

Nº 33, set/99, p.1-19

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE A SINTERIZAÇÃO VISCOSA E A FORMAÇÃO DE POROS NO PROCESSAMENTO DE FILTROS DE VIDRO DE INTERESSE DA AGROINDÚSTRIA

Délia do Carmo Vieira¹
Odilio Benedito Garrido de Assis²

Introdução

O processamento de filtros a base de vidro e os estudos de suas aplicações em processos de interesse à agroindústria é tema de pesquisa junto a Embrapa Instrumentação Agropecuária (Divino et al, 1998; Assis, 1998). Em função da alta estabilidade química e estrutural do vidro e da relativa facilidade de trabalhar formatos e peças específicas, sistemas fazendo uso de materiais vítreos têm sido largamente aplicados em diversas áreas de biotecnologia e de medicina. Membranas vítreas de diversas porosidades têm sido aplicadas como base de dispositivos múltiplos como sistemas de dessalinização de águas em sistemas de osmose sobre pressão (Elmer, 1978), como meio de adsorção em sensores de humidade (Kulwicki, 1991), em usos como base de elementos sensores para detecção de agrocontaminantes diversos em águas (Wackett, 1998; Han et al, 1999), como meio de absorção e imobilização em biofiltração (Assis & Colnago 1997; Vieira et al., 1999) e fundamentalmente em aplicações como suportes sólidos para a imobilização de enzimas e de compostos orgânicos (Vieira & Assis, 1998; Assis et al, 1999a). Peças de vidro porosas também têm sido ferramenta útil em estudos básicos, como na análises de fundamentos e de mecanismos de separação e permeabilidade de líquidos e semi-sólidos (Nakashima & Shimizu, 1993; Kimmich, et al., 1996).

A técnica mais amplamente utilizada na confecção de vidros porosos é a lixiviação, que tem por base processos similares aos desenvolvidos pela Vycor (Schnabel, R. et al., 1978). A lixiviação em vidros tem por princípio a remoção química de uma fase específica (geralmente o Boreto de Sódio), previamente aglomerado na estrutura vítrea por meio de tratamento térmico adequado. Enquanto a lixiviação permite produzir materiais que apresentam homogeneidade de tamanhos e distribuição de poros, a técnica tem como limitante a espessura e a fragilidade da peça final (Schnabel & Langer, 1969).

¹Eng. Química, MSc, doutoranda em Ciência e Engenharia de Materiais USP, São Carlos, SP.

²Físico, PhD. Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP.

CT/33, CNPDIA, set/99, p.2

Uma técnica recente que possibilita a confecção de elementos porosos em formatos e dimensões diferenciadas, com razoável controle das características estruturais é *técnica de preenchimento*, introduzida por Siebers em 1989. Esta técnica faz uso da adição de uma fase não sinterizável e solúvel em água, que será posteriormente removida formando assim a porosidade desejada (Assis & Claro, 1999). Embora mais intrusivo que a lixiviação a *técnica de preenchimento* é simples e envolve baixa complexidade instrumental sendo assim por nós escolhido como a técnica apropriada ao processamento e confecção de membranas de vidros, apropriadas ao emprego em microfiltração para remoção de contaminantes de origem agroindustrial. Este processo é contudo, fortemente baseado em processos cerâmicos em especial nos conceitos de sinterização por fluxo viscoso. Neste comunicado, apresentaremos os fundamentos teóricos do conceito de sinterização vítrea e suas implicações no processamento de membranas pela *técnica de preenchimento*.

Fundamentos Teóricos

Aspectos gerais do processo de sinterização

Pós metálico, cerâmicos ou vítreos quando compactados e aquecidos a uma temperatura em excesso, de aproximadamente a metade da temperatura absoluta de fusão, podem ser fisicamente unidos. Este fenômeno é chamado de sinterização. A sinterização pode ser genericamente definida como um processo de união entre duas ou mais partículas sem a fusão das partes decorrente da transferência de átomos de uma partícula à outra. Sob o aspecto do processamento de materiais cerâmicos, nos quais o vidro se encaixa, a definição é colocada em função da remoção de poros entre as partículas na compactação *inicial* acompanhada pela retração dimensional juntamente com o crescimento e a formação de fortes ligações entre as partículas adjacentes (Lee & Rainforth, 1994). Assim, a microestrutura resultante durante o processo de sinterização se faz pela união entre partículas com o desenvolvimento inicial de um "pescoço". A Figura 1 mostra o modelo hipotético da formação deste pescoço.

O crescimento do pescoço introduz mudanças importante nas propriedades durante o processo de sinterização, sendo que os mecanismos que envolvem o crescimento é um processo complexo e diretamente relacionado com a energia superficial. Pós apresentam uma alta área superficial e contém um excesso de energia que associado à uma temperatura suficientemente alta, favorece o transporte de massa por processos difusivos como a difusão pela matriz, difusão por contorno do grão e fluxo viscoso. O movimento de um átomo para a região do pescoço é favorecido no aquecimento, pois há uma redução na energia superficial, devido ao decréscimo da área superficial total, caracterizando assim o início do processo de sinterização.

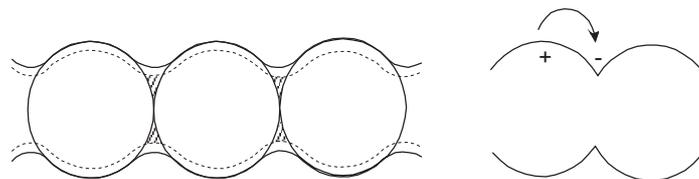


Figura 1. Representação esquemática da formação do pescoço.

CT/33, CNPDIA, set/99, p.3

Na difusão por ativação térmica há a necessidade de vencer um potencial de energia de ativação, necessária ao início do deslocamento atômico. No processo cerâmico, tanto a formação de vacâncias quanto o movimento de átomos depende do número de átomos com energia igual ou acima da energia de ativação. O número de átomos com energia superior à energia de ativação segue a lei de Arrhenius, segundo a clássica equação:

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left[- E / kT\right] \quad (1)$$

Sendo:

N/N_0 = razão do número de átomos ativados em relação ao número de átomos total;

E = energia de ativação;

k = constante de Boltzmann;

T = temperatura absoluta.

Como a energia de ativação para a difusão de um átomo através de uma estrutura cristalina é caracterizada pelo “pulo” por uma barreira de energia (E), assumindo após o movimento uma posição energeticamente similar à anterior, não há um ganho ou perda da energia total com a mudança de posição de um átomo, ou seja então a barreira é simétrica (German, 1984). Porém, o movimento de um átomo na região do pescoço, entre partículas, resulta em uma redução da área superficial total, ou seja a barreira de energia não é simétrica com a posição nesta condição, conduzindo a uma redução na energia e estabilização do processo.

Teoricamente, estabelece-se como início da sinterização a razão entre o tamanho do pescoço, num determinado tempo pelo diâmetro da partícula (X/R) (Figura 2), quando esta razão é menor que 0,3.

Várias propriedades são alteradas durante uma sinterização completa: a densificação, caracterizada pela eliminação de poros; a retração, que se dá pela contração volumétrica da peça pela eliminação dos poros; a redução da área superficial (em função da eliminação de poros), e interferências na condutividade e a dureza.

O parâmetro densificação (ϕ) é definido como a variação da densidade do “compacto verde” (anterior ao aquecimento), dividido pela máxima variação da densidade possível.

$$\phi = (\rho_s - \rho_g) / (\rho_t - \rho_g) \quad (2)$$

ρ_t = densidade teórica;

ρ_s = densidade após sinterização;

ρ_g = densidade do material antes de sinterizar(compacto verde).

A retração é sensível as variações da densidade inicial, podendo ser estimado em função do parâmetro retração ($\Delta L/L_0$) e da densidade *verde*, tendo a seguinte equação:

$$\rho_s = \rho_g / (1 - \Delta L/L_0)^3 \quad (3)$$

CT/33, CNPDIA, set/99, p.4

onde : ΔL = variação de dimensão linear

L_0 = dimensão linear inicial

O parâmetro retração é uma forma de avaliar as variações ocorridas na densidade do compacto durante a sinterização. Em alguns casos, uma maior pressão de compactação gera um compacto com uma maior densidade verde, embora nos processos nem sempre são encontrados uma relação linear entre a densidade verde e a sinterizada (German, 1984).

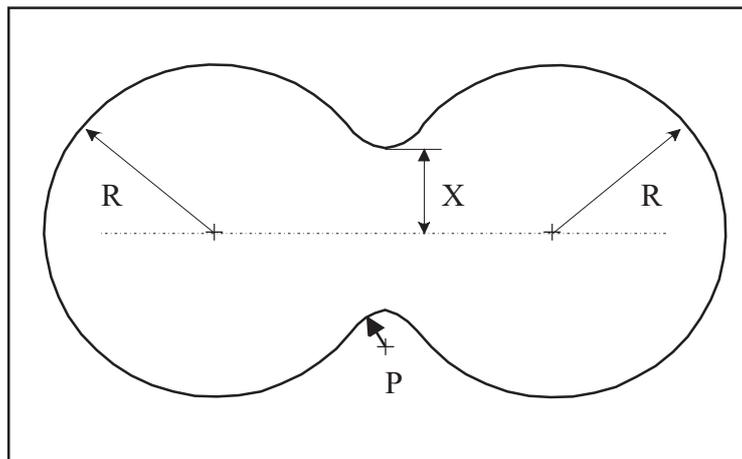


Figura 2. O modelo de sinterização para duas esferas.

As principais características do compacto verde são a composição, a densidade e o tamanho, a distribuição e o formato do pó. Parâmetros experimentais que interferem na sinterização são a composição, temperatura, incluindo, a taxa de aquecimento e resfriamento e tempo de aquecimento. Todas estas características estão de uma forma ou de outra inter-relacionadas e devem ser consideradas isoladamente. A sinterização pode de uma forma ampla ser classificada como:

- **Sinterização em estado sólido:** compreende essencialmente mecanismo de transporte atômico em estado sólido;
- **Sinterização com fase líquida:** presença de uma fase líquida minoritária fundida no processo. A constituição dos materiais envolvidos na sinterização está no estado sólido (fração líquida < 20%);
- **Sinterização vítrea ou viscosa:** é o mecanismo que rege a sinterização de compostos amorfos como vidros, também denominado durante o processo de **fluxo viscoso**.

Sinterização no estado sólido

A **sinterização no estado sólido** inclui a formação de uma ou mais fases cristalina durante o processo de sinterização. Três estágios são observados, embora não existe uma distinção clara entre esses estágios, conforme ilustrado na curva da Figura 3 usando como modelo a sinterização da alumina (Al_2O_3) (Lee & Rainforth, 1994; Shi, 1999).

CT/33, CNPDIA, set/99, p.5

1. **Estágio inicial:** envolve formação de interface e início de formação do pescoço entre as partículas primárias, estabelecida pela relação da figura 2, ou seja $X/R < 0,3$.

2. **Estágio intermediário:** há o desenvolvimento do pescoço e a porosidade decresce substancialmente.

3. **Estágio final:** os poros tendem a tornarem-se esféricos e são eliminados vagarosamente. Em muitos casos, a microestrutura exhibe poros isolados no interior do grão sinterizado, resultando em um decréscimo da taxa de densificação. A formação de poros isolados e esféricos indica o estágio final de sinterização. A presença de gases retidos nos poros pode limitar a densificação nesse estágio.

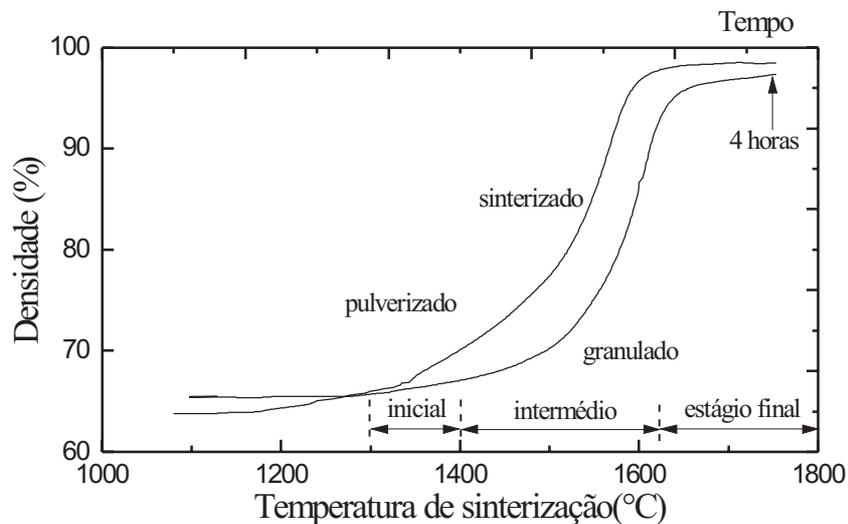


Figura 3. Exemplificação dos estágios na sinterização de pó de alumina reativa (Lee & Rainforth, 1994).

Geralmente, o estágio inicial corresponde a formação da microestrutura com uma variação grande na curvatura, com pouco ou nenhuma densificação. No estágio final, há uma estabilização da densidade, em que os poros remanescentes são de difícil remoção, sendo de formatos esféricos e fechados. A confecção de peças por sinterização de um modo geral, busca elementos de alta densidade com materiais e parâmetros que procurem eliminar a totalidade dos poros, o que não é o objetivo deste trabalho.

Mecanismos de Transporte Atômico

O fluxo de átomos entre duas partículas durante o aquecimento em estado sólido pode ocorrer por dois mecanismos predominantes: i) transporte pela superfície e ii) transporte pela matriz, ilustrados na Figura 4 e comentados a seguir:

Transporte pela superfície: Este mecanismo envolve o movimento atômico por deslocamento superficial não ocasionando uma variação no espaçamento entre as massas envolvidas (sem densificação), pois o fluxo de massa origina e termina sobre a superfície da partícula. O movimento atômico pode ocorrer por evaporação-condensação (E-C); difusão superficial (DS) ou difusão por volume (DV). A difusão de superfície e evaporação - condensação são os dois principais mecanismo

CT/33, CNPDIA, set/99, p.6

de transporte de superfície que controlam a sinterização da maioria dos materiais cerâmicos, em especial sólidos covalentes como o SiC e Si₃N₄ (Lee & Rainforth, 1994). O mecanismo de evaporação condensação envolve a evaporação de átomos da parte convexa (energeticamente instável) do sistema para posterior condensação sobre as áreas côncavas ou seja na região do pescoço (energeticamente estável), não sendo este um processo determinante em sinterização em fase sólida.

Transporte pela matriz ou volume: neste o crescimento do pescoço se faz por intermédio do movimento atômico pelo interior da partícula, depositando-se na região do pescoço. Dentro desta classe, os principais mecanismos de transporte pela matriz, são: fluxo plástico (FP); difusão por contorno de grão (CG); difusão por volume (DV) e fluxo viscoso (FV), sendo este último determinante na sinterização de vidros.

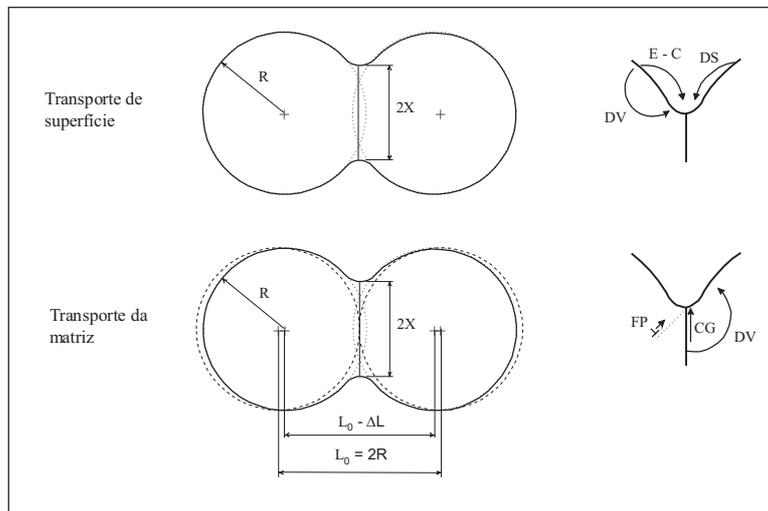


Figura 4. Mecanismo de transporte pela superfície por volume (German, 1984).

A difusão por contorno de grão ou por volume são os principais mecanismos em escala atômica que levam a densificação e promovem o fluxo viscoso, se uma fase vítrea está presente.

Modelo do crescimento do pescoço

A relação matemática que rege o crescimento do pescoço durante o estágio inicial é o resultado da contribuição de vários trabalhos. Embora este modelo seja aplicável para pós iniciais de formatos esféricos, é plenamente aceito como estimativa para caracterizar o início da sinterização de pós mono-modais, ou seja:

$$\left(\frac{X}{R}\right)^n = \frac{Bt}{R^m} \tag{4}$$

Onde:

CT/33, CNPDIA, set/99, p.7

- X = raio do pescoço;
- R = raio da partícula;
- t = tempo de sinterização isotérmica;
- B = constante geométrica;
- n = expoente característico do mecanismo predominante;
- m = expoente característico da dependência do tamanho da partícula.

Os valores de n, m e B dependem dos mecanismos de transportes envolvidos. A tabela I apresenta os diversos parâmetros da equação aplicável aos possíveis mecanismos de sinterização.

Tabela I. Parâmetros para a equação 4^[1]

Mecanismo	N	m	B
Fluxo viscoso	2	1	$3\gamma/(2\eta)$
Fluxo plástico	2	1	$9\pi\gamma b D_v/(kT)$
Evaporação – condensação	3	1	$(3P\gamma/\rho^2)(\pi/2)^{1/2}(M/kT)^{3/2}$
Difusão da matriz(volume)	5	3	$8D_v\gamma\Omega/(kT)$
Difusão do contorno de grão	6	4	$20\delta D_s\gamma\Omega/(kT)$
Difusão da superfície	7	4	$56D_s\gamma\Omega^{4/3}/(kT)$

Definição dos símbolos

γ = energia superficial	D_v = difusividade volumétrica
η = viscosidade	D_s = difusividade superficial
b = vetor Burgers	D_B = difusividade contorno de grão
k = constante e Boltzmann	P = pressão de vapor
T = temperatura absoluta	M = massa molecular
ρ = densidade teórica	Ω = volume atômico
δ = dimensão do contorno de grão	

Alguns aspectos devem ser considerados sobre o uso da equação 4. A temperatura é colocada como um termo exponencial, assim, pequenas variações térmicas causam efeitos significativos no processo de sinterização, além do que, a sinterabilidade aumenta com o inverso do tamanho da partícula, ou seja, partículas menores sinterizam mais rapidamente, o que não é plenamente previsto pela equação.

A viscosidade em vidros

Dependência da temperatura modelo microscópico

Nos materiais amorfos e nos vidros em particular, a variação da viscosidade (ζ) é fortemente dependente da temperatura. A Figura 5 ilustra o gráfico da variação logarítmica de η em função da temperatura para um vidro silicato alcalino (Zarzycki, 1991), do tipo que empregamos para o processamento de membranas pelo processo de preenchimento.

CT/33, CNPDIA, set/99, p.8

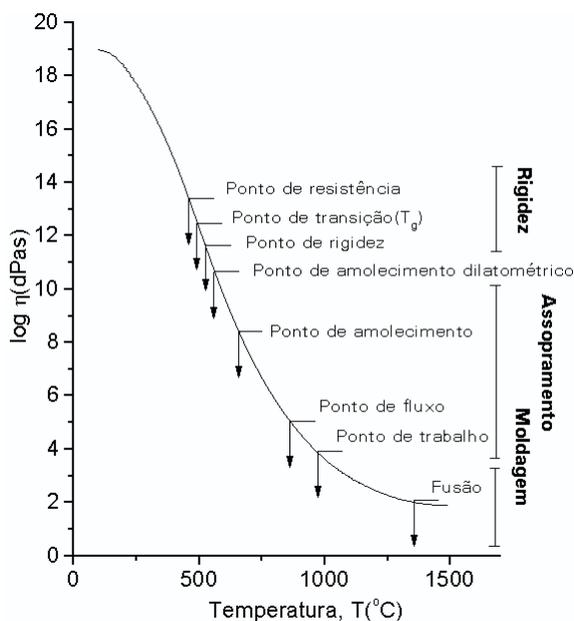


Figura 5. Variação da viscosidade em função da temperatura para vidro silicato alcalino(Na2O-CaO-SiO2).

A ocorrência de fluxo viscoso pode ser considerado como um processo dominado por um estado de transição de maior energia, em função do incremento energético fornecido durante a sinterização. A Figura 6 dá uma idéia esquemática do modelo atômico para o fluxo viscoso. Ao considerarmos que duas camadas moleculares são separadas por uma distância λ_1 , assume-se que uma camada desliza em relação a outra, sob a ação de uma força aplicada por unidade de área (τ_t). Se Δu é a diferença na velocidade entre essas duas camadas, então por definição:

$$\eta = \tau_t \frac{\lambda_1}{\Delta u} \tag{5}$$

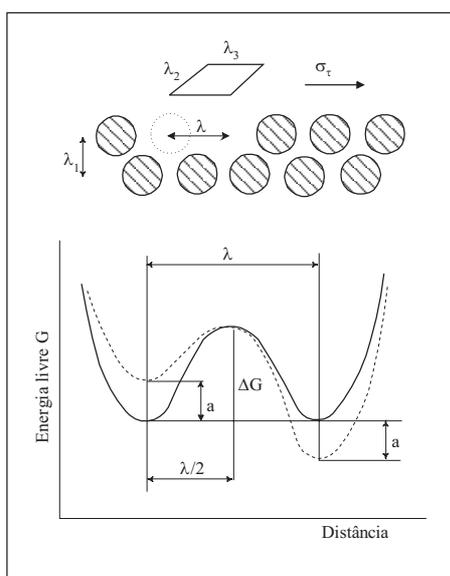


Figura 6. Representação esquemática do fluxo viscoso por ativação térmica (Zarzycki, 1991).

CT/33, CNPDIA, set/99, p.9

Essa força por ser oriunda de pressão externa, gerada pela junção das partículas sólidas na compactação ou como ocorre no aquecimento de vidro devido a ação da gravidade. Assumindo que no curso do movimento, os átomos na mesma camada passam de uma posição de equilíbrio para outra, separadas por uma distancia $\lambda \approx \lambda_3$ na mesma direção do movimento. Sendo a distância entre os átomos adjacentes, perpendicular ao movimento λ_2 , a força aplicada sobre um átomo, $\sigma_t \lambda_2 \lambda_3$, e a distância da posição de equilíbrio até ao estado ativado, dada por $\lambda/2$, temos o trabalho realizado como:

$$a = 1/2 \sigma_t \lambda_2 \lambda_3 \lambda \quad (6)$$

A barreira de potencial (ΔG) seria baixado por a na direção do movimento e aumentada pela mesma quantidade na direção oposta, quando a tensão (σ) é aplicada. A análise clássica de um processo ativado termicamente, consiste em considerar que a frequência do salto na direção do movimento, é dada pela seguinte equação:

$$\omega_1 = \omega \exp(a/kT) \quad (7)$$

e na direção oposta:

$$\omega_2 = \omega \exp(-a/kT) \quad (8)$$

Sendo que a frequência do salto para um processo por ativação térmica, é a seguinte:

$$\omega = v \exp(-\Delta G/kT) \quad (9)$$

A taxa real de fluxo é dada pela seguinte equação:

$$\Delta u = \lambda(\omega_1 - \omega_2) = 2\lambda\omega \sinh(a/kT) \quad (10)$$

Considerando $\lambda \approx \lambda_2$ e $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \approx$ volume ocupado por uma molécula (V_0) ou seja o volume de fluxo, então:

$$\eta = \frac{\sigma_t \exp(\Delta G/kT)}{2v \sinh(\sigma_t V_0/2kT)} \quad (11)$$

Para uma baixa tensão, $\sigma_t V_0 \ll 2kT$, temos que:

$$\eta \approx \frac{kT}{v V_0} \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (12)$$

Portanto, a dependência da viscosidade de materiais vítreos com a temperatura, segue a lei de Arrhenius:

$$\text{Log } \eta = A' + B'/T \quad (13)$$

Sendo A' e B' constantes.

CT/33, CNPDIA, set/99, p.10

Sinterização viscosa ou fluxo viscoso

A união entre as partículas de vidro se consolida no estágio inicial da sinterização, sendo que neste caso, o pescoço se forma por mecanismos diversos aos inicialmente apresentados. Não há um transporte átomo a átomo na direção de menor energia e sim um fluxo viscoso produzido pela tensão superficial, neste caso mais fortemente influenciada pela dimensão dos pós.

Vejam algumas características genéricas com respeito a dimensão dos pós. Por exemplo, a Figura 7 apresenta duas configurações diferentes, em 7(a), temos aglomerados de partículas monodispersos, onde ao final da sinterização teremos formado uma hierarquia de tamanhos de poros, ou seja, poros pequenos entre as partículas primárias e poros grandes entre os aglomerados. Esta condição é geral e independente do movimento viscoso. Vemos que se o compacto inicial, possuir partículas de um mesmo tamanho, a sinterização, independente do mecanismo dominante, causa uma retração na mesma velocidade nos diversos grupos de poros. Então, a taxa de retração é assim determinada pela taxa de coalescência entre partículas primárias e taxa de retração final pela coalescência dos aglomerados densificados (Scherer, 1984).

No caso da Figura 7(b), tem-se uma distribuição que é denominada de anárquica ou bimodal, pois apresenta um arranjo caótico de pequenas e grandes partículas. As partículas pequenas tendem, evidentemente, a coalescer, mais rapidamente e são impedidas pela coalescência mais vagarosa das maiores. As partículas menores dessa forma, impõem uma força compressiva sobre as partículas maiores acelerando a coalescência destas partículas por movimento viscoso. Já, as partículas maiores impõem uma força contrária à imposta pelas partículas menores. Ou seja, diferenças nas dimensões dos pós geram tensões que, de certa forma, estabelecem o início do fluxo viscoso no sistema.

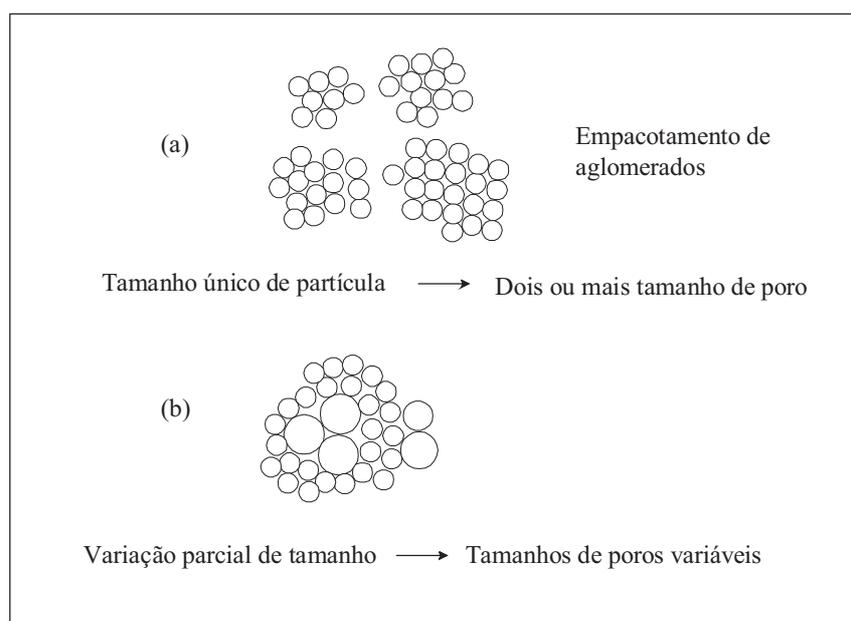


Figura 7. Representação esquemática da microestrutura. (a) hierárquica; (b) anárquica ou bimodal.

CT/33, CNPDIA, set/99, p.11

Alguns modelos tentam quantificar estas forças e prever a taxa de densificação para os processos onde fluxo viscoso predomina na sinterização, os três modelos principais são: i) Modelo de sinterização por fluxo viscoso de Frenkel; ii) Modelo de poros abertos, proposto por Scherer e iii) O modelos de poros fechados, proposto por Mackenzie e Shuttleworth.

Modelos de sinterização por fluxo viscoso

Modelo de sinterização viscosa de Frenkel

Os fundamentos da teoria de sinterização por fluxo viscoso tem como base o modelo proposto por Frenkel, em 1945, detalhado em Cutler, 1968 e em Reed, 1995. Este modelo considera que a energia dissipada em fluxo viscoso é igual a energia ganha pelo decréscimo da área superficial durante o processo de densificação. Existe uma diferença distinta entre o mecanismo de fluxo viscoso e o mecanismo por difusão de volume, embora a formação também pode ser causada por processos difusivos. Na sinterização por fluxo viscoso, que ocorre nos vidros, há a necessidade de uma força para desencadear o processo, que é gerada pela tensão superficial. A definição de fluxo viscoso, segundo o de Frenkel, é dada pela seguinte equação:

$$F = \eta \dot{\epsilon} \quad (14)$$

onde:

F = força atuante;

$\dot{\epsilon}$ = taxa de cisalhamento;

η = coeficiente de viscosidade.

Na Figura 8, temos a ilustração de proposta por Kuczynski, 1949 que explica parte do movimento no fluxo viscoso. Se a difusão toma lugar pelo movimento de átomos na direção das vacâncias vizinhas, então, no fluxo viscoso (Fig. 8a), os átomos "saltariam" preferencialmente na direção de uma força atuante (tensão superficial). A concentração média de vacâncias na matriz, no movimento viscoso, permanece constante pois o movimento se dá como um todo. Pode ocorrer simultaneamente uma difusão interna devido ao próprio fluxo (neste caso ausente de uma força atuante), existindo assim um gradiente de vacâncias (Fig. 8b) que proporciona o movimento dos átomos preferencialmente na direção de maior concentração de vazios.

O modelo proposto por Frenkel, assume que a união entre duas esferas de vidro de diâmetro uniforme ocorre predominantemente por esse movimento, em que a relação entre o crescimento do pescoço (x) e o tempo de sinterização (t) é obtida por:

$$\left(\frac{x}{R}\right)^2 = \left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{\gamma t}{\eta R}\right) \quad (15)$$

Sendo:

γ = energia superficial do material;

R = raio original das partículas;

T = tempo de sinterização;

γ = tensão superficial;

η = viscosidade.

CT/33, CNPDIA, set/99, p.12

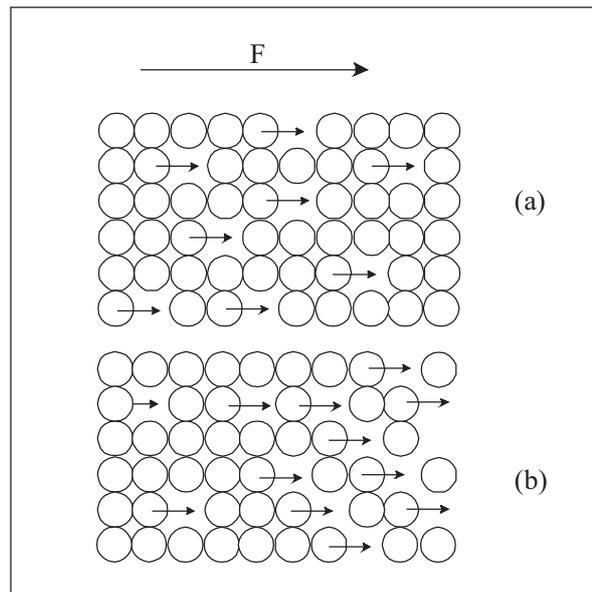


Figura 8. Representação esquemática do movimento de átomos devido ao fluxo viscoso(a); difusão em função do próprio fluxo(b), segundo Kuczynski, 1949.

A equação 15 também pode ser expressa em termos da retração do compacto ($\Delta L/L_0$) das partículas esféricas de vidro em relação a tensão superficial, raio médio da partícula e viscosidade (Cutler, 1968):

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma t}{2R\eta} \quad (16)$$

A viscosidade(η), pode ser aproximadamente descrita pela seguinte relação exponencial:

$$\eta = A \exp(E/RT) \quad (17)$$

E = energia de ativação;

R = Constante do gás;

T = temperatura absoluta;

A = termo pre-exponencial da viscosidade.

Pelo modelo de Frenkel, existe uma relação linear entre x^2 e o tempo t . Este modelo permite estimar de forma rápida a viscosidade à uma determinada temperatura, assumindo que a temperatura é uma função linear do tempo e que a energia de ativação e a tensão superficial são independentes da temperatura.

Modelo de poros abertos proposto por Scherer

O modelo matemático desenvolvido por Scherer em 1976 (a,b) e 1983, para avaliar a cinética de sinterização, considera que a energia dissipada em fluxo viscoso é igual a variação da energia resultante na redução da área superficial (modelo de Frenkel). Este modelo, foi desenvolvido para descrever o comportamento cinético de sinterização de materiais vítreos com uma textura mais aberta, ou seja, com uma porosidade interconectada especialmente como as encontradas em materiais produzidos por hidrólise de chama e sílica-gel.

CT/33, CNPDIA, set/99, p.13

A forma geométrica empregada para descrever o comportamento da sinterização no modelo de Scherer consiste de um arranjo cúbico formado por cilindros inter-conectados de raio a e altura l . As Figura 9(b) e 10(b) representa a configuração idealizada, onde os parâmetros a e l estão relacionados respectivamente com o raio das partículas elementares e l é o "espessamento" da matriz. A validade deste modelo se dá para a razão $x = a/l < 1/2$. Para a condição $x = 1/2$, os poros estarão fechados aplicando-se nesta condição o modelo proposto por Mackenzie e Shettleworth, 1949, que veremos em seqüência a este.

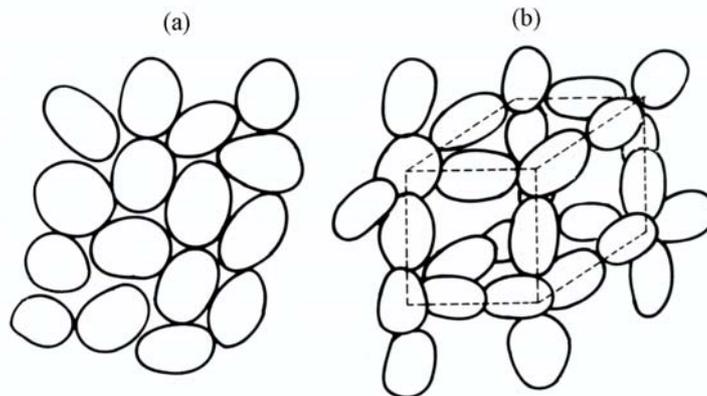


Figura 9. Representação esquemática das texturas dos materiais de acordo com o modelo de Scherer.(a)aglomerados densos de partículas com poros fechados, (b) matriz com poros aberto (Scherer, 1976a).

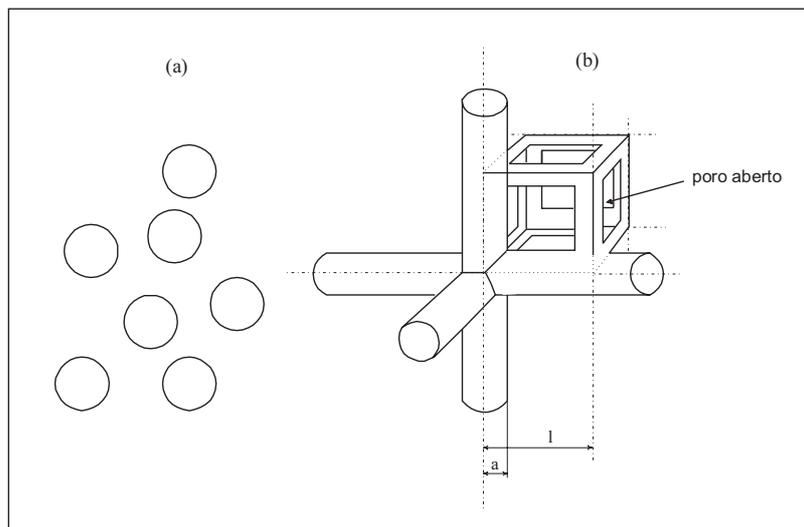


Figura 10. Representação esquemática da textura da figura anterior, assumindo uma configuração geométrica regular(a)poros fechados, (b)poros aberto.

CT/33, CNPDIA, set/99, p.14

Colocando a distribuição em uma configuração regular, conforme a Figura 10, pode-se definir geometricamente os parâmetros estruturais: O volume da fase sólida (V_s) pode ser estimado por um célula cúbica por:

$$V_s = 3\pi a^2 l - 8\sqrt{2}a^3 \quad (18)$$

a = raio do cilindro:
 l = comprimento dos lados da célula

A densidade da célula (ρ) é colocada como:

$$\rho = \rho_s V_s / l^3 \quad (19)$$

ρ_s = densidade teórica da fase sólida.

Combinando as equações (18) e (19), obtemos a densidade relativa $\rho/\rho_s(D)$ em função de $a/l = x$, obtendo D (densidade relativa) como:

$$D = 3\pi x^2 - 8\sqrt{2}x^3 \quad (20)$$

A taxa de energia (\dot{E}_f) dissipada por fluxo viscoso, em função do decréscimo da altura do cilindro pode ser expressa como:

$$\dot{E}_f = (3\pi \eta r^2 / h)(dh / dt)^2 \quad (21)$$

Sendo r e h são o raio e altura do cilindro, respectivamente, η é a viscosidade. Para a célula,

$$r = a \text{ e } h = l - (8\sqrt{2}/3\pi)a.$$

A energia fornecida para a redução na área superficial:

$$\dot{E}_s = \gamma(dS_c / dt) \quad (22)$$

Assumindo que $\dot{E}_f = -\dot{E}_s$, e após algumas manipulações:

$$dx / dt = (\gamma / 2\eta)(1/l) \quad (23)$$

$x \equiv a/l$. Considerando que V_s é constante e usando a equação(19):

$$l(t) = \frac{l_0(\rho_0 / \rho_s)^{1/3}}{(3\pi x^2 - 8\sqrt{2}x^3)^{1/3}} \quad (24)$$

CT/33, CNPDIA, set/99, p.15

ρ_0 = densidade inicial e l_0 = valor inicial de l . Substituindo a equação(24) na equação (23) e integrando:

$$K(t - t_0) = \int_0^x \frac{2dx}{(3\pi - 8\sqrt{2x})^{1/3} x^{2/3}} \quad (25)$$

$$K = (\gamma / nl_0)(\rho_s / \rho_0)^{1/3} \quad (26)$$

t_0 é um tempo fictício no qual $x = 0$. Equação (25) determina x em função do tempo, portanto, ρ/ρ_s é uma função somente de $x(t)$, ou seja, neste modelo a densidade da célula é determinada como uma função do tempo. A integral indefinida é calculada, substituindo:

$$y^3 = (3\pi/x) - 8\sqrt{2} - \frac{2}{\alpha} \left[\frac{1}{2} \ln \frac{\alpha^2 - \alpha y + y^2}{(\alpha + y)^2} + \sqrt{3} \tan^{-1} \frac{2y - \alpha}{\alpha\sqrt{3}} \right] \quad (27)$$

$$\alpha = (8\sqrt{2})^{1/3}$$

Estes resultados geram a curva da variação da densidade relativa (ρ/ρ_s) em função do tempo reduzido, como as apresentadas na Figura 11. Dados obtidos experimentalmente podem ser adequados a curva teórica sendo a inclinação da linha reta resultante igual a K . Na prática, determinações do diâmetro equivalentes dos poros inter-conectados (comprimento da célula), parâmetro a , pode ser estimado por porosimetria de mercúrio ou via análise de imagem microscópica.

Modelo de sinterização de poros fechados proposto por Mackenzie e Shuttleworth

A relação entre o modelo de Scherer e o modelo Mackenzie-Shuttleworth se dá quando $n^{1/3} \cong (1/l_0)D^{-1/3}$. O modelo de Scherer é conveniente para regiões de baixas densidades, na qual não se aplica mais o modelo de Mackenzie-Shuttleworth (Fig.11).

O modelo de Mackenzie-Shuttleworth, 1949, parte da premissa que os poros no empacotamento são constituídos de esferas do mesmo tamanho de raio r_i e o número de poros (n) por unidade de volume permanece constante durante a densificação. Isto é, a densidade relativa $D = \rho/\rho_s$ definida como a razão da densidade aparente do sólido poroso (ρ) para a densidade da fase sólida (ρ_s), seguirá uma relação entre n (números de poros) e r_i (raio das esferas) na forma:

$$n \frac{4\pi}{3} r_i^3 = \frac{1-D}{D} \quad (28)$$

Podendo expressar r_i em função de n ,

CT/33, CNPDIA, set/99, p.16

$$r_i = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \left(\frac{1-D}{D}\right)^{1/3} \frac{1}{n^{1/3}} \quad (29)$$

Para o calculo do valor de $n^{1/3}$ torna-se conveniente considerar a superfície total de poros ($S = 4\pi r_i^2 n$) por unidade de volume da fase sólida:

$$S = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} n^{1/3} \left(\frac{1-D}{D}\right)^{2/3} \quad (30)$$

Experimentalmente, utilizando várias técnicas como BET e espalhamento de raio X de baixo ângulo, permitem obter a superfície específica $S_{sp} = S/\rho_s$, geralmente expressa em m^2g^{-1} .

Na sinterização de vidros a equação cinética da sinterização é dada por:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{\gamma n^{1/3}}{\eta} (1-D)^{2/3} D^{1/3} \quad (31)$$

onde γ é a energia superficial. Integrando tem-se:

$$\frac{\gamma n^{1/3} \Delta t}{\eta} = \frac{2}{3} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \int_0^D \frac{dD}{(1-D)^{2/3} D^{1/3}} \quad (32)$$

Δt = tempo requerido para atingir a densidade reduzida D
O tempo reduzido é definido pela relação:

$$t_r = \frac{\Delta t \gamma n^{1/3}}{\eta} \quad (33)$$

Se uma pressão externa (P) é aplicada durante a sinterização, a tensão superficial (γ) é substituída por:

$$\gamma + Pr_i/2 \quad (34)$$

ou

$$\gamma \left[1 + b \left(\frac{1-D}{D}\right)^{1/3} \right] \quad (35)$$

$$\text{com} \quad b = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{P}{2\gamma n^{1/3}} \quad (36)$$

A Figura 11 apresenta os resultados destes cálculos, sendo que a curva pontilhada representa o modelo cinético de sinterização para matriz de poros

CT/33, CNPDIA, set/99, p.17

abertos, proposto por Scherer e as demais curvas representam o modelo proposto por Mackenzie e Shuttleworth. Todas as curvas mostram que a sinterização para $D = 1$ ocorre à um tempo finito, a curva para $b = 0$ (modelo de Mackenzie e Shuttleworth) corresponde quando não se tem uma pressão aplicada. Este modelo pode ser aplicado para uma matriz com uma fração em volume de poros grande, mas o fluxo circundando os poros não devem interagir. Entretanto, é mais aplicado para os estágios finais de densificação, quando $\rho/\rho_s > 0.90$ e a matriz contém somente poros fechados isolados (Fig. 9(a) e 10.(a)).

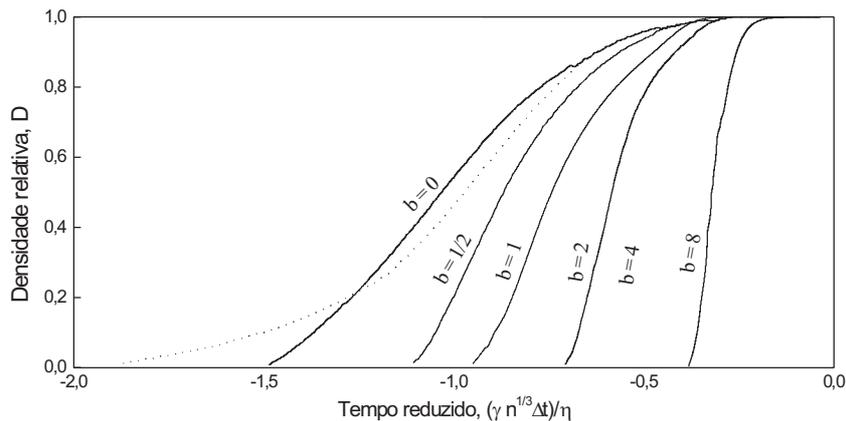


Figura 11. Cinética de sinterização para diferente valores do parâmetro b. A curva pontilhada representa o modelo de poros aberto de Scherer e as demais curvas o modelo de poros fechados proposto por Mackenzie e Shuttleworth.

Considerações Finais

A importância do modelamento matemático da sinterização viscosa está na possibilidade de obter parâmetros passíveis de acompanhamento e de interferência durante o processo. Foi visto que o fluxo viscoso é caracterizado como um movimento em bloco onde a temperatura e o tamanho das partículas tem papel fundamental no processo. Uma vez iniciado a sinterização viscosa, o controle externo é limitado e na prática não temos um controle real do processo o que consequentemente dificulta a obtenção de peças com porosidade e dimensões que sejam previamente determinadas apenas por parâmetros físicos. A introdução da técnica do preenchimento, por Siebers, de certa forma tira proveito das características do movimento viscoso, possibilitando com uma fase inerte, moldar os poros e produzir elementos com porosidade definida, sem alterar os mecanismos envolvidos. A sinterização de vidros porosos fazendo uso da técnica do preenchimento foi já foi detalha em publicação interna (Assis, 1998).

Referencias Bibliográficas

- ASSIS, O.B.G. Processamento de Filtros de Vidros Pela Técnica de Preenchimento para Aplicações em Microfiltração. COMUNICADO TÉCNICO N.º.25, Publicação interna Embrapa CT25, 1998, 5p.
- ASSIS, O.B.G; COLNAGO, L. A. Filtros Biologicamente Ativos Por Enzimas Imobilizadas. PESQUISA EM ANDAMENTO n.º 16. Ago/97 p.1-4 (Publicação Interna Embrapa PA16).

CT/33, CNPDIA, set/99, p.18

- ASSIS, O.B.G.; VIEIRA, D.C.; BERNARDES-FILHO, R. Surface Evaluation of Self-Assembled Multilayered Organic Films by AFM. **SCANNING, The Journal of Scanning Microscopy**, v. 21, n.2 p.71-72, 1999
- ASSIS, O.B.G.; CLARO, L.C. Processing of Soda Lime Glass membranes by Filler Principle for the Enzyme Coupling Applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v.247 p. 237-240, 1999
- CUTLER, B. I. Sintering of Glass Powders During Constant Rates of Heating, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52 n. 1, 1968.
- DIVINO, G.; ASSIS, O.B.G. VIEIRA, D.C. Desenvolvimento de Filtros de baixo custo de interesse à Agroindustria. II SIMPÓSIO NACIONAL DE INSTRUMENTAÇÃO AGROPECUÁRIA (II SIAGRO), 2-4 Dez, São Carlos, SP, 1998 (no prelo)
- ELMER, T. H. Evaluation of porous glass as desalination membrane. **Ceramic Bulletin**, v.57, n.11, p.1051-1053, 1978.
- GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science.**, Metal Powder Industries Federation. Princeton, NY, 1984.
- HAN, L., NIEMCZYK, T.M., HAALAND, D.M., LOPEZ, G.P. Enhancing IR detection limits for trace polar organics in aqueous solution with surface-modified sol-gel coated ATR sensors. **Applied Spectroscopy**, v.53, n.4 p.381-389, 1999
- KULWICKI, B.M. Humidity sensors. **Journal of American Ceramic Society**, v.74 n.4 p.697-708, 1991
- KIMMICH, R.; STAF, S.; MAKLAKOV, A.I.; SKIRDA, V.D.; KHOZINA, E.V. Self-diffusion in fluids in porous glass: confinement by pores and liquid adsorption layers. **Magnetic Resonance Imaging**, v.14, n.7/8, p.793-797, 1996.
- KUCZYNSKI, G.C. Study of the sintering of glass. **Journal of Applied Physics**, v.20, p.1160-1163, 1949.
- LEE, E. W., RAINFORTH, M. W. **Ceramic Microstructures: Property control by processing.** London, Chapman & Hall, 1994.
- MACKENZIE, J. K., SHUTTLEWORTH., **Proc. Phys. Soc. London**, v. 62, p. 833-852, 1949.
- NAKASHIMA, T., SHIMIZU, M. Liquid permeability of porous glass membranes and its microstructure. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v.101, n.5, p.516-520, 1993.
- RIKVOLD, P. A., STELL, G. Porosity and specific surface for interpenetrable-sphere models of two-phase random media. **Journal of Chemical Physics**, USA, v.82 n.2, p.1014-1018, 1985.
- REED, S. J. **Principles of ceramics processing**, New York, John Wiley & Sons Inc, Second Edition, 1995.
- SCHNABEL, R., HÖLZEL, A., GOTTER, K. **Verfahren zur Herstellung von Porösen Glasgegenständen durch Thermische Phasentrennung und Abschließende Auslaugung Sowie Verwendung der Porösen Gegenstände.** German Pat. No. 245411, 1978.
- SCHNABEL, R., LANGER, P. Structural and chemical properties of glass capillary membranes and their use in protein separation. **Glastechnische Berichte**, Berlin: v.62, n.2, p.56-62, 1969.
- SIEBERS, F. B., GREULICH, N., KIEFER, W. Manufacture, properties and application of open-pore sintered glasses and open-pore sintered glass-ceramics. **Glastechnische Berichte**, Berlin: V.62 n.2, p.63-73, 1989.

CT/33, CNPDIA, set/99, p.19

- SHI, L. J. Solid state sintering of ceramics: pore microstructure models, densification equations and applications. **Journal of Materials Science**, v. 34 p. 3801-381, 1999.
- SCHERER, W. G. Sintering of Low-Density Glasses: I, Theory, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 60 n. 5, 1976(a)
- SCHERER, W. G. Sintering of Low-Density Glasses: II, Experimental Study, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 60 n. 5-6, 1976 (b).
- SCHERER, W. G. Viscous Sintering of a Bimodal Pore-Size Distribution, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67 n. 11, 1984.
- SCHERER, G. W. Viscous sintering of a biomodal pore-size distribution. **Journal of the American Ceramica Society**, v.67, n.11, p.709-715, 1983.
- ULMAN, A. **An introduction to ultrathin organic films-from Langmuir-Blodgett to self-assembly**. Boston: Academic Press, 1991.
- VIEIRA, D.C; CAMPANA FILHO, S.P., GOY, R.C.; ASSIS, O.B.G. Potential of Biopolymer Application as Purifying Agents in Wastewater treatment. in Proceedings of THE 5TH BRAZILIAN CONG. ON POLYMERS, 5 ABPol, paper Ref. CBPol 272 , Águas de Lindóia, Proceedings, CDRom... pg 500-501
- VIEIRA, D.C., ASSIS, O.B.G. Avaliação de filmes biopoliméricos automontados em meio permeável visando aplicações em biofiltração. In I SIMPÓSIO INTERUNIDADES DE CIÊNCIA E ENG. DE MATERIAIS. SICEM 98. USP, São Carlos, SP. Set. 1998, p.40-41, **anais...**
- WACKET, P.L. Direct evolution of new enzymes and pathways for environmental biocatalysis. **Annals of New York Academy of Sciences**. v. 864 p.142-152, 1998
- ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. Cambridge, Cambridge University Press, 1991.