

# Descrição da Permeabilidade em Cerâmicas Porosas

## (Description of Permeability in Porous Ceramics)

*Wander L. Vasconcelos*

*Universidade Federal de Minas Gerais - Dep. Eng. Metalúrgica e de Materiais  
Rua Espírito Santo 35, CEP 30.160-030, Belo Horizonte, MG  
e-mail: wlv@urano.cdtm.br*

### *Resumo*

As cerâmicas porosas constituem um importante grupo de materiais que apresenta aplicações em áreas como membranas para separação, matrizes para dopagem, matrizes para retenção de resíduos, matrizes para fabricação de compósitos, materiais com funções especiais (térmicas, químicas, mecânicas, etc.), etc. Um dos parâmetros mais utilizados para descrever o comportamento de um material poroso é a sua permeabilidade. No entanto, as expressões comumente utilizadas para descrever a permeabilidade utilizam apenas os parâmetros métricos fração volumétrica de poros ( $V_v$ ) e diâmetro médio de poros ( $D$ ). Neste trabalho, é feita uma análise da permeabilidade de cerâmicas porosas obtidas pelo método sol-gel e é apresentada uma expressão para descrever o fator geométrico de permeabilidade, considerando o conceito de conectividade (ou genus,  $G$ ) da estrutura de poros.

### *Abstract*

Porous ceramics represent an important class of materials with many applications in areas such as separation membranes, materials for doping, matrices for impregnation and making composites, materials with special functions (thermal, chemical, mechanical, etc.). A parameter commonly used to describe the behavior of a porous material is its permeability. Equations usually found to describe permeability use only metric parameters such as volume fraction of pores ( $V_v$ ) and average diameter of pores ( $D$ ). In this work it is carried out an analysis of permeability of porous ceramics obtained via sol-gel method and it is presented an expression for describing a geometrical factor of permeability, which takes into account the concept of connectivity or genus ( $G$ ) of the pore structure.

## INTRODUÇÃO

A microestrutura de um material pode ser conceituada como um agregado tridimensional de fases cristalinas e não-cristalinas. O termo “tridimensional” é utilizado para abranger os aspectos geométricos da microestrutura. Esses aspectos incluem as entidades geométricas tridimensionais (volumes ou grãos), bidimensionais (superfícies e interfaces), unidimensionais (linhas triplíceis) e zero-dimensionais (pontos quádruplos). Por sua vez, a referência a “fases” lembra a necessidade de descrição da natureza química e termodinâmica da microestrutura.

Aplicando a definição acima a uma cerâmica típica, tem-se que a descrição da natureza da microestrutura passa pela caracterização de sua composição química e avaliação das fases presentes, incluindo os vazios, ou poros. Por sua vez, a descrição da geometria da microestrutura deve considerar as regiões tridimensionais preenchidas com sólidos ou vazios. Dessa forma, tem-se que é necessária a descrição dos aspectos geométricos associados aos poros, devido à freqüente presença de poros na microestrutura de cerâmicas, não apenas cristalinas, mas também de materiais amorfos.

A presença dos poros em cerâmicas é decorrente das condi-

ções de processamento usualmente empregadas e pode ter conseqüências positivas ou não em relação ao desempenho desses materiais. Em relação ao comportamento mecânico, a presença de poros comumente implica em diminuição da resistência. No entanto, a presença de uma porosidade controlada é essencial para funções como membranas, filtros, adsorventes, materiais isolantes, suportes para catálise, matrizes para incorporação de outras fases, etc. No caso dessas aplicações, os parâmetros geométricos comumente empregados para descrever as estruturas de poros são a fração volumétrica de poros ( $V_v$ ) e o diâmetro médio de poros ( $D$ ). Em conseqüência, estes dois parâmetros são utilizados em várias circunstâncias, inclusive na correlação com a permeabilidade de líquidos ou gases através de poros [1].

De acordo com Rhines [2], a conectividade ( $C$ ) de um volume isolado é definida como o número de curvas fechadas independentes que podem ser (continuamente) contraídas até um ponto sem deixar o volume. Dessa forma, a conectividade de uma esfera é zero porque qualquer curva fechada construída em seu interior pode ser reduzida a um ponto.

Enquanto a conectividade é uma propriedade do volume, o genus ( $G$ ) é uma propriedade de uma superfície fechada. DeHoff

[3] define o genus como o número máximo de curvas fechadas que não se interceptam, as quais podem ser construídas sobre uma superfície sem dividi-la em duas partes separadas.

Pode-se mostrar que o genus de uma superfície fechada é igual à conectividade do volume que origina a superfície [2].

O objetivo deste trabalho é apresentar dados sobre a descrição geométrica da estrutura de poros de géis de sílica e avaliar o conceito de permeabilidade empregando parâmetros topológicos (especificamente o genus).

## DESENVOLVIMENTO

O conceito de permeabilidade ( $k$ ) pode ser descrito pela expressão fundamental de Darcy [4],

$$\frac{dq}{dt} = k \frac{1}{A} \frac{dh}{h}, \quad (A)$$

onde  $dq/dt$  representa o fluxo de matéria por unidade de tempo;  $A$  é a unidade de área e  $dh/h$  é o gradiente hidrostático. Assim a velocidade (m/s) de passagem de matéria por um meio poroso depende ao mesmo tempo de condições externas ao material (como a viscosidade do fluido, por exemplo), e de características intrínsecas ao material (relacionadas com a geometria da sua estrutura de poros).

O coeficiente de permeabilidade ( $k_p$ ) é geralmente utilizado para representar a componente intrínseca da permeabilidade. Uma formulação usual de  $k_p$  (unidades em  $m^2$ ) é a seguinte [1]:

$$k_p = \frac{V_v D^2}{4c}, \quad (B)$$

onde  $c$  é uma constante (cujo valor é 8 para poros cilíndricos).

A Equação (B) leva em conta dois parâmetros geométricos importantes ( $V_v$  e  $D$ ), os quais influenciam diretamente a permeabilidade e podem ser representados esquematicamente como mostrado nas Figura 1 e Figura 2.

A conectividade dos poros não está considerada na Equação (B), embora possa influenciar a permeabilidade. Isso está ilustrado esquematicamente na Figura 3.

A determinação prática da conectividade pode ser feita com o uso da técnica de seções seriadas [5], a qual consiste de uma repetição de observações da microestrutura seguindo uma seqüência de seções polidas do material. A aplicação dessa técnica é trabalhosa, especialmente quando se tem que lidar com microestruturas complexas. No caso de microestruturas de difícil visualização, o uso de modelagem geométrica pode ser de grande utilidade.

Utilizando um modelo de poros cilíndricos, o genus por unidade de volume ( $G_v$ ) de uma estrutura pode ser estimado com o uso da seguinte expressão [6,7]:

$$G_v = \frac{S_v^3}{16\pi V_v (1 - V_v)}, \quad (C)$$

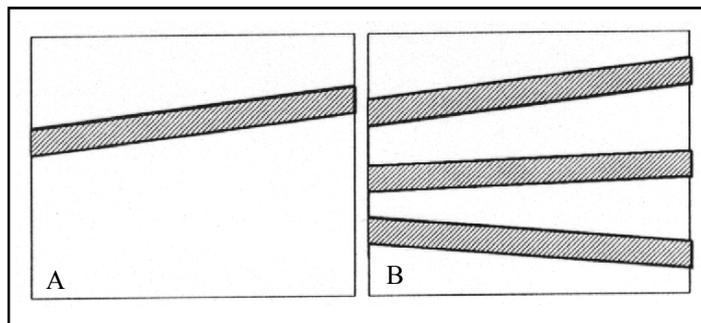


Figura 1: Influência da fração volumétrica de poros. A estrutura B apresenta maior valor de  $V_v$  e portanto sua permeabilidade esperada é maior que a apresentada pela estrutura A.

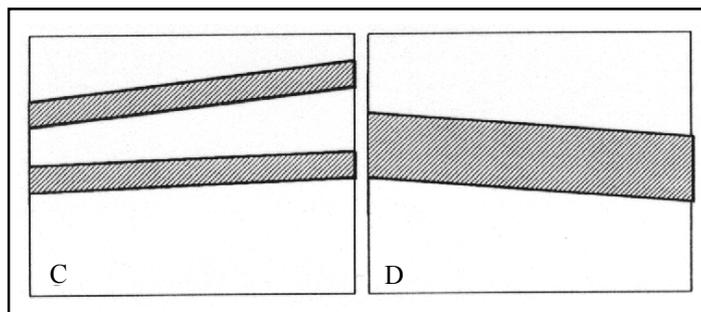


Figura 2: Influência do diâmetro médio de poros. A estrutura D apresenta maior tamanho médio de poros, significando maior facilidade de passagem de matéria. Isto ocorre especialmente quanto à migração de partículas de grandes dimensões, as quais podem eventualmente ficar retidas nos poros estreitos da estrutura C.

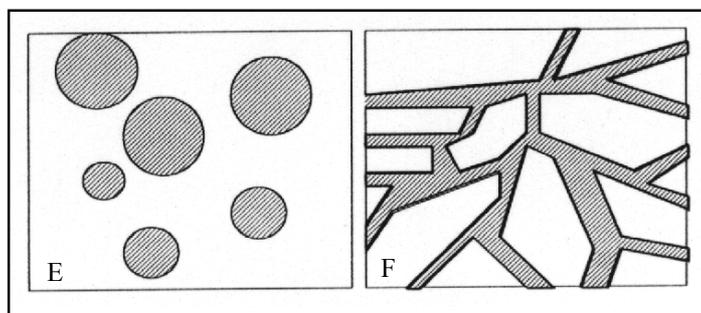


Figura 3: Influência da conectividade de poros. Embora as estruturas E e F apresentem o mesmo valor de  $V_v$ , na estrutura E a permeabilidade é prejudicada, pois os poros encontram-se isolados. Já na estrutura F a permeabilidade intrínseca é maior, pois os poros encontram-se interconectados.

onde  $S_v$  é a área superficial sólido-poros por unidade de volume.

Como mostrado esquematicamente na Figura 3, o genus da estrutura de poros pode apresentar uma influência direta na permeabilidade. Em geral, para maiores valores numéricos de  $G_v$  se espera que o valor do fluxo de massa aumente, quando o gradiente hidrostático e demais condições são mantidas constantes.

A introdução direta do genus na Equação (B) dá origem à seguinte expressão:

$$P_g = \frac{V_v D^2 G_v}{4c}, \quad (D)$$

onde  $P_g$  pode ser referido como “fator geométrico de

permeabilidade<sup>27</sup>. Com a introdução do genus, as unidades de Pg passam a ser L<sup>-1</sup>, diferentemente do coeficiente de permeabilidade, que apresenta como unidades L<sup>2</sup>. O parâmetro c da Equação B foi mantido na Equação D, para permitir a descrição da morfologia dos poros.

O fator geométrico de permeabilidade (Pg) pode ser considerado como uma forma de descrição da influência da geometria de poros sobre o coeficiente de permeabilidade. Dessa forma, Pg pode ser independentemente relacionado com o desempenho de um material poroso submetido a um processo de permeação. Deve-se notar ainda que Pg é um parâmetro definido no espaço tridimensional. A sua aplicabilidade às diferentes situações geométricas que ocorrem em processos físicos deve ser avaliada em cada caso.

## PARTE EXPERIMENTAL

Foram obtidos géis e vidros porosos de sílica utilizando tetrametil-ortossilicato e uma solução aquosa com pH 1,5. Os géis foram tratados termicamente numa faixa de temperaturas de 180 °C a 1100 °C. Através de análises de adsorção de nitrogênio, foram determinados os valores de V<sub>v</sub> e S<sub>v</sub> para todos os vidros. Os valores de G<sub>v</sub> foram obtidos com o uso da Equação (C).

De modo a melhor avaliar a permeabilidade dos vidros porosos, foram realizados ensaios de passagem de hélio (He) através de membranas obtidas com o corte dos vidros na forma de discos (diâmetros de 12 mm e espessura de 1,5 mm).

Foram realizadas determinações de microdureza Vickers (HV) dos vidros obtidos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela I apresenta o sumário dos principais parâmetros geométricos obtidos. Como esperado, observa-se uma redução nos valores de V<sub>v</sub> e S<sub>v</sub> com o aumento da temperatura de sinterização

Tabela I : Parâmetros geométricos dos vidros porosos de sílica.

T (°C)	V <sub>v</sub>	S <sub>v</sub> (10 <sup>6</sup> cm <sup>-1</sup> )	D (nm)	G <sub>v</sub> (10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> )
180	0,49	8,4	2,4	2,4
600	0,47	8,0	2,4	2,1
800	0,46	7,7	2,4	1,8
900	0,43	7,3	2,4	1,6
1100	0,23	3,8	2,4	0,3

dos géis de sílica. O diâmetro médio dos poros permanece constante durante o aquecimento. À medida que a sinterização ocorre, observa-se a redução do genus dos poros.

A Tabela II mostra os valores de kp, Pg, fluxo de hélio (para uma pressão fixa de 1 MPa) e HV. Os valores de kp diminuem com a elevação da temperatura devido à influência de V<sub>v</sub>, pois o diâmetro médio de poros é inalterado. Por sua vez, a variação em Pg decorre da diminuição tanto de V<sub>v</sub> como de G<sub>v</sub> (Equação (D)). Ao mesmo tempo que a rede sólida torna-se mais resistente, o fluxo de

Tabela II : Valores de kp, Pg, fluxo de hélio e HV para vidros porosos de sílica.

T (°C)	kp (10 <sup>-19</sup> m <sup>2</sup> )	Pg (10 <sup>7</sup> m <sup>-1</sup> )	fluxo de He (m/min)	HV
180	8,6	6,4	0,0256	52
600	8,2	5,4	0,0181	92
800	8,2	4,8	0,0030	115
900	7,4	3,8	0,0014	121
1100	4,1	0,4	0,0001	560

hélio através da rede de poros diminui continuamente.

A Tabela III apresenta os valores dos coeficientes de correlação obtidos para as variações lineares do fluxo de hélio e de HV em função dos parâmetros geométricos V<sub>v</sub>, D e G<sub>v</sub>.

Tabela III : Coeficientes de correlação linear entre parâmetros geométricos e fluxo de He e HV.

	fluxo de He	HV
V <sub>v</sub>	0,39	0,99
D	0,31	0,72
G <sub>v</sub>	0,55	0,94

Embora os coeficientes de correlação linear entre os parâmetros estruturais e o fluxo de hélio mostrados na Tabela III sejam todos muito baixos, pode-se comentar que há uma tendência de pior correlação com os valores de D. Isto é consistente porque tal parâmetro não variou. A melhor correlação ocorreu com os valores de genus dos poros.

A Tabela IV mostra os coeficientes de correlação linear obtidos entre o coeficiente de permeabilidade (kp) e o fator geométrico de permeabilidade (Pg) em função do fluxo de hélio. Neste caso, há uma nítida tendência de melhoria de correlação quando a conectividade é levada em conta na descrição do fluxo de gás através dos poros. Quando se avalia os coeficientes de correlação sem levar em conta os dados da amostra tratada a 1100 °C (para a qual é mais difícil a determinação experimental do fluxo de hélio), os coeficientes de correlação mostrados na Tabela IV passam a ser de 0,61 para kp e de 0,87 para Pg.

Tabela IV : Coeficientes de correlação linear entre parâmetros geométricos e fluxo de He.

parâmetro	fluxo de He
kp	0,37
Pg	0,60

Pelos resultados observados, pode-se comentar que a aplicabilidade do parâmetro  $P_g$  à situação física descrita no presente trabalho é aceitável, visto que descreve melhor os resultados de permeabilidade do que o parâmetro convencional  $k_p$ . Isto pode ser associado à forma de permeação dos gases nos poros dos géis, que não seguem uma trajetória linear ou planar, mas basicamente tridimensional, com a resultante linear em termos de fluxo.

## CONCLUSÕES

A permeabilidade de materiais porosos é função da fração volumétrica de poros, do diâmetro médio de poros e da conectividade (ou genus) dos poros.

Para os géis de sílica obtidos neste trabalho,  $G_v$  apresentou melhor correlação com o fluxo de hélio através do material, do que  $V_v$  ou  $D$ .

O fator geométrico de permeabilidade,  $P_g$ , apresentou melhor correlação com o fluxo de hélio do que o coeficiente de permeabilidade,  $k_p$ , normalmente referido na literatura.

## AGRADECIMENTOS

O autor agradece à FINEP/PADCT e ao CNPq pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. S. Reed, Introduction to the principles of ceramic processing, John Wiley, New York (1988).
- [2] F. N. Rhines, R. T. DeHoff, J. Kronsbein, A topological study of the sintering process. Final report for the US Atomic Energy Commission, University of Florida, Gainesville (1969).
- [3] R. T. DeHoff, in Quantitative microscopy, R. T. DeHoff, F. N. Rhines, eds., McGraw-Hill, New York (1968) p.291.
- [4] N. Hearn, R. D. Hooton, R. H. Mills, Pore structure and permeability, in Klieger, P., Lamond, J.F., eds., Significance of tests and properties of concrete and concrete-making materials, ASTM, Philadelphia (1994), p.240-262.
- [5] R. T. DeHoff, E. H. Aigeltinger, K. R. Craig, Experimental determination of the topological properties of threedimensional microstructures. *J. Microscop.*, **95** (1972) 69.
- [6] W. L. Vasconcelos, R. T. DeHoff, L. L. Hench, Structural evolution during sintering of optical sol-gel silica, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 1-3 (1990) 124.
- [7] W. L. Vasconcelos, L. L. Hench, Análise da evolução topológica durante a densificação de géis de sílica. *Cerâmica*, 38, **254** (1992) 17.  
(*Rec. 7/97, Ac. 11/97*)