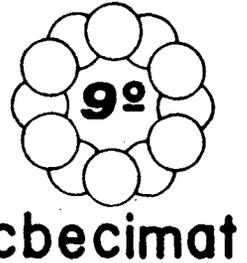




DETERMINAÇÃO DA ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DE PÓS POR POROSIMETRIA DE MERCÚRIO



H.G. RIELLA; G. MARCONDES

A área de superfície específica em conjunto com a densidade, tamanho, forma das partículas e o tamanho de cristalito constituem-se nas propriedades físicas mais importantes para a caracterização de um material cerâmico ou metálico. O presente trabalho descreve um procedimento matemático que permite determinar a área de superfície específica de pós ou compactos por meio da técnica de porosimetria de mercúrio. Os resultados da análise de pós cerâmicos foram comparados com os obtidos por meio da técnica mundialmente conhecida como "BET" - adsorção gasosa. A diferença entre os resultados obtidos pelas técnicas foi inferior a 5%.

INTRODUÇÃO

Uma importante avaliação da sinterabilidade de um pó é a sua área de superfície específica /1,2,3/. Este parâmetro, exprime-se como a área superficial de uma partícula por unidade de massa ou volume. A importância da área de superfície específica deve-se ao fato de que qualquer reação entre partículas ou entre elas e a atmosfera inicia-se na superfície. Conseqüentemente, a qualidade superficial de um pó é importante na etapa de sinterização, já que um dos mecanismos envolvidos no estágio inicial é a difusão superficial.

A área superficial de uma substância pode ser calculada considerando-se a seção reta das moléculas de um gás adsorvido e a medida da quantidade de gás necessária para cobrir a substância com uma camada monomolecular. Muitas teorias sobre adsorção de um gás já foram propostas, mas a medida da adsorção sobre um material sólido é interpretada, usualmente, com a teoria BET (Brunauer, Emmet e Teller) /4/. Mas, os métodos para a determinação da área de superfície específica por adsorção gasosa são tecnicamente limitados com o aumento do tamanho das partículas. Os métodos de adsorção gasosa existentes baseiam-se no princípio volumétrico /5/ dinâmico /6/ e gravimétrico /7/.

A área de superfície específica, também pode ser obtida a partir da distribuição granulométrica de um material pulverulento. Em geral pode ser representada por:

$$S_g = \frac{F}{d \cdot D}$$

onde S_g é a área de superfície específica em cm^2/g ; F é um fator de forma ($F = 6$ para esferas); d é a massa específica do material, em g/cm^3 ; D é o diâmetro em micrômetros.

O porosímetro de mercúrio, desenvolvido por Ritter e Drake /8/ é geralmente usado para medir a distribuição do tamanho de poros abertos de pós e peças porosas /9/. Mas, encontram-se poucas informações na literatura sobre o uso do porosímetro de mercúrio como um medidor da área superficial em materiais sólidos. Portanto, o objetivo deste trabalho é demonstrar a possibilidade de ser calculada a área de superfície específica de um pó a partir das curvas padrões fornecidas pelo porosímetro.

Este método é extremamente importante, quando a área superficial apresenta valores in-

feriores a $1 \text{ m}^2/g$.

PRINCÍPIO DO MÉTODO

Rootore e Prenzlou /10/ demonstraram que, a área de superfície específica de um material pode ser obtida do volume de poros abertos. Mas, a aplicação deste método está relacionada com algumas condições prévias:

- a) a pressão P deve ser suficiente para preencher com mercúrio todos os poros abertos sem provocar trincas nas partículas;
- b) não existirem poros com formato denominado "garrafa";
- c) O mercúrio deve apresentar baixa molhabilidade ao material ou seja, alta tensão superficial.

Os itens a) e c) podem ser facilmente comprovados. Considerando a curva - intrusão acumulada (ml/g) versus diâmetro (μm), o aparcimento de um patamar indica que praticamente todos os poros pequenos estão preenchidos com mercúrio.

A condição citada no item b) pode dificilmente ser comprovada na prática.

Por este motivo, o presente método pode apresentar resultados ligeiramente diferentes dos obtidos pela técnica de adsorção gasosa.

O trabalho, (dw), necessário para molhar a área da amostra, (ds), com mercúrio, pode ser calculado através da equação:

$$dw = \sigma \cdot \cos \theta \cdot ds \tag{1}$$

onde σ é a tensão superficial do mercúrio e θ o ângulo de contato com o material analisado.

Considerando-se que o trabalho produzido com a aplicação da pressão P , resulte num volume de poros preenchido com mercúrio, dv , a seguinte equação pode ser escrita:

$$dw = -P \cdot dv \tag{2}$$

sob a consideração que σ e θ são independentes da pressão P , podemos deduzir das equações (1) e (2),

$$P \cdot dv = -\sigma \cdot \cos \theta \cdot ds \tag{3}$$

$$ds = \frac{-1}{\sigma \cdot \cos \theta} \cdot P \cdot dv \tag{4}$$

Portanto;

$$S_g = \frac{V_{o \text{ máx}} \cdot P \cdot dv}{\sigma \cdot \cos \theta} \tag{5}$$

No presente trabalho, adotou-se o ângulo θ de 130° e a tensão superficial de 485 dyna/cm^2 , ambos recomendados pelo manual de operação do equipamento.

Cabe ressaltar que a tensão superficial do mercúrio depende da temperatura ambiente. Considerando-se os valores de σ e θ citados acima, obtemos da equação (5).

$$S = 0,0221 \cdot V_{\text{máx.}} \cdot P \cdot dv \quad (6)$$

com P em psia, dv em cm^3 , S em m^2 .

A área de superfície específica, S_g , é geralmente expressa em m^2/g . Na porosimetria de mercúrio, para cada pressão P é registrado o volume acumulativo em ml/g .

Portanto, S_g pode ser obtida diretamente quando dv for expresso em cm^3/g .

A área de superfície específica é proporcional à área abaixo da curva $P = f(v)$ obtida no porosímetro de mercúrio.

Para o cálculo do valor de S_g da curva a medida integral é transformada numa somatória,

$$V_{\text{máx.}} \cdot P \cdot dv \approx \sum_{i=1}^{i_{\text{máx.}}} P_i (V_i - V_{i-1})$$

e resultando

$$S_g = 0,0221 \cdot \sum_{i=1}^{i_{\text{máx.}}} P_i (V_i - V_{i-1}) \quad (7)$$

$V_i - V_{i-1}$ corresponde ao volume incremental.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O porosímetro utilizado foi o Autopore II9220 da Micromeritics Instruments Corporation, acoplado a um micro-computador PC (Zenith, fig 1). O aparelho, tem dois estágios de pressão: o de baixa (0,5 a 30 psia) e o de alta (até 60.000 psia). No estágio de baixa pressão provavelmente ocorre um preenchimento de mercúrio nos vazios entre as partículas e no estágio de alta pressão ocorre a penetração nos poros.

A partir da computação dos dados referentes às pressões aplicadas ao volume correspondente de mercúrio intruso podem ser elaboradas duas curvas importantes.

- a curva de intrusão acumulada permite determinar o volume acumulativo de mercúrio em função do diâmetro do poro ou da pressão aplicada (figura 2); como podemos observar na fig. 2 esta curva apresenta dois patamares.

No primeiro, pode-se calcular a densidade aparente e no segundo a densidade final da amostra /9/.

- Na curva de intrusão incremental tem-se o volume incremental específico de mercúrio em função do diâmetro do poro para cada pressão aplicada (Fig.3).

O volume de mercúrio até o primeiro patamar, isto é, quando o volume incremental é zero, corresponde ao espaço entre as partículas. Portanto, para o cálculo da área de superfície específica deve-se considerar apenas o intervalo entre os dois patamares; a área de superfície específica da amostra é calculada a partir dos dados apresentados na tabela 1 e da equação (7).

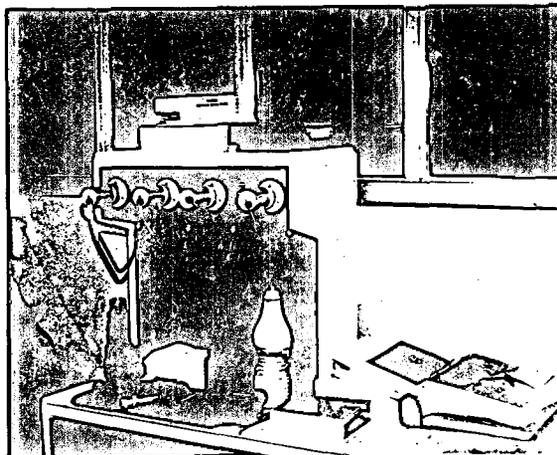


Figura - 1: Vista frontal do porosímetro de mercúrio.

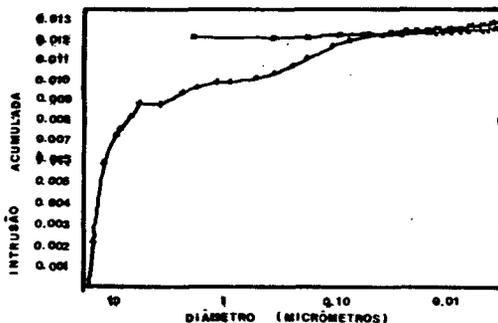


Figura - 2: Curva de intrusão acumulada.

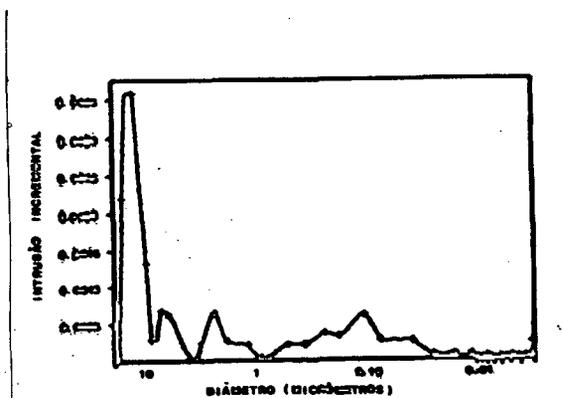


Figura - 3: Curva de intrusão incremental.

TABELA-1: Parâmetros medidos pelo Autopore II 9220.

Pressão P_i , psia	Diâmetro do poro, μm	Volume	
		acumulativo V_i , cm^3/g	incremental $V_i - V_{i-1}$, cm^3/g
9.95	18.1693	0.0000	0.0000
10.95	16.5165	0.0000	0.0000
13.93	12.9801	0.0003	0.0003
17.92	10.0920	0.0007	0.0004
19.92	9.0789	0.0009	0.0002
24.92	7.2579	0.0010	0.0001
29.92	6.0447	0.0013	0.0003
35.36	5.1151	0.0014	0.0001
40.63	4.4518	0.0015	0.0001
45.59	3.9672	0.0016	0.0001
74.82	2.4175	0.0025	0.0009
99.84	1.8116	0.0031	0.0006
150.28	1.2035	0.0045	0.0014
199.97	0.9044	0.0081	0.0037
348.95	0.5183	0.0195	0.0114
498.68	0.3627	0.0311	0.0116
748.85	0.2415	0.0594	0.0283
996.77	0.1815	0.0877	0.0283
1741.91	0.1038	0.1562	0.0685
2488.82	0.0727	0.1655	0.0093
4985.54	0.0363	0.1682	0.0027
7469.98	0.0242	0.1684	0.0002
9959.53	0.0182	0.1685	0.0000
12456.16	0.0145	0.1685	0.0000
14937.36	0.0121	0.1685	0.0000
17453.27	0.0104	0.1685	0.0000
19901.70	0.0091	0.1685	0.0000
24908.45	0.0073	0.1685	0.0000
29867.00	0.0061	0.1685	0.0000
34900.74	0.0052	0.1685	0.0000
39845.80	0.0045	0.1685	0.0000
44900.75	0.0040	0.1685	0.0000
49849.66	0.0036	0.1685	0.0000
54750.37	0.0033	0.1685	0.0000
59724.34	0.0030	0.1685	0.0001

Objetivando analisar a viabilidade do método, a área de superfície específica de diferentes amostras foi medida através das técnicas: porosimetria de mercúrio e adsorção gasosa. A técnica de adsorção gasosa geralmente utiliza o gás Nitrogênio, como neste trabalho, mas pode empregar outros gases como Kriptônio.

CONCLUSÕES

A técnica desenvolvida por Rootare e Prenzlou oferece uma possibilidade na determinação da área de superfície específica de uma amostra por meio da porosimetria de mercúrio. Como no trabalho dos autores /10/ os resultados são bastante semelhantes.

Como para valores da área de superfície inferiores a $1 \text{ m}^2/\text{g}$, a técnica de adsorção (BET) é bastante imprecisa, a porosimetria de Hg pode então ser aplicada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração dos colegas Nestor Fogaça Filho pelas sugestões pertinentes e Claudemir José Papini pelas discussões e análise de resultados e à Comissão Nacional de Energia Nuclear que viabilizou a execução deste trabalho.

TABELA-2: Apresenta os resultados obtidos para o pó de U_3O_8 calcinado e sintetizado.

Tipo de amostra	Área de superfície específica m^2/g	
	Porosimetria de Hg	Adsorção gasosa c/N_2
U_3O_8 600°C/3h(A)	3,8	3,6
U_3O_8 700°C/3h(B)	1,7	1,5
U_3O_8 800°C/3h(C)	1,4	1,1
Amostra "A" sintetizada 1400°C, 6h.	0,025	< 0,1
Amostra "B" sintetizada 1400°C, 6h.	0,01	< 0,1
Amostra "C" sintetizada 1400°C, 6h.	0,02	< 0,1
Amostra "A" sintetizada 1400°C, 24h.	0,06	< 0,1
Amostra "B" sintetizada 1400°C, 24h.	0,04	< 0,1
Amostra "C" sintetizada 1400°C, 24h.	0,05	< 0,1

REFERÊNCIAS

- [1] Burke, J.E. - "The Science and Technology of Sintering", page 165, Physics and Chemistry of Ceramics, Klinsberg ed., Gordon and Breach, 1965.
- [2] Riella, H.G. - Determinação do tamanho de cristalito e tensões residuais em pós de MgO e em compactos sinterizados de UO_2 por meio de difração de raios-X. Cerâmica, 32 (199) - agosto 1986: 185-186.
- [3] Moorty, V.K, Raio S.V.K. - Trans. Indian. Ceram. Soc. 27, (1968) 16.
- [4] Brunauer, S; Emmet, P.H.; Teller, E; J. Am. Chem. Soc. 60 (1983) 309.
- [5] Frisch, B.; Thiele, W.R. - "A measuring method for the determination of density, specific surface area and porosity of powders and compacted bodies. powder met. international vol. 18 nº 1 (1986); 17-21.
- [6] Lowell, S. Introduction to powder surface area, John Wiley and sons, N.Y. 1979.
- [7] Cremer, E. and Huck, H. Glastechn. Bericht 37 (1964) 511.
- [8] Ritter, H.L. and Drake, L.C.; Ing. Eng. Chem. Anal. Ed. 17 (1945) 782.
- [9] Leal Neto, R.M. - Estudo de processos de obtenção de pó de U_3O_8 empregado em elementos combustíveis do tipo MTR (Dissertação de Mestrado, IPEN/SP - 1989).
- [10] Rootare, H.M. and Prenzlou, C.F. "Surface areas from mercury porosimeter measurements", J. of Physical Chemistry vol. 71 nº 8, July 1967: 2733-2736.

SUMMARY

The specific surface area as well as the particle density, size and shape are the most important physical parameters in order to characterize a ceramic or metallic material. In this paper a mathematical procedure to define specific surface area of powders and powder compacts by the mercury porosimeter technique is described. The results obtained for ceramic powders have been compared with the ones obtained by the well known BET technique - gas adsorption. The difference between both results has been found to be less than 5%.