responsáveis. Para se poder compreender as propriedades finais da sílica vítrea, os diversos fatores influentes devem ser analisados em um único contexto. No entanto, para se conhecer a importância de cada fator na inter-relação entre as características dos pós de sílica, condições de fusão, e a presença de impurezas metálicas e de radicais OH^- com a viscosidade da SiO_2 -sgf, esses fatores foram analisados isoladamente nos itens anteriores, sendo aqui estudadas em conjunto.

4.6.1. Viscosidade como função das características dos pós de sílica

Os principais fatores, observados das características dos pós de sílica, que afetam na viscosidade do seu material fundido foram:

- Tamanho de partícula dos pós de sílica;
- Concentração de silanol;
- Presença de impurezas metálicas.

O tamanho de partícula utilizado na fusão pode influenciar na viscosidade do vidro por dois fatores. O primeiro, devido à menor concentração de silanol para maiores tamanhos de partículas,

como consequência da menor área superficial por volume, permitindo a obtenção de fundidos de menor concentração de OH^- . A presença do OH^- estrutural rompe as ligações Si-O-Si formando grupos (Si-OH) e ligações Si-H [3,10,18,58], que enfraquecem a estrutura espacial refletindo numa diminuição da viscosidade. Esses efeitos explicam a função crescente da viscosidade com o aumento do tamanho das partículas de sílica utilizadas na fusão, observado na Fig.4.17. A influência apenas do OH^- na viscosidade da SiO_2 -sgf pode ser verificado na Fig.4.18, cujos resultados foram obtidos dos experimentos de fusão com pós de sílica de diferentes concentrações de silanol. O segundo fator é devido ao efeito da granulidade, explicado no Cap.4.5.2.

No processo Verneuil de fusão da sílica por chama, a grande maioria das impurezas metálicas presentes no material de partida são normalmente mantidas no processo de fusão, com exceção dos metais de fácil atomização (como no caso dos alcalinos, Na e Li), que se vaporizam no processo de fusão. A utilização de chama redutora facilita ainda mais o processo de vaporização parcial da sílica, e conseqüentemente das impurezas metálicas [3,22,23], explicando a grande redução de Na verificado nos experimentos com pós de sílica dopados com Na e Al (ver Tab.4.2, amostras NC-Dx e Fig.4.5), onde a concentração final de Na foi reduzido a 1/5 da concentração inicial.

O efeito das impurezas metálicas, principalmente dos alcalinos, na viscosidade da sílica vítrea ocorre pelo rompimento das ligações Si-O-Si, e pela grande mobilidade dos defeitos causados por essas impurezas [3,18,21]. Pelos resultados apresentados na Tab.4.5.8 e na Fig.4.19, concluímos que a

influência das impurezas alcalinas, estudadas aqui através do sódio, na viscosidade da sílica é muito mais efetiva do que se imaginava. Estudos anteriores [3,22,23,59] relatam que a presença do Na para reduzir a viscosidade da sílica de uma ordem de magnitude, necessitam de concentrações de Na da ordem dezenas (ou centenas) de ppm; no entanto, os resultados obtidos com as SiO_2 -sgf, de altíssima pureza, mostram que bastam apenas concentrações da ordem de alguns ppm para reduzir a viscosidade dessa mesma ordem de grandeza.

Até o presente, os estudos dos efeitos dos alcalinos na viscosidade da sílica eram realizados com materiais fundidos à partir dos pós de quartzo natural purificados. Nesses materiais, a presença da maioria dos metais são removidos a níveis de décimos de ppm, com exceção do alumínio, que nas melhores das condições chegam ao nível de 5 a 10 ppm. O Al, como impureza estrutural da sílica, é conhecida como um centro captor de cátions que funcionam como um compensador de cargas devido à valência 3^+ do Al. Os cátions capturados pelos centros de Al se tornam inativos como rompedores de ligações Si-O-Si não reduzindo a viscosidade da sílica vítrea. Os dados da Tab.4.5.7 e do gráfico da Fig.4.19 mostram que pequenas concentrações de Al, acima de 2 ppm, já são suficientes para reduzir drasticamente os efeitos do Na na viscosidade, sendo que um ponto de máximo da viscosidade como função da concentração de Al é observado, Fig.4.20; sendo a concentração de Al para o ponto de máximo, muito provavelmente a melhor razão molar Al/M funcionando como centro captor de cátions. Concentrações de Al acima dessa razão diminui a viscosidade, muito provavelmente por reduzir a densidade de

ligações espaciais. No presente estudo, encontrou-se um máximo para concentrações de Al próximas a 5 ppm, em comparação com concentrações da ordem de 100 ppm de Al observadas em sílicas vítreas obtidas de quartzo natural.

As diferentes formas alotrópicas dos pós de sílica, quartzo α , cristobalita e amorfo não apresentaram, por si só, influências significativas na viscosidade da sílica fundida. No entanto, as SiO_2 -sgf obtidas a partir das formas cristalinas geralmente apresentam maior viscosidade que as SiO_2 -sgf obtidas de pós amorfos, em razão da menor concentração de silanol presentes nas formas cristalinas, em virtude do tratamento térmico a que são submetidos.

4.6.2. Viscosidade como função das Condições de fusão

No processo de fusão de Verneuil por chama, os principais parâmetros do processo de fusão que mostraram uma influência direta na viscosidade da sílica fundida foram:

- Temperatura de fusão;
- Mistura e tipo de chama de fusão;
- Tempo de fusão.

A temperatura de fusão depende da temperatura de chama e do tamanho da chama utilizado (fluxo total dos gases de combustão). O principal efeito da temperatura de fusão se verifica na eficiência de fusão, como visto no Cap.4.1. A influência da temperatura de fusão na viscosidade só é percebida de modo indireto, através das diferentes temperaturas fictivas da SiO_2 -sgf. Como nos experimentos realizados a temperatura fictiva não

foi congelada por um resfriamento brusco, mas pelo resfriamento no ar à condição ambiente, os defeitos intrínsecos relativos à temperatura fictiva não foram mantidos, fazendo com que os efeitos da temperatura fictiva na viscosidade fossem amenizados, a ponto de não se observar diferenças significativas na viscosidade das SiO_2 -sgf fundidas em diferentes temperaturas de fusão (dados relacionados na Tab.4.5.3).

A mistura da chama (reduzora, neutra e oxidante) apresenta um efeito significativo na viscosidade, tendo-se observado um valor de viscosidade mais alto para a chama reduzora. Este fato pode ser explicado por dois motivos: primeiro devido à menor concentração de OH^- apresentado pela sílica fundida em chama reduzora, uma vez que a contaminação com OH^- é reduzido em virtude da maior taxa de vaporização da sílica; e segundo, a chama reduzora elimina uma maior porcentagem de alcalinos, além de fazer com que uma maior taxa de alcalinos passe para o estado inerte.

Neste trabalho foram realizados experimentos com dois tipos diferentes de chama de fusão: H_2/O_2 e GLP/O_2 . Comparando-se o comportamento de fusão com esses dois tipos de chama, observou-se apenas uma diferença: na incorporação de OH^- . Devido às características da chama de GLP, utilizou-se uma mistura muito rica (proporção de 1.0/2.8) comparada com a da mistura neutra (1.0/5.0). Esse forte caráter redutor da chama de GLP utilizado permitiu uma fusão com baixa taxa de incorporação de OH^- quando comparado com a contaminação oferecida pela chama de hidrogênio, isto é, 100ppm de OH^- para chama de GLP contra 200ppm de OH^- da chama de hidrogênio. A presença do carbono ajuda a reduzir ainda

mais a chama, sendo tido como agente dehidroxilante, e utilizado em tratamentos para reduzir a concentração de OH⁻ [54,55,56].

Um outro fator da condição de fusão que afeta a viscosidade é quanto ao tempo de fusão, principalmente quando realizada em atmosfera redutora. Um maior tempo de fusão significa maior tempo à altas temperaturas sob os efeitos de uma atmosfera redutora, que aumentam a taxa de evaporação da sílica, e contribuem na redução dos metais alcalinos, tornando-os inativo de modo a não romperem as ligações da sílica [22,23]. Esses efeitos se traduzem num aumento da viscosidade da sílica, como no caso da amostra KC- α 4 da Tab.4.5.3.

5. Conclusão

O trabalho desenvolvido na preparação e caracterização da sílica vítrea de alta pureza, obtido pelo processo de fusão por chama (técnica de Verneuil), utilizando pó de sílica sol-gel de alta pureza, permitiu a obtenção de uma sílica vítrea com características particulares de pureza/viscosidade inéditas até o momento. Foi realizado um estudo sistemático da influência das principais características desses pós de sílica (tamanhos de grãos, formas alotrópicas, conteúdos de silanol e presença de impurezas Na e Al) e dos efeitos dos parâmetros de fusão nas propriedades da sílica vítrea, cujos principais resultados são enumerados a seguir:

1. Resultados relativos às características do pós de sílica:

- 1.1. Os estados alotrópicos das sílicas de partida (quartzo α , cristobalita e amorfo) mostraram pequenas variações no valor da eficiência de fusão, tendo-se obtido o maior valor para o estado amorfo com 34.7% de eficiência média, seguido de 30.8% para o quartzo α e 24.6% para a forma cristobalita;
- 1.2. O sódio como impureza nas sílicas vítreas livres de alumínio (≤ 2 ppm), mostrou ser muito mais eficaz na diminuição da viscosidade do que se acreditava, chegando a reduzir a viscosidade em uma ordem de grandeza com a adição de apenas 2 ppm de Na;
- 1.3. O alumínio, como centro captor de cátions (H^+ e alcalinos),

apresentou maior contribuição no aumento da viscosidade para a concentração próxima a 5 ppm nas SiO₂-sgf (concentração total de alcalinos ≤ 0.5 ppm);

1.4. Observou-se no processo de fusão por chama utilizado, que a eficiência de fusão é função decrescente com o tamanho dos grãos, onde variações de dimensões entre 50 e 1000 μm causaram uma redução na eficiência de ~50% para menos de 5%;

2. Resultados relativos ao processo de fusão por chama:

2.1. O método de Verneuil por chama, por nós utilizado, mostrou ser um processo limpo de fusão da sílica, não apresentando contaminações metálicas acima de décimos de ppm, mesmo com o uso de combustíveis comerciais comuns (gases H₂, GLP e O₂), e sem necessitar de ambiente limpo especial. A SiO₂-sgf obtida por esse processo é um material livre de inclusões (bólbhas), sendo opticamente transparente no IV e UV (transmitância acima de 75% em λ = 200 nm para amostras com espessura de 2 mm), e possui alto grau de pureza, com conteúdos totais de impurezas metálicas inferiores a 0.1 ppm;

2.2. A fusão por chama mostrou ser um processo purificador do sódio e lítio, reduzindo para menos de 25% o seu conteúdo original de impurezas pelo processo de fusão;

2.3. A utilização da chama de GLP não apresentou contaminação com carbono em comparação realizada ao processo de fusão com chama de

hidrogênio;

2.4. A contaminação de OH durante a fusão da sílica por chama é praticamente independente do tipo de sílica de partida (forma alotrópica e do conteúdo inicial de silanol), agregando de 200 a 250 ppm de OH⁻ para fusão com chama de hidrogênio, e aproximadamente 100 ppm de OH⁻ para fusão com chama de GLP;

2.5. A viscosidade da sílica vítrea obtida por fusão em chama pode ser aumentada com a utilização de chama redutora à altas temperaturas de fusão;

2.6. No presente trabalho desenvolvemos uma sílica vítrea com excelentes propriedades de pureza e resistência mecânica, com grandes possibilidades de produção industrial, para aplicações em tecnologia de ponta. Apresenta ainda a grande vantagem de se utilizar de um processo simples e de menor custo de fusão que o processo por CVD.

6. Sugestões para próximos trabalhos

A aquisição comercial do pó de sílica de alta pureza, processada por sol-gel, já é possível, onde, a partir de agora, muitos estudos específicos com finalidades em aplicações tecnológicas e em conhecimentos básicos irão surgir utilizando-se desse novo material, como o trabalho aqui realizado. A compreensão fenomenológica da viscosidade na sílica vítrea ainda deixa a desejar, onde o uso do pó de sílica sol-gel de alta pureza em outros processos de fabricação, como a fusão elétrica ou em chama de plasma poderão trazer informações inéditas, assim como uma nova classe de sílica vítrea com características específicas.

Recentemente, foi desenvolvido um outro processo de purificação da sílica vítrea, permitindo a obtenção de materiais de altíssima pureza, a partir da sílica vítrea comum. O processo consiste em submeter o material a um forte campo elétrico, à altas temperaturas, que arrastam toda espécie de íons de impurezas através da estrutura da sílica. Esse processo, denominado de "sweeping" permite um melhor controle de impurezas, onde um estudo sistemático da viscosidade poderia ser realizado, seja para a obtenção de sílicas de maior viscosidade (campo tecnológico), seja para a compreensão fenomenológicas da viscosidade da sílica vítrea (campo científico).

7. Referências bibliográficas:

- [1] J.Hlavác, "The Technology of Glass and Ceramics: An Introduction, Glass Science and Technology, vol.4;
- [2] Apostila do curso Tecnologia de Vidro, FDTE/EPUSP/IPT (1987);
- [3] R.Brückner, J. Non Cryst. Solids, 5 (1970) 123-175;
- [4] L.Guaraldi Sr., Optical Spectra, Nov. (1980) 61-62;
- [5] J.D.Mackenzie, Electronics, September 19, (1966) 129-136;
- [6] M.H.Robinson, 29th Symposium in Newport Beach, Ca (1984);
- [7] J.S.Laufer, J.Opt.Soc.Am., 55 (1964)158-160;
- [8] R.J.Bell e P.Dean, Phil.Mag. 25 (1972) 1381;
- [9] F.J.Grunthaner e P.J.Grunthaner, Mat.Sci.Rep. 1 (1986) 65-160;
- [10] D.L.Griscom, J.Ceram.Soc.of Japan, 99, [10] (1991) 923-942;
- [11] W.H.Zachariasen, J.Am.Chem.Soc., 54 (1932) 3841;
- [12] K.Doi, J.Non Crystalline Solids, 68 (1984)129-136;
- [13] D.L.Evans, Nature, 212, Dec.17 (1966) 1353;
- [14] R.J.Bell e P.Dean, Nature, 212, Dec.17 (1966) 1354;
- [15] A.A.Lebedev, Bull.Acad.Sci.URSS, Sci.Phys., 4 (1940) 584 in;
- [16] C.H.L.Goodman, "New Way of Looking Glasses"
- [17] A.Dietzel, Glastechn.Ber. 22 (1948), 41, 81, 212 in;
- [18] G.N.Graves, Phil.Mag.B, 37, 4 (1978) 447-466;
- [19] K.Awazu e H.Kawazoe, J.Appl.Phys. 70 (1) (1991) 69-74;
- [20] R.Brückner, J.Non Cryst.Solids, 5 (1971) 177-216;
- [21] J.F.Bacon, A.A.Hasapis e J.W.Wholley Jr, Phys.Chem.of Glasses, 1, 3 (1960) 90-98;
- [22] V.K.Leko, Traduzido do Fizika i Khimiya Stekla, 5, 3 (1979) 258-278;

- [23] G. Hetherington, K.H. Jack e J.C. Kennedy, *Phys. Chem. of Glasses*, 5, 5 (1964) 130-136;
- [24] V.K. Leko, Traduzido do *Fizika i Khimiya Stekla*, 6, 5 (1980) 553-557;
- [25] J. Jäckle, *Phyl. Mag. B*, 56, 2 (1987) 113-127;
- [26] N.F. Mott, *Phil. Mag. B*, 56, 2 (1987) 257-262;
- [27] Th. Geber e B. Himmel, *J. Non-Crystal. Solids* 92 (1987) 407-417;
- [28] J.C. Mikkelsen, Jr. e F.L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids* 37 (1980) 71-84;
- [29] A.E. Geissberger e F.L. Galeener, *Phys. Rev. B*, 28, 6 (1983) 3266-3271;
- [30] J. Robertson, *Phyl. Mag. B*, 52, 3 (1985) 371-377;
- [31] A. Hayashi e M. Hori, *New Ceramics*, 10 (1989);
- [32] D. Torikai, C.K. Suzuki, H. Shimizu, T. Ishizuka, J. Yagi, K. Orii e T. Miyakawa, apresentado no "R.A. Weeks International Symposium on Science and Technology of SiO₂ Related Materials", Hawaii, 1994, aceito para publicação no *J. Non-Crystal. Solids*;
- [33] S. Sakka, in *Treatise on Material Science and Technology*, Vol. 2, Glass III, Eds. M. Tomozawa and R.H. Doremus, Acad. Press, 1982, pg. 129;
- [34] D. Torikai, Tese de Mestrado, publicação FEM 23/90;
- [35] A. Verneuil, *Compt. Rend.* 135 (1902) 791;
- [36] G.D. Oshesky e K.N. Hemmenway, *Lapidary J.* 16 (1962) 892;
- [37] C.H. More, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs.* 184 (1949) 184;
- [38] D. Torikai e C.K. Suzuki, submetido para publicação no *Glass Technology*, em Fev. 1994;
- [39] J. Adansk, *J. Appl. Phys.*, 36, 5 (1965) 1784-1786;

- [40] Manual Shimazu "Atomic Absorption Spectrophotometry for Beginners".
- [41] J.A. Dean e T.C. Raines, "Flame Emission and Atomic Absorption Spectroscopy - vol.1 - Theory. Publisher Marcell Dekker, NY (1969).
- [42] V.A.R. Oliveira e H. Iwasaki, "Tecnologia para Análise de Impurezas em Quartzo por Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS). Publicação interna DEMA-FEM-UNICAMP;
- [43] G. Hetherington e K.H. Jack, Phys. Chem. of Glasses, 3, 4 (1962) 129-133;
- [44] A. J. Mouson e J. P. Roberts, Trans. Brit. Ceram. Soc., 59 (1960) 388;
- [45] D. M. Dodd and D. B. Fraser, J. Appl. Phys., 37 (1966) 3911;
- [46] H. E. Hagy, J. Am. Ceram. Soc. 46, 2 (1963) 93-97;
- [47] Designação ASTM C598-72 (reaprovado em 1978) para "Standard Test Method for Annealing Point and Strain Point of Glass by Beam-Bending";
- [48] D. Torikai, C. K. Suzuki, H. Shimizu e T. Ishizuka, submetido para publicação no "Review of Scientific Instruments" em Fev. 1994;
- [49] F. T. Trouton, Proc. Roy. Soc. (London), 77 (1906) 426;
- [50] G. H. A. M. van der Steen e E. Papanikolaou, Philips Res. Repts 30 (1975) 103-119;
- [51] G. H. A. M. van der Steen e E. Papanikolaou, Philips Res. Repts 30 (1975) 192-205;
- [52] G. H. A. M. van der Steen, Philips Res. Repts 30 (1975) 309-319;
- [53] T. H. Elmer and H. E. Meissner, J. Am. Cer. Soc., 59, 5-6 (1976) 206-209;

- [54] G.M. Renlund and S. Prochazka, *J.Mat.Res.*, 6, 12 (1991) 2716-2722;
- [55] G.M. Renlund, S.Prochazka, and R.H.Doremus, *J.Mat.Res.*, 6, 12 (1991) 2723-2734;
- [56] J.F. Bacon, A.A.Hasapis and J.W.Wholley, Jr., *Phys. and Chem. of Glasses*, 1, 3 (1960) 90-98;
- [57] K.Rau, *Verres et Réfr.*, 2 (1963) 61-74;
- [58] P.P. Bihuniak, A. Calabrese and E.M. Erwin, *Comm.Am.Cer.Soc.*, August (1983) c-134-c135;
- [59] P.Donnadieu, *J.Non-Crystall.Solids*, 99 (1988) 113-117;
- [60] *Flame Spectroscopy*, Parts I and III by R.Mavrodineanu, Part II by H.Boiteux, John Wiley & Sons, Inc. NY (1965) 12-44;
- [61] A. G. Gaydon and H. G. Wolfhard, "Flames Their structure, radiation and temperature", Chapman and Hall Ltd. London (1970);
- [62] G.J.Dienes, *J.Phys.Chem.Solids*, 13 (1960) 272-278;
- [63] A. C. Wright and J. A. E. Desa, *Phys.Chem. of Glasses*, 19, 6 (1978) 140-141;
- [64] N. G. Ainslie, J.D. Mackenzie and D.Turnbull, *J.Phys.Chem.* 65 (1961) 1718-1724;
- [65] J.D.Mackenzie, *J.Am.Ceram.Soc.*, 43, 12 (1960) 615-620;
- [66] A.G. Borganov, V.S. Rudenko and I.I. Cheremisin, traduzido do *Fizika i Khimiya Stekla*, 10, 2 (1984) 208-216;
- [67] H. Iwasaki, F. Iwasaki, V. A. R. Oliveira, D. C. A. Hummel, M. A. Pasquali, P. L. Guzzo, N. Watanabe and C. K. Suzuki, *Japanese Journal of Applied Physics*, 30, 7 (1991) 1489-1495;
- [68] A.J.Cohen, *J.Phys.Chem.Solids*, 13 (1960) 321-325;
- [69] R.V.Adams, *Phys.Chem.Glasses*, 2, 4 (1961) 101-110;

- [70] D.R. Wolters & H.Verweij, *Piys.Chem.Glasses*, 22, 3 (1981) 55-61;
- [71] J.P. Williams, Y.S.Su, W.R.Sirzegowski, B.L.Butler, H.L.Hover and V.O. Altemose, *Ceramic Bull.*, 55, 5 (1976) 524-527;
- [72] M.E.Nordberg, *J.Am.Ceram.Soc.*, 27, 10 (1944) 299-305;
- [73] J.B. Bates, R.W. Hendricks and L.B.Shaffer, *J.Chem.Phys.*, 61, 10 (1974) 4163-4176;
- [74] P. Donnadieu, O. Jaoui et M. Kléman, *Phil. Magazine A*, 52, 1 (1985) 5-17;
- [75] S. Yamagata, *J.Ceram. Soc.Japan*, 100, 3 (1992) 337-341;
- [76] A.Hayashi, *New Glass*, 6, 1 (1991) 89-97.

"PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF VERNEUIL'S HIGH-PURITY VITREOUS SILICA FROM SOL-GEL SILICA"

ABSTRACT

Vitreous silica is one of the unique materials that combine excellent properties such as thermal, optical, dielectrical, mechanical, and chemical durability with the high-purity grade property. Traditionally, the brazilian quartz of the form of lascas, have been an important basic raw-material to the fabrication of vitreous silica. The best quality raw-quartzes from selected quartz mines in terms of impurity, and submitted to industrial process of purification, can reach to a material with the total metallic impurities of the order of 10 ppm. However, in the past few years, new silica powders have been developed by sol-gel process, with a purity grade of less than 0.1 ppm for the total metallic impurities; and the most important fact is that its production is independent of the natural raw-quartz.

These new silica powders were used for the preparation of vitreous silica by flame-fusion (Verneuil technique), that brought a new product of silica glass (SiO_2 -sgf) in terms of purity and strength properties. The present research was carried out in the joint cooperation project between UNICAMP and NIRIN (National Industrial Research Institute of Nagoya), with the collaboration of Nitto Chemical Company and Mitsubishi Kasei Corporation that supplied the sol-gel silica powders used to fusion, whose

materials still be in development.

Two types of combustivel gases were used for fusion: hydrogen and LPG -liquid propane gas; and two types of sol-gel silica powders were used for fusion: sol-gel silicas from sodium silicate solution ("water glass") and from tetrametoxi silane (alkoxide process). The influences of the main characteristics of the powders and flames on the fusion process and properties such as IR and UV transmittance and particularly on the viscosity of the fused silicas were studied.

The Verneuil process used was verified to be very clear, not showing metallic contaminations greater than 0.1 ppm. The aggregation of OH was verified to be dependent of the flame type, being reduced by using reduction flame such as LPG flame, that showed contamination of the order of 100 ppm compared with 250 ppm of OH introduced by the hydrogen flame. The viscosity of fused silicas free of Al ($[Al] \leq 0.1$ ppm) were observed to be more vulnerable to the alkalines, showing a viscosity values reduced by factor of 10 for Na concentration of only 2 ppm (compared with fused silicas of $[Na] = 0.1$ ppm). The SiO_2 -sgf shows metallic impurities of the same order (or even lower) of commercial silica glasses by chemical vapor deposition*, with the advantages to have concentration of OH 5 times lower, and viscosity values 10 times higher than. Another important factor is that the cost of the flame processing is cheaper than that of the CVD.

* type IV silica glasses , by Brückner classification.