



Universidade Tecnológica Federal do Paraná
COPEQ - Coordenação de Tecnologia em Processos Químicos

IGOR NATÃ FAGUNDES RODRIGUES

Sinterização de vidros silicatos

Brasil

5 de dezembro de 2018

IGOR NATÃ FAGUNDES RODRIGUES

Sinterização de vidros silicatos

Trabalho de conclusão de curso 2 (TCC2) apresentado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito básico para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Tecnologia em Processos Químicos

Trabalho de Conclusão de Curso 2

Supervisor: Ricardo Schneider

Brasil

5 de dezembro de 2018

IGOR NATÃ FAGUNDES RODRIGUES

Sinterização de vidros silicatos

Trabalho de conclusão de curso 2 (TCC2) apresentado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito básico para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Professor Ricardo Schneider
Orientador

Professor Dr. Rafael A. Bini
UTFPR-TD

Professora Dra. Kelen Rossi de Aguiar
UTFPR-TD

Brasil
5 de dezembro de 2018

Resumo

A geração de resíduos vítreos, pela sociedade moderna, atinge elevados valores decorrentes de um estilo de vida moderno associado ao rápido uso e descarte de embalagens. A utilização de resíduos para produção de novas aplicações possui papel fundamental devido aos problemas sócio ambientais relacionados. O vidro, em geral, é um material com elevada estabilidade química e características térmicas marcantes. Por isso, processos de degradação ou reciclagem tornam-se desafiadores por requerem grande espaços de tempo ou elevado consumo de energia para ocorrerem. Metodologias de processamento de pós, voltados para metalurgia, podem ser aplicadas para consolidação de particulados. Assim, a sinterização em forno resistivo é uma abordagem simples, já que permite a compactação das partículas e a formação de poros nos corpos de prova de vidros silicatos. O objetivo deste trabalho é determinar a porosidade dos corpos de prova de vidros silicatos por meio da sinterização em forno resistivo variando os fatores temperatura, tempo e granulometria, usando o método de picnometria para calcular a densidade e o número de poros dos corpos de prova sinterizados. Além disso, para os experimentos, foi-se utilizado o *software MiniTab 18* que, elabora um planejamento fatorial. Dessa forma, possibilitou-se avaliar que os experimentos são válidos e significativos para a porosidade.

Palavras-chaves: Porosidade, Sinterização, Densificação.

Abstract

The generation of vitreous waste, by modern society, reaches high values stemming from a modern lifestyle associated with the rapid use and disposal of packaging. The use of waste for the production of new applications plays a fundamental role due to related socio-environmental problems. Glass, in general, is a material with high chemical stability and marked thermal characteristics. Therefore, degradation or recycling processes become challenging because they require large time slots or high energy consumption to occur. Methodologies for processing powders, focused on metallurgy, can be applied to consolidate particulates. Thus, sintering in a resistive kiln is a simple approach, since it allows particle compaction and pore formation in the specimens of silicate glasses. The objective of this work is to determine the porosity of the test specimens of silicate glasses by resistive furnace sintering by varying temperature, time and grain size, using the pycnometry method to calculate the density and pore number of the sintered specimens . In addition, for the experiments, we used the textit MiniTab 18 software which elaborates a factorial design. Thus, it was possible to evaluate that the experiments are valid and significant for the porosity.

Key-words: Porosity, Sintering, Densification.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Estágios de sinterização por fase sólida	13
Figura 2 – Estágios de sinterização por fase líquida	17
Figura 3 – Esquema de sinterização a laser	17
Figura 4 – Rede de sílica vítrea	19
Figura 5 – Estrutura tetraédrica da rede de sílica	19
Figura 6 – Distribuição dos contatos entre as partículas de vidro durante a sinteri- zação.	20
Figura 7 – Etapas do processo de sinterização.	22
Figura 8 – Teste de normalidade para a porosidade.	26
Figura 9 – Gráfico de Pareto dos principais efeitos.	26
Figura 10 – Gráfico de probabilidade normal dos principais efeitos.	28
Figura 11 – Gráfico dos principais efeitos na porosidade.	28
Figura 12 – Gráficos fatoriais de interação.	30
Figura 13 – Gráfico de cubo para porosidade.	30
Figura 14 – Gráfico de contorno para porosidade vs granulometria; temperatura. . .	32
Figura 15 – Gráfico de porosidade vs tempo; temperatura.	32
Figura 16 – Gráfico de porosidade vs granulometria; tempo.	34
Figura 17 – Gráfico de probabilidade de porosidade.	34

Lista de tabelas

Tabela 1 – Experimentos para o planejamento fatorial.	22
Tabela 2 – Resultados experimentais para o vidro em pó.	24
Tabela 3 – Propriedades dos corpos de prova sinterizados.	38
Tabela 4 – Análise de Variância para a Regressão Fatorial.	39
Tabela 5 – Parâmetros da Equação da Reta.	39
Tabela 6 – Coeficientes Codificados.	39
Tabela 7 – Valores ajustados e diagnósticos para todas as observações.	40
Tabela 8 – Método de Avaliação.	40
Tabela 9 – Análise de Variância para os efeitos.	40
Tabela 10 – Parâmetros da Equação da Reta.	41
Tabela 11 – Resultados para os experimentos fatoriais.	42

Sumário

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	10
2.1	Objetivos gerais	10
2.2	Objetivos específicos	10
3	JUSTIFICATIVA	11
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
4.1	FASES DE SINTERIZAÇÃO	12
4.1.1	Sinterização por fase sólida	12
4.1.2	Sinterização por fase líquida	13
4.1.3	Sinterização por fase ativa	14
4.2	TÉCNICAS DE SINTERIZAÇÃO	14
4.2.1	Sinterização em forno resistivo	14
4.2.2	Sinterização com auxílio de pressão	14
4.2.3	Sinterização reativa	15
4.2.4	Sinterização por microondas	15
4.2.5	Sinterização por plasma	15
4.2.6	Sinterização seletiva por laser	16
4.3	VIDROS SILICATOS	16
4.4	SINTERIZAÇÃO DE VIDROS SILICATOS	18
5	MATERIAL E MÉTODOS	21
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
6.1	GRÁFICOS DE NORMALIDADE PARA POROSIDADE: RELATÓ- RIO DA DISTRIBUIÇÃO DOS PONTOS	25
6.2	GRÁFICO DE PARETO E EFEITOS SIGNIFICATIVOS	25
6.3	GRÁFICO DOS EFEITOS AJUSTADOS SOBRE A POROSIDADE	27
6.4	GRÁFICO DE CUBO PARA POROSIDADE	29
6.5	GRÁFICOS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA E DE CONTORNO PARA POROSIDADE	31
6.6	GRÁFICO DE PROBABILIDADE DE POROSIDADE	33
6.7	REGRESSÃO FATORIAL: ANÁLISE DOS PARÂMETROS ESTA- TÍSTICOS	33
6.8	ANOVA: ANÁLISE DE VARIÂNCIA DO MODELO FATORIAL	36

7	CONCLUSÃO	43
	REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

A sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas em contato mútuo de determinado material adquira resistência mecânica. Inicialmente se o material possui uma grande área superficial de contato, logo este é poroso e existe entre as partículas sítios/espacos vazios. A sinterização tem sua força motriz aumentada quando ocorre a diminuição da área de superfície de contato e conseqüentemente pelo decréscimo da energia superficial das partículas. (1)

A superfície das partículas é a região que apresenta maior energia, pois tem alta concentração de defeitos estruturais e de ligações rompidas. É justamente a possibilidade de diminuir sua energia total que leva o sistema a sinterizar. Como a superfície total de um sistema de partículas é a soma da superfície de cada partícula, é possível notar o quanto diminui a energia do sistema, diminuindo-se sua área superficial. Pode-se compreender isto considerando que os átomos da superfície tendem a estar no interior da rede cristalina, tal situação diminuiria sua energia, tornando-os mais estáveis. Por este ponto de vista, uma medida da força motora de sinterização seria a razão área superficial/volume. Quanto maior esta razão, maior será a força motora superficial, implicando que, quanto menor o tamanho das partículas maior será a força motora de sinterização. (2)

Neste trabalho, foi estudado a aplicação do processo de sinterização em vidros silicatos e quais os efeitos apresentados nos materiais sinterizados, bem como, parâmetros físicos e químicos. Serão testadas diferentes condições de granulometria, temperatura e tempo. Serão assim realizados 22 experimentos aplicando-os em um planejamento fatorial de ordem 2^3 .

Para avaliar estatisticamente os experimentos fatoriais, foi utilizado o *software MiniTab 18*. A partir desse programa, serão feitas considerações sobre os testes, e assim concluir se tais são significativos para a porosidade. A interpretação do modelo proposto é avaliá-lo estatisticamente e também na prática, a fim de que os parâmetros estatísticos expliquem a formação de poros nos corpos de prova.

O material utilizado foi o de garrafas descartáveis, as quais seriam descartadas, o que aumentaria os resíduos no meio ambiente. Usando esses materiais possibilita-se efetuar uma pesquisa de maneira ecologicamente correta.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Aplicar a sinterização em vidros silicatos e analisar as mudanças em suas estruturas sejam físicas e químicas, e estudar as dimensões estruturais dos corpos de prova sinterizados. Determinar as condições experimentais de sinterização.

2.2 Objetivos específicos

- Analisar os experimentos em planejamento fatorial, de ordem 2^3 ;
- Aplicar diferentes níveis de temperatura, granulometria e tempo para sinterização dos vidros silicatos;
- Avaliar estatisticamente se o procedimento analítico é significativo para a sinterização;
- Identificar a melhor condição de sinterização para os vidros silicatos.

3 JUSTIFICATIVA

A sinterização é um processo industrial importante para produzir metais, cerâmicas e seus compósitos a partir da compactação de pós. Compreender a densificação de materiais porosos durante sinterização é importante para projetar a microestrutura desejada para muitas aplicações. Portanto, a predição de densificação e evolução microestrutural são essenciais para obter produtos sinterizados que possuam as propriedades desejadas. (3)

A sinterização por reação em pó já é expressiva em campos científicos adjacentes. Recentemente a sinterização por reação foi aplicada com sucesso em materiais magnéticos duros. A sinterização por reação utiliza-se uma mistura em pó dos elementos envolvidos em um sistema especificado. Como se espera que novas fases magnéticas duras sejam ricas em metais de transição, é escolhida uma composição rica desse tipo de metal. A mistura em pó é compactada para conseguir uma conexão adequada entre as diferentes partículas de pó. O compactado é sinterizado em atmosfera de gás inerte a temperaturas elevadas por várias horas. A sinterização permite que cada partícula de um elemento em contato com uma partícula de outro material forme um par de difusão em pequena escala. Esse estado heterogêneo de não-equilíbrio, com suas diversas concentrações de elementos locais diferentes, pode ser usado como método de alto rendimento para procurar novas fases. Nas interfaces de contato podem ser gerados diferentes pares de difusão contendo fases de equilíbrio de intermediários estáveis, desde que a formação de fases seja permitida pela cinética da reação.(4)

Com base na literatura, espera-se também nesse trabalho obter bons resultados para a sinterização de vidros silicatos, já que esse processo se mostrou eficiente na compactação de alguns materiais. A partir da aplicação de sinterização nos vidros silicatos será possível elaborar novos materiais mais resistentes mecânicamente que, poderão ser utilizados na área catalítica, como meio filtrantes e adsorventes de ateriais contaminantes, na fabricação de peças cerâmicas.

A utilização do vidro silicato neste trabalho, se deve ao fato desse material possuir propriedades muito interessantes, como durabilidade química, dureza, resistência mecânica. Essa características tornam o vidro ideal para a sinterização. (5)

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma das primeiras aplicações de sinterização foi praticada pelas antigas civilizações da Mesopotâmia, onde foi utilizada para fabricação de tijolos. Além deste primeiro fato histórico, a prática já era conhecida em 6.000 a.C. Os antigos egípcios sinterizavam metais e cerâmicas a 3.000 a.C e os incas da América do Sul utilizavam a sinterização para fazer joias. (6)

Cada processo de sinterização começa com uma amostra verde, que é um conjunto compactado de partículas com uma densidade relativa geralmente na faixa de 40% a 60% do material teórico máximo. A sinterização envolve dois processos: densificação e crescimento de grãos. Ambos os processos são termodinamicamente favoráveis, porque diminuem a energia superficial total do sistema diminuindo os limites de grãos e as superfícies livres das partículas. Esses processos são baseados na transferência de massa e podem ser imaginados como uma transferência de material de uma área com alto potencial químico para outra área com baixo potencial químico. O coletor é o pescoço (a área da articulação entre duas partículas, tanto na densificação quanto no crescimento do grão). A única diferença entre eles é a fonte. A fonte para o crescimento de grãos é a superfície livre de partículas, enquanto que a densificação é a fronteira dos grãos. A densidade será aumentada apenas pelo processo de densificação, enquanto o crescimento de grãos apenas aumenta a resistência mecânica da amostra. De fato, o crescimento de grãos diminui a curvatura do pescoço, conseqüentemente, retarda o processo de densificação. (7) (8)

4.1 FASES DE SINTERIZAÇÃO

No geral, existem dois tipos básicos de sinterização: a sinterização por fase sólida e a sinterização por fase líquida. A força motora para a ocorrência de qualquer tipo de sinterização é a diminuição da energia livre superficial do conjunto de partículas. Esta diminuição ocorre por meio do fechamento dos poros do material. Estes dois tipos básicos de sinterização são capazes de densificar total ou parcialmente a estrutura, sendo que com o primeiro tipo é possível se obter uma estrutura com porosidade controlada, enquanto que o fechamento total da porosidade é mais facilmente obtido através da sinterização por fase líquida. (1)

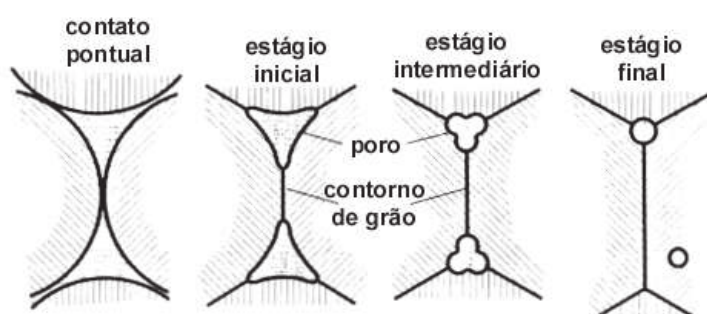
4.1.1 Sinterização por fase sólida

O processo por fase sólida está isento de líquido, e o transporte que as partículas do material realizam são: por fluxo viscoso (no caso dos vidros, materiais amorfos e também

crystalinos, submetidos à pressão), por difusão atômica (os cristais) ou por transporte de vapor (materiais com alta pressão de vapor). Esses são métodos de deslocamentos de átomos individuais. Outras formas de transporte, devem ser consideradas porque envolvem deslocamento de partículas inteiras, como deslizamento e rotação de partículas. Sejam quais forem os mecanismos atuantes, rigidez e densificação são conseguidas pelo aumento da área de contato entre as partículas e o melhor empacotamento de matéria. (1)

Na figura 1 são mostrados estágios que ocorrem durante a sinterização. No primeiro estágio de sinterização, às partículas começam a formar pescoços entre elas, isto é, o início da compactação. No segundo estágio, estágio inicial, os contornos dos contatos entre as partículas são formados, assim, os espaços são diminuídos e os poros se fecham, isso faz com que a superfície do material sinterizado fique lisa. No estágio intermediário, os contornos são bem efetivados e os poros apresentam formatos bem estabelecidos. No estágio final, os poros estão definidos e menores.

Figura 1 – Estágios de sinterização por fase sólida



Fonte: Grupo-Setorial(9)

4.1.2 Sinterização por fase líquida

Acontece devido à formação de líquido na estrutura. Este líquido pode ser causado pela fusão de um dos componentes do sistema ou pode ser o resultado de uma reação entre dois dos componentes do sistema, pelo menos. A ocorrência deste líquido é a maior diferença entre os dois tipos básicos de sinterização e, tem papel decisivo na determinação dos mecanismos de sinterização e do aspecto final da estrutura sinterizada. Em termos gerais, este tipo de sinterização é mais rápido e fecha a estrutura mais facilmente. A sinterização com fase líquida é um modo bastante atraente de consolidação de materiais dificilmente sinterizáveis por fase sólida e para a obtenção de materiais compósitos. (1) Na figura 2 pode-se observar o processo de sinterização líquida.

4.1.3 Sinterização por fase ativa

Esse tipo de sinterização utiliza substâncias denominadas ativadores para provocar a aceleração dos mecanismos de sinterização. Estas substâncias aditivas são empregadas em pequenas quantidades (máx. 2%) e, podem ou não estar presentes como líquido. O papel delas é gerar um caminho de difusão atômica preferencial, pelo qual os átomos da substância majoritária são mais rapidamente transportados até a região de contatos interpartículas. Basicamente, a sinterização ativa funciona como um otimizador para sinterização por fase sólida e a sinterização por fase líquida. (1)

4.2 TÉCNICAS DE SINTERIZAÇÃO

A sinterização de materiais envolve várias técnicas. Elas podem ser divididas em tradicionais e inovadoras. Como técnicas tradicionais, pode-se citar a sinterização em forno resistivo, a sinterização com auxílio de pressão e a sinterização reativa. Como exemplos de técnicas aqui consideradas inovadoras, que têm dado resultados interessantes, pode-se citar a sinterização por microondas, a sinterização por laser e a sinterização por plasma. (1)

4.2.1 Sinterização em forno resistivo

A sinterização por forno resistivo é a mais usada tanto em escala industrial como em escala de laboratório. Em algumas ocasiões, o elemento aquecedor é a própria amostra. A estrutura sinteriza apenas com o auxílio da temperatura. Geralmente, trabalha-se com baixas taxas de aquecimento e resfriamento. Os fornos resistivos são os de mais fácil fabricação e permitem o processamento de uma maior quantidade de amostras de cada vez. (11)

O forno resistivo é tão eficiente que é capaz de sinterizar metais duros. De acordo com Torres(18), os valores de densidade relativa das amostras do metal WC-Co, foram de 56,35% para a amostra compactada e 69,1% para a amostra sinterizada. Além disso, eles mostram uma curva de compressibilidade do material, confirmando que a principal etapa de densificação do metal duro é a sinterização.(18)

4.2.2 Sinterização com auxílio de pressão

São usados dois fatores sinterizantes: temperatura e pressão. A temperatura promove o aumento de transporte de material e a pressão intensifica ainda mais este transporte por deformação plástica e deslizamento de partículas inteiras. Este método é recomendado quando se deseja sinterizar materiais que são dificilmente sinterizados somente por aquecimento, como as cerâmicas covalentes, ou quando se quer garantir o fechamento completo da porosidade de estruturas usualmente sinterizadas apenas por aquecimento. Existem

basicamente dois modos de sinterização sob pressão: a prensagem isostática a quente e a prensagem uniaxial a quente. Pode-se citar ainda a Sinter-HIP que é uma combinação entre sinterização em forno resistivo, seguida de prensagem isostática a quente. (11)

4.2.3 Sinterização reativa

Envolve a reação entre os componentes do material para auxiliar o processo de sinterização. Reações entre componentes podem criar novas fases, com diferentes molhabilidades, energias superficiais e difusividades; gradientes de composição, que promovem difusão atômica e liberação de energia, se a reação é exotérmica, que aumenta a temperatura da amostra, aumentando conseqüentemente a difusão atômica sem que seja necessário maior gasto de energia no forno de sinterização. Este tipo de sinterização pode ser feito em fornos resistivos normais. (11)

4.2.4 Sinterização por microondas

O aquecimento da amostra sinterizada por esta técnica, ocorre pela dispersão de energia eletromagnética na faixa de microondas selecionada para este fim, geralmente 2,45 GHz. Este processo torna-se eficiente, pois as ondas eletromagnéticas interagem com o material uniformemente em níveis menores de temperaturas de sinterização e resultando em melhores propriedades mecânicas, diferentemente do aquecimento convencional, onde o calor é aplicado na superfície da peça, alcançando o núcleo por condução térmica e produzindo gradientes de tensões e temperaturas. (12)

4.2.5 Sinterização por plasma

O plasma é um gás condutor elétrico que apresenta um certo grau de ionização de seus constituintes. São três os tipos mais empregados de energia ionizante do plasma: calor, radiação e descarga elétrica, os quais consistem em expor a amostra sob sinterização a um plasma inerte ou reativo. O aquecimento se dá por bombardeio dos íons do plasma sobre a superfície externa da amostra, principalmente, caso a amostra esteja em contato direto com o plasma, ou por radiação, caso a amostra esteja isolada. Em ambos casos, o aquecimento da amostra acontece de seu exterior para o interior. O aquecimento pode se dar muito rapidamente, possibilitando taxas de aquecimento da ordem de 150 °C/min devido à condução de calor na amostra, grandes gradientes de temperatura na amostra são teoricamente possíveis. Defeitos são também produzidos, seja pela implantação de íons na rede do material, arrancamento de átomos da rede (sputtering) ou a criação de desordem na rede cristalina. Estes defeitos, logicamente, modificam as propriedades superficiais das partículas e, por conseguinte, sua sinterização. Este efeito deve ser produzido apenas na superfície externa das amostras, uma vez que o plasma não penetra na porosidade da amostra. (13)

4.2.6 Sinterização seletiva por laser

Consiste em dirigir um feixe de laser sobre a amostra, provocando aquecimento. A técnica foi desenvolvida para o trabalho de prototipagem rápida com polímeros; entretanto, pesquisas estão sendo conduzidas para o trabalho com metais e cerâmicas. O calor gerado pelo laser funde a parte mais externa das partículas do polímero. A região atingida pelo laser sofre então sinterização e assume a forma de placa. Uma nova camada do pó solto é colocada sobre a primeira camada (logo, também sobre a placa) e o feixe faz nova varredura, sinterizando nova placa. Neste processo, as diferentes placas são unidas umas às outras por sinterização. A forma do corpo sinterizado é crescido de baixo para cima, camada por camada. (11) Na figura 3 está ilustrado o funcionamento de sinterização laser.

4.3 VIDROS SILICATOS

Os vidros são conhecidos como corpos vítreos, entretanto há muita dificuldade de encaixá-los em um dos três estados da matéria. Para integrá-los, criou-se um quarto estado da matéria: o estado vítreo.(14)

Outras definições consideram o vidro um sólido cristalino, ou um sólido amorfo. Um material é amorfo quando ele não apresenta ordem a longas distâncias. Por exemplo, a distância média entre os átomos de silício em sílica vítrea (SiO_2) é cerca de 3,6 Å, e não há ordem entre estes átomos a distâncias superiores a cerca de 10 Å. (14) Na figura 4 é representada a estrutura da sílica, podendo observar-se a assimetria entre as ligações dos átomos.

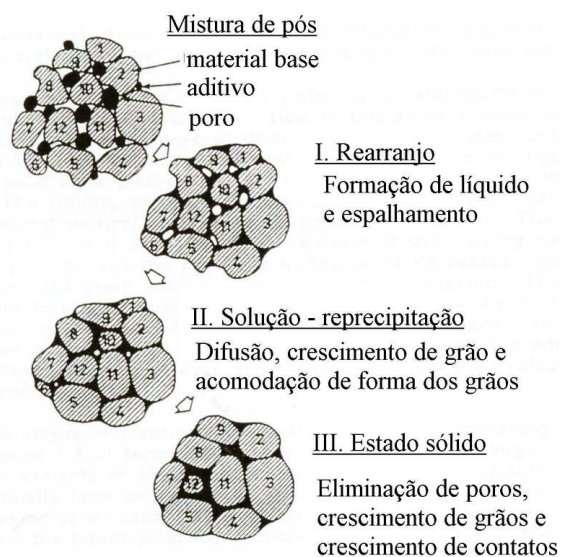
A melhor definição é que o vidro é um sólido não cristalino, que apresenta o fenômeno de transição vítrea. (14)

Vidros silicatos são redes conectadas tridimensionalmente. A unidade básica da rede de sílica é o tetraedro silício-oxigênio (figura 5), no qual um átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio maiores. Os átomos de oxigênio se dispõem espacialmente, formando um tetraedro. (14)

A sílica vítrea tem um coeficiente de expansão térmica muito baixa, sendo ideal para janelas de veículos espaciais, espelhos astronômicos, e outras aplicações onde são exigidas baixa expansão térmica a fim de obter resistência a choques térmicos ou estabilidade dimensional. (14)

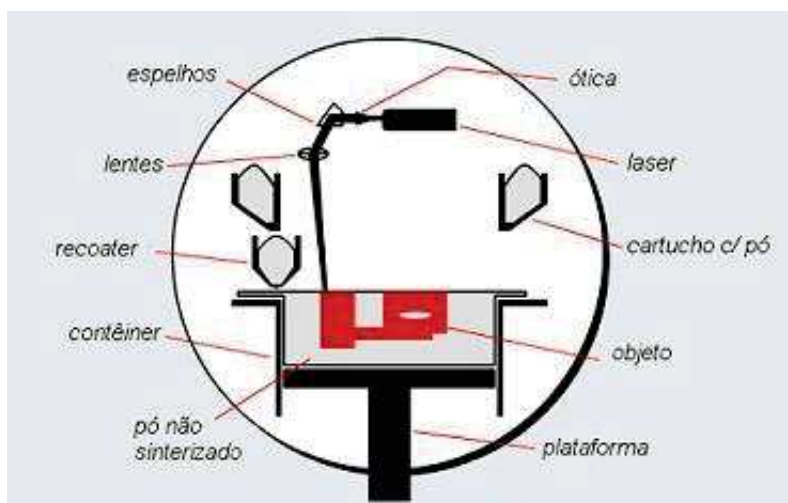
Devido a extrema pureza obtida pelo processo de deposição de vapor, sílica vítrea é utilizada para produção de fibras óticas. (14)

Figura 2 – Estágios de sinterização por fase líquida



Fonte: German(10)

Figura 3 – Esquema de sinterização a laser



Fonte: Brito, Medeiros e Lourenço(11)

4.4 SINTERIZAÇÃO DE VIDROS SILICATOS

Os principais modelos de sinterização de vidro são: de Frenkel, Mackenzie- Shuttleworth, Scherer e o modelo de Clusters recentemente desenvolvido. (15)

O modelo de sinterização de Frenkel (SF) descreve os estágios iniciais de sinterização de partículas vítreas monodispersas e, permite calcular a taxa de encolhimento de duas partículas iguais, cujos centros se aproximam. A energia liberada pela diminuição da área de superfície é equalizado ao fluxo viscoso, que é responsável pelo transporte de massa que produz adensamento. O modelo de Frenkel é válido aproximadamente dentro dos primeiros 10% de encolhimento linear. Começando com uma densidade “verde” relativa de 0,6, 10% de encolhimento linear leva a um densidade relativa de 0,8. (15)

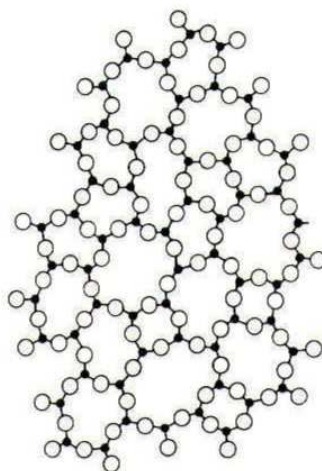
Mackenzie e Shuttleworth (MS) desenvolveram um modelo para explicar os passos finais de sinterização de uma matriz com poros monodispersos esféricos. Este modelo se aplica a densidades relativas mais altas de 0,9. (15)

O modelo de Scherer foi desenvolvido para incluir a distribuição medida do tamanho dos poros obtida através da porosimetria de mercúrio. No entanto, deve-se considerar que, se uma distribuição de tamanho de poro estiver presente, a porosimetria pode ser enganosa, porque o Hg ou qualquer outro líquido pode penetrar nos poros maiores através dos pequenos. Além disso, a porosimetria do mercúrio depende da taxa na qual a pressão aumenta durante a medição. Assim, as informações da porosimetria por intrusão de mercúrio nem sempre refletem os tamanhos reais dos poros e podem ser uma fonte de problemas. (15)

O modelo Clusters, permite que os regimes de SF e MS ocorram simultaneamente (para aglomerados de diferentes tamanhos de partículas), posteriormente foi desenvolvido para descrever a sinterização de compactos com qualquer distribuição de tamanho de partícula. Este modelo considera o encolhimento da amostra como a soma do encolhimento parcial de vários aglomerados, cada um consistindo de partículas de tamanho igual e cada uma mostrando um comportamento independente SF ou MS. O conjunto geral de clusters imita a distribuição real do tamanho de partícula da amostra. (15)

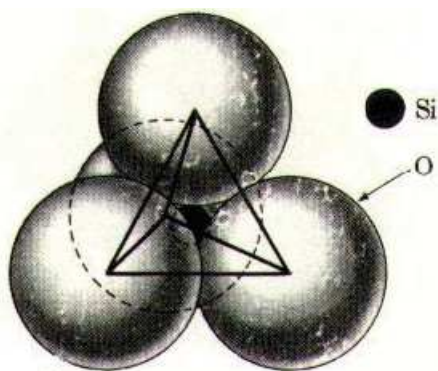
Pelo modelo de Clusters, Prado, Ferreira e Zanotto(15) determinaram 5 pescoços formados para as ditribuições de tamanho D1 e D3. Na figura 6 , pode-se observar a distribuição dos pescoços conforme o diâmetro.

Figura 4 – Rede de sílica vítrea



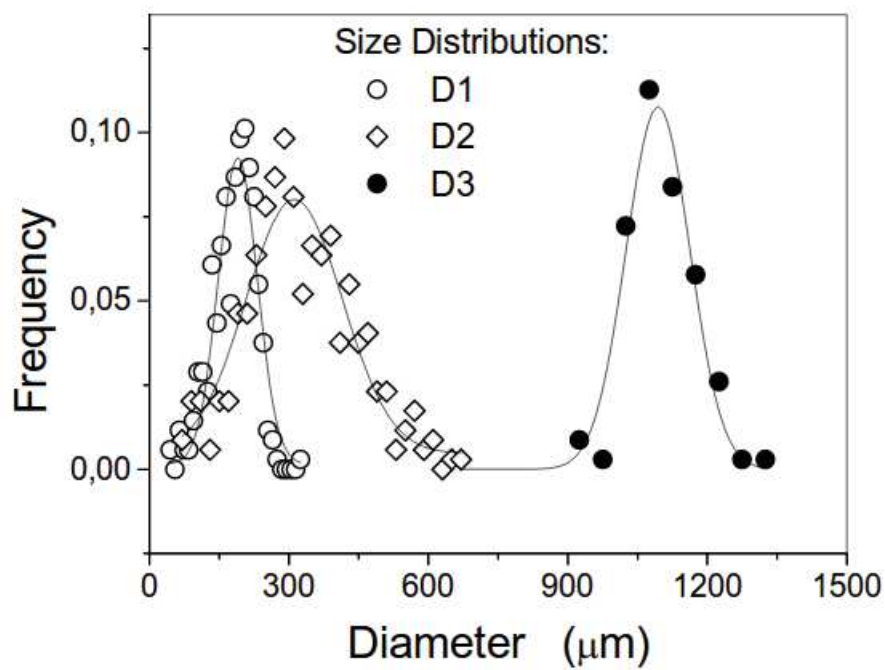
Fonte: Akerman(14)

Figura 5 – Estrutura tetraédrica da rede de sílica



Fonte: Akerman(14)

Figura 6 – Distribuição dos contatos entre as partículas de vidro durante a sinterização.



Fonte: Prado, Ferreira e Zanotto(15)

5 MATERIAL E MÉTODOS

O vidro utilizado para o estudo foi obtido a partir de garrafas não retornáveis de coloração azul. As garrafas foram quebradas e os cacos foram triturados em um triturador de vidros industrial para obtenção do pó. O preparo das mostras deu-se pelas seguintes fases: o pó foi granulado em peneiras de Tyler com o auxílio de um agitador de peneiras e dispersor elétrico; foi adicionado ácido nítrico concentrado nas amostras para dissolver o ferro e outros metais presentes e filtradas com papel filtro em kitasato por bomba à vácuo, e em seguida foram colocados em estufa para secar a 105 °C. Após toda a etapa de preparação dos vidros, as amostras foram colocadas em moldes de aço inoxidável (matriz) e levados ao forno resistivo, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto, para sinterização. (16)

Na figura 7 são mostradas as etapas para o processo de sinterização. O início da sinterização ocorre com o pó de vidro, previamente tratado e, em seguida é colocado nos moldes da matriz de aço inoxidável. Depois que, os moldes estão preenchidos pelo pó, a matriz é lavada ao forno resistivo para ser aquecida sobre um tempo específico. Ao término dessa fase, a matriz é retirada do forno com o pó sinterizado.

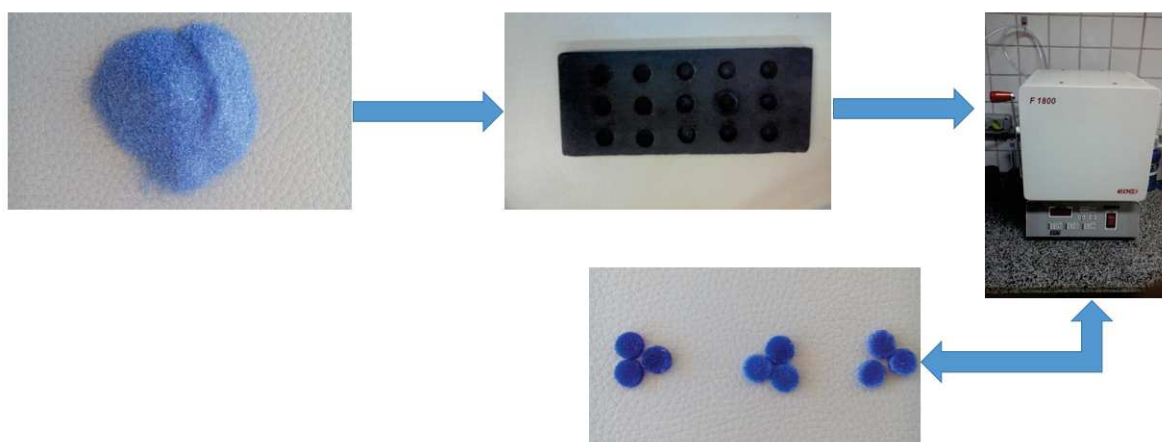
O procedimento analítico consiste em um planejamento fatorial de ordem 2³. Os experimentos a serem testados estão descritos na tabela 1. Os experimentos 17 até o 22 são os pontos centrais, por isso eles se repetem. O objetivo deles, é representar a linearidade do procedimento analítico e determinar uma curvatura entre os pontos de todos os fatores.

Atenta-se que a unidade de granulometria (mesh) das peneiras de Tyler não podem ser utilizadas no programa *MiniTab*, isso porque, o *software* não processa dessa forma. Portanto, foi feita a transformação da unidade mesh para milímetros (mm). Sendo assim, todos os gráficos plotados pelo programa *MiniTab*, tendo o termo granulometria, estarão representando o tamanho das partículas em mm. A permissão de utilização do *software MiniTab* esteve de acordo com o código de licença 423513934825635700.

As transformações da unidade de granulometria mesh para milímetros (mm) têm os seguintes valores: 48/100 mesh - 0,223 mm; 100/150 mesh - 0,127 mm; 150/200 mesh - 0,0895 mm.

A densidade do pó de vidro azul, dos corpos de prova sinterizados e para a água foi determinada por picnometria, devidamente calibrado. O procedimento seguiu o mesmo método utilizado por Couto et al.(17). Utilizou-se um picnômetro de 10 mL e uma balança analítica Marte-Série AY - SHIMADZU AY220. Para cada experimento foram selecionados dois corpos de prova sinterizados para determinação da densidade, sendo que, para cada um, foi feito em triplicata. Obteve-se a média de cada triplicata, e para cada experimento

Figura 7 – Etapas do processo de sinterização.



Fonte: O autor

Tabela 1 – Experimentos para o planejamento fatorial.

Experimentos	Tempo	Granulometria	Temperatura
	min	mesh	°C
1º	60	48/100	720
2º	60	48/100	740
3º	90	48/100	720
4º	90	48/100	740
5º	60	150/200	720
6º	60	150/200	740
7º	90	150/200	720
8º	90	150/200	740
9º	60	48/100	720
10º	60	48/100	740
11º	90	48/100	720
12º	90	48/100	740
13º	60	150/200	720
14º	60	150/200	740
15º	90	150/200	720
16º	90	150/200	740
17º	75	100/150	730
18º	75	100/150	730
19º	75	100/150	730
20º	75	100/150	730
21º	75	100/150	730
22º	75	100/150	730

Fonte: software MiniTab 18

considerou-se a média entre os dois corpos de prova para determinação da porosidade.

A porosidade foi calculada pela razão da densidade dos corpos de prova sinterizados pela densidade do pó. Com base no trabalho de Couto et al.(17), a porosidade (PT) foi calculada conhecendo-se a densidade das partículas em pó (Dp) e a densidade das amostras sinterizadas (Ds), equação 5.1.

Neste trabalho a Ds é dada pela massa de cada amostra sinterizada e pelo volume, determinado pelo método da picnometria, de acordo com o método de Trugilho et al.(19). A Dp é determinada por picnômetro utilizando amostras em pó antes de serem sinterizados.(17)

$$PT = 1 - \left(\frac{Ds}{Dp} \right) \quad (5.1)$$

Para análise dos dados, elaboração de gráficos e de interpretação dos parâmetros estatísticos, utilizou-se o *software MiniTab 18*. Através desse programa de estatística, foi possível avaliar se o experimento para o planejamento fatorial é válido e qual a melhor condição entre os fatores de sinterização para formação de poros.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos baseiam-se na determinação dos valores de porosidade para os corpos de prova de vidro silicato.

Na tabela 2 são mostradas as médias dos valores de D_p para as amostras em pó de 48/100 mesh, 100/150 mesh e 150/200 mesh. As densidades da água e a do vidro foram determinadas a 23°C. A densidade da água apresentou um valor de 0,9961 g/mL. A D_p do pó de vidro de 48/100 mesh apresentou ser um pouco maior em relação as outras faixas granulométricas. O desvio padrão relativo (DPR) do pó foi determinado a partir de uma triplicata entre as pesagens. Os resultados de D_p estão de acordo com Glaze, Young e Finn(20).

Tabela 2 – Resultados experimentais para o vidro em pó.

Granulometria (Mesh)	Massa (g)	DPR (%)	Volume (mL)	D_p (g/mL)
48/100	0,8820	0,3210	0,3380	2,6080
100/150	0,7500	0,8490	0,3070	2,4450
150/200	0,6040	0,7020	0,2440	2,4770

Fonte: *software MiniTab 18*

A tabela 3 apresenta os valores de algumas das principais propriedades dos corpos de prova sinterizados de vidro silicato. O modelo mostrou-se discriminativo, pois, alterando os resultados dos níveis e as combinações entre os termos observou-se variações na resposta.

Os valores de D_p se mostraram maiores do que os de D_s . Devido ao pó de vidro ser totalmente permeado pela água, são eliminados os poros entre as partículas e, eles se sedimentam e aglomeram-se, resultando em volume pequeno.

Os corpos de prova sinterizados têm seus poros ocupados pela água no momento da imersão. Porém, apenas os poros abertos são molhados, os poros fechados não podem ser imersos, e estão ocupados por ar. Dessa forma, acaba ocupando um maior volume do que o pó deslocando mais água no picnômetro.

Os experimentos 6 e 8 apresentaram maior porosidade do que os experimentos 5 e 7, pois, as massas das amostras foram menores. Desta forma, as densidades para os experimentos 6 e 8 foram menores. Por esse motivo, a variável que mais influenciou na porosidade foi a massa dos corpos de prova sinterizados e, não os fatores do planejamento fatorial: temperatura, tempo e granulometria.

6.1 GRÁFICOS DE NORMALIDADE PARA POROSIDADE: RELATÓRIO DA DISTRIBUIÇÃO DOS PONTOS

A figura 8 apresenta o gráfico de relatório dos resultados para a resposta porosidade. Nota-se no gráfico que a porosidade segue uma distribuição normal. O valor de p é maior que o nível de sigficância de 0,05, ou seja, é maior que o α , assumindo-se a hipótese nula. A média e a mediana, encontram-se dentro do intervalo de confiança de 95%, sendo que a mediana não é igual a média por razão da distribuição dos pontos de porosidade terem probabilidade diferentes de serem encontrados ao longo da distribuição normal, isto é, observa-se no gráfico que a distribuição dos pontos são diferentes do lado esquerdo para o lado direito da região normal.

6.2 GRÁFICO DE PARETO E EFEITOS SIGNIFICATIVOS

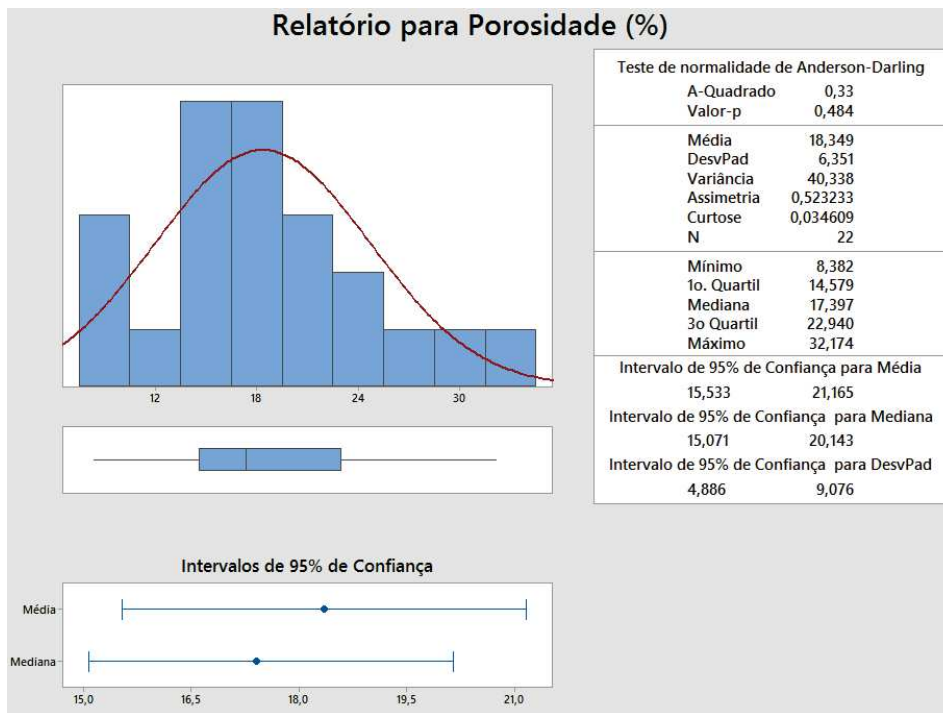
A gráfico de Pareto mostra os valores absolutos dos efeitos padronizados desde o maior efeito até o menor efeito. As barras que cruzam a linha de referência são estatisticamente significativas. Estes fatores são importantes ao nível de significância de 0,05 do modelo.

A figura 9 apresenta os efeitos de cada termo na resposta. O intervalo de confiança para os efeitos é de 95%, pois, o α é o coeficiente de significância de 0,05. Nos termos independentes, a temperatura é o termo que maior influencia a resposta, seguido pela granulometria e pelo tempo. Nos termos combinados, os efeitos de temperatura e de granulometria juntos ocasionam a maior influência na porosidade. A interação dos efeitos de temperatura e tempo oferecem a terceira maior influência nos resultados de porosidade. E quando todos os termos estão juntos, seus efeitos tornam-se a quarta maior influência nos resultados de porosidade. De forma geral, todas as barras de efeitos cruzam a linha de referência, ou seja, são efeitos significativos para a resposta.

No gráfico de probabilidade normal dos efeitos, os efeitos que estão mais afastados de 0 são estatisticamente significativos, além disso, a cor e a forma dos pontos difere entre os efeitos estatisticamente significativos e os não significativos. Neste caso, todos os pontos são significativos, pois todos apresentam uma distância da linha de referência que os consideram como importantes para a resposta, apresentando confiança de 95%.

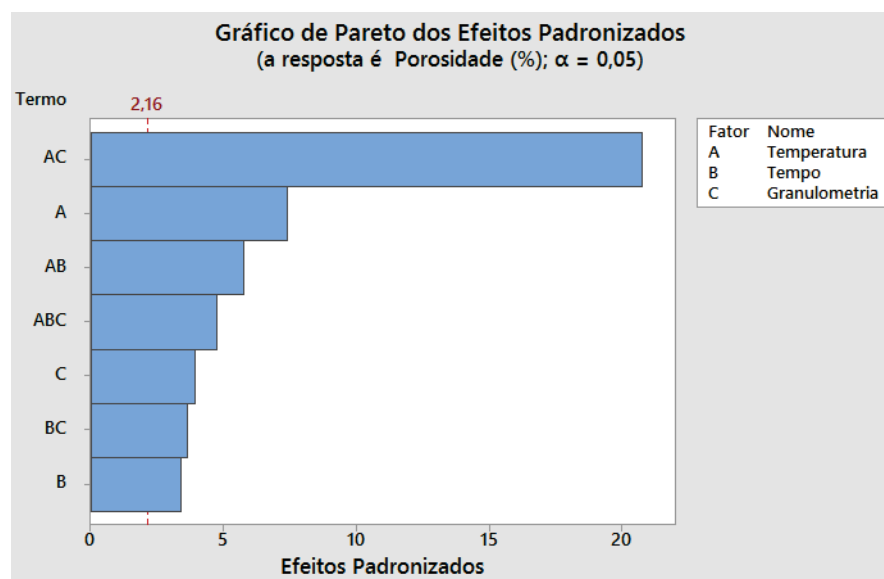
O gráfico da figura 9 é coerente com o gráfico de pareto, ainda assim o gráfico de probabilidade normal dos efeitos não é uma boa referência para comparação de valores absolutos entre os termos, a ponto de comparar qual destes é o mais impactante na resposta, isto porque, estes são representados do lado esquerdo e direito da linha de referência. Para esse fim, o gráfico de Pareto (figura 9) representa melhor a distribuição dos dados.

Figura 8 – Teste de normalidade para a porosidade.



Fonte: software MiniTab 18.

Figura 9 – Gráfico de Pareto dos principais efeitos.



Fonte: software MiniTab 18.

Ao analisar o gráfico de probabilidade normal dos efeitos principais (figura 10), nota-se que o ponto "AC" é o mais influente na resposta, pois está mais afastado da linha de referência em relação aos demais. Tendo isto em vista, considera-se que o ponto "AC" gera o efeito em diminuir o valor de porosidade, o que acontece devido aos resultados obtidos nas amostras do planejamento fatorial. Ao diminuir o tamanho das partículas e ao testar maior temperatura, o valor de porosidade diminui, ou seja, os corpos de prova se tornavam *fechados*, sem presença de poros.

6.3 GRÁFICO DOS EFEITOS AJUSTADOS SOBRE A POROSIDADE

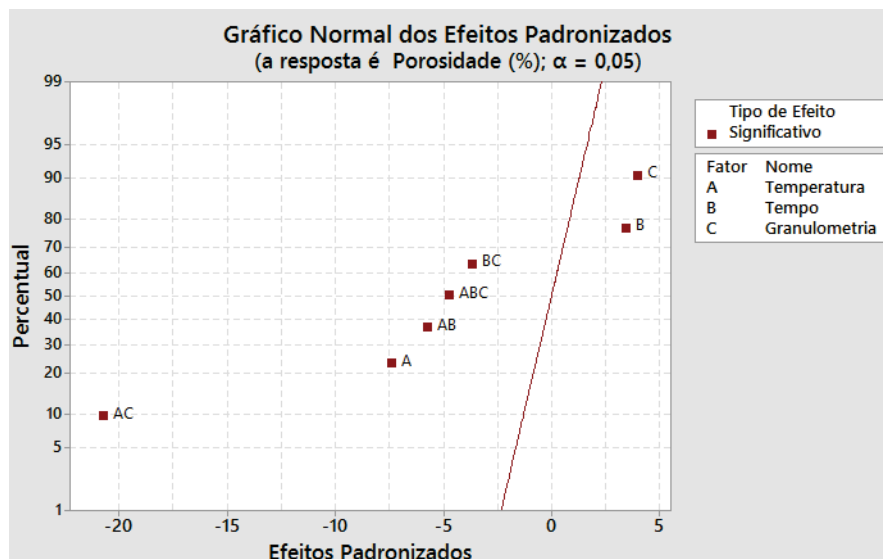
Na figura 11 são apresentados os efeitos dos termos em dois níveis, mínimo e máximo, na porosidade com médias ajustadas. Na granulometria, o nível máximo é o 0,08950 mm e o mínimo de 0,223 mm, pois, foram feitas conversões das respectivas faixas granulométricas, 150/200 mesh e 48/100 mesh.

Analisando a influência da temperatura, nos dois níveis, observa-se que em 720 °C os resultados de porosidade são otimizados e aumentados em relação a 740 °C, que ocorre a diminuição. Na variável tempo, os dois níveis apresentaram variação entre si, isto é, a média ajustada dos valores de porosidade em 60 minutos apresentaram menores resultados, mas, quando testado em 90 minutos ocorreu o aumento na média ajustada nos valores de porosidade. Na granulometria, o nível de 0,08950 mm apresentou a menor média ajustada nos valores de porosidade, comparado com o outro nível de 0,223 mm. Com base nos valores do gráfico, a temperatura é o termo que apresenta a maior variação entre os próprios níveis testados, sendo mais de 4%. Nos níveis testados na variável tempo a diferença é de 2%. Já para a granulometria, os níveis variaram entre si cerca de 2%.

Os pontos sinalizados como quadrados vermelhos são os pontos centrais, isto é, a média dos níveis em cada termo. Na temperatura, o ponto central de 730 °C apresentou melhor influência no resultado de porosidade a 740 °C. No tempo, o ponto central de 75 minutos não apresentou ser muito diferente do que os níveis mínimo e máximo para a resposta. Já na granulometria, o ponto central de 0,127 mm, apresentou menor importância na resposta. Pode-se afirmar que os níveis máximos de dois termos são menos eficientes: 740 °C e 0,0895 mm. Isso se torna interessante, já que os resultados se mostraram melhores em condições menos forçadas.

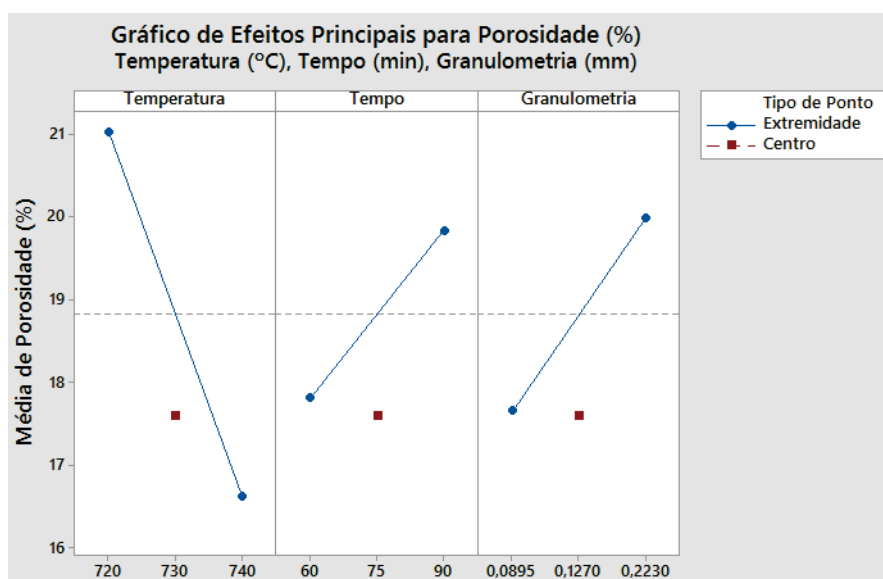
O gráfico da figura 12 mostra as interações dos fatores de dois a dois. Através dele, é possível notar quais as melhores condições para a resposta. O gráfico de interação é uma forma de mostrar mais detalhadamente o que ocorre nos efeitos mostrados no gráfico da figura 11. Assim, como já foi observado nos gráficos de efeitos anteriores, neste gráfico percebe-se que a interação de temperatura e granulometria apresenta maior valor

Figura 10 – Gráfico de probabilidade normal dos principais efeitos.



Fonte: software MiniTab 18.

Figura 11 – Gráfico dos principais efeitos na porosidade.



Fonte: software MiniTab 18.

de porosidade.

Uma análise importante a se fazer é sobre os pontos centrais. Eles apresentam efeitos que se aproximam muito dos pontos extremos, mínimos e máximos dos fatores. Isso significa que os efeitos médios dos pontos centrais não são tão significativos, a ponto, de se notar uma grande diferença na porosidade. Entretanto, a confirmação dos efeitos médios dos pontos centrais, se são ou não significativos para o modelo, serão interpretados conforme o valor de p na tabela da análise de variância da regressão fatorial do experimento.

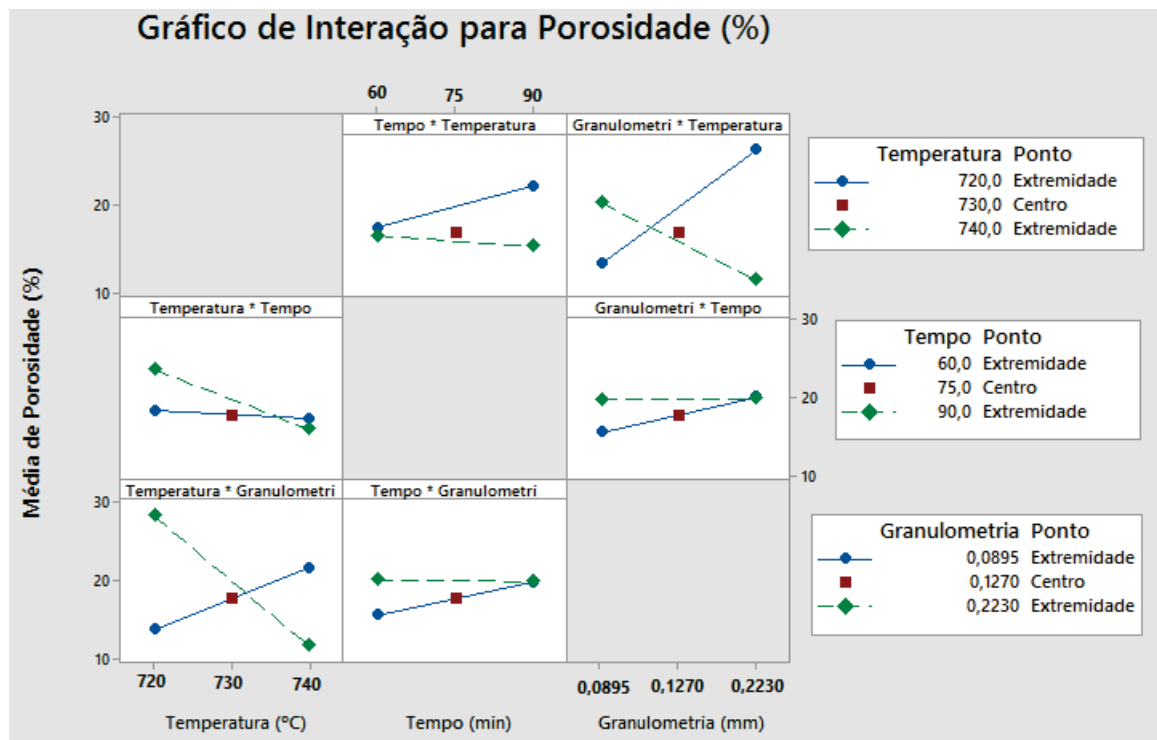
6.4 GRÁFICO DE CUBO PARA POROSIDADE

O gráfico de cubo é uma ferramenta excelente para representar os valores de um planejamento fatorial, pois, de forma clara consegue correlacionar todos os resultados das variáveis para a resposta, facilitando a interpretação. Além disso, esta ferramenta está em 3D permitindo com maior facilidade a visão dos resultados e de como estão organizados no gráfico. O gráfico de cubo está representado na figura 13.

A temperatura de 720°C com 0,223 mm a 60 minutos apresenta maior valor de porosidade em relação a temperatura de 740°C com 0,223 mm a 60 minutos; a temperatura de 720°C com 0,223 mm a 90 minutos apresenta o maior valor de porosidade em relação a temperatura de 740°C com 0,223 mm a 90 minutos. Quando se trabalha com temperatura de 720°C com 0,223 mm a 90 minutos obtém-se um valor maior de porosidade em relação a temperatura de 720°C com 0,223 mm a 60 minutos, e quando se trabalha com temperatura de 740°C com 0,223 mm a 90 minutos obtém-se um valor menor de porosidade em relação a temperatura de 740°C com 0,223 mm a 60 minutos.

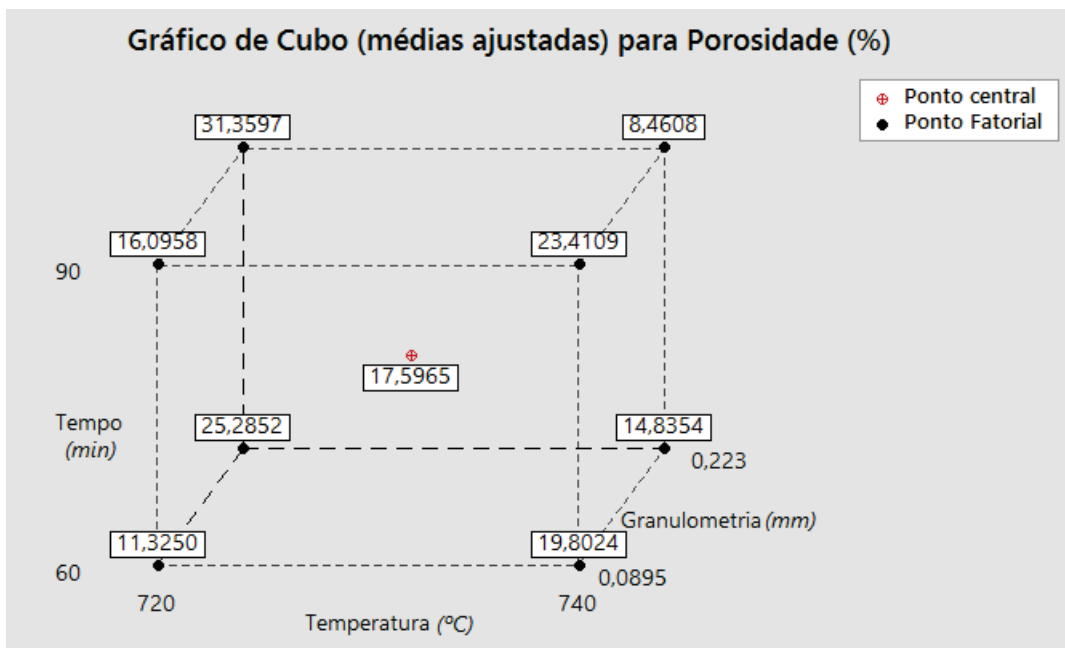
A temperatura de 720 °C com 0,0895 mm a 60 minutos apresenta menor valor de porosidade em relação a temperatura de 740°C com granulometria de 0,223 mm a 60 minutos; a temperatura de 720 °C com granulometria de 0,223 mm a 90 minutos apresenta menor valor de porosidade em relação a temperatura de 740°C com granulometria de 0,223 mm a 90 minutos. Quando se trabalha com temperatura de 720 °C com 0,223 mm a 90 minutos é obtido um valor maior de porosidade em relação a temperatura de 720°C com 0,223 mm a 60 minutos, e quando se trabalha com temperatura de 740°C com 150/200 mesh a 90 minutos observa-se um valor maior de porosidade em relação a temperatura de 740°C com 0,223 mm a 60 minutos. De forma geral, quando se trabalhou com temperatura de 720°C com 0,223 mm a 90 minutos obteve-se o maior valor de porosidade.

Figura 12 – Gráficos fatoriais de interação.



Fonte: software MiniTab 18.

Figura 13 – Gráfico de cubo para porosidade.



Fonte: software MiniTab 18.

6.5 GRÁFICOS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA E DE CON- TORNO PARA POROSIDADE

Os gráficos de contorno são usados para ver como os valores de resposta ajustados se relacionam a duas variáveis contínuas com base em uma equação do modelo. Um gráfico de contorno fornece uma visão bidimensional em que todos os pontos que têm a mesma resposta estão ligados para produzir linhas de contorno de respostas constantes. Os gráficos de contorno são úteis para o estabelecimento dos valores de resposta e das condições de funcionamento desejáveis.

O gráfico da figura 14 mostra como estão distribuídos os efeitos principais para porosidade. No canto inferior direito desta, ocorre o maior efeito na porosidade, de forma positiva. Quando utiliza-se uma granulometria com tamanho de partículas maiores, combinado com uma temperatura de 720 °C, ocorre uma maior resposta de interesse. Além disso, a 740 °C tem-se um efeito que corresponde a 20-25% de porosidade, que é observada no canto superior esquerdo do gráfico de contorno. Mesmo assim, testando com tamanhos de partículas maiores com temperaturas menores, obtém-se maior porcentagem de poros.

No gráfico de contorno da figura 15, nota-se no canto inferior direito que há o maior efeito para porosidade de forma positiva. Os valores da resposta se situam em 20-25%. Os pontos para que tal resposta apareça, estão entre 80 minutos à 90 minutos, em razão da temperatura que varia de 720 °C a 725 °C. Para os outros pontos, a resposta obtida está entre 15-20%. São satisfatórios os resultados obtidos, pois, a predição de outros pontos para porosidade são interessantes para serem estudados em outra ocasião.

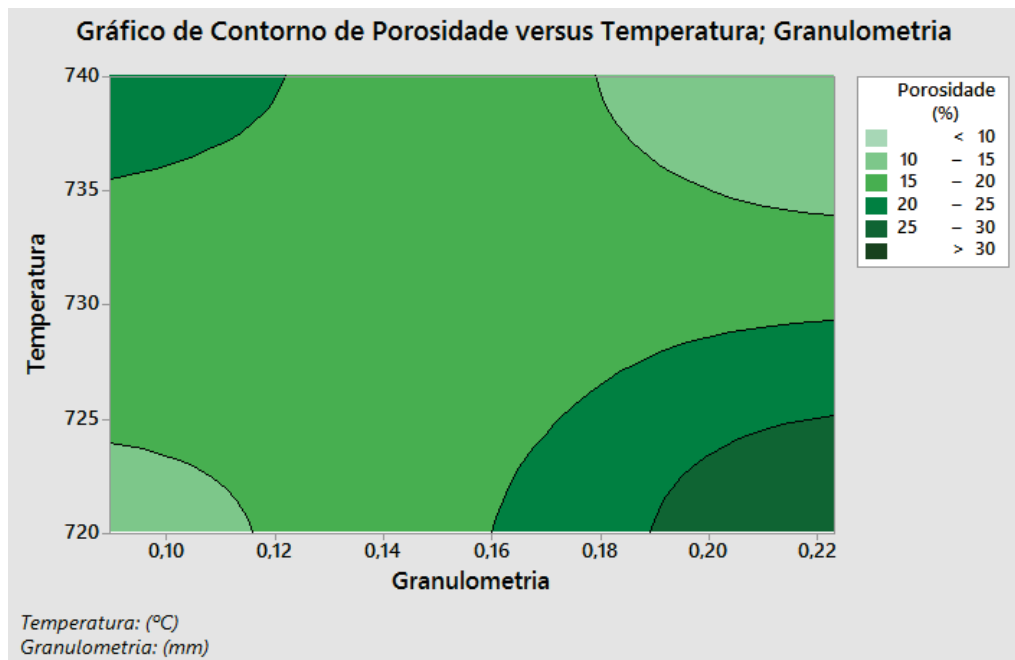
Pode-se afirmar que a temperatura de 720 °C a 90 minutos é a melhor condição de sinterização para um número satisfatório de poros nos corpos de prova.

É possível observar no gráfico de contorno da figura 16 que a distribuição dos efeitos principais podem ser visualizados, porém são bem pequenos. O comportamento, neste caso, é quase que constante para a porosidade em toda a área do gráfico. No canto superior esquerdo ocorre o maior número de poros dos corpos de prova, cerca de 20-25% de porosidade, quando são utilizados pontos de 0,220 mm - 0,210 mm para granulometria e de 60 minutos a 63 minutos para intervalos de tempo. Comparados com os demais gráficos acima discutidos, este, é que apresenta a menor variação entre os valores testados e os que foram preditos.

É possível afirmar, que trabalhando com uma granulometria maior, ou seja, com partículas de vidro maiores, associado com o menor tempo de sinterização, há uma melhor resposta.

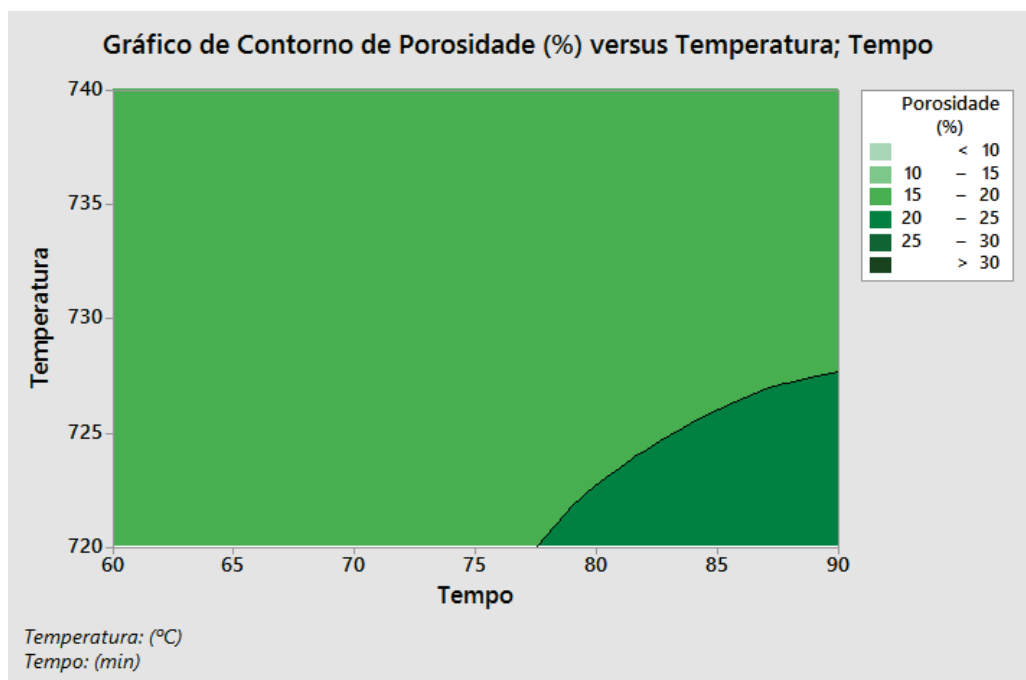
A partir dos gráficos de contorno, conclui-se que a temperatura de 720 °C associada com o tamanho de partículas de 0,223 mm com um tempo de 90 minutos, foi a melhor

Figura 14 – Gráfico de contorno para porosidade vs granulometria; temperatura.



Fonte: software MiniTab 18.

Figura 15 – Gráfico de porosidade vs tempo; temperatura.



Fonte: software MiniTab 18.

condição de sinterização para os corpos de prova de vidro.

6.6 GRÁFICO DE PROBABILIDADE DE POROSIDADE

O gráfico de probabilidade foi utilizado para avaliar o ajuste de distribuição dos dados, estimar percentagens e comparar distribuições de amostras. O gráfico de probabilidade exibiu, ao longo de uma linha de distribuição ajustada, cada valor versus a porcentagem de valores na amostra que são menores ou iguais ao valor. O eixo y é transformado, de forma que a distribuição ajustada forme uma linha reta.

Os valores mostrados na figura 17 seguem uma distribuição normal, não podendo ser descartada a hipótese nula. Entretanto, todos valores que seguem satisfatoriamente a reta, pois, ficam dentro do intervalo superior e inferior de confiança, que é de 95%, garantindo a linearidade entre eles. A confirmação da não rejeição da hipótese nula vem do valor de p , que neste caso, é maior que α .

A equação 6.1 representa algébricamente a distribuição dos pontos ao longo da reta. O "y" é a porosidade, o valor de -307 é constante, ela é assim devido os fatores que apresentam maiores efeitos serem negativos (ver o gráfico de probabilidade normal dos fatores da figura 10). O "x" são os valores de cada termo e de interação. E os coeficientes, são os termos.

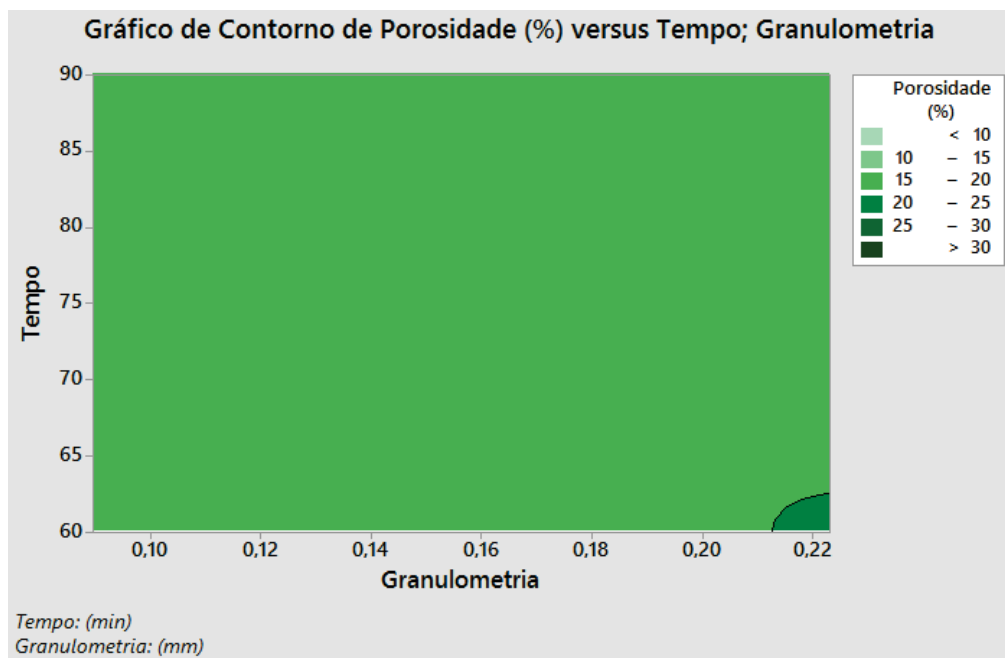
$$y = -307 + x.coeficientes \quad (6.1)$$

6.7 REGRESSÃO FATORIAL: ANÁLISE DOS PARÂMETROS ESTADÍSTICOS

Para a avaliação da efetividade do planejamento fatorial, foram analisados os valores de porosidade por meio de uma análise estatística. Em seguida, foram mostrados os parâmetros estatísticos em relação da regressão linear do experimento fatorial. A partir deles, foi possível concluir a significância dos resultados de porosidade, em torno dos fatores testados: temperatura, granulometria e tempo.

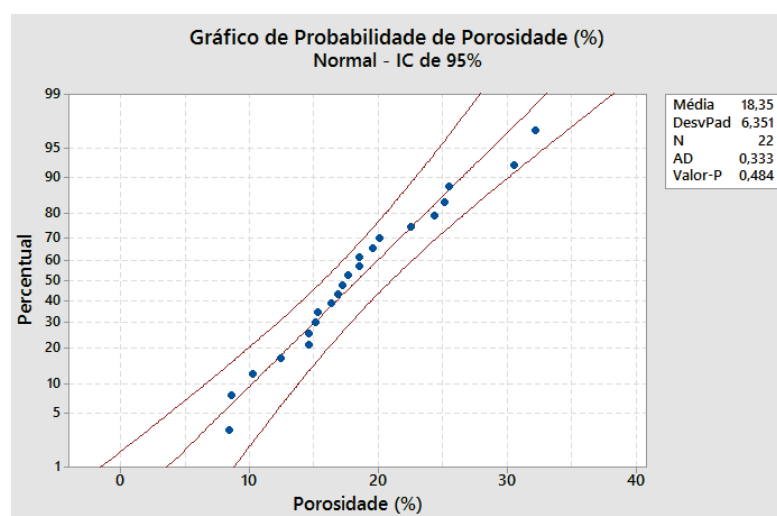
A tabela 4 apresenta os parâmetros estatísticos para a análise de variância da regressão linear de todos os componentes do planejamento fatorial. A ferramenta estatística F para os fatores é grande, isso mostra que eles apresentam efeitos significativos na resposta. Apenas a curvatura apresenta um baixo valor de F. Dentre os fatores independentes, a temperatura é o que apresenta a maior significância, com valor de F de 55,00. Na interação entre dois fatores, a temperatura com granulometria apresentaram grande efeito na resposta, com um F de 430,94. O valor de p é significativo para quase todos os termos tabelados.

Figura 16 – Gráfico de porosidade vs granulometria; tempo.



Fonte: software MiniTab 18.

Figura 17 – Gráfico de probabilidade de porosidade.



Fonte: software MiniTab 18.

Isso significa que, os termos que apresentam um valor de p menor que 0,05, esses são considerados significativos para a porosidade.

A curvatura é o único termo que apresentou valor de p maior que 0,05, ou seja, não é possível com 95% de certeza afirmar que a curvatura é significativa na resposta. A curvatura é testada com relação a média dos pontos centrais, assim é possível notar o quão longe dela está a média. Isso pode ser observado no gráfico de interações dos fatores da figura 12. É possível analisar neste gráfico, que a média dos pontos centrais se aproximam da média das extremidades da curvatura, não sendo estatisticamente significativos para a resposta.

A tabela 5 apresenta os principais coeficientes da reta. A variância (S) entre os fatores do modelo é muito baixa, ou seja, entre eles há uma boa correlação. O coeficiente de determinação (R^2) é maior que o valor de confiança de 95%. O R^2 representa que os efeitos gerados na resposta têm juntos, uma significância de 97,85%, um valor bem satisfatório. O coeficiente R^2 (Aj.) apresenta 96,53% de ajuste entre os valores que foram preditos, ou seja, a variação entre os preditores são significativos para a resposta. O R^2 (predito) significa o quão bem o modelo prediz as respostas para novas observações. R^2 (predito) é um pouco menor, porque ele é calculado com as observações que não estão incluídas no cálculo do modelo.

A tabela 6 pode ser interpretada de acordo com o gráfico de probabilidade normal dos fatores da figura 10. As constantes estão representados por letras, e estão identificadas assim como no gráfico de probabilidade normal dos fatores da figura 10.

Analisando a tabela 6 com o gráfico da figura 10, a relação dos efeitos negativos mostram os termos que estão do lado esquerdo da curvatura de distribuição dos pontos de porosidade. Os efeitos positivos representam os termos que afetam positivamente a porosidade, e que estão do lado direito da distribuição.

O valor de T é utilizado para calcular o valor de p , ou seja, para que o valor de T para cada componente seja significativo, nos baseamos no valor de p que deve ser menor que 0,05. Neste caso, apenas os pontos centrais apresentam valor de p não significativo, ou seja, não é possível afirmar se há uma associação estatística significativa com a resposta.

O fator de inflação da variância (VIF) indica o quanto a variação de um coeficiente é inflado devido a correlações entre os preditores no modelo. Os valores de VIF são 1 na maioria dos experimentos fatoriais, indicando que os preditores não têm nenhuma multicolinearidade. Isso dá ao experimento maior confiabilidade nos resultados, pois, preditores altamente correlacionados são problemáticos porque a multicolinearidade pode aumentar a variância dos coeficientes de regressão.

O resultado indica que a equação de regressão está em unidades não codificadas quando o modelo é hierárquico. O modelo é classificado assim, pois, estão presentes nele

todas interações entre os fatores.

A tabela 7 apresenta os valores de porosidade reais com os de ajuste, isto é, os valores que o modelo preditava ou esperava acontecer. E também, são mostrados os resíduos entre os valores reais e teóricos. A soma desses resíduos são comparados com os resíduos padronizados, ou seja, estes representam um intervalo de 95%. Com esse intervalo de confiança, é possível afirmar com 95% de certeza que a média dos valores de porosidade são verdadeiros.

Os resíduos padronizados maiores do que 2 e menores do que -2 são normalmente considerados grandes. Eles são utilizados para detectar outliers, pontos que estejam fora da tendência de distribuição por uma reta. Para o modelo, todos os resíduos padronizados estão dentro da faixa estipulada, mostrando a precisão do experimento entre os pontos. E também, não há nenhum resíduo real, que extrapole o resíduo padrão. Portanto, não há outliers detectados e os resultados de porosidade seguem uma mesma distribuição com 95% de significância.

6.8 ANOVA: ANÁLISE DE VARIÂNCIA DO MODELO FATORIAL

Análise de variância (ANOVA), testa a hipótese de que as médias de duas ou mais populações são iguais. As ANOVAs avaliam a importância de um ou mais fatores, comparando as médias de variáveis de resposta nos diferentes níveis de fator. A hipótese nula afirma que todas as médias de população (médias de nível de fator) são iguais, enquanto a hipótese alternativa afirma que pelo menos uma é diferente.

De acordo com os dados apresentados na tabela 8, o *software MiniTab 18* determinou igualdade de variâncias para a análise, isto é, a média dos fatores apresentam importância na resposta, tendo uma certeza de 95%.

Na tabela 9, o valor de p é menor do que qualquer nível de α razoável, portanto existe a evidência de que a variação entre os erros entre os fatores e dentro dos fatores são estatisticamente significativos para a resposta. E também o valor de F crítico representa o mínimo que o valor do F do modelo deve atender para ser significativo para a porosidade. Neste caso, o valor de F do modelo é muito maior que o valor de F crítico. Desta forma, a variação entre os fatores são significantes na resposta.

Conforme a tabela 10, o modelo explica 99,93% da variância. O coeficiente R^2 (Aj.) apresenta 99,92% de ajuste entre as variações que foram preditas, ou seja, as variações entre os valores preditos puderam ser quase totalmente observadas e calculadas pelo modelo, dessa forma, todas são significativas para a resposta, pois, foram capazes de serem diagnosticadas. O R^2 (predito) significa o quão bem o modelo prediz as variações para novas observações.

A partir da tabela 11, conclui-se que na temperatura de 720°C a 90 minutos com 0,223 mm, é a melhor condição de sinterização. E também, a temperatura é o termo que mais apresentou efeito estatisticamente significativo para a porosidade.

Tabela 3 – Propriedades dos corpos de prova sinterizados.

Experimentos	Massa (g)	Volume (mL)	D_s (g/mL)	D_s/D_p	PT (%)
1º	0,2000	0,1020	1,9543	0,7493	25,07
2º	0,1900	0,0850	2,2278	0,8541	14,59
3º	0,1970	0,1110	1,7691	0,6783	32,17
4º	0,2250	0,0940	2,3855	0,9146	8,54
5º	0,1740	0,0780	2,2233	0,8975	10,25
6º	0,1450	0,0730	1,9798	0,7992	20,08
7º	0,1740	0,0850	2,0403	0,8237	17,63
8º	0,1580	0,0820	1,9205	0,7753	22,47
9º	0,1930	0,0990	1,9431	0,7450	25,50
10º	0,2000	0,0900	2,2148	0,8491	15,09
11º	0,2090	0,1150	1,8115	0,6945	30,55
12º	0,2110	0,0880	2,3896	0,9162	8,38
13º	0,1720	0,0790	2,1699	0,8760	12,40
14º	0,1560	0,0780	1,9934	0,8047	19,53
15º	0,1890	0,0890	2,1165	0,8544	14,56
16º	0,1410	0,0750	1,8739	0,7565	24,35
17º	0,1860	0,0930	1,9934	0,8153	18,47
18º	0,1870	0,0900	2,0709	0,8470	15,30
19º	0,1950	0,0950	2,0458	0,8367	16,33
20º	0,1890	0,0930	2,0255	0,8284	17,16
21º	0,1840	0,0920	1,9934	0,8153	18,47
22º	0,1980	0,0970	2,0345	0,8321	16,79

Fonte: *software MiniTab 18*

Tabela 4 – Análise de Variância para a Regressão Fatorial.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor P
Modelo	8	828,881	103,610	73,96	0,000
Linear	3	115,029	38,343	27,37	0,000
Temperatura	1	77,055	77,055	55,00	0,000
Tempo	1	16,318	16,318	11,65	0,005
Granulometria	1	21,655	21,655	15,46	0,002
Interações de 2 fatores	3	668,865	222,955	159,15	0,000
Temperatura*tempo	1	46,318	46,318	33,06	0,000
Temperatura*granulometria	1	603,715	603,715	430,94	0,000
Tempo*granulometria	1	18,833	18,833	13,44	0,003
Interações de 3 fatores	1	31,848	31,848	22,73	0,000
Temperatura*tempo*granulometria	1	31,848	31,848	22,73	0,000
Curvatura	1	6,227	6,227	4,44	0,055
Erro	13	18,212	1,401		
Total	21	847,093	40,337		

Fonte: *software MiniTab 18*

Tabela 5 – Parâmetros da Equação da Reta.

S	R^2	R^2 (Aj.)	R^2 (predito)
1,18360	97,85%	96,53%	93,72%

Fonte: *software MiniTab 18*

Tabela 6 – Coeficientes Codificados.

Termo	Efeito	Coef.	EP de coef.	V-T	V-P	VIF
Constante		18,822	0,296	63,61	0,000	
A	-4,389	-2,195	0,296	-7,42	0,000	1,00
B	2,020	1,010	0,296	3,41	0,005	1,00
C	2,327	1,163	0,296	3,93	0,002	1,05
A*B	-3,403	-1,701	0,296	-5,75	0,000	1,00
A*C	-12,285	-6,143	0,296	-20,76	0,000	1,00
B*C	-2,170	-1,085	0,296	-3,67	0,003	1,00
A*B*C	2,822	-1,411	0,296	-4,77	0,000	1,00
Pt Ct		-1,225	0,581	-2,11	0,055	1,05

Fonte: *software MiniTab 18*

Tabela 7 – Valores ajustados e diagnósticos para todas as observações.

Obs.	Porosidade (%)	Ajuste	Resíduo	Resíduo Padrão
1º	10,250	11,325	-1,075	-1,28
2º	20,078	19,802	0,275	0,33
3º	17,635	16,096	1,539	1,84
4º	22,469	23,411	-0,942	-1,13
5º	25,070	25,285	-0,216	-0,26
6º	14,586	14,835	-0,250	-0,30
7º	32,174	31,360	0,814	0,97
8º	8,539	8,461	0,078	0,09
9º	12,400	11,325	1,075	1,28
10º	19,527	19,802	-0,275	-0,33
11º	14,557	16,096	-1,539	-1,84
12º	24,352	23,411	0,942	1,13
13º	25,501	25,285	0,216	0,26
14º	15,085	14,835	0,250	0,30
15º	30,546	31,360	-0,814	-0,97
16º	8,382	8,461	-0,078	-0,09
17º	18,470	17,087	1,383	1,28
18º	15,300	17,087	-1,787	-1,65
19º	16,330	17,087	-0,757	-0,70
20º	17,160	17,087	0,073	0,07
21º	18,470	17,087	1,383	1,28
22º	16,790	17,087	-0,297	-0,27

Fonte: *software MiniTab 18*

Tabela 8 – Método de Avaliação.

Parâmetros	Respostas
Hipótese nula	Todas as médias são iguais
Hipótese alternativa	Nem todas as médias são iguais
Nível de significância	alpha = 0,05

Fonte: *software MiniTab 18*

Tabela 9 – Análise de Variância para os efeitos.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor P	F Crítico
Erro entre os fatores	3	8125148	2708383	37621,60	0,000	2,7132
Erro dentro dos fatores	84	6047	72			
Total dos erros	87	8131195				

Fonte: *software MiniTab 18*

Tabela 10 – Parâmetros da Equação da Reta.

S	R^2	R^2 (Aj.)	R^2 (predito)
8,48470	99,93%	99,92%	99,92%

Fonte: *software MiniTab 18*

Tabela 11 – Resultados para os experimentos fatoriais.

Termo	Média Ajustada	EP Médio
Temperatura (°C)		
720	21,016	0,418
740	16,627	0,418
Tempo (min.)		
60	17,812	0,418
90	19,832	0,418
Granulometria		
0,0895	17,659	0,418
0,223	19,985	0,418
Temperatura*Tempo		
720*60	18,305	0,592
740*60	17,319	0,592
720*90	23,728	0,592
740*90	15,936	0,592
Temperatura*Granulometria		
720*0,0895	13,710	0,592
740*0,0895	21,607	0,592
720*0,223	28,322	0,592
740*0,223	11,648	0,592
Tempo*Granulometria		
60*0,0895	15,564	0,592
90*0,0895	19,753	0,592
60*0,223	20,060	0,592
90*0,223	19,910	0,592
Temperatura*Tempo*Granulometria		
720*60*0,0895	11,325	0,837
740*60*0,0895	19,802	0,837
720*90*0,0895	16,096	0,837
740*90*0,0895	23,411	0,837
720*60*0,223	25,285	0,837
740*60*0,223	14,835	0,837
720*90*0,223	31,360	0,837
740*90*0,223	8,461	0,837
Ponto Central	17,60	

Fonte: *software MiniTab 18*

7 CONCLUSÃO

Através da avaliação estatística dos resultados de porosidade, levando em conta os níveis aplicados de cada um dos três fatores: temperatura, tempo e granulometria, possibilitou-se analisar qual a melhor condição de sinterização para formação de poros nos corpos de prova de vidro silicato: temperatura a 720°C com um tempo de 90 minutos com tamanho de partículas a 0,223 mm.

Além disso, o planejamento fatorial realizado foi significativo, pois, as amostras ganharam resistência mecânica e porosidade e, estatisticamente ele atendeu os principais parâmetros: F e p .

Dessa forma esse estudo pode ser utilizado como base para outras pesquisas que irão trabalhar com sinterização de materias, para que possam ser aplicados em diversas áreas, como: catalise, filtração, elaboração de materiais refratários.

Referências

- 1 SILVA, A. G. P. da; JÚNIOR, C. A. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. *Cerâmica*, FapUNIFESP (SciELO), v. 44, n. 290, p. 225–232, dec 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590%2Fs0366-69131998000600004>>. Citado 4 vezes nas páginas 9, 12, 13 e 14.
- 2 SILVA, A. G. P. da. Sinterização. 1998. Disponível em: <<http://www.aulas.e-agps.info/sinterizacao/SINTERIZACAO.pdf>>. Citado na página 9.
- 3 NAKAO, K.; ISHIMOTO, T.; KOYAMA, M. Sintering simulation for porous material by integrating molecular dynamics and master sintering curve. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 118, n. 29, p. 15766–15772, jul 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021%2Fjp503441f>>. Citado na página 11.
- 4 GOLL, D. et al. Reaction sintering as a high-throughput approach for magnetic materials development. *Scripta Materialia*, Elsevier BV, v. 146, p. 355–361, mar 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016%2Fj.scriptamat.2017.05.004>>. Citado na página 11.
- 5 GIACOMINI, E. Material o vidro. *Faculdade de Engenharia da universidade do Porto, Secção de Construções Cívicas. X Mestrado em Construções de Edifícios tecnologias de Fachadas*, 2005. Citado na página 11.
- 6 ABREU, G. da S. Um recorte sobre a tecnologia de sinterizaÇÃo por plasma pulsado (sps). Revista científica Perspectivas Online, v. 519, n. 37, p. 48–59. Disponível em: <https://www.seer.perspectivasonline.com.br/index.php/exatas_e_engenharia/article/viewFile/37/519>. Citado na página 12.
- 7 SINTERING of Ceramics. In: SINTERING of Ceramics. CRC Press, 2007. p. 1–43. Disponível em: <<https://doi.org/10.1201%2Fb15869-2>>. Citado na página 12.
- 8 CERAMIC Processing and Sintering. Routledge, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.4324%2F9780203912263>>. Citado na página 12.
- 9 GRUPO-SETORIAL, d. M. d. P. *A metalurgia do pó: alternativa econômica com menor impacto ambiental*. METALLUM EVENTOS TÉCNICOS E CIENTÍFICOS, 2009. ISBN 9788562404009. Disponível em: <http://www.metalurgiadopo.com.br/Downloads/Metalurgia_do_Po-Cap11-Estudos_de_Casos.pdf>. Citado na página 13.
- 10 GERMAN, R. M. Applications for liquid phase sintering. In: *Liquid Phase Sintering*. Springer US, 1985. p. 223–236. Disponível em: <https://doi.org/10.1007%2F978-1-4899-3599-1_10>. Citado na página 17.
- 11 BRITO, F. I. G. de; MEDEIROS, K. F.; LOURENÇO, J. M. UM ESTUDO TEÓRICO SOBRE a SINTERIZAÇÃO NA METALURGIA DO pó. *HOLOS*, Instituto Federal de Educacao, Ciencia e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN), v. 3, p. 204, may 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.15628%2Fholos.2007.139>>. Citado 4 vezes nas páginas 14, 15, 16 e 17.

- 12 LOURENÇO, J. M. et al. Evolução microestrutural de ferro puro e ligas ferrosas sinterizadas por plasma. Florianópolis, SC, 2004. Citado na página 15.
- 13 KEMER, E. L.; JOHNSON, D. L. Microwave plasma sintering of alumina. *American Ceramic Society Bulletin*, American Ceramic Society, v. 64, n. 8, p. 1132–1136, 1985. Citado na página 15.
- 14 AKERMAN, M. Natureza, estrutura e propriedades do vidro. Saint-Gobain. Disponível em: <<http://www.ceap.br/material/MAT10052011151508.pdf>>. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 19.
- 15 PRADO, M. O.; FERREIRA, E. B.; ZANOTTO, E. D. Sintering kinetics of crystallizing glass particles. a review. In: *Melt Chemistry, Relaxation, and Solidification Kinetics of Glasses*. John Wiley & Sons, Inc., 2012. p. 163–179. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002%2F9781118408063.ch13>>. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 20.
- 16 RABINOVICH, E. M. Preparation of glass by sintering. *Journal of Materials Science*, Springer Nature, v. 20, n. 12, p. 4259–4297, dec 1985. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007%2Fb00559317>>. Citado na página 21.
- 17 COUTO, S. M. et al. Massa específica aparente e real e porosidade de grãos de café em função do teor de umidade. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, FapUNIFESP (SciELO), v. 3, n. 1, p. 61–68, apr 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590%2F1807-1929%2Fagriambi.v3n1p61-68>>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 23.
- 18 TORRES, L. S. C. S. Sinterização do compósito metal duro wc-co. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 4-3, p. 58–63, dez 2009. Disponível em: <www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/download/133/127>. Citado na página 14.
- 19 TRUGILHO, P. F. et al. Comparação de métodos de determinação da densidade básica em madeira. *Acta Amazonica*, FapUNIFESP (SciELO), v. 20, n. 0, p. 307–319, 1990. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590%2F1809-43921990201319>>. Citado na página 23.
- 20 GLAZE, F.; YOUNG, J.; FINN, A. The density of some soda-lime-silica glasses as a function of the composition. *Bureau of Standards Journal of Research*, National Institute of Standards and Technology (NIST), v. 9, n. 6, p. 799, dec 1932. Disponível em: <<https://doi.org/10.6028%2Fjres.009.057>>. Citado na página 24.