

Agradecimentos

Este trabalho não teria sido possível sem o apoio e a amizade de algumas pessoas, como tal gostaria de deixar aqui o meu reconhecimento e agradecimento a todos que de modo direto ou indireto me ajudaram a realizar este projeto.

Ao Professor Doutor Jorge Costa Pereira pela orientação, paciência e disponibilidade não só neste trabalho como no meu percurso na licenciatura e mestrado em química, deixo aqui o meu profundo agradecimento.

À empresa Saint-Gobain Mondego pela oportunidade de realizar esta experiência de extrema importância, no mundo profissional.

À Engenheira Catarina Sá da Saint-Gobain Mondego, pela sua orientação como profissional, pela amizade e conselhos que decerto serão de extrema importância ao longo do meu percurso profissional.

Aos meus pais e ao meu irmão, pilares no meu desenvolvimento como ser humano, e dizer que sem eles não seria possível tornar-me química. Agradeço do fundo do coração todo o amor e apoio que me deram não só ao longo da minha formação académica como também da minha vida. Não há palavras que cheguem para expressar o quanto gosto de vocês e como são importantes para mim, obrigado por tudo.

Aos meus amigos que fizeram parte da minha vida em Coimbra, em especial à Ana Sofia Peixoto, Fábica Vicente e Ana Rita Andrade. Agradeço todo o apoio e amizade que me deram ao longo dos anos e todas as experiências fantásticas que vivemos nesta cidade inesquecível.

Às minhas amigas farenses, Alexandra Almeida, Inês Guerreiro, Ana Nunes, Ana Cristina Pacheco, Luísa Martins e Patrícia Martins, por vezes longe mas nunca esquecidas. Os anos passam mas apenas fortalecem a nossa amizade tão boa. Considero-me uma sortuda por terem entrado na minha vida e só desejo que todos tenham um amigo tão bom como vocês.

Por fim aos meus companheiros de almoço na fábrica, agradeço as horas bem passadas e recheadas de conversas interessantes e por vezes polémicas.

Objetivo

No trabalho desenvolvido pretende-se estudar a evolução das emissões gasosas do ião fluoreto, e procurar razões para o seu aumento nos últimos recorrendo à técnica analítica de potenciometria de electrodo de ião-seletivo. Este trabalho foca-se também na análise dos vários passos necessários ao controlo de qualidade em embalagens de vidro e a relação entre estes ao longo de oito meses de produção, através de algumas ferramentas estatísticas.

Resumo

O presente trabalho desenvolve-se no âmbito de um estágio curricular realizado na empresa Saint-Gobain Mondego, S.A. localizada no concelho da Figueira da Foz., com um foco de produção em vidro de embalagem, e ao longo deste ficar-se-à a conhecer por completo esta indústria desde a receção das matérias-primas até à expedição do produto.

Esta dissertação centrou-se nas áreas de ambiente e controlo de qualidade, mais propriamente na análise do aumento das emissões gasosas de fluor no últimos anos e no estudo estatístico relativamente aos ensaios físicos e químicos realizados a garrafas de cerveja de 250 mL e garrafas de vinho de 750 mL ao longo de oito meses de produção.

Em relação ao ambiente, a técnica analítica usada foi a potenciometria de eléctrodo ião-seletivo para a quantificação dos iões fluoreto, proveniente da principal matéria-prima no fabrico de vidro de embalagem, o casco (vidro reciclado), muitas vezes com uma incorporação que chega aos 85%. Os resultados obtidos mostram com sucesso que esta é a principal fonte de fluor no processo, apesar de se ter obtido concentrações baixas nas amostras analisadas, e que é possível baixar o teor de fluoreto com uma simples lavagem do casco.

Da análise dos dados dos ensaios físicos realizados às embalagens de cerveja e vinho, os testes estatísticos de correlação e modelação multivariada permitiram perceber a dependência das variáveis, pressão de rebentamento, capacidade, massa, índices de deslizamento do tratamento a frio e quente, o índice de recozimento e percentagem de casco incorporado e a sua relação com os defeitos ocorridos ao longo da produção.

Para o tratamento dos dados obtidos nos ensaios químicos utilizou-se as cartas de controlo de atributos ou cartas para limites de especificação, que têm como foco o controlo de valores individuais, para que seja possível obter uma produção mais estável e com menos defeitos.

As cartas de controlo foram realizadas para as matérias-primas utilizadas na produção de vidro de embalagem tais como o % de redox do vidro nas várias cores produzidas (verde, branco, âmbar e canela), % de minerais pesados e de ferro nas areias (amarela e branca) e % de ferro no calcário.

Abstract

The present work was developed within a curricular internship in the company Saint-Gobain Mondego, SA located in the municipality of Figueira da Foz, with a focus on manufacturing glass containers, and throughout this study will be known altogether this industry since the receipt of raw materials to shipping the product.

This dissertation focused on the areas of environmental and quality control, more specifically in the analysis of the increase of fluorine gas emissions in recent years and the statistical study on physical and chemical tests at beer bottles 250 ml and bottles of wine 750 mL over eight months of production.

Focusing on the environment, the analytical technique used was the potentiometric ion-selective electrode for the measurement of fluoride ions from the main raw material in the manufacture of glass containers, the hull (recycled glass), often with a merger that arrives to 85%. The results show successfully that this is the main source of fluoride in the process, despite having obtained low concentrations in the samples, and you can.

The analysis of data from physical tests performed on containers of beer and wine, the statistical tests of correlation and multivariate modeling enabled realize the dependence of variables, burst pressure, capacity, mass indexes slip hot and cold treatment, the index tempering and % of hull embedded and its relation to defects occurring during production.

For the treatment of data obtained from chemical tests we used the letters of control charts for attributes or specification limits, which focus on the monitoring of individual values, in order to get a more stable and less production defects. The control charts were made to the raw materials used in the production of glass containers such as redox % of the glass produced in various colors (green, white, amber and cinnamon), % heavy mineral and iron in the used sands (yellow and white) and % of iron in limestone.

Nomenclatura

λ - Comprimento de onda (nm)

Corr - Correlação

H_0 - Hipótese nula; assumida à priori como verdadeira

H_1 - Hipótese alternativa; complementar à hipótese nula

RSE - Erro padrão relativo; estimativa da dispersão do parâmetro estimado; do Inglês, Relative Standart Error

SE - Erro padrão, estimativa da dispersão do parâmetro estimado; do Inglês, Standart Error

ASTM - do Inglês, American Society for Testing and Materials

CC - Carta de Controlo

EGF - Emissões gasosas de flúor

EMAS - Normas de gestão ambiental, do Inglês, Eco management and audit scheme

ETARI - Estação tratamento de águas residuais industriais

IS - Selecção individual; do Inglês, Individual Section

ISO - do Inglês, International organization for standardization

IUPAC - Organização Internacional de Química Pura e Aplicada; do Inglês, International Union of Pure and Applied Chemistry

LOD - limite de detecção; do Inglês, Limit of detection

LOQ - Limite de quantificação; do Inglês, Limit of quantification

NC - Não Conforme

NO_x - Óxidos de azoto (ex: *NO*, *NO*₂, *NO*₃)

NP EN - Versão Portuguesa das normas europeias

OHSAS - Normas relativas à saúde ocupacional e segurança; do Inglês, Occupational Health and Safety Assessment Services

PTN - Condições de pressão e temperatura normais; corresponde a $p = 1 \text{ atm}$
e $T = 173.15 \text{ K}$ ($0 \text{ }^\circ\text{C}$)

SGM - Saint- Gobain Mondego, S.A.

Conteúdo

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento do Projeto	1
1.2	Caracterização geral da Saint-Gobain Mondego	1
1.3	O vidro e as suas características Físico-Químicas	2
1.3.1	Receção e armazenamento de matérias-primas	3
1.3.2	Fusão das Matérias-Primas	4
1.3.3	Anatomia de uma garrafa	5
1.3.4	Conformação da massa vítrea	6
1.3.4.1	Processo soprado-soprado	7
1.3.4.2	Processo prensado-soprado	8
1.3.5	Tratamentos superficiais e recozimento	9
1.3.5.1	Tratamento superficial a quente	11
1.3.5.2	Tratamento superficial a frio	12
1.3.6	Inspeção da qualidade das embalagens	13
1.3.7	Armazenamento do Produto Final e Expedição	14
2	Fundamentos Teóricos	17
2.1	Ambiente	17
2.1.1	O Elemento flúor	18
2.1.2	O electrofiltro	19
2.1.3	O casco	21
2.2	Controlo de qualidade	23
2.2.1	Controlo Químico	23
2.2.1.1	Índice redox	23
2.2.1.2	Determinação do teor de ferro	24
2.2.1.3	Determinação de minerais pesados nas areias	24
2.2.2	Controlo físico	24
2.2.2.1	Pressão interna	24
2.2.2.2	Níveis de Enchimento	25
2.2.2.3	Ângulo de deslizamento	26
2.2.2.4	Tratamento a quente	27
2.2.2.5	Grau de recozimento	28
2.2.3	Defeitos de fabrico	30
2.3	Técnicas analíticas	34
2.3.1	Espectroscopia de absorção molecular	34
2.3.1.1	Análise quantitativa	34
2.3.1.2	Instrumentação	36
2.3.2	Potenciometria	37

2.3.2.1	O electrodo ião-seletivo de flúor	38
2.4	Tratamento estatístico	39
2.4.1	Diagnóstico de outliers	39
2.4.2	Avaliação da correlação	40
2.4.3	Modelação multivariada	41
2.4.3.1	Estimativas paramétricas	41
2.5	Limiars analíticos	42
2.6	Cartas de controlo	43
3	Metodologias Experimentais	46
3.1	Reagentes	46
3.2	Equipamentos	46
3.3	Procedimentos Experimentais	47
3.3.1	Determinação do teor de Ferro III	47
3.3.2	Determinação do teor de Ferro no vidro e índice de Redox	47
3.3.3	Determinação da fração de minerais pesados nas areias	48
3.3.4	Determinação da teor de fluoreto no casco	48
3.3.4.1	Recolha e tratamento das amostras de casco	48
3.3.4.2	Calcinação das amostras de casco moídas	49
3.3.4.3	Curva de calibração	49
4	Resultados e Discussão	50
4.1	Análise do teor fluoreto no casco	50
4.1.1	Calibração	50
4.1.2	Quantificação	52
4.2	Análise de produto acabado	53
4.2.1	Garrafas de cerveja de 250 mL	54
4.2.1.1	Modelação multivariada	58
4.2.2	Garrafas de vinho de 750 mL	63
4.2.2.1	Análise de dependências	66
4.2.2.2	Modelação multivariada	68
4.3	Cartas de controlo de especificação	75
4.3.1	Redox do vidro canela	75
4.3.2	Redox do vidro verde	75
4.3.3	Redox do vidro Âmbar	76
4.3.4	Redox do vidro branco	77
4.3.5	Areia amarela e minerais pesados	78
4.3.6	Areia branca e minerais pesados	79
4.3.7	Calcário	80
5	Conclusão	81
5.1	Análise do fluoreto nas amostras de casco	81
5.2	Análise de produto acabado	82
5.2.1	Garrafas de cerveja 250 mL	82
5.2.2	Garrafas de vinho 750 mL	83
5.3	Análise das cartas de especificação	84
A	Reagentes usados nos procedimentos experimentais	89
B	Preparação das soluções	90

CONTEÚDO

ix

C Tabelas

92

Capítulo 1

Introdução

Nos dias de hoje a Qualidade e o Ambiente assumem um papel cada vez mais importante na nossa sociedade. O consumidor é mais exigente e naturalmente há uma preocupação maior por parte das empresas para que o seu produto seja sempre produzido com altos níveis de qualidade. O presente trabalho foi realizado numa indústria onde as normas para a Qualidade e para o Ambiente são cada vez mais rigorosas, especialmente no que toca às emissões gasosas. O incumprimento destas normas traz bastantes inconvenientes a uma indústria não só pela aplicação de coimas, como também a descreditação que resulta na perda de clientes.

1.1 Enquadramento do Projeto

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito da disciplina de Projeto Científico/Industrial no Mestrado em Química e na área de especialização do Controlo de Qualidade e Ambiente e foi realizado em colaboração com a empresa Saint-Gobain Mondego SA, localizada em Fontela, pertencente ao concelho da Figueira da Foz. A Saint-Gobain Mondego, SA pertence ao grupo francês Saint-Gobain e produz vidro de embalagem para a indústria alimentar. Esta empresa tem como principais objetivos a qualidade dos produtos e serviços prestados aos clientes assim como a minimização dos impactes ambientais para um desenvolvimento mais sustentável.

1.2 Caracterização geral da Saint-Gobain Mondego

A Saint-Gobain, Mondego S.A. iniciou a sua atividade a 2 Outubro de 1987 nas antigas instalações da Vidreira da Fontela, com o nome de Vidreira do Mondego.

Inicialmente a vidreira começou apenas com um forno de tecnologia Sorg já existente nas instalações. Depois de alcançar algum sucesso surge a necessidade em 1991 da construção de um segundo forno, este já com tecnologia Saint-Gobain preparado para dar resposta aos mercados de vinhos.

Em 1996 chegou-se à conclusão que é necessário substituir o primeiro forno por um novo, este também com tecnologia Saint-Gobain, e com maior capaci-

dade de produção. O forno I passa a produzir embalagens de cor branca e âmbar.

Em 1999 o combustível usado em substituição do fuel passa a ser o gás natural de modo a diminuir os impactos ambientais. Neste mesmo ano o forno II é ampliado e passa a ter uma capacidade máxima de fusão de 350 toneladas por dia e mais uma linha de produção.

Em 2000 dá-se o arranque do forno II, bem como a modernização das máquinas de inspeção (controlo de qualidade) e embalagem (paletização).

No dia 2 de janeiro de 2002, a Vidreira do Mondego, passa a chamar-se Saint-Gobain Mondego SA, como permaneceu até aos dias de hoje.

Em 2006 o forno I volta a ser substituído por um novo, também este com mais capacidade de fusão e mais linhas de produção.

Em 2007 a empresa deu um passo em frente no melhoramento ambiental ao instalar um electrofiltro que permitiu reduzir as emissões gasosas em 170 toneladas por dia. Este electrofiltro foi o primeiro a existir em Portugal numa fábrica de vidro de embalagem.

Para finalizar em 2008 o forno II volta a ser substituído por um novo com ainda maior capacidade de produção. O investimento feito entre 2006 e 2008 permitiu que a produção máxima diária chegasse às 750 toneladas por dia. O processo de produção na Saint-Gobain é em regime contínuo, 365 dias por ano [1].

Uma preocupação constante da Saint-Gobain Mondego é a sustentabilidade da sua atividade, pelo que tem implementado um Sistema de Gestão Integrado de acordo com os seguintes referenciais: Qualidade NP EN ISO 9001; Ambiente a NP ISO 14001 e EMAS; Segurança e Saúde OHSAS 18001; Higiene e Segurança Alimentar NP EN ISO 22000 e PAS 223 e Inovação NP EN 4457 [2].

1.3 O vidro e as suas características Físico-Químicas

O vidro é um material cerâmico que se define como todos os materiais inorgânicos não metálicos obtidos geralmente após o tratamento térmico a temperaturas elevadas. Distingue-se de outros cerâmicos por ser uma substância homogénea e amorfa resultante de uma massa líquida à base de sílica, arrefecida até um estado rígido sem cristalização. Um material amorfo caracteriza-se por apresentar um arranjo atómico semelhante ao de um líquido e ordens atómicas de curtas distâncias. O vidro é constituído na sua maioria por sílica (SiO_2) e a distância média entre estes átomos é de 3.6 Å não havendo distâncias superiores a 10 Å. A melhor definição para o vidro é que ele é um sólido não cristalino que sofre um fenómeno de transição vítrea [3].

De seguida iremos explicar o processo industrial, nas suas fases mais relevantes. Na figura (1.1) apresenta-se um esquema geral de todo o processo de fabrico desde a incorporação das matérias primas até à expedição do produto acabado.

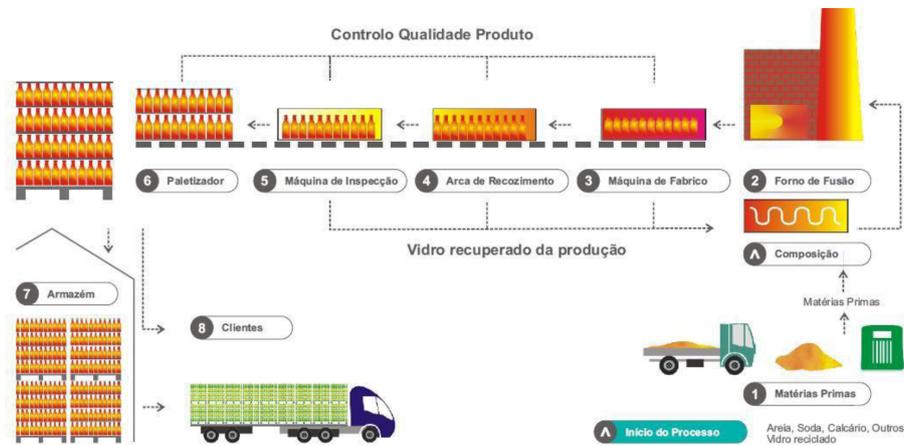


Figura 1.1: Esquema simplificado do processo de produção de vidro de embalagem na SGM desde a entrada das matérias-primas (1) até a expedição para os clientes (8), adaptado de [4].

Este circuito de materiais do processo produtivo na SGM será agora explicado mais em detalhe, explicitando a suas fases mais relevantes.

1.3.1 Receção e armazenamento de matérias-primas

O processo inicia-se com a recepção das matérias-primas que são colocadas em silos de armazenamento, ver figura (1.2).

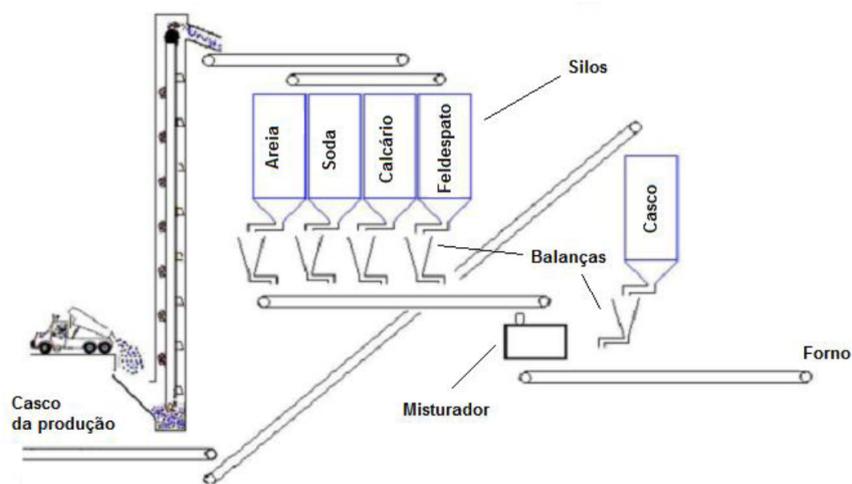


Figura 1.2: Esquema representativo da recepção e armazenamento das matérias-primas para dar entrada no início do processo de formação do vidro na SGM [4].

Nestes silos existem balanças que pesam em proporções adequadas cada uma das matérias-primas tendo em conta o produto em fabricação, para que possam passar aos silos de espera onde permanecem até que comece o processo de fusão.

A juntar a estas matérias-primas temos também o casco (vidro reciclado e grande parte da matéria-prima), as lamas secas provenientes da ETARI da fábrica e os resíduos existentes no depósito do electrofiltro.

O casco é proveniente de duas fontes: Casco próprio e casco externo. O casco próprio é vidro que foi rejeitado durante o processo de fabricação por não apresentar a qualidade exigida pelos critérios da empresa. O casco externo é recebido como matéria-prima e passa por um processo de seleção onde se testa a sua qualidade, não podendo apresentar uma percentagem superior a 9 % de cerâmicos, opalas e pedras. [4]

1.3.2 Fusão das Matérias-Primas

O processo de fusão é gerado por dois fornos do tipo regenerativo¹, que possuem sistemas de recuperação de calor, ver esquema da figura (1.3).

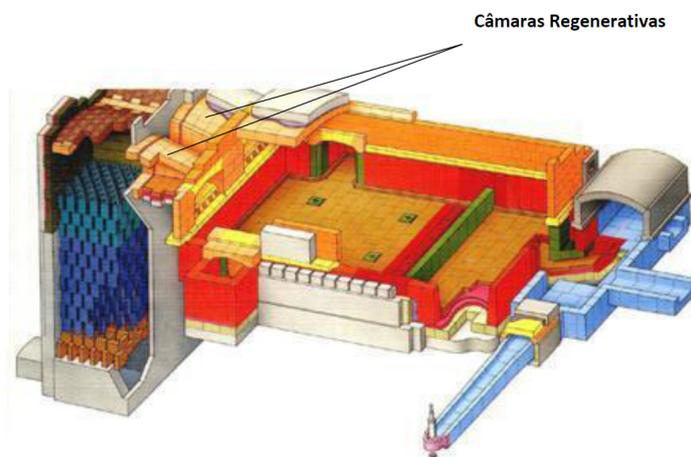


Figura 1.3: Esquema exemplificativo de um forno regenerativo de Boucle como o da SGM, adaptado de [4].

O combustível usado é o gás natural auxiliado por um sistema elétrico.

À medida que a temperatura do forno aumenta alguns dos gases começam a decompor-se libertando-se da matéria-prima, ocorrendo as primeiras reações de descarbonatação a 550 °C. O calor dos gases residuais é utilizado para pré-aquecer o ar antes da combustão através da passagem destes por uma câmara de material refractário que absorve o calor. O forno apenas queima de um lado de cada vez e ao fim de 20 minutos a combustão inverte-se, levando o ar de combustão a passar por uma câmara regenerativa previamente aquecida, mencionada acima. Assim obtém-se uma temperatura de pré-aquecimento na ordem dos 1200 °C o que produz uma eficiência térmica maior .

A matéria-prima entra por bocas de enforma localizadas lateralmente, que possuem queimadores e proporcionam o calor suficiente para que ocorra fusão geralmente a uma temperatura próxima dos 1550-1600 °C. Depois da fusão o

¹Designados de na SGM por fornos I e II.

vidro passa por uma zona constituída por feeders², onde é feita a afinagem do vidro e a sua homogeneização, para que se possa proceder à conformação.

A afinação e homogeneização do vidro é um passo crucial no que diz respeito à qualidade do aspeto do vidro na qual se define pela quantidade de bolhas presentes no produto final. Estas bolhas são resultantes do dióxido de carbono e componentes do ar libertados durante o processo e para que sejam eliminadas ainda no processo de fusão adiciona-se um agente afinante que tem como função a libertação de gases que se dissolvem na massa vítrea, aumentando o tamanho das bolhas de modo a que estas subam até à superfície ou que sejam absorvidas. O afinante usado neste caso é o sulfato de sódio.

À temperatura a que o forno se encontra o sulfato de sódio decompõe-se em óxido de sódio, óxidos de enxofre e oxigénio. As bolhas de oxigénio combinam-se com o dióxido de carbono aumentando o tamanho da bolha para que esta se dirija até à superfície da massa vítrea onde é eliminada e os gases de óxido de enxofre são eliminados nas emissões gasosas.

Antes da conformação as gotas de vidro são cortadas por tesouras a uma velocidade constante de modo a que estas contenham a mesma massa de vidro, ver figura (1.4) [4].



Figura 1.4: Detalhe fotográfico do local de saída das gotas de massa vítrea (gota dupla), antes da conformação, para os moldes SGM.

1.3.3 Anatomia de uma garrafa

Para que a identificação dos defeitos visuais fosse mais detalhada atribuiu-se nomes às diferentes partes de uma embalagem. Na figura (1.5) apresentamos a anatomia de uma garrafa.

²Do Inglês, canais de alimentação do processo.

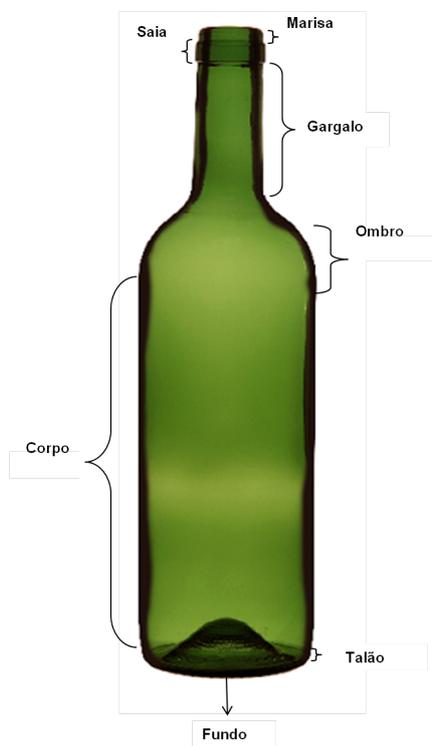


Figura 1.5: Esquema representativo para caracterização da garrafa em termos anatómicos.

A garrafa compõe-se essencialmente de três partes - gargalo, corpo e fundo.

1.3.4 Conformação da massa vítrea

Na fase de conformação o vidro ganha a forma da embalagem. Como mencionado acima, a massa vítrea é cortada por tesouras, que se transformam em gotas de vidro fundido. Estas gotas são encaminhadas por canais (feeders) até as máquinas de conformação, ou máquinas IS³ e é constituída por várias secções dispostas lado a lado. Na figura (1.6) apresenta-se um detalhe fotográfico desta máquina.

³O nome atribuído "IS" a estas máquinas está relacionado com os fenómenos de Injecção de massa e Sopro.



Figura 1.6: Fotografia da máquina IS de gota dupla da SGM evidenciando onde ocorre a desenformação da garrafa e sua colocação na linha de produção.

Cada secção da máquina IS tem cavidades que correspondem ao número de gotas a formarem simultâneo. Estas máquinas conformam desde gotas simples a gotas duplas e triplas e as embalagens saem destas a uma temperatura de 600 °C. Esta temperatura permite assegurar que as embalagens estão suficientemente solidificadas para serem retiradas pelo transportador [4]. A conformação pode ser feita através de dois processos, Soprado-Soprado ou Prensado-Soprado. O primeiro é mais usado na fabricação de embalagens mais pesadas (garrafões de 5L e garrafas de vinho) e o segundo para embalagens mais ligeiras (garrafas de cerveja e frascos). Vejamos em pormenor os passos para cada processo.

Existem essencialmente dois tipos de conformação do vidro - o processo soprado-soprado e o processo prensado-soprado.

1.3.4.1 Processo soprado-soprado

No processo de conformação da gota por via soprado-soprado resume-se às seguintes fases representadas na figura (1.7).

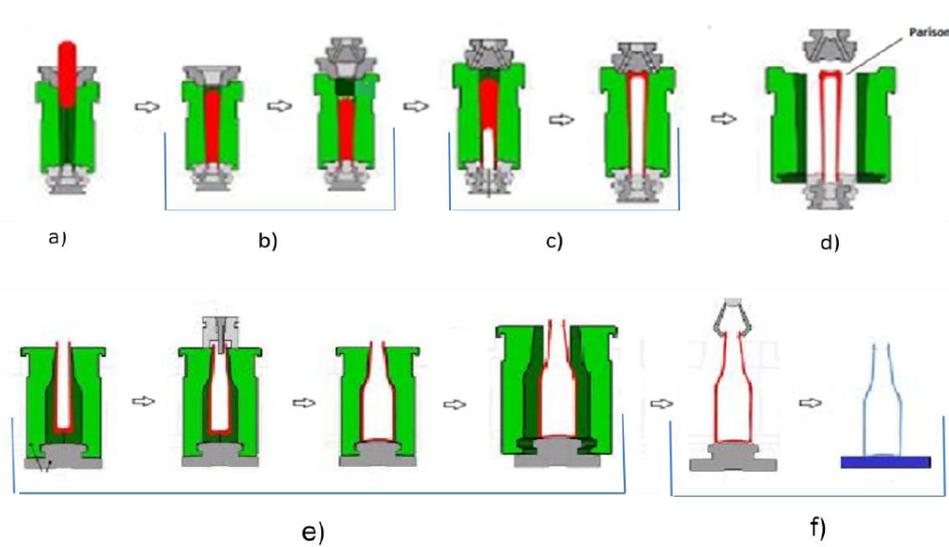


Figura 1.7: Fluxograma do processo de conformação do vidro soprado-soprado; neste processo a forma final do recipiente de vidro apenas depende da injeção de ar quente sobre a película de vidro fundido de encontro à parede interna do molde [5].

De acordo com o fluxograma anterior as fases mais relevantes do processo são seis:

- (a) carda de gota - a gota de vidro é colocada num pré-molde;
- (b) compressão - o ar comprimido injetado dentro do pré-molde completa a formação da marisa;
- (c) sopro de Parison - o ar comprimido é injetado para dentro da massa de vidro ocupando o espaço interno do pré-molde formando o parison (pré-formato);
- (d) transferência - o parison preso pela marisa, passa para o molde onde se dá a conformação final;
- (e) sopro final - injeta-se ar comprimido dentro do parison para que este tome o formato final da garrafa;
- (f) extração - o molde abre-se e a garrafa é agarrada por um mecanismo com pinças que a coloca sobre uma placa de ventilação para que esta arrefeça [5].

1.3.4.2 Processo prensado-soprado

No caso do processo de conformação por via de prensa-sopro, há intervenção de dois fenómenos distintos na moldagem do vidro - a cunhagem e o sopro, ver o fluxograma da figura (1.8).

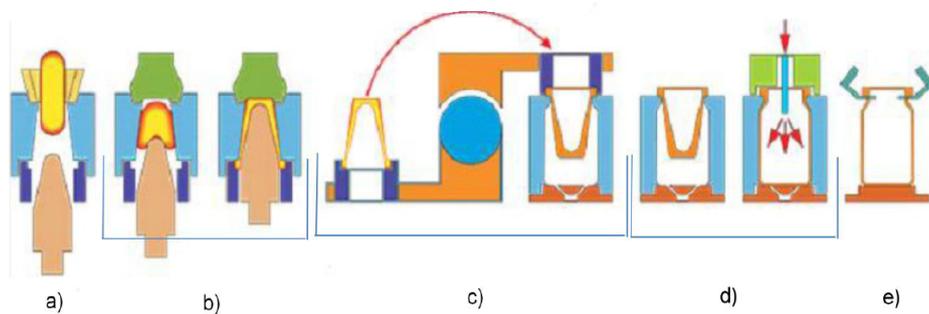


Figura 1.8: Fluxograma do processo de conformação do vidro prensado-soprado; neste processo a forma final do recipiente depende de uma fase inicial de prensagem mecânica e de uma fase posterior de sopragem [5].

O processo designado de prensagem-sopro, apresentado no fluxograma anterior pode ser descrito em cinco passos fundamentais [5]:

(a) carga de gota - a gota de vidro chega dentro de um pré-molde e é introduzida sobre um punção de prensagem;

(b) prensagem - o vidro que foi prensado contra o fundo do pré-molde é novamente prensado entre punção de prensagem e as paredes do pré-molde, até à formação da marisa. Neste processo a marisa é a última parte do parison a ser formada;

(c) transferência - o parison preso pela marisa é transferido do pré-molde para o molde onde a conformação será finalizada;

(d) sopro final - injeção de ar comprimido dentro do parison para que a garrafa seja formada;

(e) extração - após o sopro final e a abertura da forma, um mecanismo de garras pega na embalagem pelo gargalo e coloca-a sobre uma placa de arrefecimento.

1.3.5 Tratamentos superficiais e recozimento

Após a fase de conformação as embalagens passam por três tratamentos - tratamento superficial a quente, recozimento e tratamento superficial a frio. Para que entendamos melhor este processo, vamos interpretar o gráfico da figura (1.9).

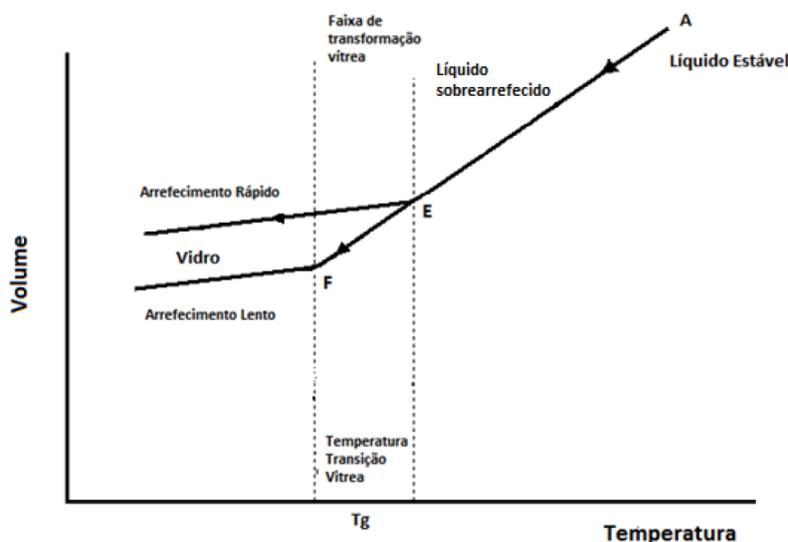


Figura 1.9: Diagrama explicativo do fenómeno de transição vítrea. Quando se efectua um arrefecimento rápido a estrutura consolidada apresenta maior desorganização e consequentemente resulta num volume superior; já no caso de um arrefecimento suficientemente lento, a massa vítrea é capaz de se organizar melhor resultando num agregado mais organizado e que ocupa menor volume [6].

Da figura acima indicada podemos observar que a temperatura de transição vítrea (T_g) não é um ponto fixo e bem determinado, mas sim um intervalo de temperatura, onde T_g pode assumir diversos valores de acordo com a velocidade de arrefecimento do líquido.

Anteriormente já tínhamos visto que se arrefecêssemos o líquido muito lentamente mantendo a temperatura constante durante algum tempo iríamos obter uma material de sílica cristalizada. Neste caso o vidro é obtido através de dois processos, arrefecimento rápido e arrefecimento lento, mas sem temperatura constante.

Uma garrafa é produzida a partir de uma gota de vidro dentro de um molde metálico e essa gota vai-se expandindo criando uma pressão dentro do molde. Enquanto este processo acontece, o vidro vai arrefecendo e quando a sua temperatura estiver abaixo de T_g , o molde é aberto para que saia a garrafa. No entanto e tendo em conta o diagrama, a parte externa da garrafa que esteve em contacto com o molde metálico vai arrefecer mais rápido e ocupar um volume maior do que a parte interna que arrefece mais lentamente, porque apenas esteve em contacto com o ar. Como estas duas partes estão consolidadas numa única massa em que uma quer ocupar um volume maior e a outra um volume menor, surgem tensões que são suficientes para que haja a quebra da embalagem antes de ser usada. Como é impossível evitar estas tensões, uma vez que são inerentes ao processo, desenvolveu-se três tratamentos que ajudam a eliminar ou pelo menos reduzi-las a um nível em que não haja quebras, sendo estes o tratamento superficial a quente, o recozimento e o tratamento superficial a frio.

1.3.5.1 Tratamento superficial a quente

Após a saída das máquinas IS, a uma temperatura de 600°C, as embalagens entram no túnel de tratamento superficial a quente, ver figura (1.10), onde se procede à aplicação de tetracloreto de Estanho, na sua superfície.



Figura 1.10: Fotografia evidenciando detalhe da fase de tratamento superficial a quente da superfície dos frascos de vidro produzidos na SGM. Após a sua formação, os frascos passam na estufa de tratamento a quente em direção à arca de recozimento.

Microscopicamente, o vidro apresenta uma superfície irregular. Esta superfície é propícia à formação de microfissuras e tensões internas e a pulverização deste produto confere uma camada protetora e preenche as microfissuras de origem térmica [6].

De seguida, as embalagens entram na arca de recozimento, ver figura (1.11).



Figura 1.11: Detalhe fotográfico da arca de recozimento (SGM).

O recozimento aplica-se porque após o processo de conformação, o arrefecimento brusco do vidro provoca tensões internas como já foi mencionado acima, que por sua vez aumentam a probabilidade de quebra. Este processo consiste no reaquecimento das embalagens até 550°C e no arrefecimento gradual e em condições controladas de modo a evitar que as tensões se formem novamente. O combustível usado nestas arcas é o gás natural [4].

1.3.5.2 Tratamento superficial a frio

O último tratamento superficial é realizado a frio⁴, ver figura (1.12), e ocorre à saída da arca de recozimento onde as embalagens já vêm com uma temperatura próxima de 70°C , no entanto ainda estão susceptíveis à criação de microfissuras provocadas por abrasão, ou seja por contacto com outras embalagens.



Figura 1.12: Detalhe fotográfico do transportador de frascos onde se procede ao tratamento superficial a frio (SGM).

No caso do tratamento a frio a aplicação do produto protector também é

⁴Este tipo de tratamento visa essencialmente melhorar o desempenho das garrafas e frascos ao nível das linhas de enchimento dos clientes.

feita por pulverização.

Os produtos aplicados nos tratamentos, tanto a quente como a frio, são à base de polietilenos, derivados análogos aos óleos alimentares e portanto seguros para indústria alimentar [4].

1.3.6 Inspeção da qualidade das embalagens

Após a aplicação do tratamento a frio são inspecionadas por máquinas automáticas próprias da indústria vidreira, para eliminação de produto defeituoso, ver figura (1.13).



Figura 1.13: Detalhe fotográfico de uma das máquinas de inspeção (SGM).

A inspeção é realizada ao nível do gargalo, do corpo e do fundo das embalagens.

As que não estiverem de acordo com as especificações impostas pelas máquinas de inspeção são rejeitadas para um tapete, que as transporta de novo para o forno de modo a serem fundidas e darem origem a novas embalagens.

No final de cada linha de produção realiza-se um controlo manual, ver figura (1.14), onde são inspecionadas amostras com o objetivo de verificar a conformidade do produto.



Figura 1.14: Detalhe fotográfico da atividade de um controlador no fim de uma linha de produção na SGM.

Mais à frente falaremos em pormenor de todos os ensaios físicos realizados no departamento do Controlo de Qualidade, uma vez que este é um dos focos de estudo deste projeto [4].

1.3.7 Armazenamento do Produto Final e Expedição

No final de todo o processo de inspeção automática e manual as embalagens são paletizadas, ver figura (1.15), recorrendo-se à formação de camadas com placas de polipropileno e bandejas de cartão.

Bandeja de Platex



Figura 1.15: Detalhe fotográfico de uma máquina de embalagem evidenciando uma paleta em fase final de formação (SGM).

De seguida as paletes formadas são cobertas por uma manga de plástico retratilizada, ver figura (1.16), e armazenadas até serem expedidas para os clientes [4].

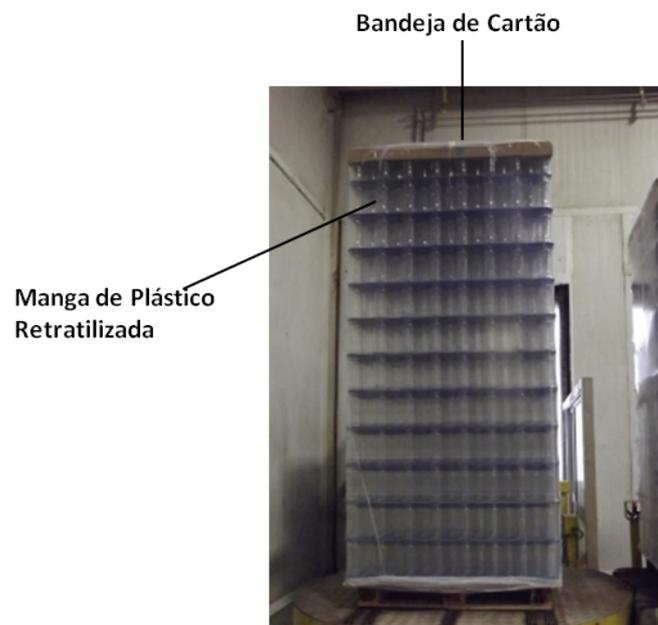


Figura 1.16: Detalhe fotográfico de uma palete finalizada por aplicação de uma manga plástica ajustada (SGM).

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

Neste capítulo iremos começar por abordar a questão do ambiente em que nos foi pedido a investigação sobre a origem do aumento das emissões de fluor e soluções para eliminar este problema. Por fim iremos apresentar todos os passos necessários ao controlo de qualidade do vidro de embalagem, nomeadamente todos os ensaios físico-químicos realizados na SGM e os métodos estatísticos usados no tratamento dos dados destes ensaios.

2.1 Ambiente

O ambiente é uma das preocupações principais da sociedade atual. Desde há 20 anos que as exigências, especialmente com as indústrias, são maiores e os limites legais de poluição mais apertados. A indústria transformadora representa à priori um impacto ambiental negativo através de fatores como efluentes líquidos, efluentes gasosos, resíduos sólidos e ruído.

A SGM tem como prioridade fundamental a qualidade dos seus produtos com o mínimo de impacto ambiental e risco para a segurança e saúde dos colaboradores e segurança alimentar do produto no consumidor final, manifestando-se a favor de um desenvolvimento sustentável. Para tal possui uma ETARI onde se procede o tratamento dos efluentes industriais não apenas para cumprir os limites de descarga estipulados na Licença Ambiental, mas também para minimizar os impactos ambientais resultantes da sua atividade.

Ao longo dos anos a SGM foi adotando medidas para a redução da carga poluente emitida para a atmosfera, que consistiu na otimização da combustão dos queimadores, utilização de queimadores de baixo NOx , utilização de gás natural em substituição de outros combustíveis fosseis mais poluentes, aumento da incorporação de casco na produção, desativação de algumas fontes de emissão e instalação de um electrofiltro nas chaminés dos fornos de fusão.

Neste subcapítulo iremos abordar um dos objetivos de estudo deste projeto, o aumento das emissões gasosas do fluoreto ao longo dos anos e possíveis soluções para a resolução deste problema.

2.1.1 O Elemento flúor

O flúor é um elemento químico da tabela periódica que pertence ao grupo dos halogénios (17^o grupo). Caracteriza-se como o elemento mais eletronegativo e reativo da tabela periódica e reage com praticamente todas as substâncias, orgânicas e inorgânicas. Em condições PTN é um gás com uma tonalidade amarelada e fortemente oxidante, não inflamável, altamente tóxico e altamente corrosivo na presença de humidade.

De todas as emissões gasosas, uma das mais preocupantes atualmente é a de compostos inorgânicos fluorados, resultante da decomposição térmica de matérias-primas com maior incidência nas indústrias de cerâmica, vidro, fertilizantes, pavimento e revestimento.

As emissões de fluoretos são responsáveis por doenças respiratórias, corrosão de materiais, toxicidade nas plantas (trigo, aveia, pinheiros etc.) o que trará implicações na alimentação humana e também é responsável pelas chuvas ácidas. Em Portugal a legislação impõe à indústria vidreira um limite legal de 5 g/Nm³ em relação as emissões gasosas do fluoreto, sendo assim este valor exige da parte das indústrias um controlo maior sobre a proveniência destas emissões. A redução deste teor pode ser alcançada através duas medidas, um maior controlo no processo e instalação de filtros.

A tecnologia mais usada na Europa para o tratamento das emissões gasosas consiste num processo de depuração por via seca. O poluente do efluente gasoso a ser tratado entra em contacto com o meio (sólido ou líquido) e reage quimicamente.

Os reagentes mais usados neste processo de depuração são o carbonato de cálcio, hidróxido de cálcio, bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de sódio e óxido de cálcio [7].

A SGM tomou exatamente essa iniciativa ao instalar um electrofiltro em 2007 nas chaminés dos fornos de fusão e ao introduzir os seus resíduos no processo de produção. No entanto houve um aumento das emissões de flúor nos últimos anos.

Na tabela (2.1) encontram-se os valores médios obtidos nas medições das emissões em flúor feitas no período 2008 até 2013. ¹

Tabela 2.1: Medição das emissões gasosas em flúor (EGF) na SGM entre 2008 e 2013.

Ano	Medição das EGF mg/Nm ³	
	Chaminé 1+2	Chaminé 2+1
2008	0.1	2.7
2009	3.0	0.6
2010	2.9	0.7
2011	0.1	3.8
2012	4.2	4.6
2013	2.1	4.4

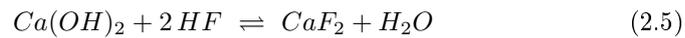
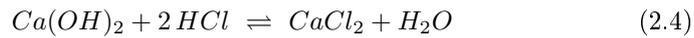
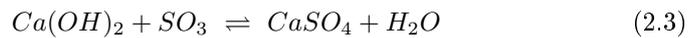
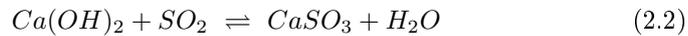
¹As medições relativas à chaminé 1+2 refere-se à mostragem retirada na chaminé 1 e as medições relativas à chaminé 2+1 refere-se à amostragem retirada na chaminé 2.

2.1.2 O electrofiltro

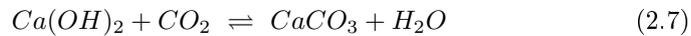
O electrofiltro tem como função o tratamento das emissões gasosas provenientes dos dois fornos, através de um processo de injeção a seco de hidróxido de cálcio também conhecido como cal hidratada [$Ca(OH)_2$] e a homogeneização é feita por um reator numa gama de temperaturas entre os 380 e os 420 °C.

A cal hidratada é utilizada para neutralizar os gases ácidos (HCl, HF) e compostos de enxofre (SO₂) provenientes do processo de fusão das matérias-primas. Todos estes poluentes são altamente tóxicos e prejudiciais ao meio-ambiente e mediante a injeção de hidróxido de cálcio, consegue-se uma redução das emissões, permitindo o cumprimento com as normativas ambientais.

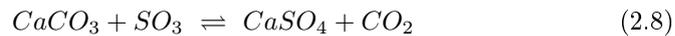
Os processos químicos mais relevantes promovidos pela injeção de cal em fluxo contra-corrente às emissões gasosas são essencialmente reações químicas de neutralização destes gases ácidos e do dióxido de enxofre [8].



O carbonato de cálcio será formado através da reação:



Contudo pode ainda reagir formando Sulfato de cálcio segundo a equação



Na figura (2.1) podemos observar um diagrama representativo das partes constituintes de um electrofiltro.

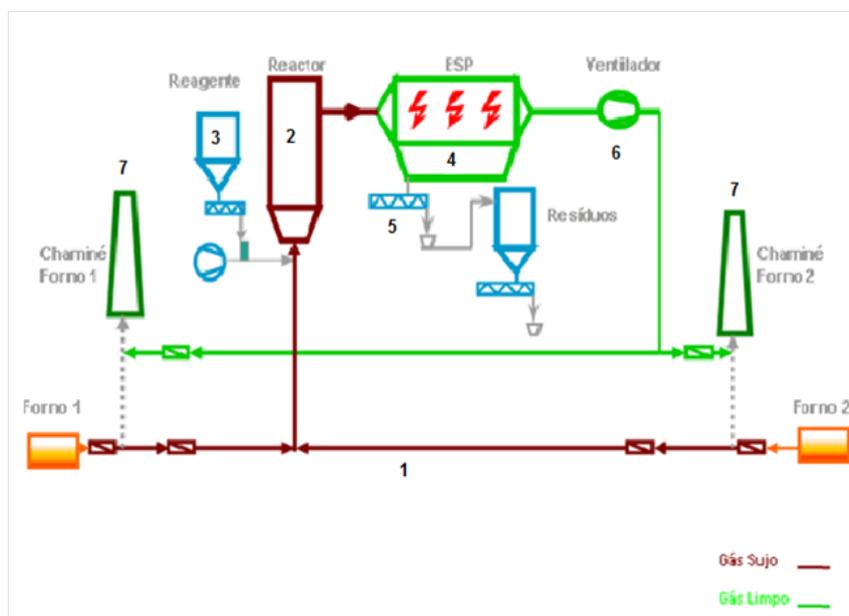


Figura 2.1: Esquema representativo de um electrofiltro similar ao que está instalado na SGM, adaptado de [?].

Um electrofiltro é composto por uma rede de condutas de ligação de fumos provenientes do forno 1 e forno 2 independentes para cada um dos fornos, sendo que desta forma no caso de um dos fornos estar parado as poeiras não se depositam nas condutas. O arrefecimento dos fumos que se encontram a uma temperatura inferior a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ é feito por convecção natural ao longo de entradas de ar localizadas à entrada do electrofiltro (1).

Um reator de leito fluidizado para a captação/neutralização dos gases ácidos que tem como função a neutralização dos gases ácidos. O reagente (cal hidratada) é injetado dentro de um conduto acima do reator em que a parte de cima do reator tem um dispositivo que acelera a passagem dos fumos, e a parte de baixo uma coluna cilíndrica vertical, onde estes circulam a uma velocidade mais baixa. As velocidades são calculadas de modo a assegurar uma boa mistura entre o reagente e os poluentes e que o tempo de permanência seja suficiente para ocorrer a neutralização dos gases (2). É finalmente silos de estocagem de reagente com sistema de dosagem e injeção (3).

O electrofiltro é composto por três campos elétricos para a captação das poeiras. A precipitação destas é realizada por um campo elétrico resultante de uma diferença de potencial entre os electrodo e as placas de captação. As partículas em suspensão dentro da corrente gasosa, (poeiras, produtos de reação e carbonatos em excesso) são carregadas eletricamente por contacto direto com os eletrões libertados pelo campo elétrico e depois depositadas sobre as placas de captação. Estas partículas depositadas nas placas de captação são retiradas por um batimento periódico de um martelo que, por gravidade, caem para um reservatório. Seguidamente um dispositivo transporta estes resíduos para um

silo de armazenamento, onde posteriormente vão ser reintroduzidas no processo, uma vez que são resíduos altamente tóxicos e extremamente caro o seu tratamento (4).

Sob o electrofiltro existe um sistema de deposição e transporte de resíduos para um silo de armazenamento localizado na área da composição (5) e um ventilador que permite a extração dos fumos purificados para a atmosfera. Essencialmente compensa a perda de carga do circuito dos fumos dentro do electrofiltro. Este possui um débito nominal de $95\ 960\ \text{Nm}^3/\text{h}$ para uma temperatura máxima de $390\ ^\circ\text{C}$ (6).

O último componente do electrofiltro são as chaminés de exaustão que asseguram a evacuação dos fumos já purificados para a atmosfera pelas chaminés 1 e 2 (7).

O electrofiltro gera cerca e $720\ \text{kg}/\text{dia}$ de resíduos, e como já referimos estes voltam a ser reintroduzidos no processo de fabricação. Na última análise feita a estes resíduos podemos observar os seus constituintes na tabela (2.2) .

Tabela 2.2: Análise dos resíduos do electrofiltro realizado em 2013.

Parâmetro analítico	Valor obtido %	\pm IC 95%
Perda ao rubro	20.0	1.0
Cálcio	45.0	2.0
Sódio	6.0	0.5
Chumbo	1.1	0.4
Flúor	0.65	0.08
Cloretos	2.5	0.2
Sulfatos	23.0	3.0

2.1.3 O casco

A reciclagem deve ser realizada sempre que possível uma vez que esta é uma das principais formas de tratamento dos resíduos sólidos urbanos. A transformação do “velho” em “novo” nem sempre foi possível, mas graças à evolução da tecnologia já se pode reciclar a maior parte dos materiais por técnicas economicamente viáveis.

No caso particular do vidro, o processo de reciclagem é relativamente simples e de custos reduzidos e a sua produção permite uma recuperação de 100%. O vidro reciclado (casco) tornou-se uma matéria-prima de excelência para a produção de vidro de embalagem, uma vez que esta não só requer menos energia para fundir, sendo que 1 tonelada de casco corresponde a 1,2 toneladas de matéria-prima virgem, como também tem um custo menor que matérias-primas virgens como por exemplo carbonato de sódio, carbonato de cálcio e areia. Na indústria do vidro de embalagem a introdução de casco pode chegar aos 80% em certas fabricações. O casco pode ser de origem externa ou interna. O casco interno refere-se ao vidro produzido dentro da fábrica mas que não possui os requisitos de qualidade necessários, voltando para trás e sendo fundido novamente e o casco externo é comprado a empresas que fazem a recolha dos vidros.

Na tabela (2.3) apresenta-se as percentagens de casco externo usadas na SGM anualmente desde 2008 até 2013 [9].

Tabela 2.3: Taxa de incorporação (%) de casco externo usada anualmente na SGM desde 2008 até 2013.

Ano	% Casco externo
2008	55.0
2009	65.6
2010	74.3
2011	75.9
2012	71.2
2013	71.9

Antes da introdução do vidro reciclado no processo de produção temos que ter em conta possíveis contaminantes que irão afetar a qualidade do produto final. Estes contaminantes são resultado na maioria das vezes da má utilização dos vidrões, apesar destes estarem bem sinalizados em relação ao que pode ser depositado e o que não pode. Os contaminantes mais comuns são tampas metálicas e plásticas, rolas de cortiça, capsulas de chumbo, papel de rótulos, material cerâmico (por exemplo pratos, copos, etc), vitrocerâmico (por exemplo placas de fogão), e opalas (por exemplo loiça de opala).

O vidro proveniente da recolha externa é pesado na receção e descarregado numa eira onde permanece até ser analisado. A análise é realizada por um operário que procede à peneiração de 1 kg de casco e se no resultado dessa peneiração for encontrado 90 gramas de pedras, material cerâmico ou pedras opalas esse casco é rejeitado. Estes contaminantes são responsáveis pelos infundidos, um dos defeitos de aspeto nas embalagens como já vimos na sub-secção (2.1.2). No entanto aqui reside um problema, o material vitrocerâmico é difícil de identificar porque este possui à temperatura ambiente um especto idêntico ao vidro. No entanto depois de fundido (tem uma temperatura de fusão sensivelmente a 800 °C), adquire uma cor branca que é visível nas embalagens produzidas.

O material de origem cerâmica contém um teor de flúor mais elevado que o vidro uma vez que a sua presença nas massas cerâmicas resulta da existência de iões fluoreto na estrutura dos minerais argilosos substituindo os iões hidroxilo (OH^-) possuem tamanhos similares e a mesma valência. Assim é particularmente elevada a concentração de iões fluoreto (F^-) nos minerais argilosos e micáceos, nomeadamente a illita e algumas biotitas [7].

Deste modo se verifica que a análise do casco é de extrema importância, não só pelos efeitos que pode causar às embalagens mas também porque pode ser responsável pelo aumento das emissões gasosas de flúor. É de notar que a reciclagem de vidro é um ciclo e como tal é possível que parte dessas embalagens, que agora são casco, tenham sido feitas com algum material cerâmico só sendo possível avaliar o seu teor de flúor após a sua análise.

Um dos objetivos deste trabalho foi exatamente essa análise ao casco das empresas que forneciam a SGM na altura como veremos no capítulo 4.

2.2 Controlo de qualidade

Na SGM as embalagens passam por um processo rigoroso de controlo de qualidade. Este controlo divide-se em duas partes: o controlo químico realizado no laboratório e o controlo físico que consiste na verificação dos defeitos na embalagem e é efetuado por controladores.

2.2.1 Controlo Químico

Este controlo consiste numa análise feita em laboratório onde se analisa todos os dias se o vidro está dentro dos parâmetros de cor exigido pelos clientes e as matérias-primas estão dentro de especificações.

2.2.1.1 Índice redox

O teor em ferro do vidro é um parâmetro do processo bastante importante, uma vez que este componente químico é um corante forte e influencia negativamente a transferência de calor à massa de vidro.

Em vidros brancos e verdes este elemento dá uma cor esverdeada e no vidro âmbar é responsável pela formação de um composto de coordenação com o enxofre na sua forma reduzida (S_2^-) que cria a cor castanha característica deste vidro. O controlo sobre o teor de ferro do vidro é feito através da utilização de matérias-primas portadoras de ferro (areias, calcário, óxido de ferro).

A natureza oxidada ou redutora da massa de vidro tem um efeito importante sobre a cor que o vidro lhe confere. Num meio oxidado, os iões férricos (amarelo, Fe^{3+}) predominam sobre os iões ferrosos (azul, Fe^{2+}), resultando num vidro verde amarelado, enquanto que em um meio muito reduzido esta situação inverte-se com o aparecimento de um tom mais amarelado e mais fraco que o anterior. A natureza oxidada ou reduzida do vidro é avaliada através do índice de redox, que indica a quantidade de iões ferrosos presentes e é expressa em percentagem da concentração de ferro total no vidro (convertido em iões férricos) e dado pela equação (2.9).

$$\text{Índice redox} = \frac{\% Fe^{2+}}{\% Fe^{3+}} \quad (2.9)$$

O índice redox é controlado através da adição de agentes oxidantes (sulfatos, nitratos, etc.), e agentes redutores (carvão), portanto quanto maior for o índice de redox mais oxidado é o vidro. Este condiciona também a afinagem do vidro, pois vidros muito reduzidos (ex. branco) ou muito oxidados (ex. negro) são difíceis de afinar.

Na tabela 2.4 encontram-se os intervalos de redox ideais para o vidro [10].

Tabela 2.4: Intervalos de valores típicos para o índice redox de acordo com o tipo de cor pretendida na garrafa de vidro produzida pela SGM [11].

Coloração	Índice redox
Branco	0.26 - 0.36
Canela	0.78 - 0.86
Âmbar	0.72 - 0.77
Verde	0.40 - 0.50

2.2.1.2 Determinação do teor de ferro

O ferro quando está presente no vidro confere-lhe uma cor marcada cujo tom e intensidade depende de fatores tais como a sua concentração e o seu estado de oxidação/redução. O controlo da cor do vidro passa pois pelo seu controlo adequado da presença de ferro como contaminante, ou como elemento desejável nas matérias-primas. A areia amarela deverá conter uma percentagem de ferro entre 0.080% e 0.20% e a areia branca entre 0.050% e 0.150% [10].

2.2.1.3 Determinação de minerais pesados nas areias

Os minerais pesados são caracterizados por uma densidade superior a 2.9 g/cm^3 e acompanham sempre em maior ou menor grau as areias utilizadas para a produção de vidro. Estes minerais apresentam um ponto de fusão mais alto que o resto dos componentes do vidro, assim a sua presença em grande quantidade favorece o aparecimento de infundidos no vidro, degradando a sua qualidade final. As areias não devem apresentar uma percentagem superior a 0,35% de minerais pesados para que estejam dentro das especificações pedidas pela SGM [10].

2.2.2 Controlo físico

Este controlo consiste numa análise detalhada dos defeitos da embalagem, que podem ser de três tipos, dimensionais, estruturais e visuais. Estes enquadram-se em quatro níveis de qualidade, defeito crítico, principal, secundário, e de aspeto.

2.2.2.1 Pressão interna

A pressão interna de uma embalagem define-se como a pressão máxima que esta pode atingir até à sua rutura. Esta medida só é aplicada em garrafas que posteriormente serão enchidas com bebidas gaseificadas como por exemplo cerveja, vinho frisante ou espumante pois requerem uma maior resistência, sendo testadas por uma máquina que irá medir a pressão máxima até ao seu quebramento.

A garrafa é enchida com água e introduzida no aparelho que aplica pressão e posteriormente calibrada para uma pressão interna superior à pedida pelo cliente para que esta medida esteja assegurada e para que haja um limite maior de resistência das garrafas. Caso a pressão interna não corresponda às especificações do cliente então temos um defeito estrutural, uma vez que a garrafa está sujeita a partir nas linhas de enchimento.

Na tabela 2.5 podemos observar a medida de pressão interna requerida pelo cliente para cada tipo de garrafa . [12]

Tabela 2.5: Pressão interna para garrafas de cerveja, espumante e vinho frisante.[12]

Garrafas	Pmax (kg/cm^2)	Pcal (kg/cm^2)
Cerveja	13	20
Espumante	20	30
Vinho frisante	11	20

Pmax - pressão máxima pedida pelo cliente; Pcal - pressão máxima calibrada para a máquina.

Na figura 2.2 podemos observar o aparelho utilizado na SGM para a medição da pressão interna de uma garrafa.



Figura 2.2: Detalhe fotográfico da máquina de medição da pressão interna máxima de rebentamento.

2.2.2.2 Níveis de Enchimento

Todos os recipientes são dimensionados tomando em linha de conta com o seu enchimento parcial - é suposto existir um espaço físico entre a superfície do líquido, colocado dentro do recipiente e a tampa. Este espaço chama-se câmara de expansão, ver figura (2.3).



Figura 2.3: Detalhe da imagem de uma garrafa destinada a bebidas com gás (ex: cerveja) onde se evidencia o espaço confinado pela câmara de expansão.

Assim, é suposto haver um valor característico para o volume da câmara de expansão.

Este teste verifica se as garrafas têm a capacidade especificada pelo cliente depois de cheias com água. Cada modelo tem a sua especificação para o nível da garrafa. Esta medida de expansão é indicada nas embalagens, por exemplo para garrafas de cerveja de 20 cL a medida de expansão é de 43 mm. Caso a capacidade não se verifique a exigida pelo cliente então estamos na presença de um defeito dimensional [12].

2.2.2.3 Ângulo de deslizamento

Como já foi mencionado as embalagens passam por uma fase de tratamento a frio, em que é aplicado um líquido que previne riscos posteriormente. Se as embalagens tiveram tratamento em excesso pode surgir um defeito de aspeto apresentando-se uma embalagem manchada e de textura pegajosa. Já o tratamento em escassez irá provocar um menor deslizamento significando que ocorreu uma falha no tratamento a frio. As embalagens são colocadas num aparelho que mede o ângulo de deslizamento.

Para garrafas de cerveja e vinho o ângulo de deslizamento máximo para a rejeição é de 18° e o mínimo 12° [12].

Na figura (2.4) encontra-se uma fotografia do equipamento utilizado para avaliar o ângulo de deslizamento.



Figura 2.4: Detalhe fotográfico do aparelho de medição do ângulo de deslizamento (SGM).

2.2.2.4 Tratamento a quente

O tratamento a quente é outro dos parâmetros analisado. Este ensaio físico é realizado pelo aparelho representado pela figura (2.5). Este permite observar se a quantidade de produto depositado, (resultante do tratamento a quente) nas embalagens, se encontra entre 60 e 30 para que as especificações da fábrica sejam cumpridas [12].



Figura 2.5: Detalhe fotográfico do aparelho de medição de espessura (tratamento a quente).

2.2.2.5 Grau de recozimento

O polariscópio óptico, ver figura (2.6), permite verificar o grau de recozimento das embalagens prevenindo a formação de tensões no vidro.

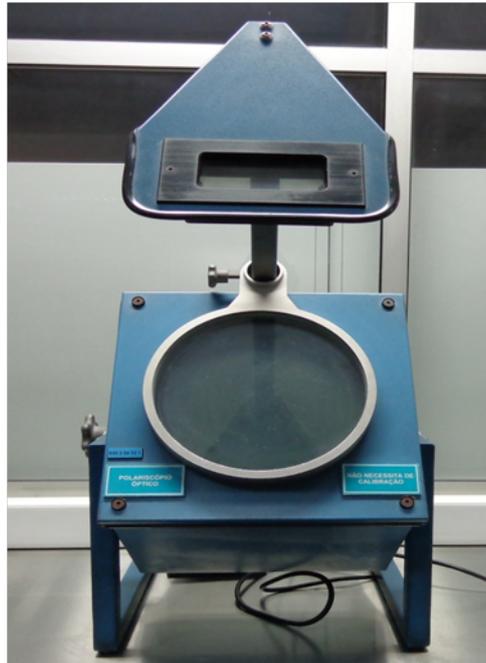


Figura 2.6: Detalhe fotográfico do polariscópio óptico utilizado na SGM para avaliar as tensões do material e, deste modo, estimar o grau de recozimento.

No caso de ter ocorrido algum problema nesta fase pode surgir um defeito estrutural uma vez que este tratamento é crucial para evitar fendas na embalagem.

A embalagem é vista ao polariscópio óptico e o fundo deve apresentar as cores até ao nível três como pode ser observado na figura (2.7) [12].

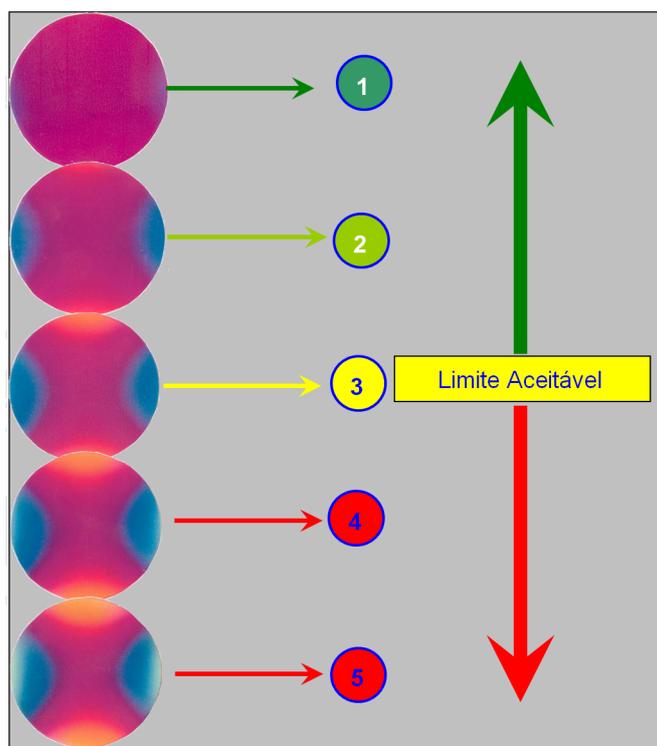


Figura 2.7: Escala de avaliação dos graus de recozimento das embalagens.

O recozimento é avaliado em 5 graus distintos - caso este se encontre no nível 4 ou 5 a embalagem é rejeitada.

2.2.3 Defeitos de fabrico

Para que a identificação dos defeitos visuais fosse mais detalhada atribuiu-se nomes às diferentes partes de uma embalagem, ver figura (1.5), na página 6.

Os defeitos de fabrico das embalagens podem ser classificados em defeitos críticos, principais, secundários e de aspeto.

Os defeitos críticos tornam inviável a embalagem já que esta pode ser perigosa para a saúde do consumidor ou gerar uma maior taxa de anomalias e falhas nas linhas de enchimento do cliente. A SGM considera como defeito crítico os seguintes, baloiço, agulhas, marisa tapada, rebarba no corpo, rebarba na marisa (topo, interior exterior), vidro interior e bolha rebentada no interior.

Os Defeitos Principais caracterizam-se por tornarem a embalagem incapaz de suportar com êxito as condições de utilização até chegarem ao cliente. Na SGM considera-se como defeito principal fendas, marisa lascada, marisa rachada, falta de vidro na marisa, marisa arrancada, Infundido com tensão, verticalidade NC, corpo rachado, fenda no fundo, fenda no ombro, espessura NC, embalagens sujas de óleo, pregas no corpo, marisa abatida, pressão interna abaixo da especificada

e recozimento no nível 4 ou 5.

Os defeitos secundários podem causar uma diminuição do rendimento no processo de enchimento da embalagem. Para a SGM considera-se como defeito secundário os seguintes, marisa suja, fundo descentrado, diâmetro maior ou menor no exterior da marisa, diâmetro maior ou menor do corpo, altura, paralelismo, embalagem com identificação NC, rebarba no corpo, fundo mal dividido, infundido sem tensão, vidro pegado no exterior, bolhas superiores a 2 mm e prega no fundo.

E por fim os defeitos com menos gravidade são os e aspeto que como o próprio nome indica afeta o aspeto da embalagem, tornando-a pouco apelativa ao consumidor. Considera-se como defeito secundário pregas no corpo, bolhas inferiores a 2 mm, Infundido sem tensão menores a 1,5 mm, pele de rã, e corpo martelado[12].

Para uma melhor elucidação podemos observar alguns exemplos dos defeitos mencionados acima, nas figuras (2.8), (2.9), (2.10) e (2.11).

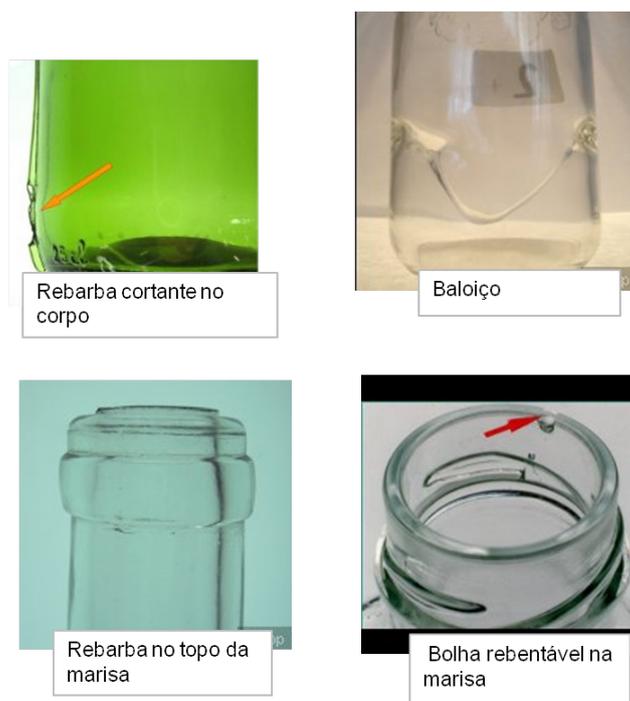


Figura 2.8: Detalhe fotográfico de alguns dos defeitos críticos documentados em [9].



Figura 2.9: Detalhe fotográfico de alguns dos defeitos principais documentados em [9].

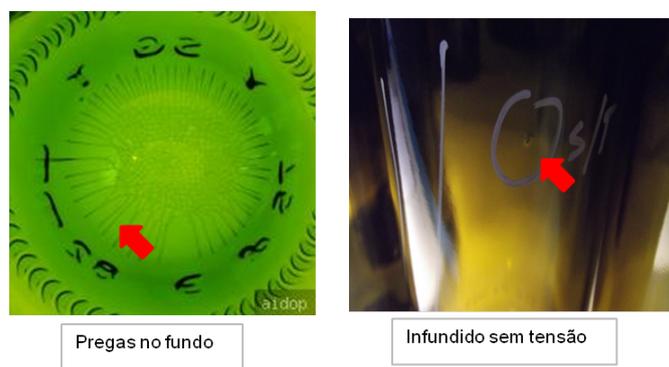


Figura 2.10: Detalhe fotográfico de alguns dos defeitos secundários documentados em [9].

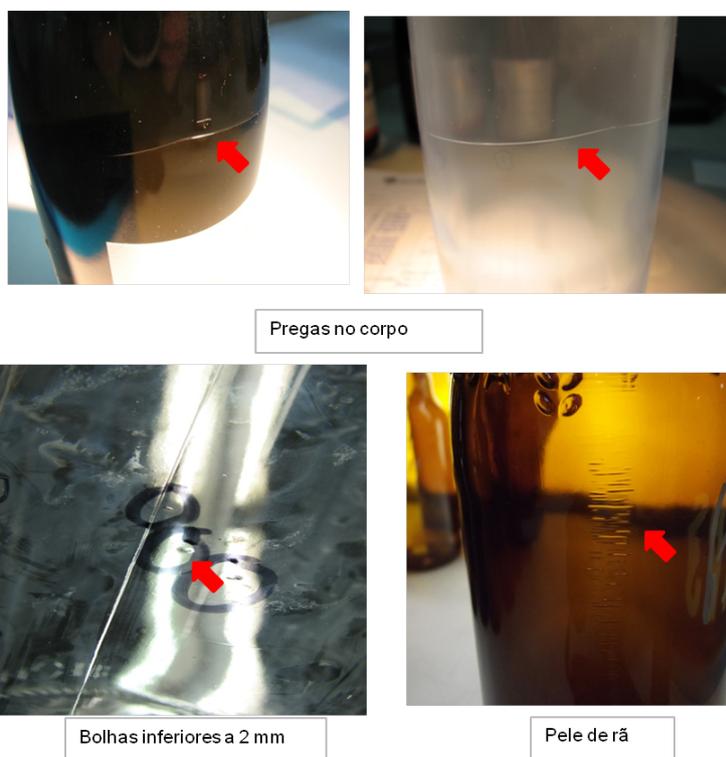


Figura 2.11: Detalhe fotográfico de alguns dos defeitos de aspecto documentados em [9].

2.3 Técnicas analíticas

Nesta secção iremos explorar as duas técnicas analíticas usadas neste trabalho, espectrofotometria de absorção molecular uv/visível e potenciometria de electrodo ião-seletivo. A primeira foi usada no âmbito do controlo de qualidade, mais especificamente na análise diária do teor de ferro no produto fabricado e matérias-primas e a segunda no âmbito do ambiente, mais concretamente na análise do teor de fluor no casco (vidro reciclado), a matéria-prima principal no fabrico de vidro de embalagem.

2.3.1 Espectroscopia de absorção molecular

A espectroscopia de absorção molecular UV/visível surgiu na década de 30 no século XX e foi uma técnica analítica importantíssima uma vez que não é destrutiva, não necessita de grandes quantidades de analito nem muito tempo para a sua quantificação. Atualmente é uma das técnicas mais usadas no laboratório devido à sua robustez, baixo custo, elevada exatidão e às inúmeras aplicações desenvolvidas [13].

Esta técnica foi utilizada para a determinação do teor de ferro (Fe_2O_3) em percentagem nas matérias-primas (areia branca e amarela e calcário), na concentração de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) do vidro produzido e concentração de crómio no vidro verde e canela.

2.3.1.1 Análise quantitativa

A análise quantitativa visa como objetivo a determinação da concentração do componente ou componentes de uma dada amostra. Este tipo de análise envolve vários passos e procedimentos tais como, identificação do problema, obtenção de uma amostra representativa, preparação da amostra para análise, realização de medidas e por fim o cálculo e apresentação dos resultados obtidos.

A espectroscopia de absorção molecular é então o estudo da radiação em função do comprimento de onda (ou energia) que é emitida ou refletida através de um sólido, um líquido ou um gás. Esta técnica analítica fundamenta-se na lei de Beer-Lambert, que é a base matemática para medidas da absorção de radiação de amostras nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético [13].

Para medidas de absorção de radiação tem-se a equação (2.10)

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon_\lambda l c \quad (2.10)$$

em que A é a absorvância, I_0 a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra, I a intensidade da radiação proveniente da amostra; ϵ_λ é a absorvidade molar da espécie absorvente a um determinado comprimento de onda (λ), c a concentração da espécie absorvente e l a distância percorrida pelo feixe através da amostra [14].

A equação anterior é a forma mais utilizada da lei de Beer-Lambert, em análises espectroscópicas e resulta numa relação linear entre as medidas de absorvência e a concentração do analito, como apresentado na figura 2.12.

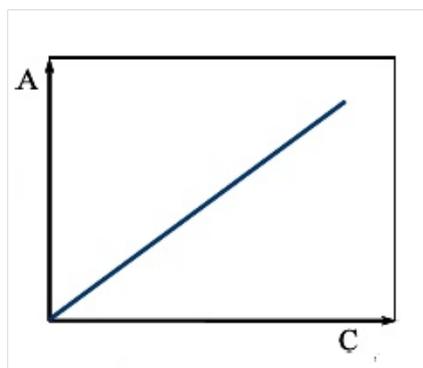


Figura 2.12: Relação entre a absorvância (A) e a concentração (C) segundo a lei de Beer-Lambert [13, 14].

Esta técnica tem como base teórica a absorção de radiação eletromagnética na região do espectro ultravioleta (comprimentos de onda entre 15 e 400 nm) e visível (comprimentos de onda entre os 400 e os 700 400 nm) que transfere uma quantidade de energia (E) necessária para que ocorram transições nos níveis de energia de valência da molécula. Esta absorção é responsável pela excitação dos elétrons do estado fundamental para o que se denomina de estado excitado.

Na figura (2.13) apresenta-se um diagrama de algumas transições eletrônicas que podem ocorrer numa molécula e as respetivas energias entre esses níveis [15].

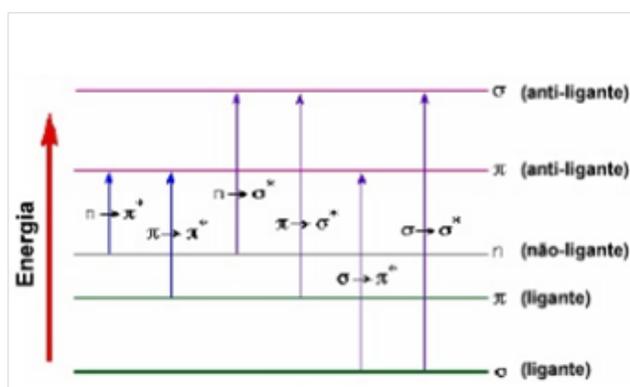


Figura 2.13: Transições eletrônicas resultantes da absorção de um fóton com energia igual à diferença entre dois níveis de energia da molécula [15].

Estas transições apenas são possíveis quando a energia do fóton (E_{fot}) é igual à diferença de energia (E) entre o estado fundamental e o estado o excitado. Na figura anterior podemos observar que são necessárias energias elevadas e menores, segundo a lei de Planck que se traduz na equação (2.11), para promover transições da orbital σ e σ^* anti-ligante que possuem uma diferença de energia maior, do que para orbitais π e π^* anti-ligantes.

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (2.11)$$

em que E é a energia de radiação (Joule, J); h a constante de Planck (6.626×10^{-34} J.s), ν a frequência (Hz), c a velocidade da luz no vácuo (2.998×10^8 m/s), λ o comprimento de onda (nm) [15].

A teoria das orbitais moleculares explica as ligações covalentes em que uma orbital molecular é uma função matemática que descreve tendências do comportamento de uma nuvem eletrônica numa molécula. Em química estas funções são usadas prever ou explicar propriedades químicas e físicas dos materiais como por exemplo a probabilidade de encontrar um elétron numa região específica.

A sobreposição entre duas orbitais atômicas, que resulta numa orbital molecular pode acontecer de uma forma linear, quando eles pertencem a um mesmo eixo (ligação sigma, σ) ou de uma forma paralela, quando eles pertencem a eixos paralelos (ligação pi, π).

A ligação sigma estabelece-se quando dois átomos ligam-se por uma ligação simples, uma ligação dupla ou uma ligação tripla e a ligação π quando dois átomos estão ligados por uma ligação dupla ou uma tripla.

As ligações π são dependentes das ligações σ , querendo isto dizer que uma ou duas ligações π sempre estão acompanhadas de uma ligação sigma. Há ainda casos em que, ou por motivos de simetria níveis energéticos diferentes, as orbitais atômicas que sobrepõem dão origem a orbitais moleculares π e σ antiligantes [16].

2.3.1.2 Instrumentação

Ao espectrofotômetros são compostos por cinco componentes, uma fonte de energia de radiação, um porta-amostras transparente à radiação, um dispositivo que isola a região do espectro eletromagnético para a medição, um detetor que converte energia de radiação num sinal adequado e um processador de sinal. Existem dois tipos de espectrofotômetros, de feixe simples ou feixes duplo. Neste trabalho apenas foi o usado o primeiro e como tal apenas iremos apresentar o seu funcionamento.

Espectrofotômetro de feixe simples utiliza apenas um percurso de radiação pelo que é necessário ter em conta variações na resposta do detetor e na fonte da radiação a cada λ , porque neste caso não há compensação para qualquer alteração nos componentes do espectrofotômetro. De modo a diminuir este efeito realiza-se o acerto dos limites da transmissão a cada medição.

As principais vantagens deste tipo de espectrofotômetro são o seu baixo custo e a facilidade de utilização. No entanto apresenta uma desvantagem, apenas analisa um elemento de cada vez.

Na figura (2.14) apresenta-se um esquema de um espectrofotômetro de feixe duplo [15].

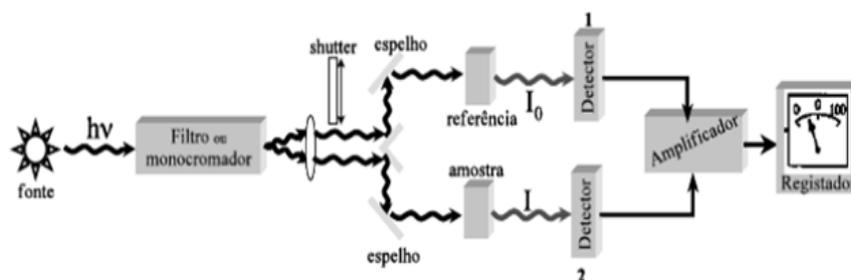


Figura 2.14: Esquema representativo de um espectrofotômetro de feixe duplo, adaptado de [15].

2.3.2 Potenciometria

Os métodos potenciométricos baseiam-se na medida da diferença de potencial de uma célula eletroquímica na ausência de corrente. Estas técnicas começaram a ser utilizadas para fins analíticos no final da década de 60 no século XX e têm como objetivo detetar o ponto final de titulações específicas ou para a determinação direta de um determinado constituinte numa amostra, através da medida do potencial de um electrodo com membranas sensíveis a iões (ião-seletivo) [17].

A potenciometria de electrodo ião-seletivo é uma das técnicas mais usadas para a determinação de fluoreto e esta apresenta várias vantagens quando comparada com outras técnicas analíticas tais como, ser portátil, não destrutiva, não afetar a solução estudada, adequada para determinações diretas, pode ser usada como sensor em titulações potenciométricas, permitir uma análise rápida, simples e de fácil manuseio, menos suscetível a interferentes do meio que os métodos espectrofotométricos e de baixo custo [18].

Uma célula potenciométrica típica é constituída por um electrodo de referência, uma ponte salina, uma solução de analito e um electrodo indicador como podemos observar na imagem 2.15.

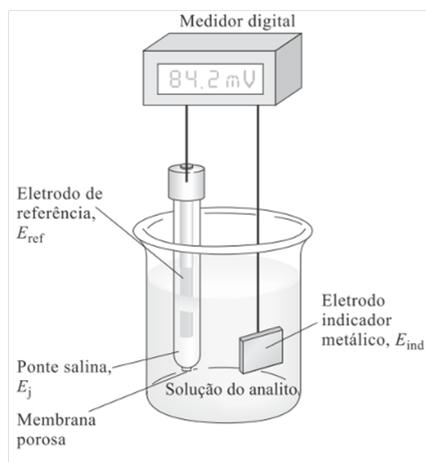


Figura 2.15: Esquema simplificado representativo do equipamento utilizado na determinação potenciométrica.

O electrodo de referência é uma meia célula que tem um potencial de electrodo conhecido e que permanece a uma temperatura constante independentemente da solução de analito, o electrodo indicador tem um potencial que varia de uma forma conhecida com alterações na concentração do analito e a ponte salina previne que os componentes da solução de analito se misturem com os do electrodo de referência.

O potencial medido numa célula potenciométrica (E_{cel}) como a que consideramos anteriormente é dado pela equação (2.12),

$$E_{cel} = E_{ind} - E_{ref} + E_j \quad (2.12)$$

onde E_{ind} é o potencial desenvolvido ao nível do electrodo indicador, E_{ref} o potencial do electrodo de referência e E_j o potencial electroquímico desenvolvido ao nível da ponte salina².

Numa determinação potenciométrica de um analito é medido o potencial da célula e corrigido em virtude dos potenciais de referência de modo a calcular a concentração do analito que é dado pelo potencial do electrodo indicador (E_{ind}).

Apenas através da calibração podemos determinar a concentração do analito [19].

2.3.2.1 O electrodo ião-seletivo de flúor

Os electrodos indicadores de ião-seletivo diferenciam-se de acordo com a constituição da membrana usada na sua fabricação e podem classificar-se em cinco tipos: com membrana de vidro, com membrana sólida, com membrana líquida, com membrana heterogénea e com membrana permeável a gases.

O electrodo sensível ao fluoreto, é constituído por uma membrana cristalina do estado sólido. Esta membrana caracteriza-se por ser feita por um cristal de

²Numa solução contendo iões, o seu gradiente de concentração bem como o tipo de carga de cada ião em concreto são responsáveis pela criação de campos eléctricos descompensados que estão relacionados com a formação de potenciais de junção (E_j).

fluoreto de lantânio dopado com fluoreto de európio (II) de modo a aumentar a condutividade.

Esta membrana permite a medição de flúor numa amostra com teores de concentração na ordem de 10^0 a 10^{-6} mol.L⁻¹ [19].

2.4 Tratamento estatístico

Nesta secção iremos abordar os testes efetuados para o tratamento estatístico dos dados obtidos experimentalmente.

Qualquer teste estatístico inicia-se com o estudo hipóteses que determinam o grau de aceitação de hipóteses num determinado comportamento. Após a formulação de uma determinada hipótese é necessário adquirir dados experimentais e com base nestes avaliar se a hipótese é rejeitada ou validada [20].

A metodologia para a tomada de decisão sobre a veracidade de uma hipótese ou para a sua rejeição, obriga ao desenvolvimento das seguintes etapas:

(i) definir a hipótese de igualdade ou hipótese nula, representada por H_0 e a hipótese alternativa, H_1 , sua complementar em todo o contradomínio do evento em estudo;

(ii) escolher o teste estatístico para testar a validade de H_0 ;

(iii) definir o nível de confiança representado por $(1 - \alpha)$, e o tamanho da amostra (N) - o nível de confiança é construído por um intervalo de valores possíveis no qual se admite, sob certa probabilidade, que esteja contido o parâmetro populacional que se pretende estimar. O intervalo está associado a um nível (grau) de confiança $(1 - \alpha)$, que mede a certeza de que o intervalo contém o verdadeiro valor do parâmetro populacional. Geralmente o nível de significância mais utilizado é $\alpha = 0.05$ (nível de confiança a 95%) ou $\alpha = 0.01$ (nível de confiança a 99%) no caso de testes que impliquem decisões mais críticas.

(iv) definir a região de rejeição;

(v) calcular o valor da prova estatística³ utilizando os valores obtidos nas amostras. Este valor calculado poderá encontrar-se na região de aceitação ($p[H_0] \geq \alpha$) ou rejeição ($p[H_0] < \alpha$) de H_0 . Caso se verifique a última então a H_0 não poderá ser aceite como válida, tendo que ser preterida em detrimento da hipótese alternativa, H_1 , ao nível de confiança estabelecido [21].

2.4.1 Diagnóstico de outliers

Muitas vezes num conjunto de resultados obtidos experimentalmente existem alguns valores discrepantes aos quais denominamos de outliers. Antes de efetuar qualquer estimativa é necessário proceder à remoção destes valores anómalos para que os estudos estatísticos sejam o mais preciso e exato possível.

Existem portanto um conjunto de testes que podem ser efetuados para a rejeição de outliers, mas no caso deste trabalho optou-se pelo teste de Grubbs, o qual é recomendado pela IUPAC, ASTM e normas ISO.

Este teste define que todos os valores da amostra apresentam uma distribuição normal e que a rejeição dos valores discrepantes não constitui um erro muito significativo quando estamos perante um conjunto de dados com dimensão superior a 10, como se verificou neste estudo.

³Esta estimativa permite verificar qual o valor máximo de probabilidade para que a hipótese nula possa ser considerada verdadeira.

Por norma, o teste de Grubbs foi efetuado ao nível de confiança, 95% ($\alpha = 0.05$) e a tabela com os respectivos valores críticos de Grubbs encontra-se no apêndice C, ver tabela (C.1) na página 92 [22].

O teste de Grubbs avalia a presença ou não de valores discrepantes com base na diferença à estimativa central da amostra. Assim sendo, o valor questionável ($x_?$) é aquele que mais se afastará da média da amostra e as hipóteses de trabalho são: a hipótese nula (H_0) assume que tudo está conforma (o valor em causa não é um outlier) enquanto que a hipótese alternativa (H_1) afirma que este não pertence à distribuição amostral (afirma que o valor é um outlier). O valor teste a calcular

$$TV = \frac{|x_? - \bar{x}|}{s_x} \quad (2.13)$$

em que $x_?$ é o valor extremo (máximo ou mínimo da amostra) que mais se afasta da média (\bar{x}) e s_x representa o desvio padrão para n valores experimentais.

Para que a hipótese nula seja válida (valor não discrepante) o valor obtido (TV , equação (2.13)) não deve exceder os valores críticos tabelados referentes a n valores da amostra [22].

2.4.2 Avaliação da correlação

O teste de correlação é um teste de estatística e probabilidade que tem como objetivo avaliar a relação entre duas variáveis aleatórias. Os principais propósitos resultantes da investigação deste teste englobam a verificação da associação dos valores, a previsão de uma variável a partir de outra conhecida e a descrição da relação entre variáveis. Este teste foi aplicado em controlo de qualidade, mais especificamente nos valores obtidos nos ensaios físicos às garrafas de cerveja de 250 mL e às garrafas de vinho de 750 mL.

Esta correlação é calculada através do coeficiente de correlação de Pearson [23],

$$r = \frac{\sigma_{xy}^2}{\sqrt{\sigma_x^2 \cdot \sigma_y^2}} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (2.14)$$

que é obtido através da divisão entre a covariância das duas variáveis em estudo ($Cov(x, y) = \sigma_{xy}^2$) e as respetivas variâncias ($Var(x) = \sigma_x^2$ e $Var(y) = \sigma_y^2$).

Sendo o coeficiente de correlação (r) uma covariância escalada com as respectivas dispersões de cada uma das variáveis em estudo, não é de estranhar que este se encontre confinado a assumir valores situados entre -1 e +1. Quando r é nulo então, significa que não existe nenhuma interdependência entre as variáveis que estamos a comparar. Os valores de r positivos indicam uma correlação positiva ou seja, ambas variáveis evoluem no mesmo sentido⁴; já para valores de r negativos isto indica a presença de uma correlação negativa - quando uma das variáveis aumenta a outra diminui. Contudo, se se atender apenas ao seu valor absoluto (valor de $|r|$), quanto maior for o seu módulo tanto maior será a associação entre as variáveis x e y [24].

⁴Quando uma delas cresce a outra acompanha-a de modo similar.

Para verificar se o valor de correlação r não é nulo, utiliza-se o teste de significância t -student que usa conceitos estatísticos para rejeitar ou não uma hipótese nula quando este segue uma distribuição t de Student.

A distribuição de t -student é simétrica, campaniforme e semelhante à curva normal padrão mas com caudas mais largas. O parâmetro que define e caracteriza a sua forma é o número de graus de liberdade ($\nu = N - 1$) ou tamanho da amostra estudada (N) e quanto maior for este, mais próxima da distribuição normal se encontrará.

No caso em concreto do teste de significância da correlação o teste irá obedecer uma distribuição de t -student bilateral com ($\nu = N - 2$) graus de liberdade, uma vez que na hipótese nula as variáveis x e y não estão correlacionadas ($H_0 : |r| = 0$), e na hipótese alternativa x e y correlacionam-se entre si ($H_1 : |r| \neq 0$). o valor teste a calcular é

$$TV = \frac{|r| \sqrt{N-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (2.15)$$

A rejeição de H_0 ocorre quando o valor de TV estimado pela equação anterior exceder o valor crítico da distribuição t -student bilateral referente ao nível de confiança de 95% ($TV > t_{0,05(N-2)}^b$).

Tanto os valores críticos da distribuição t -student como os respectivos valores de prova foram directamente obtidos através das funções intrínsecas do Excel (=tinv(alfa,N-2) e =tdist(TV,N-2,2)) [25].

2.4.3 Modelação multivariada

Os modelos polinomiais têm um suporte estatístico bem desenvolvido e auto-coerente, portanto a modelação multivariada com base nestes modelos lineares permite inferir conclusões acerca da contribuição simultânea das diversas variáveis (predictores) sobre determinada resposta.

Os modelos lineares a testar corresponderão aos que foram previamente assinalados através do teste estatístico de correlação.

Através da modelação pretende-se assim não só obter as estimativas paramétricas mas também a modelação por mínimos quadrados, que são explicados em pormenor nesta secção.

2.4.3.1 Estimativas paramétricas

No desenvolvimento dos métodos da estatística moderna, as primeiras técnicas de inferência estatística que surgiram incidiam essencialmente sobre o teste de diversas hipóteses relacionadas com a natureza da população da qual se extraíram os dados.

Como os valores relacionados com a população são denominados “parâmetros”, estas técnicas estatísticas denominam-se por estimativas paramétricas [20].

Em outras palavras, testar hipóteses, envolve determinar a magnitude da diferença entre um valor observado de uma estatística, por exemplo a proporção p , e o suposto valor do parâmetro (π) e então decidir se a magnitude da diferença justifica a rejeição da hipótese. Qualquer teste paramétrico segue os seguinte formalismo genérico [26]:

1. Formulação das hipóteses - como já mencionámos acima, estabelece-se a hipótese nula (H_0) e a hipótese alternativa (H_1), onde se toma uma amostra de uma variável, ou mais aqui denominado por X , de uma dada população de onde se tem uma hipótese sobre um determinado parâmetro. Portanto a hipótese nula é dada por $H_0 : X = \theta$ e a hipótese alternativa assume várias formas dependendo do tipo de teste. Para a hipótese alternativa temos $H_1 : X \neq \theta$ no caso de ser uma hipótese bilateral⁵ ou, por exemplo, $H_1 : X > \theta$ ⁶;
2. Estabelecer a estatística a ser utilizada - verificar se a diferença entre a estatística amostral e o suposto valor do parâmetro da população é suficiente para rejeitar a hipótese, e definir a sua distribuição;
3. Estabelecer o nível de confiança (α) - o nível de confiança estabelece um dado intervalo de estimativas prováveis, ou seja, é usado para descrever o quão confiável é o resultado do teste estatístico. Portanto um teste realizado com um α menor é mais confiável que um α maior;
4. Cálculo da estimativa do valor teste (TV) - a estimativa calculada irá aceitar ou rejeitar a H_0 ;
5. Tomada da decisão - se o valor da estatística estiver na zona crítica então rejeita-se a H_0 .

Os testes paramétricos podem ser divididos em quatro tipos; uma amostra, duas amostras, duas amostras emparelhadas e várias amostras ao qual denominamos por análise da variância. Como este trabalho apresentava várias amostras procedeu-se à análise de variâncias através da modelação por mínimos quadrados [26].

2.5 Limiares analíticos

O limite de deteção (LOD⁷) de um método refere-se ao teor mínimo a partir do qual é possível detetar a sua presença no analito com fiabilidade, ou seja, a mais pequena quantidade de substância a analisar que pode ser detetada numa amostra.

Em termos quantitativos, o LOD é determinado pela equação

$$X_{LOD} = \mu_0 + k \sigma_0 \quad (2.16)$$

em que μ_0 é a medida da concentração obtida numa serie de 10 a 20 brancos e σ_0 é o desvio padrão associado a k a constante da distribuição gaussiana a um nível de confiança de 97.5% no qual o seu valor é 3.30 [27].

O limite de quantificação (LOQ⁸) é a menor concentração em que é possível quantificar o analito pode não só ser detetado com confiança e precisão. Em geral, o LOQ pode ser considerado o ponto mais baixo reta de calibração do

⁵Quando se afirma que $X \neq \theta$ isto corresponde a dizer que ou $X > \theta$ ou $X < \theta$, correspondendo por isso uma simetria bilateral.

⁶Neste caso sendo $H_1 : X > \theta$ e sabendo que a H_0 é complemento desta então teremos que ter, neste caso, $H_0 : X \leq \theta \wedge H_1 : X > \theta$.

⁷Do Inglês, Limit of Detection

⁸Do Inglês, Limit of Quantification

analito quando se trabalha com níveis muito baixos de concentrações. O LOQ pode ser equivalente ao LOD ou pode apresentar uma concentração mais elevada [27].

Em termos quantitativos o LOQ é traduzido pela seguinte equação:

$$X_{LOQ} = \mu_0 + 3k\sigma_0$$

em que μ_0 é mais uma vez a média da concentração obtida numa serie de 10 a 20 brancos e σ_0 o desvio padrão associado a μ_0 [27].

2.6 Cartas de controlo

As cartas de controlo ou cartas de Shewart, reconhecidas pela norma ISO 8258:1991, são uma ferramenta estatística cujo principal objetivo é o de detetar a presença de causas assinaláveis. Um processo diz-se “sob controlo estatístico” quando só existem causas aleatórias de variação e “fora de controlo estatístico” quando se verifica a presença de causas assinaláveis, não aleatórias.

Existem dois tipos de cartas de controlo de Shewart, cartas de controlo de variáveis cujo objetivo é o de acompanhar diretamente valores das características expressas em escalas quantitativas (ex: carta de controlo de médias) e as cartas de controlo de atributos cujo objetivo é de contagem de dados originalmente expressos em escalas nominais ou ordinais. Os valores colocados nestas cartas resultam de proporções ou percentagens [28].

A figura (2.16) apresenta uma carta típica de Shewart, em que o limite superior e inferior de controlo indica que os dados a serem controlados estão fora do aceitável e uma linha central em que estes se encontram num intervalo ideal de controlo. Os limites de controlo são calculados através das leis de probabilidade.

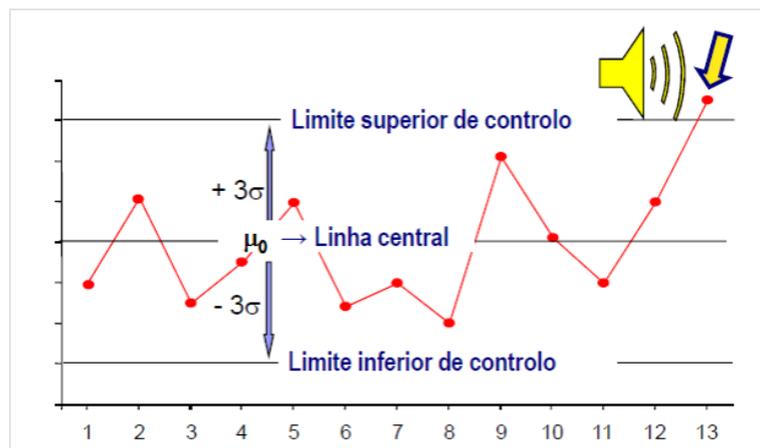


Figura 2.16: Diagrama exemplificativo de carta de controlo de Shewart [28].

Na figura(2.16) apresentamos uma carta de Shewart de controlo posicional. Estas cartas permitem monitorizar o desempenho de um processo de medição.

Estes gráficos determinam estatisticamente uma faixa de controlo, que é limitada por uma linha central (CL)⁹, uma linha de ação superior (UAL)¹⁰, uma linha de ação inferior (LAL)¹¹, uma linha de aviso superior (UWL)¹² e uma linha de aviso inferior (LWL)¹³ [29].

A linha central (CL) é calculada através da média dos resultado das medições de uma distribuição normal representado por μ_W . As restantes linhas são calculas através das equações que se seguem:

$$UAL = \mu_W + 3 \times \sigma_W \quad (2.17)$$

$$UWL = \mu_W + 2 \times \sigma_W \quad (2.18)$$

$$LWL = \mu_W - 2 \times \sigma_W \quad (2.19)$$

$$LAL = \mu_W - 3 \times \sigma_W \quad (2.20)$$

onde μ_W é a média e σ_W o desvio padrão numa distribuição normal. [29]

Em relação a situações de não conformidade, considera-se as seguintes:

1. Valores fora das linhas de ação;
2. Um ou mais valores sucessivos na zona de aviso;
3. Numa sucessão de cinco valores, quatro destes encontrarem-se na zona intermédia;
4. Seis valores com a mesma tendência crescente ou decrescente;
5. Oito valores consecutivos na zona intermédia sem que nenhum destes pertença á região central;
6. Presença de 9 valores sucessivos apenas nas zonas centrais;
7. Detecção de 14 valores seguidos em ziguezague;
8. Existência de 15 Valores seguidos em ambas as faixas centrais [29].

⁹Do Inglês, Central Line

¹⁰Do Inglês, Upper Action Line

¹¹Do Inglês, Lower Action Line

¹²Do inglês, Upper Warning Line

¹³Do inglês, Lower Warning Line

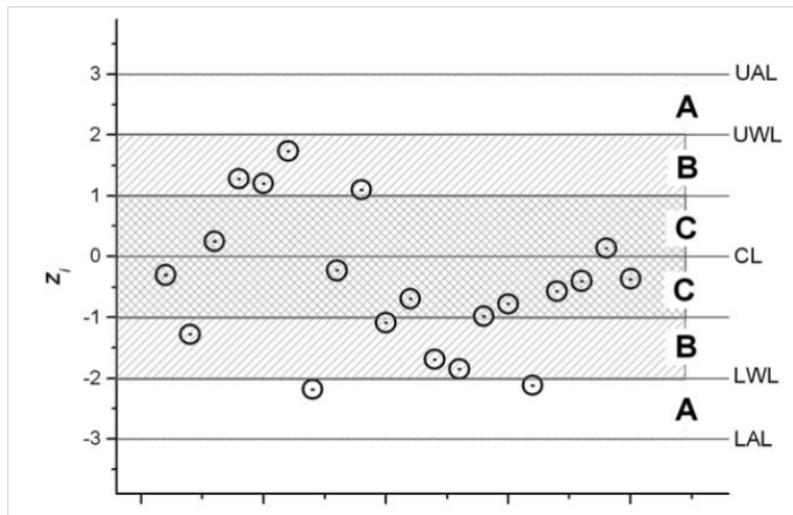


Figura 2.17: Representação de uma carta de controle posicional com indicação das linhas de ação (UAL, LAL) e aviso (UWL, LWL) e definição das respectivas regiões e interferência estatística, adaptado de [29].

Neste trabalho apenas se utilizou cartas de controle de atributos ou cartas para limites de especificação, no qual se focam o controle de valores individuais provenientes da produção como por exemplo a % de redox do vidro uma vez que é necessário que este seja mais ou menos constante significando que não há problemas na composição do vidro, ou o controle de matérias-primas como por exemplo a % de minerais pesados ou o ferro nas areias como forma de alertar os fornecedores caso estejam fora de especificações.

Capítulo 3

Metodologias Experimentais

Neste capítulo iremos abordar os materiais, equipamentos procedimentos experimentais e métodos realizados neste projeto.

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados neste projeto encontram-se no apêndice (A) na página 89, e estão identificados pelo nome IUPAC, fórmula molecular, pureza, massa molecular e marca.

3.2 Equipamentos

Neste projeto científico foram utilizados os seguintes equipamentos para os procedimentos experimentais:

- moinho de bolas centrífugo Pulverisette 6 (Fritsch);
- balança analítica GR-200 (AND);
- agitador magnético com aquecimento Rühromag, modelo MO-13 (Retsch);
- medidor de pH, modelo 632 (Metrohm);
- estufa Ecocell (MMM Group);
- centrifugadora IECCentra- 3C centrifuge (International equipamento company);
- mufla vulcanTM 3-550 (Ney);
- espectrofotómetro de absorção UV/Visível U-2000 (Hitachi);
- potenciómetro 713 pH Meter (Metrohm) onde se conectou um eléctrodo seletivo para fluoretos (6.0502.160, Metrohm) e um eléctrodo de referência Ag/AgCl, 3.0M NaCl (Orion);
- vaso de titulação com termostatização (6.1418.250, Metrohm);
- titulador automático 665 dosimat (Metrohm) controlado por um PC via porta série (RS-232).

3.3 Procedimentos Experimentais

Nesta secção iremos abordar o método de preparação das soluções utilizadas e os procedimentos experimentais aplicados ao longo deste trabalho. A preparação das soluções usadas nos procedimentos seguintes, encontram-se no apêndice (B) na página 90.

3.3.1 Determinação do teor de Ferro III

Moeu-se 30 g de matéria-prima seca num moinho de bolas centrífugo à velocidade de 500 rpm. De seguida pesou-se num cadinho de platina 0.4 g se a análise for à areia e 0.6 g no caso do calcário e adicionou-se um pouco de água destilada à amostra e atacou-se a amostra com 2 mL de HNO₃ (I), 5 ml de HClO₄ (II), e HF (III) até dois terços do cadinho, onde foi colocado num banho de areia a 300 °C até à sua secagem completa.

Retirou-se o cadinho do banho de areia e adicionar 30 mL de uma solução de HCl (1:9), e passou-se o seu conteúdo para um balão volumétrico de 100 mL, onde se juntou-se 20 mL de uma solução de tioureia (CH₄N₂S) com uma concentração de 150 g/L. de seguida adicionou-se água destilada até perfazer o balão e mediu-se de imediato a absorvância (abs) no espectrofotometro de absorção molecular UV/Visível.

O cálculo da percentagem de Fe₂O₃ total na solução em mg/dL é dado pelas equações

$$C(Fe_2O_3(T)) = 0.819 (abs - 0.012) - 0.004 \quad (3.1)$$

$$\%Fe_2O_3(T) = \frac{C(Fe_2O_3(T))}{1000} \times \frac{100}{m_a} \quad (3.2)$$

em que as equações (3.1) e (3.2) já estavam previamente estabelecidas nos protocolos experimentais da SGM, não sendo possível o acesso às retas de calibração que as originaram [10].

3.3.2 Determinação do teor de Ferro no vidro e índice de Redox

1º Parte - Determinação da %FeO no vidro

Pesou-se uma amostra de 0.1 g de vidro moído para um copo A e num copo B adicionou-se 15 ml de uma solução de H₃BO₃ a 4%, 10 ml de uma solução de KHSO₄ 0.5M 4 mL de uma solução de 1,10-fenantrolina a 0.25% e 2mL de NH₃ (IX).

Adicionou-se à amostra de vidro moído 0.75 ml de uma solução H₂SO₄ e H₃PO₄ (2:1) e uma 1.5 mL de HF (III). Deitou-se o conteúdo do copo A para o copo B e lavando a solução com água destilada. De seguida o pH da solução foi ajustado entre 3.3 e 3.5, com NH₃ (IX) e transferida para um balão volumétrico de 100 ml, perfazendo-o com água destilada. A absorvância (abs) foi medida no espectrofotometro de absorção molecular UV/Visível.

O cálculo da percentagem de FeO total na solução em mg/dl é dado pelas equações:

$$C(FeO) = 0.668 (abs - 0.002) - 0.009 \quad (3.3)$$

$$\%FeO = \frac{C_{FeO(T)}}{1000} \times \frac{100}{m_a} \quad (3.4)$$

como nas equações anteriores a equações 3.3 e 3.4 já estavam previamente estabelecidas nos protocolos experimentais da SGM não sendo possível o acesso às retas de calibração que as originaram [10].

2º Parte - determinação da %Fe₂O₃ no vidro

Depois da medição do *FeO* adicionou-se ao balão 45 mg de Hidroquinona (XII), e aguardou-se trinta minutos para que se obter a forma oxidada do *FeO*, o *Fe₂O₃*. Mediu-se a absorvância (abs) no espectrofotometro de absorção molecular UV/Visível no programa referente ao *Fe₂O₃*. O cálculo da percentagem de *Fe₂O₃* total na solução em mg/dL é dado pelas equações

$$C(Fe_2O_3) = 0.746 (abs - 0.010) - 0.010 \quad (3.5)$$

$$\%Fe_2O_3 = \frac{C(Fe_2O_3)}{1000} \times \frac{100}{m_a} \quad (3.6)$$

O cálculo do índice redox do vidro, ou seja a relação entre a %*FeO* e %*Fe₂O₃* é obtida através da equação (3.7)

$$Redox = \frac{\%FeO}{\%Fe_2O_3} \times 1.11134 \quad (3.7)$$

As equações (3.1) a (3.7) estavam presentes nos protocolos experimentais da SGM como nas equações acima [10].

3.3.3 Determinação da fração de minerais pesados nas areias

Pesou-se 100 g de uma amostra seca de areia e transferiu-se para um balão de decantação. Adicionou-se 50 ml de tribromometano (*Br₃CH*, XVIII), agitou-se e deixou-se repousar uns para que os minerais mais pesados ficassem no fundo do balão. De seguida procedeu-se à decantação dos minerais para um copo de 100 ml previamente pesado que se denominou por Pc. Seguidamente adicionou-se ao copo um pouco de etanol para dissolver algum *Br₃CH* que ficou no copo e colocou-se na estufa até os solventes evaporarem. Depois do copo arrefecer pesou-se e o valor foi denominado por Pc+m. A diferença entre Pc+m e Pc é a % de minerais pesados na areia analisada [10].

3.3.4 Determinação da teor de fluoreto no casco

Nesta secção iremos apresentar todos os procedimentos necessários para a análise do analito em estudo, as amostras de casco obtido a partir de vidro reciclado.

3.3.4.1 Recolha e tratamento das amostras de casco

Procedeu-se á recolha de 4 amostras de casco de cada uma das distribuidoras da Saint-Gobain Mondego, S.A. Esta efetuou-se no mesmo dia e carregamento para que houvesse uma maior representatividade da matriz em estudo e a determinação de fluoreto fosse mais precisa. As amostras foram lavadas inicialmente com água da torneira para retirar a sujidade mais superficial, e seguidamente mergulhadas num copo devidamente identificado para cada amostra com

água destilada durante 1 hora. Posteriormente a água destilada foi recolhida e guardada até se proceder á análise para a presença de iões fluoreto. As amostras de casco foram colocadas numa estufa à temperatura de 105 °C durante 30 minutos de modo a garantir a sua secagem por completo. De seguida procedeu-se à moagem das amostras num moinho de bolas centrifugo à velocidade de 500 rpm durante 25 minutos, e finalmente procedeu-se à calcinação das amostras e determinação do fluoreto por potenciometria de electrodo ião- seletivo nestas e nas águas de lavagem guardadas anteriormente.

3.3.4.2 Calcinação das amostras de casco moídas

Adicionou-se a um cadinho de platina 0.5 g de casco moído e adicionou-se 0.25 g de Flux, e procedeu-se á calcinação da amostra mufla durante 30 minutos a 900 °C. De seguida a amostra foi arrefecida adicionou-se 30 mL de água destilada. O conteúdo do cadinho foi transferido para um copo de 100 mL e aquecido durante 10 minutos na placa a 50 °C. A suspensão foi centrifugada para que ocorresse a separação entre o solido e o líquido, e o licor sobrenadante transferido para um balão volumétrico. Este processo foi repetido duas vezes para uma melhor remoção do fluoreto da amostra. O precipitado que ficou no tubo da centrifugadora foi lavado com uma solução de carbonato de cálcio ($CaCO_3$, XXVI) a 0.1% (5 mL de carbonato de cálcio em cada lavagem) e filtrado para o balão. Adicionou-se ao balão volumétrico 10 mL de TISSAB, 1 mL de ácido clorídrico diluído (1:3) e perpez-se o resto do balão com água destilada. De seguida procedeu-se á medição da concentração de fluoreto [30, 31].

3.3.4.3 Curva de calibração

A curva de calibração potenciométrica foi obtida através da adição sucessiva de uma solução padrão de NaF de concentração 5.158 mM, a 30,0 mL de uma solução tamponizada TISAB de concentração 5:25 em condições termostatizadas (25 °C) e com agitação, aguardando pelo menos 20 s de estabilização inicial do potencial.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo apresenta-se os resultados obtidos neste projeto que se dividiu em dois tópicos, qualidade e ambiente.

No que diz respeito à qualidade procedeu-se à análise do cumprimento de especificações do produto acabado, mais concretamente garrafas de cerveja de 250 mL e garrafas de vinho (também usadas para espumante ou vinho frizado) de 750 mL, em que os valores foram obtidos a partir dos ensaios físicos realizados às garrafas durante duas semanas de fabricação. Procedeu-se também ao estudo estatístico das percentagens de redox obtidas no vidro canela, âmbar, branco e verde e percentagem do teor de ferro presente nas areias branca e amarela e respetivo teor de minerais pesados, através de cartas de controlo.

No ambiente procedeu-se à determinação do teor de fluor no casco. Esta análise foi feita ao casco proveniente de quatro empresas que fornecem a SGM. Este estudo foi realizado com o intuito de determinar o aumento das emissões de fluor, e uma vez que o casco é a matéria-prima usada em maior percentagem e com menos características químicas identificadas, a sua análise pareceu-nos crucial para a resolução deste problema.

4.1 Análise do teor fluoreto no casco

Nesta seção iremos apresentar os resultados obtidos na análise do teor de fluor do casco (vidro reciclado) de quatro fornecedores diferentes da SGM.

4.1.1 Calibração

Os valores obtidos na curva de calibração da resposta potenciométrica ao ião fluoreto obtida por adição sucessiva (Vad) de uma solução padrão de NaF com concentração igual a 5.158 mM a 30.00 mL de uma solução eletrólito (TISAB) encontram-se na tabela (4.1) e a sua representação gráfica na figura (4.1).

Tabela 4.1: Valores obtidos na curva de calibração potenciométrica.

Vad. (mL)	[F ⁻]/M	pC	E (mV)
0.002	3.439E-07	6.46358	212.4
0.004	6.878E-07	6.16255	208.7
0.006	1.032E-06	5.98646	206.2
0.008	1.376E-06	5.86152	203.7
0.010	1.719E-06	5.76461	201.1
0.012	2.063E-06	5.68543	199.1
0.016	2.751E-06	5.56049	192.5
0.020	3.439E-06	5.46358	176.4
0.026	4.471E-06	5.34064	159.7
0.032	5.502E-06	5.25946	148.5
0.040	6.878E-06	5.16255	137.1
0.050	8.597E-06	5.06564	127.8
0.064	1.100E-05	4.95843	119.4
0.080	1.376E-05	4.86152	111.6
0.100	1.719E-05	4.76461	104.4
0.126	2.167E-05	4.66424	97.6
0.160	2.751E-05	4.56049	91.1
0.200	3.439E-05	4.46358	84.8
0.252	4.333E-05	4.36321	78.3
0.318	5.468E-05	4.26218	71.8
0.400	6.878E-05	4.16255	65.6
0.502	8.632E-05	4.06390	59.4
0.632	1.087E-04	3.96389	53.3
0.796	1.369E-04	3.86370	47.2
1.002	1.723E-04	3.76374	41.1
1.262	2.170E-04	3.66355	35.1
1.590	2.734E-04	3.56321	29.2
2.000	3.439E-04	3.46358	23.4
2.518	4.330E-04	3.36355	17.6
3.170	5.451E-04	3.26355	11.9
3.992	6.864E-04	3.16342	6.3
5.024	8.639E-04	3.06356	0.8
6.326	1.088E-03	2.96348	-4.4
7.962	1.369E-03	2.86359	-9.6
10.024	1.724E-03	2.76357	-14.7

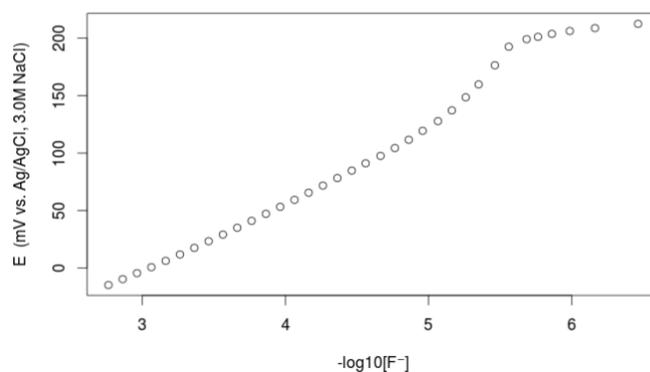


Figura 4.1: Valores obtidos na resposta potenciométrica referente à curva de calibração por adição sucessiva de incrementos de volume de uma solução padrão de NaF 5.158 mM a 30.00 mL de uma solução eletrólito (TISAB).

Observando a curva de calibração nota-se uma singularidade no extremo de concentração inferior, para valores de $[F^-]$ inferiores a 10^{-5} M.

A análise mais detalhada da resposta linear permitiu evidenciar uma gama analítica de $-\text{Log}_{10}[F^-]$ situada entre 2.77 e 4.77 como podemos observar na figura (4.2).

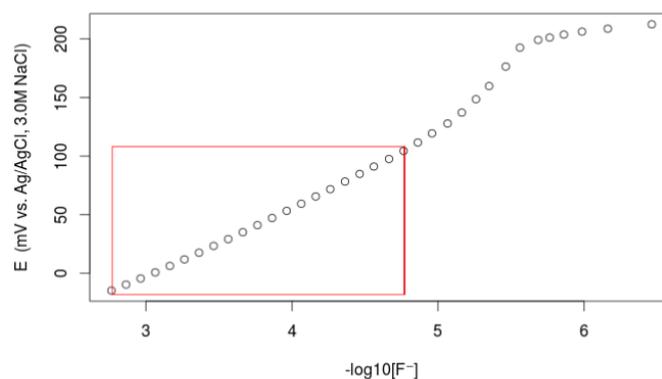


Figura 4.2: Evidenciação da melhor gama analítica ($pC \simeq 2.77$ a 4.77); $XLQ \simeq 17 \mu\text{M}$.

4.1.2 Quantificação

Todos os valores obtidos nas águas de lavagem e no vidro fundido situam-se abaixo do limite de quantificação encontrado, no entanto podemos observar que há evidências de que provavelmente existe alguma eventual contaminação de

fluoreto que pode ser removida do sólido por lavagem.

Por exemplo, nas amostras A, a água de lavagem apresenta um teor médio de $8.8 \mu\text{M}$ tabela (4.2) enquanto nas soluções de fundido apenas se encontrou $0.3 \mu\text{M}$, como podemos observar na tabela (4.2). Os valores da amostra C relativos a água de lavagem não foram analisados, uma vez que so se verificou a importância destes depois da primeira análise de fluor ao casco. Uma vez que os valores eram baixo chegou-se à conclusão que provavelmente as águas de lavagens teriam maior concentração de fluoreto procedendo-se posteriormente à sua análise. O valor estimado para a solução de lavagem de casco da empresa B na amostra 1 foi retirado por ser um valor discrepante dos outros, um outlier.

Tabela 4.2: Valores estimados para as soluções de vidro fundido.

Amostras	A	B	C	D
1	0.3	0.4	0.2	1.8
2	0.2	0.2	0.1	1.7
3	0.3	0.5	0.2	1.4
4	0.3	0.6	0.2	0.7
Média (StDev)	0.3 (0.1)	0.4 (0.1)	0.2 (0.0)	1.4 (0.5)

Tabela 4.3: Valores estimados (μM) para as soluções de lavagem de casco.

Amostras	A	B	C	D
1	11.9	(12.2*)	—	6.2
2	9.7	5.9	—	5.0
3	7.4	5.1	—	4.4
4	6.1	5.1	—	5.5
Média (StDev)	8.8 (2.5)	5.3 (0.5)	—	5.3 (0.7)

(...)* outlier (valor rejeitado); — valores não disponíveis

4.2 Análise de produto acabado

Nesta secção vamos abordar algumas questões de cumprimento das especificações do produto acabado, embalagens de vidro destinadas à indústria alimentar bem como tentar relacionar algumas das condições de produção rastreáveis com alguns dos parâmetros da qualidade das garrafas em dois tipos de produto - garrafas de cerveja de 250 ml destinadas garrafas de 750 ml destinadas a vinho, vinho frizante ou espumante.

Em ambos casos existem apenas 4 variáveis de processo que podem ser rastreadas a 6 parâmetros da qualidade do produto final, acompanhado durante 2 semanas consecutivas de trabalho.

As variáveis de processo controladas são a percentagem de casco incorporada no fabrico (x1), o turno de fabrico (x2), o índice de amostra colhida (x3) e o índice do molde utilizado (x4). No que diz respeito à especificações solicitadas pelo cliente temos a resistência à pressão interna (y1), a capacidade (y2), o peso da garrafa (y3), ângulo de deslizamento no tratamento a frio (y4), tratamento a quente (y5) e recozimento (y6).

4.2.1 Garrafas de cerveja de 250 mL

Na figura (4.3) encontram-se os valores encontrados para as condições de laboração das amostras recolhidas e processadas neste estudo.

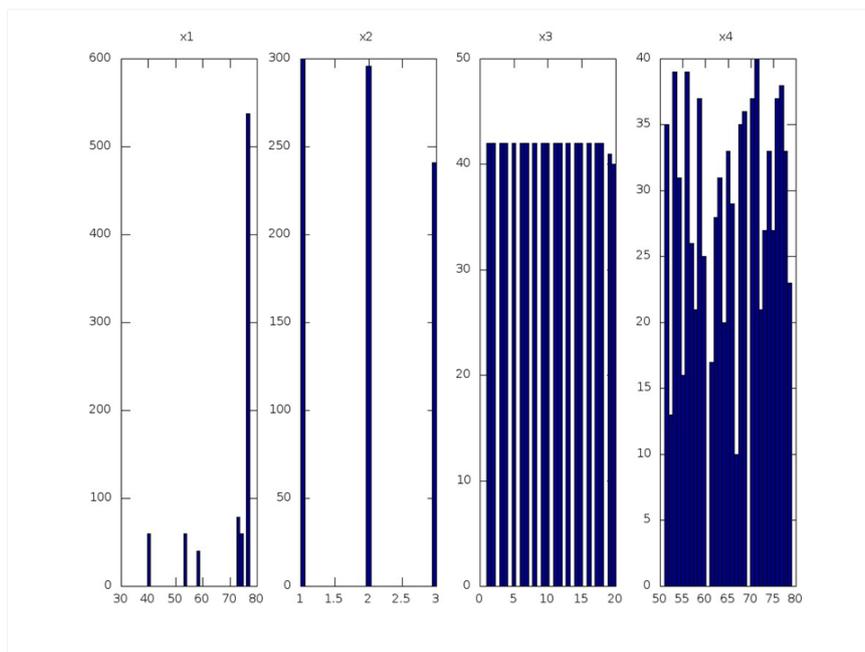


Figura 4.3: Variáveis de processo controladas e rastreáveis para a avaliação da qualidade das garrafas.

Da figura anterior verifica-se que as taxas de incorporação de casco (x_1) variaram entre 39.5 e 77.3%. Para verificar se as restantes variáveis foram avaliadas de uma forma homogênea efetuou-se o teste de rejeição de valores discrepantes (teste de Grubbs) ao nível de confiança de 95 e 99%, valores críticos tabelados no apêndice (C) na página 92.

Verificou-se que os dados disponíveis por turno (x_2), 300, 296 e 241 para os turnos 1, 2 e 3, respetivamente, são estatisticamente equitativos. Em relação à amostragem obtida (x_3), todas as amostras são iguais ($N = 42$) à exceção de a19 ($N = 41$) e a20 ($N = 40$). Segundo o teste de Grubbs estas duas amostras finais não são equitativas. Contudo, a variação de 1 e de 2 em 42 representa um desvio pequeno de 2.4 e 4.8%, respetivamente, o que em termos práticos corresponde a aceitar a amostragem como equitativa.

Em relação ao molde utilizado, a variabilidade aqui é maior - a representatividade de cada molde apresenta valores a oscilar entre 10 e 40 no entanto devido a esta grande variabilidade, o teste de Grubbs não permite detetar valores extremos anómalos.

Os parâmetros de desempenho dos fabricos (respostas $y_1 - y_6$) encontram-se representados na figura 4.4.

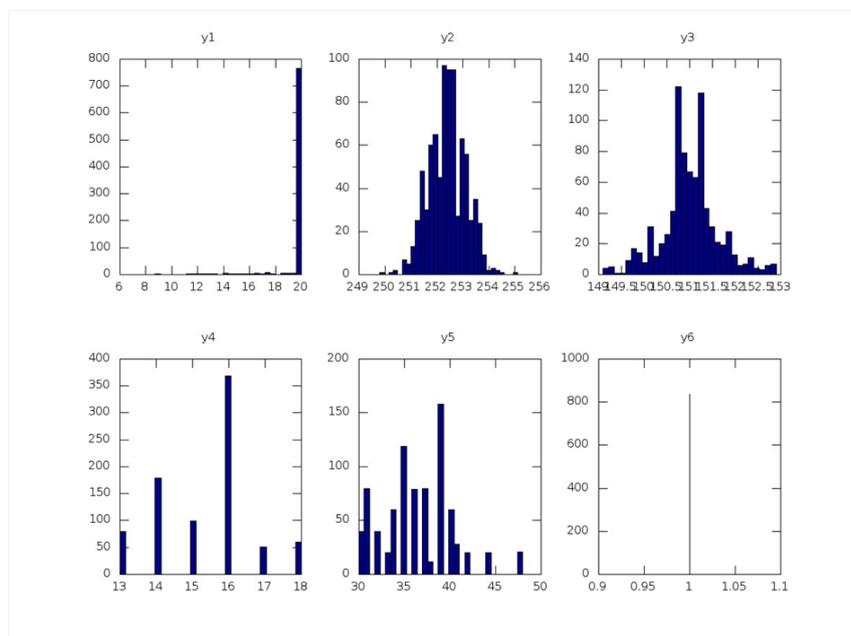


Figura 4.4: Resultados obtidos na avaliação da conformidade das garrafas de 250 mL destinadas a cerveja.

Da figura anterior verifica-se que, apesar de se ter variado a taxa de incorporação de casco a pressão de rebentamento manteve-se a valores elevados.

A tabela (4.4) expressa a distribuição de valores encontrados para a pressão máxima de rebentamento.

Tabela 4.4: Valores obtidos no índice de rebentamento (y_1).

p	7	8	9	10	11	12	13
$f(x)$	0	1	1	3	1	5	6
$p(x)$	0.000	0.001	0.001	0.004	0.001	0.006	0.007
p	14	15	16	17	18	19	20
$f(x)$	4	8	5	9	11	8	795
$p(x)$	0.005	0.009	0.006	0.011	0.013	0.009	0.928

p - pressão de rebentamento; $f(x)$ - contagens; $p(x)$ - probabilidade do evento.

Para o fabrico deste tipo de garrafa de cerveja o cliente exige uma pressão de rebentamento superior a 12 kg.cm-2. Assim sendo, a taxa de conformidade observada durante este período de tempo foi de 0.993 sendo as anomalias menos que 0.7% dos valores observados.

No que diz respeito à medida de capacidade (y_2) desta garrafa, os valores devem cumprir a especificação 250 ± 6 ou seja, encontrarem-se entre 244 e 256 mL. Os valores obtidos revelam que estes variam entre 249.8 e 255.1 o que corresponde a uma taxa de cumprimento de 100%.

De acordo com as normas da fábrica, o peso (y_3) desejado não deve ultrapassar as 153.0 g. Os valores encontrados situam-se entre as 149.1 e as 152.9 g

o que confere uma taxa de cumprimento de 100%.

De acordo com as normas internas de fabrico, o índice de deslizamento pelo tratamento a frio (y4) deve apresentar valores situados entre 12 e 18. Experimentalmente obteve-se valores na gama 13 a 18 havendo conformidade quanto a este parâmetro.

Os limites de rejeição para amostras tratadas a quente (y5) situam-se fora da gama 30 a 60. Os valores obtidos encontram-se conformes já que se situam na faixa 30 a 48.

Quanto ao recozimento (y6), os valores devem ser inferiores a 4 numa escala pontuada entre 1 a 5. Mais uma vez as amostras inspecionadas cumpriram este requisito já que todas as garrafas possuíam classificação

4.2.1.1 Análise de dependências

No sentido de detetar eventuais inter-relações, foi estimada a matriz de correlação. A última resposta (y5) foi removida deste estudo porque apresenta valor constante.

Tabela 4.5: Valores de correlação obtidos; a negrito estão evidenciadas as maiores dependências diretas detetadas.

Correlação	x1	x2	x3	x4	y1	y2	y3	y4
x2	0.025							
x3	-0.002	0.002						
x4	-0.027	-0.003	0.076					
y1	-0.003	-0.122	0.011	0.042				
y2	-0.057	0.083	0.309	0.006	0.051			
y3	-0.386	-0.063	-0.037	0.042	0.073	0.012		
y4	0.023	-0.165	-0.010	0.019	0.216	0.117	0.134	
y5	0.253	0.273	0.016	0.005	0.039	-0.030	-0.209	-0.299

Teste de correlação nula

No sentido de detetar correlações significativas, foi realizado um teste de ausência de correlação ($H_0: |r| = 0$; $H_1: |r| \neq 0$) entre as diversas variáveis. Atendendo a que se possui uma amostra grande ($N = 837$) o respetivo número de graus de liberdade também é elevado ($ndf = 835$). Assim sendo, valores de correlação $|r| \leq 0.068$ correspondem a valores de prova significativos para a ausência de correlação ($p|H_0| \geq 0.05$) enquanto que valores $0.068 \leq |r| \leq 0.089$ deixam de ser significativos ($|H_0| \geq 0.01$). Como tal os valores da tabela (14) foram evidenciados a negro e negrito consoante a sua maior relação.

Da tabela anterior verifica-se que os preditores utilizados (x1-x4) são independentes. Dentro do subespaço das respostas (y1-y5) as maiores interdependências observadas são y4-y5 [-0.299], y2-y3 [-0.231], y1-y4 [0.216] e y3-y5 [-0.209].

Estas relações estão representadas na figura (4.5).

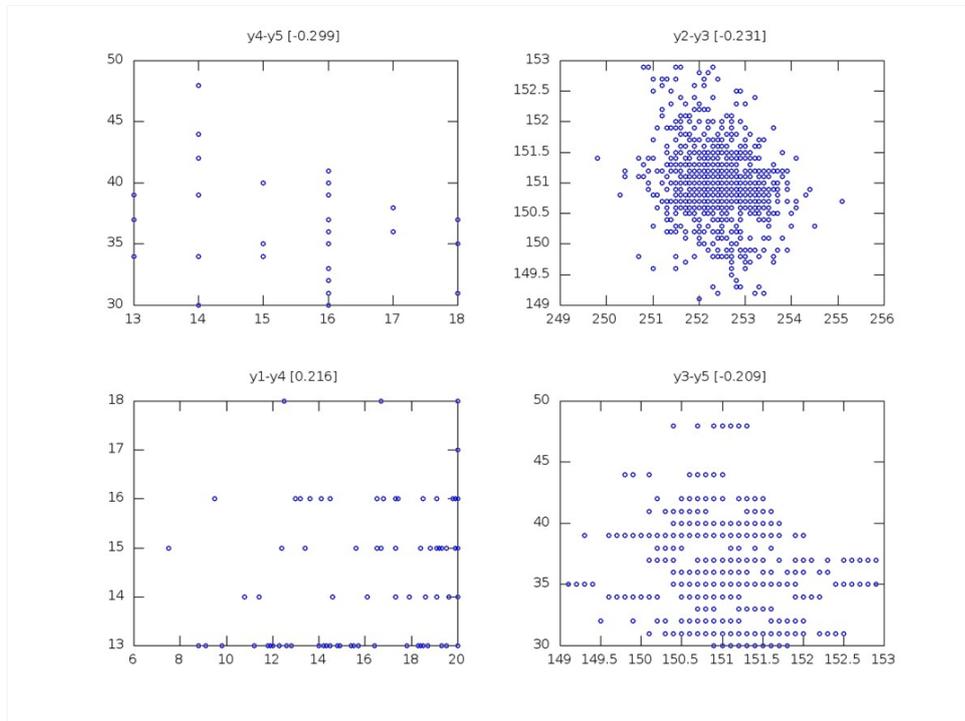


Figura 4.5: Representação das respostas mais correlacionadas: a) $y_4 - y_5$ [-0.299], b) $y_2 - y_3$ [-0.231], c) $y_1 - y_4$ [0.216] e d) $y_3 - y_5$ [-0.209].

Desta figura verificamos que as fracas interdependências diretas entre respostas são de facto muito débeis já que quando estas são representadas aparentam ter um

comportamento aleatório.

De igual modo, inspecionando o subespaço preditor-resposta, as interdependências mais relevantes são $x_1 - y_3$ [-0.386], $x_3 - y_2$ [0.309], $x_2 - y_5$ [0.273] e $x_1 - y_5$ [0.253].

Na figura (4.6) encontram-se estas representações.

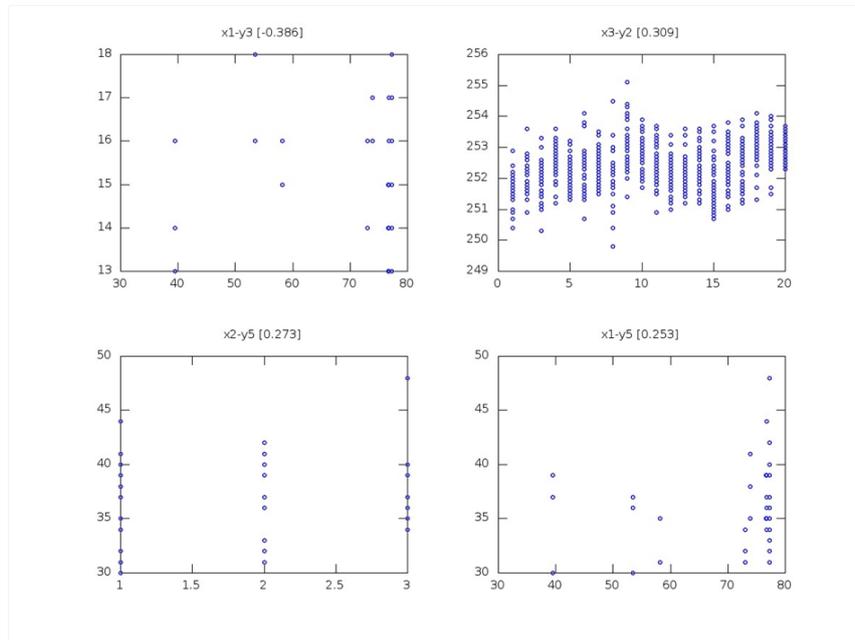


Figura 4.6: Interdependências mais relevantes entre X e Y: a) $x1-y3$ [-0.386], b) $x3-y2$ [0.309], c) $x2-y5$ [0.273] e d) $x1-y5$ [0.253].

De modo idêntico, à exceção da relação $x3-y2$ [0.309], parece não haver interdependências significativas entre os preditores utilizados e as respostas que se pretende caracterizar. Na impossibilidade de detetar interdependências diretas, utilizou-se a modelação multivariada com vista a obter informação sobre interdependências combinadas.

4.2.1.1 Modelação multivariada

Sendo que os modelos polinomiais têm um suporte estatístico bem desenvolvido e auto coerente, a modelação multivariada com base nestes modelos lineares permite inferir conclusões acerca da contribuição simultânea das diversas variáveis (preditores) sobre determinada resposta.

No sentido de verificar eventuais interações entre os 4 preditores, foi desenvolvido o modelo completo de segundo grau desenvolvido na equação 24.

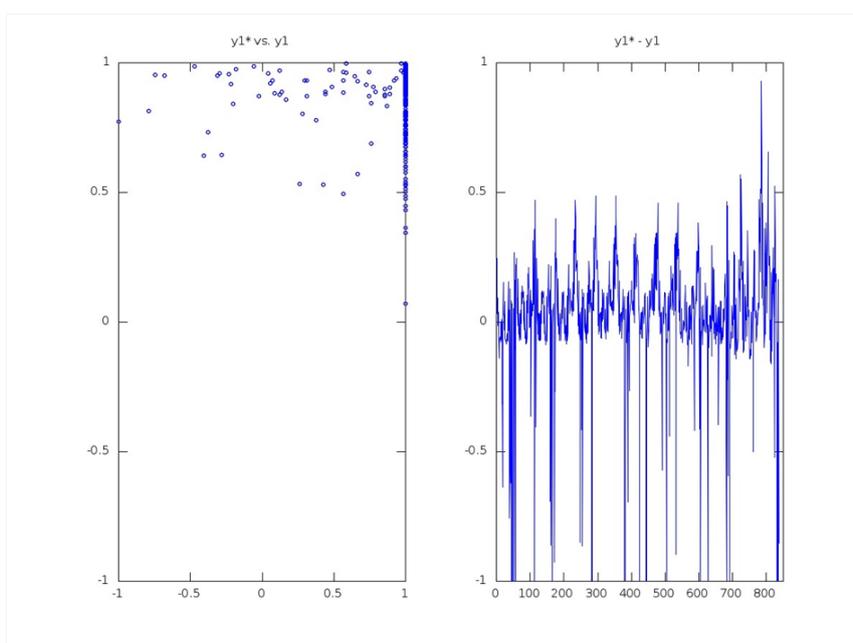
$$Y_{i*} = \sum(bj...x_{ij}) + \sum(bjj..x_{ij}^2) + \sum \sum(bjk...x_{ij}..x_{ik}) \quad (4.1)$$

Y1 - Pressão de rebentamento

O melhor modelo testado descreve mal os valores de $y1$ (baixa correlação, $r = 0.045$) e depende genericamente de $p = 14$ parâmetros, ver tabela (4.6) Na figura (4.7), encontra-se representada a função de resposta ($y1^*$ em função de $y1$) e os respetivos residuais.

Tabela 4.6: Estimativas paramétricas obtidas para a descrição de y_1 (pressão de rebentamento).

Dependência	Parâmetro	StdErr	%RSE
x4	2.32	0.23	11.8
x1	1.88	0.23	12.2
x3	1.68	0.16	9.6
x1.x4	-1.46	0.18	12.5
X4 ²	-1.31	0.28	21.0
x2	1.00	0.13	13.3
x1.x3	-0.66	0.10	15.9
x3.x4	-0.63	0.14	21.8
x1 ²	-0.59	0.21	36.4
x2.x4	-0.50	0.13	25.6
x1.x2	-0.43	0.10	22.8
X3 ²	-0.35	0.06	17.3
X2 ²	-0.28	0.08	28.6
x2.x3	-0.24	0.06	24.6

Figura 4.7: Modelação da resposta y_1 (pressão de rebentamento).

A figura anterior permite confirmar que a dependência da resposta y_1 com os preditores utilizados é insignificante.

Y2 - Capacidade

A modelação da capacidade permitiu encontrar um modelo parcimonioso com $p = 7$ parâmetros, contudo a correlação continua a ser baixa ($r = 0.395$). De

entre os parâmetros obtidos, como podemos observar na tabela 4.7, não existe algum que se destaque em especial. Na figura 4.8 encontra-se representada a função de resposta e os respectivos residuais.

Tabela 4.7: Estimativas paramétricas obtidas para a descrição de y_2 (capacidade).

Dependência	Parâmetro	StdErr	%RSE
x_4	0.78	0.20	25.9
x_4^2	-0.68	0.20	29.9
x_3	0.58	0.10	17.4
$x_1.x_2$	0.49	0.08	15.4
$x_3.x_4$	-0.49	0.11	22.6
x_2	-0.34	0.06	17.1
x_1	-0.21	0.03	14.0

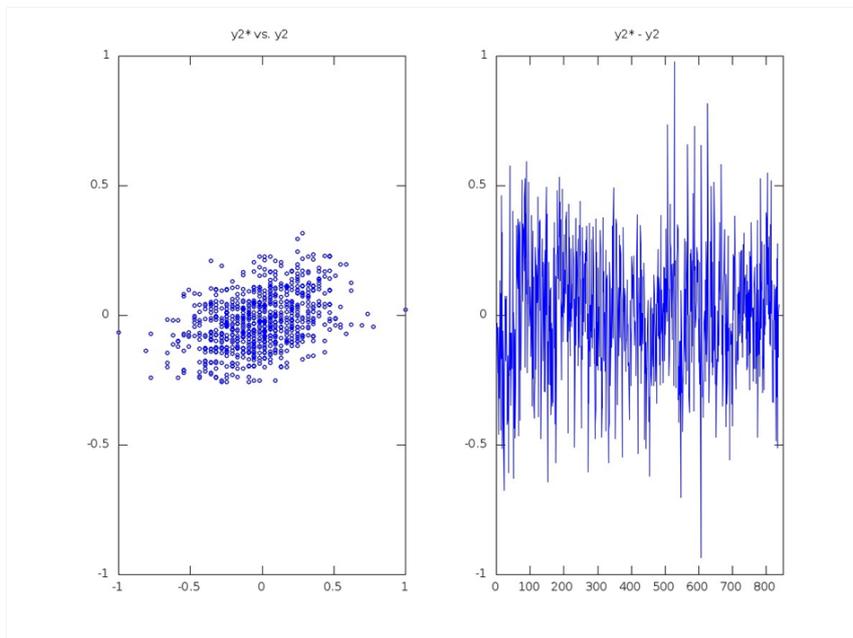


Figura 4.8: Função de resposta e respectivos residuais na modelação de y_2 (capacidade da garrafa).

Y3 - Massa

A modelação da massa da garrafa permitiu encontrar um modelo parcimonioso com $p = 4$ parâmetros e uma correlação razoável ($r = 0.497$). As estimativas obtidas encontram-se na tabela (4.8) e a representação da função de resposta e resíduos na figura (4.9)

Tabela 4.8: Estimativas obtidas para a modelação de y_3 (massa da garrafa).

Variáveis	Parâmetro	StdErr	%RSE
x_1^2	-1.94	0.17	8.8
x_1	1.71	0.17	10.0
$x_1.x_3$	0.42	0.06	15.0
X_3^2	-0.41	0.06	13.7

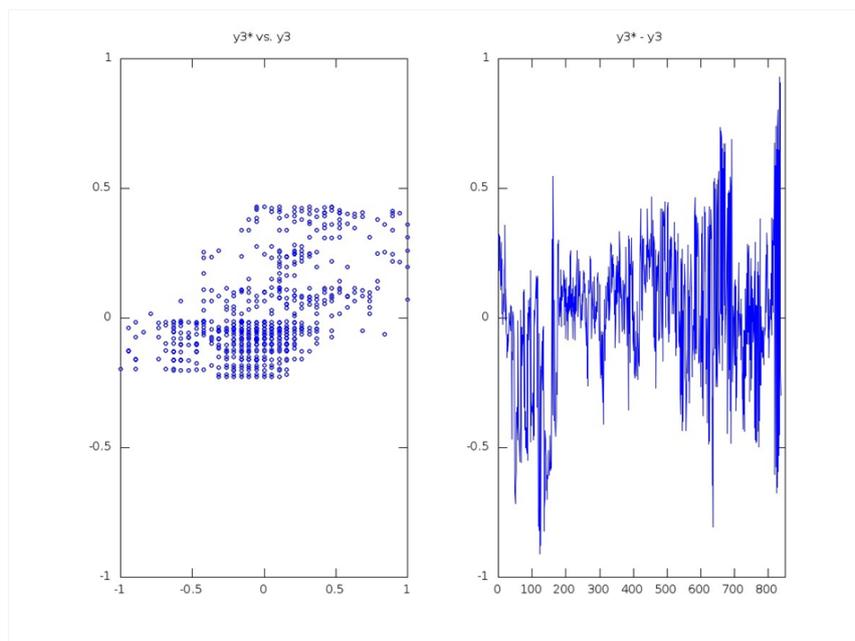


Figura 4.9: Resultados obtidos na modelação da resposta y_3 (massa da garrafa): a) função de resposta e respetivos residuais.

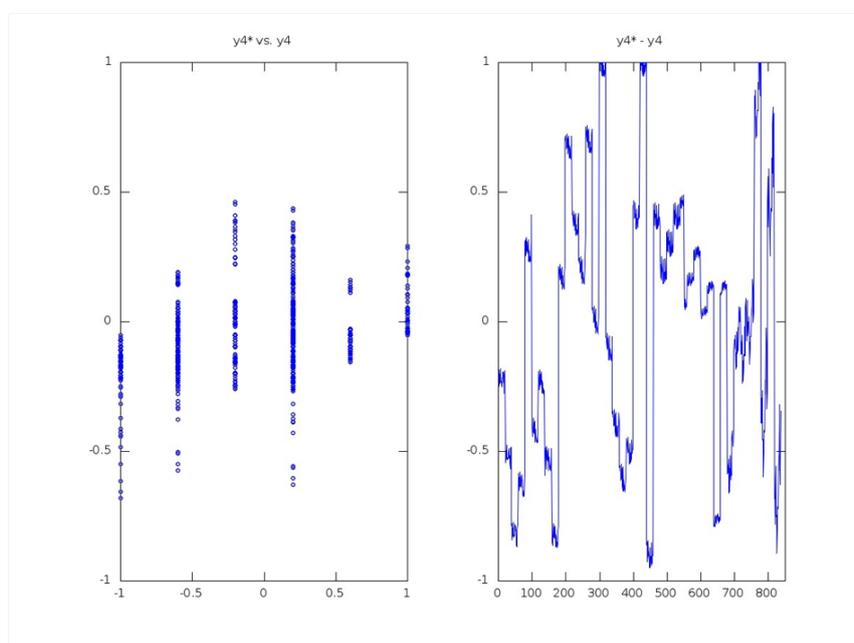
Destes resultados tira-se que há uma dependência da massa da garrafa com o teor de casco incorporado - maiores teores de casco incorporado no fabrico têm tendência a diminuir o peso das garrafas.

Y4 - Ângulo de deslizamento proveniente do tratamento a frio

A modelação de y_4 (índice de deslizamento com tratamento a frio) permitiu encontrar um modelo parcimonioso com $p = 7$ parâmetros de baixa correlação ($r = 0.316$). As estimativas obtidas encontram-se na tabela (4.9) e a representação da função de resposta e resíduos na figura (4.10).

Tabela 4.9: Estimativas paramétricas obtidas para a descrição de y_4 .

Variáveis	Parâmetro	StdErr	%RSE
x_1^2	-2.98	0.38	12.8
x_1	2.41	0.36	15.0
$x_1.x_4$	1.03	0.28	27.0
x_4	-0.49	0.14	27.5
$x_1.x_3$	0.43	0.15	35.7
x_3	-0.41	0.14	34.2
$x_1.x_2$	-0.13	0.03	22.6

Figura 4.10: Modelação da resposta y_4 (tratamento a frio): função de resposta e resíduos.

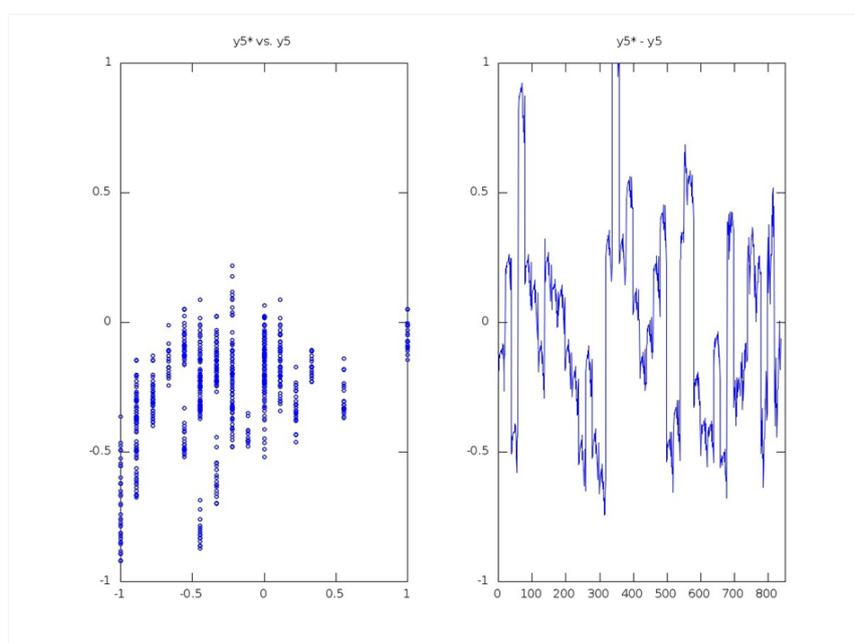
Da tabela anterior verifica-se que as maiores dependências estão relacionadas com a taxa de incorporação de casco - maior incorporação de casco leva a um maior índice com o tratamento a frio e este efeito direto vai diminuindo com a taxa de incorporação.

Y5 - Tratamento a quente

A modelação de y_5 (tratamento a quente) permitiu encontrar um modelo parcimonioso com $p = 10$ parâmetros de baixa correlação ($r = 0.439$). As estimativas obtidas encontram-se na tabela (4.10) e a representação da função de resposta e resíduos na figura (4.11).

Tabela 4.10: Estimativas paramétricas resultantes da modelação de y_5 com o modelo parcimonioso.

Variáveis	Parâmetro	StdErr	%RSE
x1	-2.69	0.30	11.3
x1 ²	2.31	0.30	12.9
x3	-1.05	0.21	20.4
x1.x4	0.85	0.24	28.5
x4	-0.50	0.11	22.3
x2	0.49	0.10	20.6
x1.x2	-0.49	0.13	27.6
x1.x3	0.48	0.14	28.2
x3.x4	0.43	0.19	44.1
X3 ²	0.23	0.08	36.3

Figura 4.11: Modelação da resposta y_5 (tratamento a quente): função de resposta e resíduos.

Da tabela 4.10 parece também haver uma maior dependência de y_5 com a taxa de casco incorporado no fabrico.

4.2.2 Garrafas de vinho de 750 mL

Sobre a análise das garrafas de vinho, o processo foi também seguido através da análise durante 15 dias o que permitiu obter um conjunto razoável de valores ($N = 504$). Na figura seguinte encontram-se os valores encontrados para as condições de laboração das amostras recolhidas e processadas neste estudo

De modo idêntico às garrafas de cerveja, as variáveis de processo controladas no caso do fabrico de garrafas de vinho são a percentagem de casco incorporada

no fabrico (x1), o turno de fabrico (x2), o índice de amostra colhida (x3) e o índice do molde utilizado (x4). No que diz respeito às especificações solicitadas pelo cliente ou pela empresa temos a resistência à pressão interna (y1), a capacidade (y2), o peso da garrafa (y3), ângulo de deslizamento no tratamento a frio (y4), tratamento a quente (y5) e recozimento (y6).

Em termos de requisitos de fabrico tem-se: A pressão interna de rebentamento (y1) para este modelo de garrafa é no mínimo de 10 Kg.cm-2. A capacidade (y2) pretendida cliente para este modelo é de 750 ± 10 ml. O peso (y3) pedido pelo cliente para este modelo é de no máximo 420 g. Para o ângulo de deslizamento após tratamento a frio os valores devem estar entre 12 e 18. O tratamento a quente deve apresentar valores entre 30 e 60. No recozimento o valor máximo para a rejeição é 3 numa escala que vai de 1 a 5.

Na figura (4.12) e (4.13) encontram-se representados os histogramas dos preditores e respostas estudadas, respetivamente.

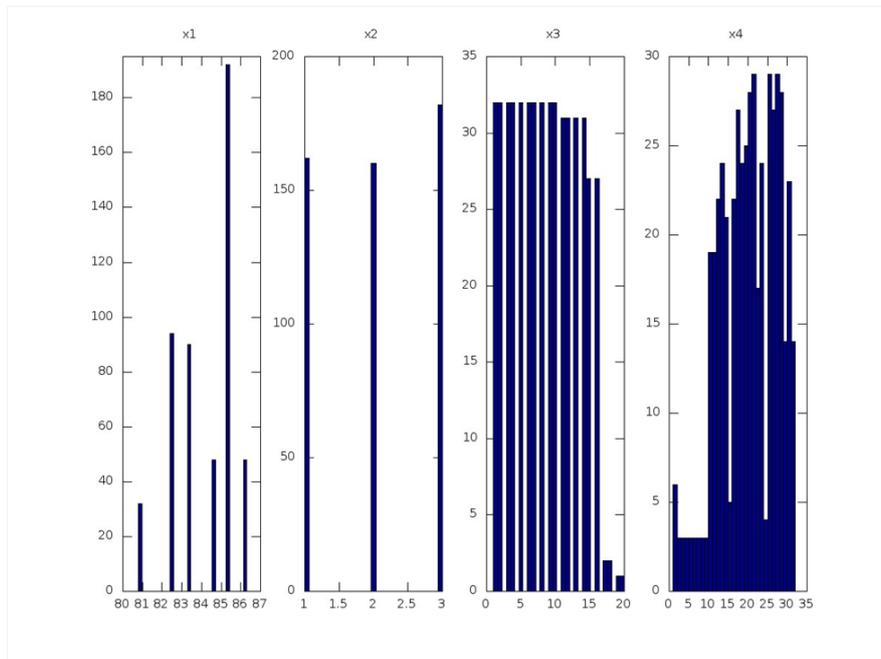


Figura 4.12: Avaliação das variáveis do processo: x1 (casco incorporado), o turno de fabrico (x2), o índice de amostra colhida (x3) e o índice do molde utilizado (x4).

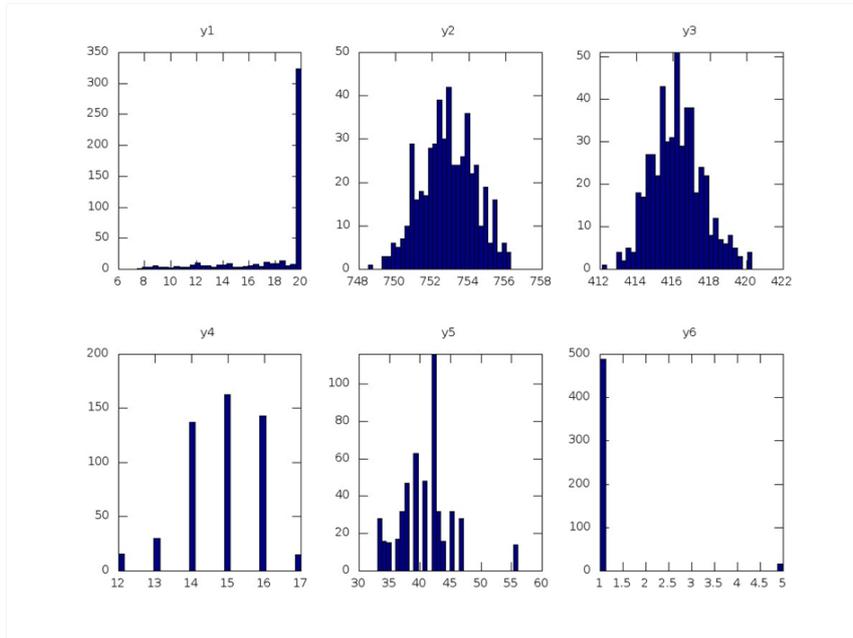


Figura 4.13: Diagnóstico das características do produto final: y1 (pressão de rebentamento), y2 (capacidade), y3 (massa), y4 (ângulo de deslizamento a frio), y5 (tratamento a quente), y6 (recozimento).

Da figura (4.13) verifica-se que, apesar de se ter variado a taxa de incorporação de casco a pressão de rebentamento manteve-se a valores elevados. A tabela (4.11) expressa a distribuição de valores encontrados para a pressão máxima de rebentamento.

Tabela 4.11: Valores obtidos no índice de rebentamento (y1) no caso das garrafas de vinho.

p	7	8	9	10	11	12	13
$f(x)$	0	4	11	7	10	15	18
$p(x)$	0.000	0.008	0.022	0.014	0.020	0.030	0.036
p	14	15	16	17	18	19	20
$f(x)$	14	15	10	17	26	24	333
$p(x)$	0.028	0.030	0.020	0.034	0.052	0.048	0.661

p - pressão de rebentamento; $f(x)$ - contagens; $p(x)$ - probabilidade do evento.

Para o fabrico deste tipo de garrafa de cerveja o cliente exige uma pressão de rebentamento (y1) igual ou superior a 10 kg.cm-2. Assim sendo, a taxa de conformidade observada durante este período de tempo foi de 0.970 sendo as anomalias menos que 3.0% dos valores observados.

No que diz respeito à medida de capacidade (y2) desta garrafa, os valores devem cumprir a especificação 750 ± 10 ou seja, encontrarem-se entre 740 e 760 ml. Os valores obtidos revelam que os valores obtidos variam entre 748.5 e 756.3 o que corresponde a uma taxa de cumprimento de 100%.

De acordo com a especificação interna da empresa, o peso (y3) desejado não

deve ultrapassar as 420.0 g. Os valores obtidos encontram-se classificados na tabela (4.12).

Tabela 4.12: Classificação dos valores obtidos referentes à avaliação da conformidade da massa das garrafas de vinho (y_3).

y3	414.0	414.5	415.0	415.5	416.0	416.5	417.0
$f(x)$	20	38	47	65	61	80	68
$p(x)$	0.038	0.073	0.090	0.125	0.117	0.154	0.131
y3	417.5	418.0	418.5	419.0	419.5	420.0	420.5
$f(x)$	46	39	24	12	13	3	4
$p(x)$	0.088	0.075	0.046	0.023	0.025	0.006	0.008

y3 - massa da garrafa; $f(x)$ - contagens; $p(x)$ - probabilidade do evento.

Os valores encontrados situam-se entre as 412.1 e as 420.3 g. Da tabela anterior verifica-se que apenas 4 dessas garrafas apresentavam um ligeiro desvio acima do valor pretendido (+0.05 %) o que confere ao produto analisado uma taxa de conformidade de 99.2 %.

De acordo com as normas internas de fabrico, o índice de deslizamento pelo tratamento a frio (y_4) deve apresentar valores situados entre 12 e 20. Experimentalmente obteve-se valores na gama 12 a 17 havendo conformidade quanto a este parâmetro. Os limites de rejeição para amostras tratadas a quente (y_5) situam-se fora da gama 30 a 60. Os valores obtidos encontram-se conformes já que se situam na faixa 33 a 56.

Quanto ao recozimento (y_6), os valores devem ser inferiores a 4 numa escala pontuada entre 1 a 5. Foram detetados 16 casos em que a anomalia se verificou o que conduziu a uma taxa de sucesso na conformidade de 97.0 %

4.2.2.1 Análise de dependências

No sentido de detetar eventuais inter-relações, foi estimada a matriz de correlação. A última resposta (y_5) foi removida deste estudo porque apresenta valor constante.

Tabela 4.13: Valores de correlação obtidos - a negrito estão evidenciadas as maiores dependências diretas detetadas.

Correlação	x1	x2	x3	x4	y1	y2	y3	y4	y5
x2	-0.060								
x3	0.021	-0.043							
x4	-0.137	0.066	0.160						
y1	0.257	-0.077	0.004	0.014					
y2	0.042	-0.067	0.106	-0.046	-0.009				
y3	0.043	-0.042	0.092	0.032	0.023	-0.407			
y4	0.252	-0.324	0.015	-0.082	0.027	-0.019	-0.005		
y5	-0.468	-0.014	-0.020	0.190	-0.041	-0.202	0.066	-0.134	
y6	-0.401	-0.009	0.002	0.023	-0.111	0.118	-0.192	-0.143	0.096

Teste de correlação nula

No sentido de detetar correlações significativas, foi realizado um teste de

ausência de correlação ($H_0: |r| = 0$; $H_1: |r| \neq 0$) entre as diversas variáveis. Atendendo a que se possui uma amostra grande ($N = 536$) o respetivo número de graus de liberdade também é elevado ($ndf = 534$). Assim sendo, valores de correlação $|r| \leq 0.087$ correspondem a valores de prova significativos para a ausência de correlação ($p[H_0] \geq 0.05$) enquanto que valores $0.087 \leq |r| \leq 0.114$ deixam de ser significativos ($[H_0] \geq 0.01$). Como tal, os valores da tabela anterior foram evidenciados a negro e negrito consoante a sua maior relação.

Da tabela anterior verifica-se que os preditores utilizados (x_1 - x_4) são independentes - a maior correlação detetada (0.160) é ainda muito pouco significativa.

Dentro do subespaço das respostas (y_1 - y_5) as maiores interdependências observadas são y_2 - y_3 [-0.407], y_2 - y_5 [-0.202] e y_3 - y_6 [-0.193].

Estas relações estão representadas na figura (4.14).

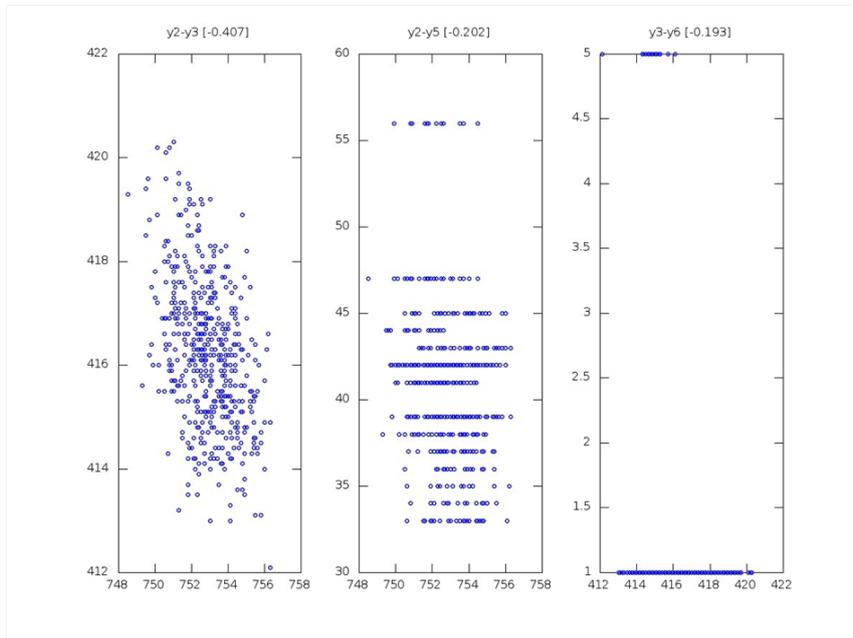


Figura 4.14: Interdependências mais significativas no subespaço das respostas.

Da figura (4.14) tira-se que parece haver alguma interdependência entre y_2 (capacidade da garrafa) e y_3 (massa da garrafa) - a interdependência negativa leva a sugerir que menor massa corresponde a maior capacidade da garrafa o que faz sentido, em termos físico-químicos se atender ao modo de como as garrafas são feitas por sopro num molde de dimensões fixas. As restantes interdependências parecem ser fortuitas.

No que diz respeito às interdependências entre os preditores (x_1 - x_4) e as respostas (y_1 - y_6), as correlações mais significativas encontradas foram x_1 - y_5 [-0.468], x_1 - y_6 [-0.401], x_2 - y_4 [-0.324], x_1 - y_1 [0.257], x_1 - y_4 [0.252] e x_4 - y_5 [0.190]. Estas interdependências encontram-se representadas na figura (4.15).

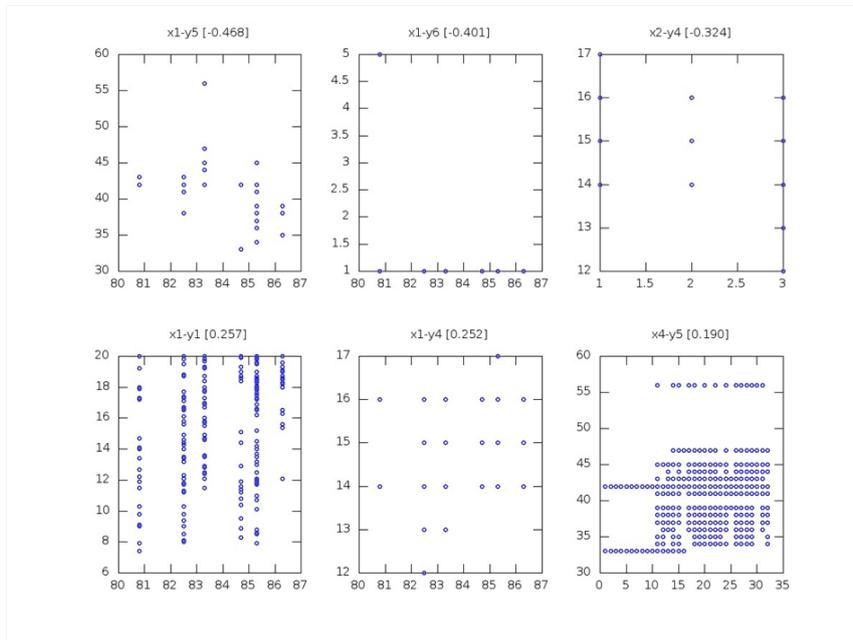


Figura 4.15: Maiores interdependências detetadas entre os preditores (x1-x4) e as respostas (y1-y6) estudadas.

Da figura (4.15) apenas temos alguma confiança em afirmar que parece haver alguma interdependência de y_5 (tratamento a quente) com x_1 (percentagem de casco incorporado) - maior percentagem de casco faz com que as garrafas de vinho deslizem mais facilmente. As restantes interdependências parecem ser ocasionais.

4.2.2.2 Modelação multivariada

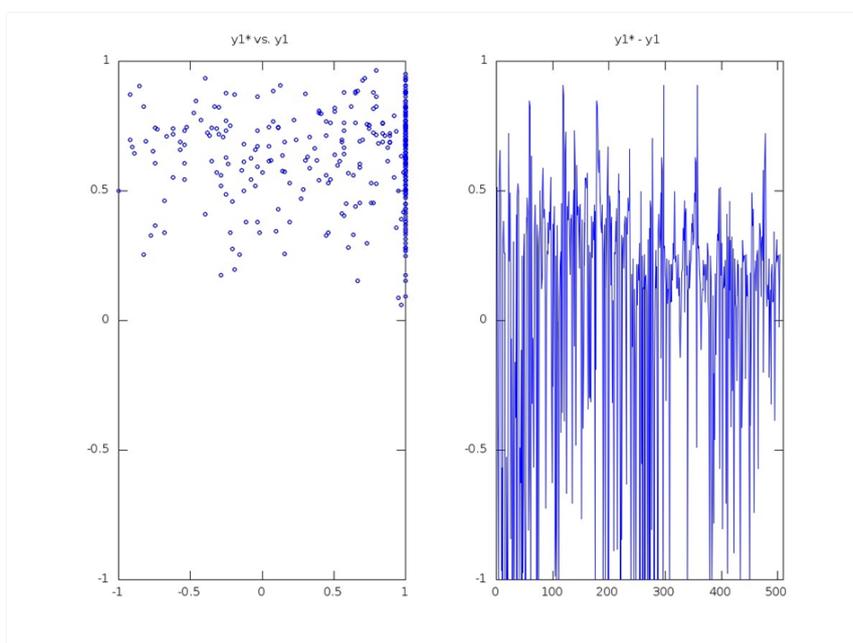
De modo similar ao processamento com as garrafas de cerveja, foi realizada uma análise multivariada em relação às garrafas de vinho.

Y1 - Pressão de rebentamento

O melhor modelo testado descreve mal os valores de y_1 (baixa correlação, $r = 0.088$) e depende genericamente de $p = 9$ parâmetros, ver tabela (4.14). Na figura (4.16) encontra-se representada a função de resposta (y_1^* em função de y_1) e os respetivos residuais.

Tabela 4.14: Estimativas paramétricas da modelação da resposta y_1 com combinações de preditores.

Parâmetros	Valores	StdErr	%RSE
x2	16.1	6.9	42.6
x3	36.9	8.6	23.4
x4	1.9	0.6	32.5
x_1^2	0.4	0.1	17.2
X_3^2	-0.5	0.2	32.0
X_4^2	-1.9	0.6	32.5
$x_1.x_2$	-16.1	6.9	43.0
$x_1.x_3$	-36.3	8.7	24.1
$x_2.x_3$	-0.4	0.1	33.5

Figura 4.16: Representação da função de resposta do modelo parcimonioso em relação à modelação de y_1 e o respetivo desvio.

Tudo indica que a variável y_1 (pressão de rebentamento) não esteja relacionada com nenhum dos preditores que foi estudado.

Y2 - Capacidade da garrafa

O melhor modelo testado descreve razoavelmente a resposta em causa ($r = 0.315$) com apenas 6 parâmetros entre os quais o mais determinante é x_1 (percentagem de incorporação de casco) - os resultados sugerem que maior percentagem de incorporação de casco tenha tendência a aumentar a capacidade da garrafa. De salientar que, através da correlação direta nenhuma dependência significativa foi encontrada.

Tabela 4.15: Estimativas paramétricas do modelo polinomial parcimonioso que melhor descreve a resposta y_2 (capacidade da garrafa).

Parâmetros	Valores	StdErr	%RSE
x_1	215.2	38.9	18.1
x_2	-14.2	4.2	29.4
x_3	0.2	0.1 3	34.7
x_1^2	-215.1	8.9	18.1
$x_1.x_2$	14.4	4.2	29.4
$x_2.x_3$	-0.2	0.1	33.0

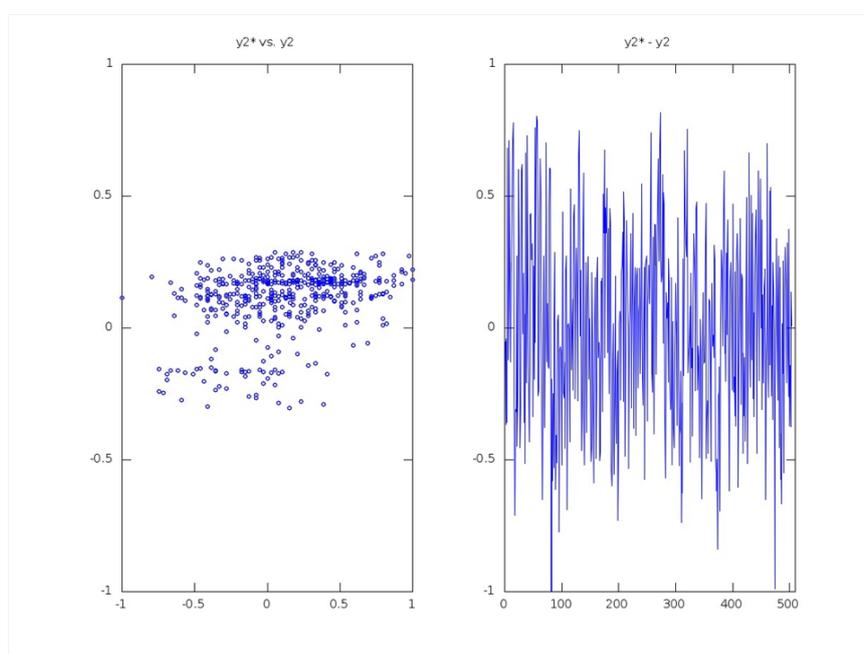


Figura 4.17: Função de resposta de y_2^* em função de y_2 e representação do erro do modelo ($y_2^* - y_2$) em função do índice de ponto.

Da figura 4.17 tem-se uma noção que existe uma dependência funcional, não linear, entre a capacidade da garrafa e o modelo parcimonioso, revelando as inter-relações subjacentes, expressas através dos respectivos parâmetros do modelo, tabela 4.15.

Y3 - Peso da garrafa

A pesquisa do melhor modelo parcimonioso para y_3 (peso da garrafa) revelou que existe uma resposta eventual ($r = 0.307$) com um número restrito de parâmetros ($p = 5$), como podemos observar na tabela (4.16). De entre os parâmetros mais relevantes destaca-se x_1 (taxa de incorporação de casco) com um efeito negativo - quanto maior a quantidade de casco incorporada no fabrico assim tanto menor será o peso da garrafa. Apesar de este modelo conseguir

uma correlação algo significativa, as interdependências diretas não revelaram nenhuma relação em concreto evidenciando que se trata de uma dependência não-linear.

Tabela 4.16: Estimativas paramétricas do modelo polinomial parcimonioso que melhor representa a resposta y_3 (massa da garrafa).

Parâmetros	Valores	StdErr	%RSE
x_1	-194.7	34.2	17.6
x_2	0.17	0.03	15.8
$x_1 \wedge x_2$	196.4	34.2	17.6
$x_1.x_2$	0.17	0.04	25.9
$x_2.x_3$	-0.30	0.06	19.2

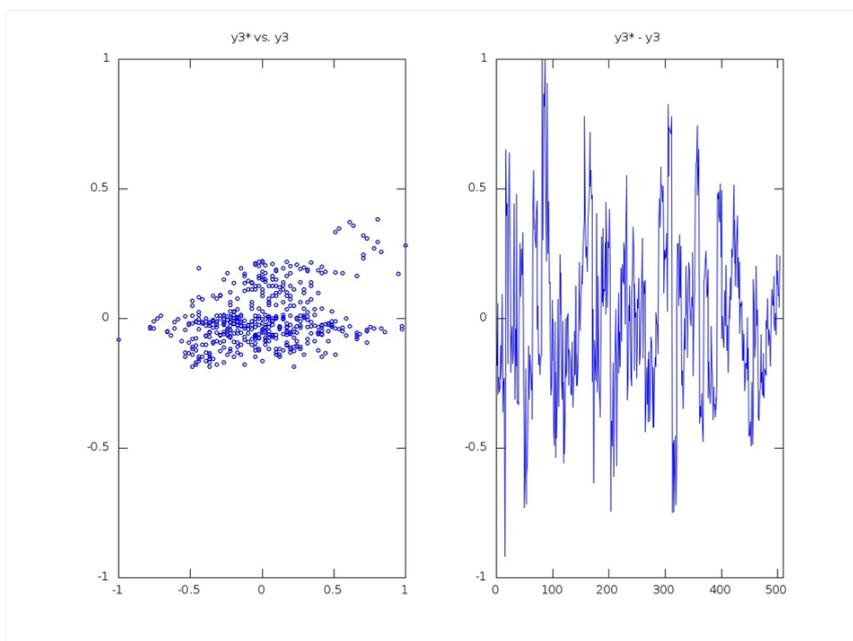


Figura 4.18: Função de resposta y_3^* em ordem a y_3 e respetivo erro do modelo.

A figura(4.18) expressa que o modelo consegue minimamente descrever os valores experimentais. Embora este modelo ainda não corresponda a um modelo devidamente refinado, permite relacionar a resposta y_3 (massa da garrafa) com x_1 (taxa de casco incorporada no fabrico).

Y4 - Ângulo de deslize proveniente do tratamento a frio tratamento a frio

A modelação da resposta y_4 também não foi muito bem conseguida com o conjunto de preditores em causa já que apenas se conseguiu obter uma correlação fraca [$r = 0.349$] com 8 parâmetros ($p = 8$). Contudo os parâmetros obtidos na tabela (4.17), revelam que as variáveis x_2 (turno) e x_4 (molde) bem como suas combinações com x_1 (casco incorporado), têm alguma relação com a resposta

em causa. Curiosamente, as correlações diretas já tinham permitido detetar dependências de y_4 com x_1 e com x_2 mas não com x_4 .

Tabela 4.17: Estimativas paramétricas do modelo polinomial parcimonioso que melhor representa a resposta y_4 (ângulo de deslizamento).

Parâmetros	Valores	StdErr	%RSE
x_1	0.10.6	0.1	23.5
x_2	15.7	0.5	31.8
x_4	16.1	6.5	40.5
x_4^2	-1.1	0.5	40.6
$x_1.x_2$	-16.0	5.0	31.6
$x_1.x_4$	-15.2	6.8	45.1
$x_2.x_3$	0.4	0.1	22.7
$x_3.x_4$	-0.3	0.1	24.9

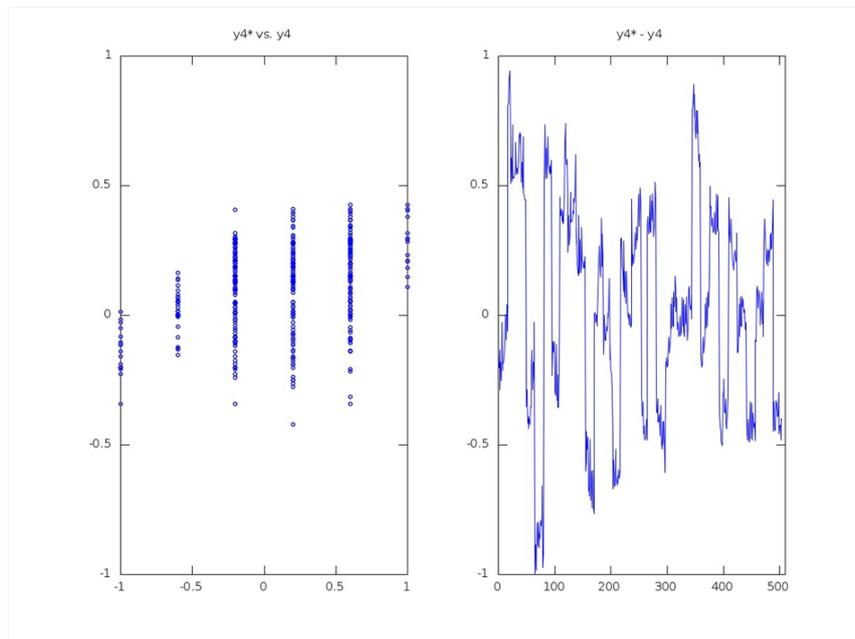


Figura 4.19: Função de resposta entre y_4^* e y_4 e respetivo erro do modelo em cada ponto experimental.

Da figura (4.19) antevê-se que haja alguma relação entre os valores previstos pelo modelo polinomial parcimonioso e a resposta y_4 .

Y5 - Tratamento a quente

A resposta y_5 é aquela que se conseguiu descrever com maior sucesso ($r = 0.623$) através de um modelo polinomial parcimonioso ($p = 7$). As estimativas paramétricas obtidas, tabela (4.18) revelam que há uma forte dependência com x_3 (índice de amostra) e efeito combinado $x_1.x_3$ (casco incorporado e índice de

amostra) - contudo, confrontando com as dependências lineares diretas, verifica-se que y_5 de facto depende com a percentagem de casco incorporado de modo decrescente mas que a dependência do índice de amostra é apenas um artefacto subjacente pouco significativo sugerindo que há uma ligeira assimetria na posição da amostra considerada.

Tabela 4.18: Estimativas paramétricas do modelo polinomial parcimonioso que melhor representa resposta y_5 (tratamento a quente).

Parâmetros	Valores	StdErr	%RSE
x3	-23.4	4.5	19.3
x4	-1.33	0.32	24.4
x1 ²	-0.38	0.03	7.0
x2 ²	0.07	0.02	24.3
x3 ²	0.24	0.08	33.3
x4 ²	1.36	0.32	23.6
x1.x3	23.2	4.6	19.7

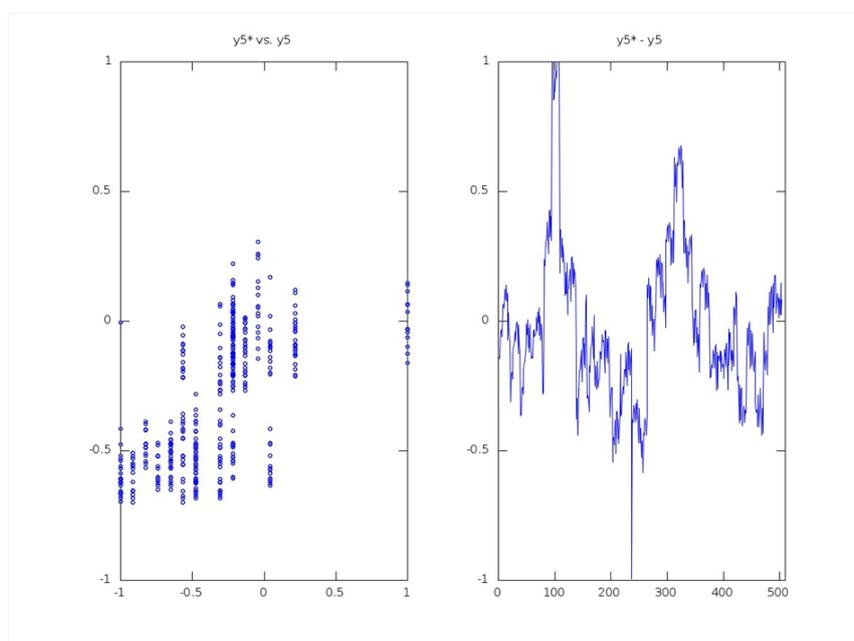


Figura 4.20: Função de resposta do modelo polinomial parcimonioso y_5^* em função de y_5 e respetivo erro do modelo.

Na figura (4.20) representa-se a função de resposta do melhor modelo polinomial testado.

Há exceção de um número limitado de valores, o erro do modelo varia aproximadamente entre -0.5 e 0.5, de uma forma aleatória, o que significa que o modelo polinomial encontrado se aproxima da função de resposta de y_5 .

Y6 - Reozimento

O índice de reozimento também não foi satisfatoriamente descrito com modelos polinomiais ($r = 0.064$) apesar de se ter utilizado um modelo excessivamente complexo ($p = 12$), ver tabela (4.19).

Tabela 4.19: Estimativas paramétricas do modelo polinomial parcimonioso que melhor representa a resposta y_6 (índice de reozimento).

Parâmetros	Valores	StdErr	%RSE
x2	-36.3	4.6	12.7
x3	-30.6	6.2	20.2
x4	-22.9	6.3	27.6
$x1^2$	-1.0	0.1	13.3
$x2^2$	0.6	0.1	13.3
$x3^2$	0.3	0.1	33.3
$x4^2$	1.4	0.4	31.3
$x1.x2$	35.2	4.7	13.2
$x1.x3$	30.1	6.3	20.8
$x1.x4$	21.7	6.6	30.2
$x2.x3$	0.5	0.1	19.6
$x2.x4$	0.8	0.2	26.5

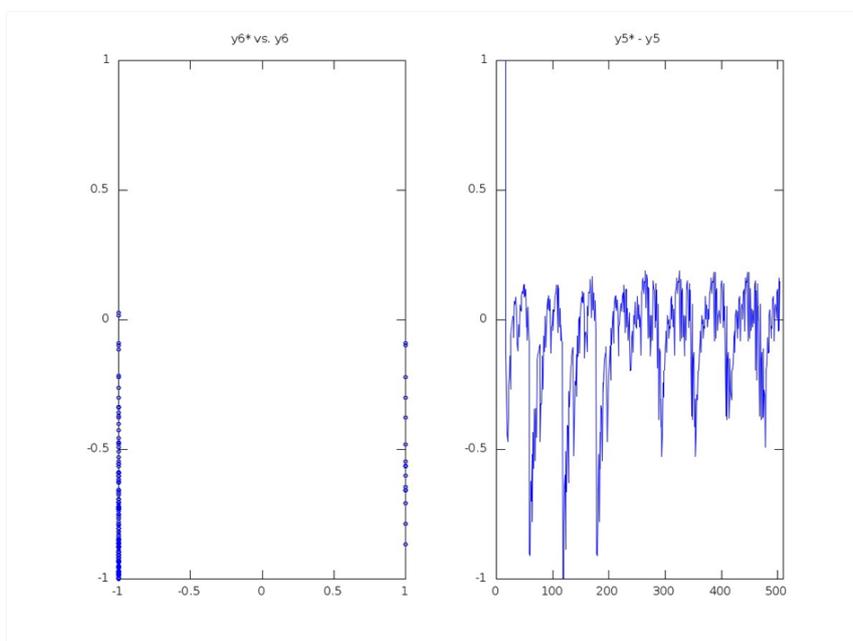


Figura 4.21: Função de resposta de y_6^* em função de y_6 e respectivo erro do modelo.

Da figura (4.21) verifica-se que os valores obtidos na resposta y_6 são extremamente difíceis de modelar já que esta aparenta ser um evento binomial (1 ou 5) em que o grupo “5” está mal representado no conjunto global.

4.3 Cartas de controlo de especificação

Como já foi referido na secção (2.6) na página 43, as cartas de controlo de especificação tem como objetivo a monitorização de valores provenientes da produção do produto e de matérias-primas, mais concretamente neste caso as percentagens de redox do vidro canela, verde, âmbar e verde e as percentagens de ferro nas areias amarelas e branca tal como as respetivas percentagens de minerais pesados, adquiridas ao longo deste trabalho.

4.3.1 Redox do vidro canela

Na figura (4.22) apresenta-se a representação de uma CC correspondente a 96 dias de produção do vidro canela. Este vidro tem uma percentagem ideal de redox no intervalo 0,78 a 0,86 % e como podemos observar no gráfico apenas 3 pontos estão fora da linha central (0,72, 0,75 e 0,77). O gráfico indica que as percentagens de redox se mantiveram praticamente constante ao longo do processo, sendo este um ponto a favor uma vez que é esperado que estas percentagens não variem muito. Os pontos fora das linhas centrais provavelmente representam mudança de cor uma vez que o forno II produz vidro canela e verde, como tal é necessário algum tempo até que o redox estabilize, geralmente 2 a 3 dias.

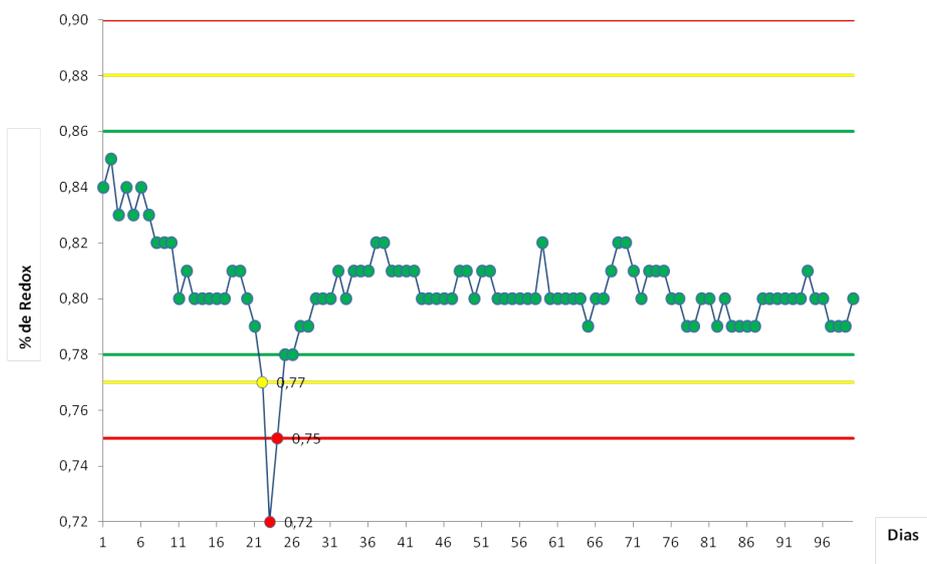


Figura 4.22: Carta de especificação para a % de redox no vidro canela.

4.3.2 Redox do vidro verde

Na figura (4.23) podemos observar a representação gráfica da carta de controlo da % redox d vidro verde ao longo dias de fabricação. Neste caso obteve-se 6 pontos fora da linha central em que 4 deles (0,67 e 3 pontos em 0,59) encontraram-se na linha vermelha sendo estes os mais preocupantes, no entanto podemos afirmar que estes valores estão mais uma vez relacionados com uma mudança

de cor que ocorreu no forno II como já referimos este produz vidro canela e verde. Em relação ao ponto dentro da linha verde, podemos verificar que apesar de estarem dentro do intervalo ideal para o redox do vidro verde (0,40-0,50%) os valores não foram tão constantes como no redox do vidro canela. Entre o dia 7 e o dia 11 de fabrico houve uma subida de 0,43% para 0,49% indicando que o processo sofreu algumas alterações na composição.

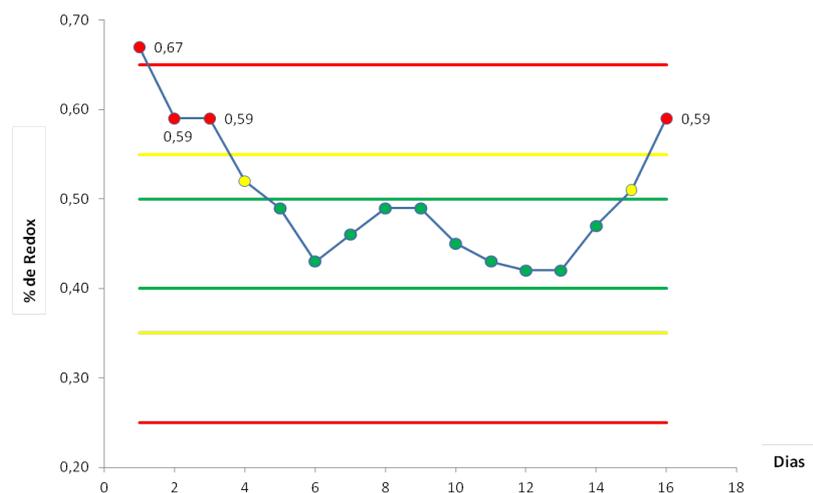


Figura 4.23: Carta de especificação para a % de redox no vidro verde.

4.3.3 Redox do vidro Âmbar

Na carta de controlo da percentagem de redox do vidro âmbar representada na imagem 4.24 em relação a 86 dias de fabrico, podemos observar que existem 9 pontos (0,81; 0,80; 0,78; 0,70; 0,68 e 0,67) fora do intervalo ideal que se situa entre 0,72 e 0,77%. Neste intervalo podemos observar que o processo foi constante na sua maioria, à exceção de alguns pontos que estão muito possivelmente relacionados com mudança de cor uma vez que o forno I produz vidro âmbar e vidro branco, sendo estes valores resultado dessa mudança. Após a mudança é necessário algum tempo até que o processo estabilize, geralmente entre 48 a 36 horas.



Figura 4.24: Carta de especificação para o redox no vidro âmbar.

4.3.4 Redox do vidro branco

A figura (4.25) apresenta-se a representação gráfica da carta de controlo para a percentagem de redox do vidro branco onde podemos observar a ocorrência de 4 pontos (0,47; 0,37; 0,25) fora dado intervalo ideal que se encontra entre 0,26 e 0,36.

Mais uma vez pensa-se que a ocorrência destes pontos se deve a mudança de cor uma vez que o forno I fabrica vidro âmbar e branco, como tal estes valores correspondem a uma mudança de vidro âmbar para vidro branco e como já referimos este processo demora alguns dias. Em relação aos valores dentro da linha central, podemos observar que estes não foram tão constantes uma vez que o vidro branco é a tonalidade que demora mais a estabilizar porque o corante oxido de ferro usado para produzir o vidro âmbar tem de ser eliminado por completo do forno.

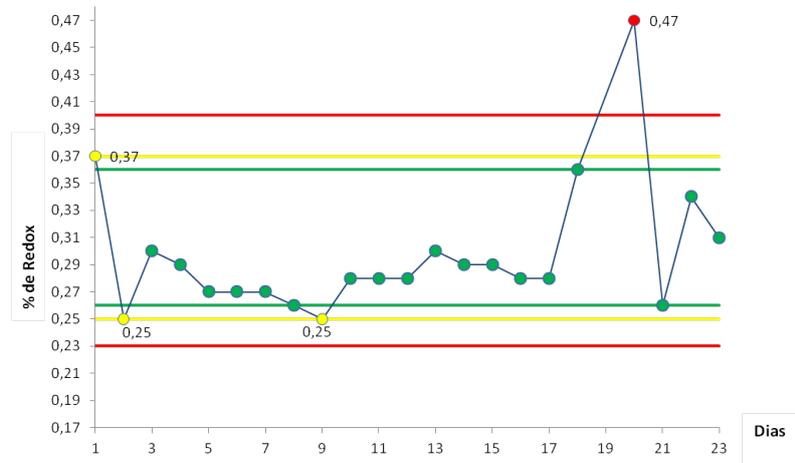


Figura 4.25: Carta de especificação para a % de redox no vidro branco.

4.3.5 Areia amarela e minerais pesados

Na figura(4.26) relativa à carta de controlo da percentagem de ferro na areia amarela, ao longo de 25 semanas de fabricação, podemos observar que não ocorreu nenhuma análise fora do valor mínimo (0,05%) e valor máximo (0,15%) recomendado.

Em relação á percentagem de minerais pesados da areia amarela, (4.27) o mesmo já não ocorreu. Podemos verificar pelo gráfico que houve 16 valores fora de especificações ao longo de 25 semanas de fabricação, onde o valor máximo para a percentagem de minerais pesados é 0,35%, não existindo um valor mínimo. Neste caso, após a análise semanal à areia amarela e se verificar que os valores para os minerais pesados estavam fora de especificações, os fornecedores foram avisados do ocorrido de modo a poderem corrigir a situação. Os minerais pesados são responsáveis por alguns tipos de defeitos visuais e estruturais, nomeadamente os infundidos, portanto é de extrema importância que os seus valores estejam dentro de especificações.

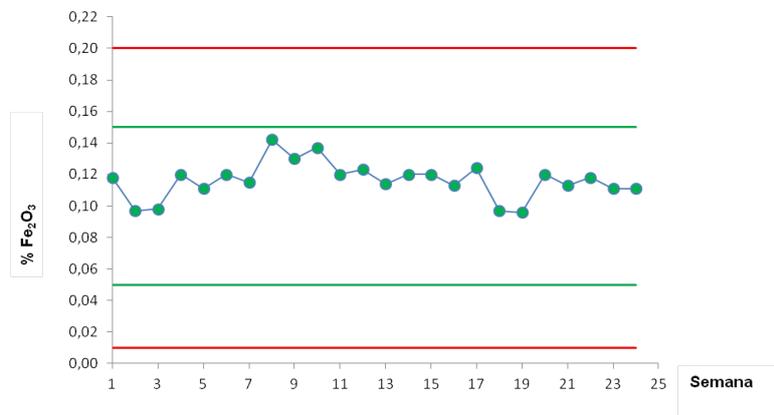


Figura 4.26: Carta de especificação para a % de Fe₂O₃ na areia amarela.

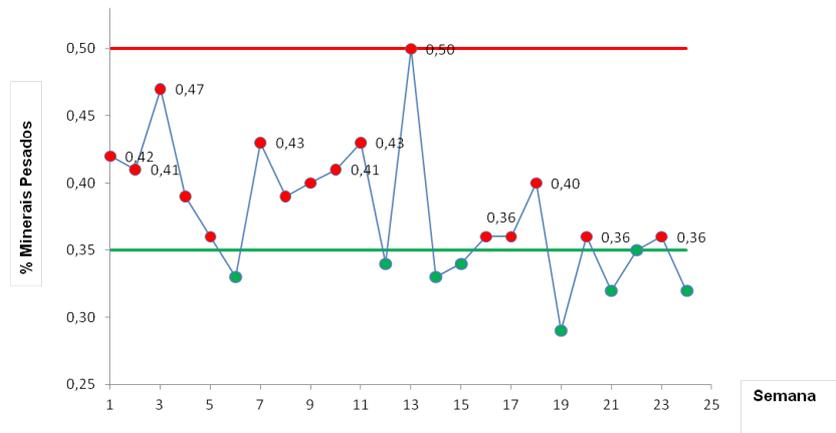


Figura 4.27: Carta de especificação para a % de minerais pesados na areia amarela.

4.3.6 Areia branca e minerais pesados

Na figura (4.28) apresenta-se a carta de controlo relativa aos resultados da análise semanal do teor de ferro em percentagem para a areia branca. Podemos observar que houve 5 análises onde se registaram valores fora de especificação, mais concretamente abaixo do teor mínimo de ferro recomendado (0,05%). No entanto não foram valores preocupantes uma vez que a areia branca é usada como matéria-prima para todas as cores fabricadas na SGM, onde o único problema que se coloca é uma adição superior do corante óxido de ferro ao vidro canela e âmbar. De qualquer das formas o fornecedor foi notificado desta ocorrência para que o problema possa ser corrigido.

Em relação à percentagem de minerais pesados na areia branca, a carta de controlo, figura (4.29), demonstra que quase todos os valores à exceção de 1 se encontravam dentro de especificações, neste caso valores inferiores a 0,35%. Este valor discrepante pode estar relacionado com um erro experimental.

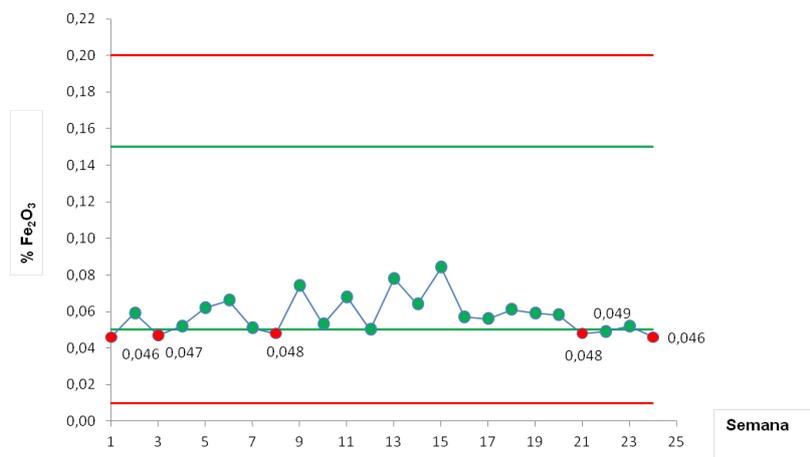


Figura 4.28: Carta de especificação para a % de Fe₂O₃ na areia branca.

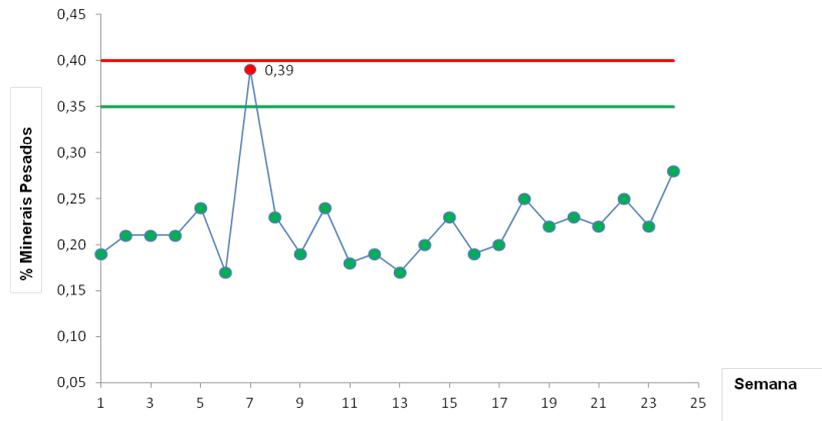


Figura 4.29: Carta de especificação para a % de minerais pesados na areia branca.

4.3.7 Calcário

No calcário apenas se analisou o teor de ferro e para que este estejam dentro e especificações é necessário que a concentração de Fe_2O_3 não ultrapasse os 0,085%, não havendo um valor mínimo. Da análise à carta de controle do calcário retiramos que apenas 2 valores eram superiores ao valor máximo recomendado, não sendo assim um caso preocupante. Estes valores foram reportados ao fornecedor, de modo a que pudessem ser corrigidos.

Capítulo 5

Conclusão

Neste capítulo vamos rever, caso a caso, as conclusões mais pertinentes e formular eventuais explicações físico-químicas para os fenómenos detetados.

5.1 Análise do fluoreto nas amostras de casco

Da análise do fluoreto às quatro empresas que fornecem casco á SGM podemos concluir que apesar dos valores obtidos para a solução de vidro fundido e as soluções de lavagem se situarem abaixo do limite de quantificação existe uma eventual contaminação de fluor no vidro reciclado.

Esta análise permitiu verificar que os valores obtidos para as águas de lavagem de casco são bastante superiores aos valores das soluções de casco fundido. Mais concretamente a empresa A apresentou valores superiores de concentração de fluoreto, respetivamente $0.3 \mu\text{M}$ na solução de vidro fundido e $8.8 \mu\text{M}$ na solução de lavagem de casco, dando num total $9.1 \mu\text{M}$.

A possível explicação para os valores das águas de lavagem serem superiores está na solubilidade elevada dos iões fluoreto em água, permitindo concluir que a lavagem prévia do casco antes da sua incorporação no fabrico do vidro de embalagem elimina grande parte destes que possam estar presentes nesta matéria-prima, sendo esta uma solução para a diminuição das emissões gasosas de fluor. É necessário lembrar que os resíduos do electrofiltro também têm provavelmente a sua contribuição para o aumento das emissões uma vez que estes voltam a ser reintroduzidos no processo devido à sua alta toxicidade e ao seu elevado custo de tratamento sendo impossível a sua remoção.

No entanto a lavagem de casco vem associada a um custo e este fator é um dos mais importantes a ter em conta na indústria. Mesmo assim pensamos que a longo prazo esta solução é certamente benéfica não só para o ambiente, mas também para a empresa que terá certamente mais facilidade em manter-se dentro dos valores requeridos pela lei, neste caso para o fluor $5\text{g}/\text{Nm}^3$, evitando a aplicação de coimas ou perdas de certificações ambientais que tanto são importantes não só para a SGM como para os seus clientes.

Não poderíamos deixar de mencionar outro fator de extrema importância para o melhoramento do processo de fabrico. Uma vez que o casco ainda é uma matéria-prima com pouca seleção nos pontos de recolha e da qual pouco se sabe sobre a sua constituição química penso que seria benéfico a aquisição

de um aparelho analítico de fluorescência raio-X. Esta técnica permite a análise rápida e de baixo custo ao casco, uma vez que não necessita de reagentes para a preparação da amostra sendo esta bastante simples de preparar o que implica que o operador não requer um conhecimento muito elevado para a sua análise. Outro ponto a favor da técnica de fluorescência de raio-X é a vasta quantidade de elementos que pode analisar em simultâneo (no caso específico do vidro os elementos Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cr, F), permitindo um conhecimento mais abundante sobre o casco e provavelmente a poupança de outras matérias-primas necessárias a fabricação do vidro de embalagem. Vejamos um exemplo: se o casco recebido tiver um teor de ferro ou cromo bastante elevado então não há necessidade de uma quantidade tão elevada a ser adicionada às restantes matérias-primas havendo aqui espaço para a poupança de custos. Esta técnica permite também a identificação de outros materiais por vezes presentes no casco que não vidro, como por exemplo vitrocerâmicos, que apresentam uma aparência bastante semelhante ao do vidro e muitas vezes colocados no ecoponto indevidamente, sendo por isso muito difícil a identificação antes da fusão

5.2 Análise de produto acabado

Em relação à verificação das especificações de dois tipos de produtos acabados, foram avaliados parâmetros de conformidade em garrafas de cerveja e garrafas de vinho.

5.2.1 Garrafas de cerveja 250 mL

Quanto à análise das características do fabrico da garrafa de cerveja de 250 ml, por questões de rastreabilidade de ensaio só foi possível estudar 5 parâmetros da qualidade de produto acabado, y_1 (pressão de rebentamento), y_2 (capacidade), y_3 (massa), y_4 (índice de deslizamento com tratamento a frio) e y_5 (índice de deslizamento com tratamento a quente) através de 4 preditores, x_1 (percentagem de casco incorporado no fabrico), x_2 (turno do fabrico), x_3 (índice da amostra colhida) e x_4 (índice do molde utilizado) num período de 15 dias consecutivos. Após a remoção de objetos com omissões de dados, cada variável foi processada individualmente em termos da sua caracterização e homogeneidade de valores (verificação de valores discrepantes ou anómalos).

Quanto à taxa de cumprimento dos requisitos do cliente a única especificação de produto final que apresenta anomalias é o índice de rebentamento - as anomalias encontradas são da ordem de 0.7%.

Através da análise direta de correlações, os preditores utilizados são independentes, as respostas aprestando ligeiras dependências e a relação entre as variáveis controladas (preditores) e das características do produto final (respostas) conclui-se que as interdependências não são muito mais relevantes que as anteriores.

Dentro do subespaço da resposta ($y_1 - y_5$) as maiores interdependências observadas são entre y_4 (índice de deslizamento com tratamento a frio) e y_5 (índice de deslizamento com tratamento a quente) [$r = -0.299$] onde parece existir um decréscimo de y_5 com o aumento em y_4 . Das interdependências y_2 (capacidade) e y_3 (massa) [$r = -0.231$] parece que as garrafas mais leves são as que têm maior volume devido a ter as paredes mais estreitas, das interdependências

y1 (pressão de rebentamento) e y4 (índice de deslizamento com tratamento a frio) [$r = 0.216$] há uma ligeira tendência para que as garrafas que rebentem a maior pressão tenham maior índice de deslizamento e das interdependências y3 (massa) e y5 (índice de deslizamento com tratamento a quente) [$r = -0.209$] podemos concluir que garrafas de maior massa apresentam menor ângulo de deslizamento após tratamento a quente.

Dentro do subespaço preditor-resposta as interdependências mais relevantes encontradas são x1 (casco incorporado) e y3 (massa) [$r = -0.386$] sugerindo que quanto maior é a taxa de incorporação do casco, menor é a massa da garrafa. Para as interdependências x1 (percentagem de casco incorporado) e y5 (índice de deslizamento com tratamento a quente) [$r = 0.253$] conclui-se que maiores valores de incorporação de casco repercutem-se no aumento do índice de deslizamento após o tratamento a quente.

Quanto aos resultados obtidos através da modelação multivariada podemos concluir que com os 4 preditores utilizados não foi possível encontrar uma justificação para y1 (pressão de rebentamento), y2 (capacidade da garrafa) não apresenta um preditor com forte expressão estando relacionada com o índice do molde (x4) e o índice da amostra (x3) sugerindo a existência de algumas assimetrias nas formas que se reflete ao nível da amostragem, de salientar que a análise direta da correlação já tinha evidenciado a relação de y2 com x3 (índice da amostra). y3 (massa da garrafa) está fortemente relacionada com x1 (taxa de casco incorporado no fabrico) onde uma maior taxa de casco utilizada parece gerar garrafas mais leves. Esta conclusão está em consonância com o que foi anteriormente encontrado para a análise de correlação direta; y4 (índice de deslizamento após tratamento a frio) depende essencialmente da percentagem de casco incorporado no fabrico com um ligeiro efeito do índice do molde (alguma eventual assimetria nos moldes). A análise direta de correlação tinha apenas evidenciado um eventual efeito com o turno (x2). Sendo o valor de correlação múltipla superior [$r = 0.316$] ao valor da correlação direta [$r = -0.165$], acreditamos que as conclusões da análise multivariada fazem mais sentido. y5 (índice de deslizamento após tratamento a quente) depende essencialmente da quantidade de casco incorporada no fabrico (x1) sofrendo ainda algum efeito de alguma eventual assimetria quanto à amostragem e tipo de molde (x3 e x4) [$r^* = 0.439$]. Da análise direta de correlação [$r = 0.25$ e 0.27] tinha sido evidenciadas as relações com o casco incorporado (x1) e eventual assimetria entre turnos (x2). Devido à melhor capacidade de descrever os valores com a modelação multivariada, acreditamos que faça mais sentido a sua relação com o casco incorporado e alguma eventual assimetria de amostragem/moldes.

5.2.2 Garrafas de vinho 750 mL

Em relação á análise das características do fabrico da garrafa de vinho de 750 mL foi possível estudar 6 parâmetros de qualidade sendo estes y1 (pressão interna ou pressão de rebentamento), y2 (capacidade), y3 (peso da garrafa), y4 (ângulo de deslizamento resultante do tratamento a frio) y5 (tratamento a quente e y6 (recozimento) através de 4 preditores, x1 (percentagem de casco incorporado), x2 (turno de fabrico), x3 (índice de amostra colhida), x4 (índice de molde utilizado) num período de 15 dias de fabricação. Também se procedeu à remoção de objetos com omissão de dados e ao procedimento individual em relação à sua

caracterização e homogeneidade dos valores (verificação de valores discrepantes ou anômalos).

Neste caso a taxa de cumprimento dos requisitos do cliente as únicas especificações que apresentaram anomalias foram o índice de rebentamento (y1) que apresentou uma taxa na ordem dos 3% e o recozimento (y6) onde se foi obtido uma taxa anômala também de 3%.

Em relação aos requisitos impostos pela empresa o único ponto que apresentou uma anomalia foi o peso onde foi obtida uma percentagem de 0.8%.

Dentro do subespaço da resposta (y1-y6) as maiores dependências observadas foram entre y2 (capacidade) e y3 (massa) [$r = -0.407$] onde a dependência negativa sugere que as garrafas mais leves correspondem a capacidade maior, o que faz sentido uma vez que em termos físico-químicos as garrafas são feitas por sopro num molde de dimensões fixas. Entre as dependências y2 (capacidade) e y5 (tratamento a quente) [$r = -0.202$] conclui-se que as garrafas com menor capacidade apresentam um índice de tratamento a quente maior. As restantes interdependências parecem ser irrelevantes.

No que diz respeito às interdependências entre preditores (x1 - x4) e as respostas (y1 - y6), as correlações mais relevantes foram entre x1 (percentagem de casco incorporado) e y5 (tratamento a quente) [$r = -0.468$] sugerindo que quanto maior é a taxa de casco incorporado na produção melhores são os valores do índice de tratamento a quente. As restantes interdependências não são relevantes.

Analisando agora os resultados da modelação variada das garrafas de vinho chegamos à conclusão que mais uma vez para y1 (pressão de rebentamento) ou pressão interna não foi possível encontrar uma justificação para esta resposta uma vez que a correlação obtida foi fraca [$r = 0.088$]; y2 (capacidade) apresenta um preditor com uma resposta razoável [$r = 0.315$], portanto podemos concluir que a percentagem de incorporação de casco (x1) influencia a capacidade da garrafa positivamente, ou seja, quanto maior a percentagem de casco na produção maior é a tendência de aumentar a capacidade da garrafa como de resto já tínhamos visto capítulo 4. Em y3 (massa) nas garrafas de vinho o preditor que mais se destaca é o x1 (percentagem de incorporação de casco), neste caso quanto maior a taxa de casco na fabricação menor o peso da garrafa. Apesar de este modelo conseguir uma correlação algo significativa as interdependências diretas não revelaram nenhuma relação em concreto evidenciando que se trata de uma dependência não linear; Para y4 (ângulo de deslizamento resultante do tratamento a frio) a correlação obtida foi mais uma vez fraca, não sendo possível concluir nada; y5 (Tratamento a quente) foi a resposta com maior sucesso [$r = 0.623$] onde se pode observar uma forte dependência com x3 (incorporação de casco) de um modo decrescente, ou seja, menor % de casco incorporada indica que as embalagens necessitam de mais tratamento a quente. E por fim para y6 (recozimento), a correlação obtida também foi fraca [$r = 0.064$] não permitindo retirar nenhuma conclusão para a relação com as outras variáveis.

5.3 Análise das cartas de especificação

As CC são uma importante ferramenta estatística na indústria, pois permitem o controlo de vários sectores, nomeadamente a produção e o controlo de qualidade.

As CC utilizadas neste trabalho foram cartas de especificação, que têm como

intuito a monitorização do índice redox das várias tonalidades de vidro de embalagem produzido na SGM e algumas matérias-primas nomeadamente o teor de ferro e minerais pesados em percentagem das areias amarela e branca, e o teor de ferro do calcário também em percentagem.

Da análise de todas as CC efetuadas ao longo deste estudo podemos concluir o seguinte:

- no índice redox do vidro canela a CC revela que o processo se manteve constante na sua maioria ao longo de 96 dias de fabrico e dentro do intervalo considerado ideal (0.78 - 0.86%). Quanto mais constantes forem estes valores melhor será o resultado e consequentemente o processo não existindo problemas de maior na composição do vidro. Em relação aos valores obtidos fora da linha central podemos concluir que são o resultado de mudanças de cor, neste caso o vidro verde para o canela, uma vez que o forno II é responsável pela produção destas duas tonalidades.

- Em relação ao vidro verde, as CC para a % de redox indicam que ao longo de 18 dias de produção desta tonalidade não obteve valores tão constantes como no vidro anterior, mesmo estando dentro de parâmetros (0.40 - 0.50%). Este fenómeno deve-se muito provavelmente aos poucos dias de fabrico da tonalidade verde, não existindo muito tempo para uma estabilização do processo uma vez que ocorreram duas mudanças num curto espaço de tempo, sendo estas responsáveis pelos pontos fora da linha central. O forno I é responsável pela produção das cores âmbar e branco. As CC obtidas estas tonalidades demonstram que o vidro âmbar obteve valores mais constantes de redox ao longo de 86 dias de fabrico, enquanto o vidro branco com apenas 21 dias de produção, obteve percentagens de redox mais instáveis embora dentro do intervalo desejado (0,26-0,36%). O redox do vidro branco demora mais tempo a estabilizar uma vez que é necessário eliminar quase por completo o corante óxido de ferro usado para dar cor ao vidro âmbar. De qualquer das maneiras apenas se obteve 4 valores fora de especificação sendo estes um resultado da mudança de cor.

- Em relação à areia amarela a CC relativamente à % de Fe_2O_3 podemos concluir que não houve nenhum valor fora de especificação, sendo o valor máximo e mínimo de 0.15 e 0,05 % respetivamente. Para o teor de minerais pesados desta areia, verificou-se 16 valores acima do valor recomendado (0.35%). Os minerais pesados são responsáveis por alguns defeitos, em particular os infundidos que podem causar tensões na embalagem dando origem a futuras fissuras que podem levar à sua quebra, além de serem um defeito de aspeto.

- Dos resultados obtidos para as CC relativamente à areia branca podemos concluir que 5 análises á % de ferro apresentaram valores fora de especificação, mais concretamente abaixo do teor mínimo de ferro recomendado (0,05%). No entanto não foram valores preocupantes uma vez que a areia branca é usada como matéria-prima para todas as cores fabricadas na SGM, onde o único problema que se coloca é uma adição superior do corante óxido de ferro ao vidro canela e âmbar. Em relação à CC da percentagem de minerais pesados podemos concluir que quase todos os valores, à exceção de um único ponto, se encontravam dentro de especificações, neste caso valores inferiores a 0.35%. Este valor discrepante pode estar relacionado cm um erro experimental.

- No calcário o resultado da CC relativamente ao teor de ferro permitiu concluir que apenas dois valores eram superiores ao valor máximo recomendado (0.085%), podendo ser resultado de algum erro experimental associado ao analista ou ao aparelho de medição, o espectrofotómetro de absorção molecular UV/

Visível. De qualquer forma estes valores foram reportados ao fornecedor visto estarem fora de especificações.

Bibliografia

- [1] Saint-Gobain Mondego, S.A. *Historia da empresa* [<http://pt.verallia.com/empresa/historia>], 2012 (ultimo acesso em Outubro de 2013).
- [2] Saint-Gobain Mondego, S.A. Declaração ambiental saint-gobain mondego. Technical report, 2011.
- [3] William F. Smith. *Principles Materials Science Engineering*. McGraw-Hill, 1995.
- [4] Saint-Gobain Mondego, S.A. Documentos internos, processo de fabrico. Technical report, 2013.
- [5] Saint-Gobain Mondego, S.A. *Fluxogramas do processo de Fabrico* [<http://pt.verallia.com/o-vidro/processo-e-fluxograma-em-imagens>], 2012 (ultimo acesso em Outubro de 2013).
- [6] Saint-Gobain Mondego, S.A. *Tipos de vidro produzidos pela SGM* [<http://www.dimensaodigital.com.br/ufpr/cf361/vidro-SaintGobain.pdf>], 2012 (ultimo acesso em Novembro de 2013).
- [7] M. Almeida, P. Frade, H. Campante, J.C. Marques, and A.M.S. Correia. Reducao do teor de fluor nos efluentes gasosos da industria ceramica. *Ceramica Industrial*, pages 7–13, 2007.
- [8] Saint-Gobain Mondego, S.A. Documentos internos da saint-gobain, electrofiltro. Technical report, 2008.
- [9] Luis Sousa. Novas tecnicas - reciclagem de vidro de embalagem. *AEP Ambiente*, (2):20–22, 1995.
- [10] Saint-Gobain Mondego, S.A. Documentos internos da saint-gobain, procedimentos experimentais. Technical report, 2008.
- [11] Saint-Gobain Mondego, S.A. Documentos internos, composicao fusao. Technical report, 2013.
- [12] Saint-Gobain Mondego, S.A. Documentos internos da saint-gobain, qualidade. Technical report, 2013.
- [13] H.H. Perkampus. *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer-Verlag, 1992.

- [14] F. R. P. Rocha and L. S. G. Teixeira. Strategies to increase sensitivity in uv-vis spectrophotometry. *Quim. Nova*, 27:807–812, 2004.
- [15] A. R. Garcia. *Tecnica de Analise Instrumental I-Espectroscopia*. on-line [<http://www.scribd.com/doc/110540884/Tecnica-de-analise-instrumental-Espectroscopia-molecular>], 2009.
- [16] R. Chang and K.A. Goldsby. *Chemistry*. McGraw Hill, 11 edition, 2012.
- [17] M. S. Frant and J. W. Ross. Electrode for sensing fluoride ion activity in solution. *Science*, 154:1553–1555, 1996.
- [18] M. S. Frant and J. W. Ross. Use of a total ionic strength adjustment buffer for electrode determination of fluoride in water supplies. *Analytical Chemistry*, 40:1169–1171, 1968.
- [19] D.A. Skog, D.M. West, F.J. Holler, and S.R. Crouch. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Thomson Learning Ltda, 8 edition, 2004.
- [20] D. Downing and J. Clark. *Statistics The Easy Way*. Barron's Educational Series, 1989.
- [21] D. E. HinkleI, W. William, and S. G. Jurs. *Applied Statistics for the Behavioral Sciences*. Houghton Mifflin Co, 1988.
- [22] J.N. Miller and J.M. Miller. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Pearson, 5 edition, 2005.
- [23] R. J. Rummel. *Understanding Correlation*. University of Hawaii, 1976.
- [24] A.M. Souza. *Aulas de estatística, Universidade Federal Santa Maria, Brasil*, [<http://w3.ufsm.br/adriano/aulas/coreg/Aula>], 2001 (ultimo acesso em janeiro de 2014).
- [25] Luiz G. Morethin. *Estatística Basica: Probabilidade e Interferencia*. Pearson Prentice Hall, 2012.
- [26] R. J. Wonnacott and T. Wonnacot. *Fundamentos de Estatística*. Livros Tecnicos e Cientificos Editora S.A., 1985.
- [27] D.A. Armbruster and T. Pry. Limit of blank, limit of detection and limit of quantitation. *Clin Biochem*, 29:49–52, 2008.
- [28] H. M. Dourado e Alvelos. *Controlo Estatístico de Processos Industriais - Competir e inovar na gestao*. Universidade de Aveiro, 2008.
- [29] J.L.G.F.S. Costa Pereira. Diagnostico de processos por estimativas diretas. *Química*, 101:40–43, 2006.
- [30] J.L.G.F.S. Costa Pereira. New approach for the determination of fluorine in glass. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 2(3):143–150, 2006.
- [31] P. C. Nascimento, D. Bohrer, and E. Becker e L.M. Carvalho. Comparison of different sample treatments for arsenic speciation in glass samples. *Journal of Non-Crystalline Solides*, pages 1312–1316, 2005.

Apêndice A

Reagentes usados nos procedimentos experimentais

Nome	Formula Molecular	Pureza	g/mol	Fornecedor
Ácido Nítrico	HNO ₃	65	63.01	Sigma-Aldrich
Ácido Perclórico	HClO ₄	72	100.46	Sigma-Aldrich
Ácido Fluorídrico	HF	48	20.01	Sigma-Aldrich
Ácido Clorídrico	HCl	37	36.461	Carlo Erba
Tiocianato de Amônio	CH ₄ N ₂ S	99	76.12	Sigma-Aldrich
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	99.8	61.83	Sigma-Aldrich
Bissulfato de Potássio	KHSO ₄	99	136.17	Sigma-Aldrich
1,10-Fenantrolina 1-Hidrat o	C ₁₂ H ₈ N ₂ H ₂ O	99	198,23	Panreac
Amoníaco	NH ₃	25	17.03	Scharlau
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	98	63.01	Merck
Ácido Fosfórico	H ₃ PO ₄	85	98.00	Panreac
Hidroquinona	C ₆ H ₆ O ₂	99.5	110,11	Sigma-Aldrich
Permanganato de Potássio	KMnO ₄	99	158.034	Merck
Hidróxido de Sódio	NaOH	98.4	39.997	LaborSpirit, LDA
1,5-Difenilcarbazida	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O	98	242.28	Merck
Etanol Absoluto	CH ₃ CH ₂ OH	99.5	46.07	Panreac
Fenolftaleína	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	99	318,33	Merck
Bromofórmio	Br ₃ CH	98	252.75	Panreac
Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃	-	105.99	J.M.Vaz Pereira
Óxido de Zinco	ZnO	99	81.4084	Merck
Ácido Acético Glacial	CH ₃ COOH	99	60,05	Merck
Cloreto de Sódio	NaCl	99	58.44	Panreac
EDTA Sódio	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈ - Na	-	315.24	Sigma-Aldrich
Fluoreto de Sódio	NaF	97	41,99	Mallinckrodt chem Works
Peróxido de Sódio	Na ₂ O ₂	95	77.98	Sigma-Aldrich
Carbonato de Cálcio	CaCO ₃	99.5	100.9	Merck

Apêndice B

Preparação das soluções

Procedeu-se à preparação das soluções da seguinte forma:

- 1. Solução de HCl (1:9)** Adicionou-se 900 mL de água destilada a 100 mL de HCl (IV) e agitou-se bem o frasco até a mistura estar homogênea.
- 2. Solução de CH₄N₂S de concentração 150 g/L** Pesou-se num copo 150 g de CH₄N₂S (V), adicionar 1000 mL de água destilada e colocou-se no agitador magnético até à dissolução completa.
- 3. Solução de H₃BO₃ a 4%** Pesou-se num copo 40 g de H₃BO₃ (VI), adicionar 1L de água e colocou-se no agitador magnético até à dissolução completa.
- 4. Solução de KHSO₄ 0,5M** Pesou-se num copo 68,35 g de KHSO₄ (VII), adicionar 1L de água e colocou-se no agitador magnético até à dissolução completa.
- 5. Solução de 1,10-fenantrolina 1-hidrato a 0,25%** Pesou-se num copo 2,5 g de fenantrolina (VIII), adicionar 1L de água e colocou-se no agitador magnético até à dissolução completa.
- 6. Solução de H₂SO₄ e H₃PO₄ (2:1)** Adicionou-se 600 mL de H₂SO₄ (X) a 300 mL de H₃PO₄ (XI) e agitou-se bem o frasco até a mistura estar homogênea.
- 7. Solução de H₂SO₄ (1:3)** Adicionou-se 750 mL de água destilada a 250 mL de H₂SO₄ (X) e agitou-se bem o frasco até a mistura estar homogênea.
- 8. Solução de H₂SO₄ (1:4)** Adicionou-se 800 mL de água destilada a 200 mL de H₂SO₄ (X) e agitou-se bem o frasco até a mistura estar homogênea.
- 9. Solução de NaOH a 20%** Pesou-se num copo 200 g de NaOH (XIV), adicionar 1L de água e colocou-se no agitador magnético e aquecer um pouco até à dissolução completa.

10. Solução de KMnO_4 0,5M Pesou-se num copo 15,804 g de KMnO_4 (XIII), adicionar 1L de água e colocou-se no agitador magnético até à dissolução completa.

11. Solução de fenolftaleína a 10% Pesou-se num copo 1 g de fenolftaleína (XVII), adicionar 100 mL de etanol absoluto e colocou-se no agitador magnético até à dissolução completa.

12. Preparação do Flux: Pesou-se 10 g de Na_2CO_3 (XIX), e 5 g de ZnO (XX) para um almofariz, e desfez-se bem até obtermos um pó homogêneo.

13. Preparação de uma solução de HCl (1:3) Adicionou-se a um balão volumétrico de 100 mL, 25 mL de HCl (IV) e 75 mL de água destilada.

14. Preparação de uma solução de CaCO_3 a 0,1% Pesou-se 0,254 g de CaCO_3 (XXVI) para um balão volumétrico de 100 mL e adicionou-se água destilada até à sua marca.

15. Preparação da solução tampão TISSAB Adicionou-se a um balão volumétrico de 1L, 114 mL de CH_3COOH glacial (XXI), 116 g de NaCl (XXII) e 8 g de EDTA de sódio (XXIII), e água destilada até à sua marca.

16. Preparação de uma solução padrão de NaF com concentração 5.158 mM: A solução foi preparada em água destilada num balão de 500 mL, e pesou-se 0,10830 g de NaF (XXIV).

Apêndice C

Tabelas

Tabela C.1: Valores críticos para teste de Grubbs ($\alpha = 0.05$) [ISO 17025, ASTM E-178].

$$G = \frac{|x? - \bar{x}|}{s_x}$$

n	3	4	5	6	7	8	9	10	11
G	1.15	1.48	1.71	1.89	2.02	2.13	2.21	2.29	2.34
n	12	13	14	15	16	17	18	19	20
G	2.41	2.46	2.51	2.55	2.54	2.62	2.65	2.68	2.71
n	21	22	23	24	25	30	35	40	50
G	2.73	2.76	2.78	2.80	2.82	2.91	2.98	3.04	3.13
n	60	70	80	90	100	110	120	130	140
G	3.20	3.26	3.31	3.35	3.38	3.42	3.44	3.47	3.49

Tabela C.2: Valores críticos para o teste de Cochran referente à homogeneidade da variância ($\alpha = 0.05$).

$$C = \frac{s_{max}^2}{\sum_{i=1}^n s_i^2}$$

$m = \text{número de réplicas da estimativa de cada variância}$								
n	2	3	4	5	6	7	10	∞
2	0.9985	0.9750	0.9392	0.9057	0.8772	0.8534	0.8010	0.5000
3	0.9969	0.8709	0.7977	0.7457	0.7071	0.6771	0.6167	0.3333
4	0.9065	0.7679	0.6841	0.6287	0.5895	0.5598	0.5017	0.2500
5	0.8412	0.6838	0.5981	0.5441	0.5065	0.4783	0.4214	0.2000
6	0.7808	0.6161	0.5321	0.4803	0.4447	0.4184	0.3682	0.1667
7	0.7271	0.5612	0.4800	0.4307	0.3974	0.3726	0.3259	0.1429
10	0.6020	0.4450	0.3733	0.3311	0.3029	0.2823	0.2439	0.1000
20	0.3894	0.2705	0.2205	0.1921	0.1735	0.1602	0.1357	0.0500
30	0.2929	0.1980	0.1593	0.1377	0.1237	0.1137	0.0958	0.0333
40	0.2370	0.1576	0.1259	0.1082	0.0968	0.0887	0.0745	0.0250
60	0.1737	0.1131	0.0895	0.0765	0.0682	0.0623	0.0520	0.0167