

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ANTONIO VERGUETZ SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO PARA OBTENÇÃO DE
MEIOS POROSOS CERÂMICOS TRIAXIAIS COM PERMEABILIDADE
ADAPTÁVEL POR JATEAMENTO DE AGLUTINANTE**

CURITIBA

2022

ANTONIO VERGUETZ SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO PARA OBTENÇÃO DE MEIOS
POROSOS CERÂMICOS TRIAXIAIS COM PERMEABILIDADE ADAPTÁVEL POR
JATEAMENTO DE AGLUTINANTE**

Development of a method for obtaining triaxial porous ceramic media with tailored permeability by binder jetting

Tese apresentada como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. José Aguiomar Foggiatto

Co-Orientador: Prof. Dr. Murilo Daniel de Mello Innocentini.

CURITIBA

2022



Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao autor, sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença



ANTONIO VERGUETZ SILVA

DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO PARA OBTENÇÃO DE MEIOS POROSOS CERÂMICOS TRIAXIAIS COM PERMEABILIDADE ADAPTÁVEL POR JATEAMENTO DE AGLUTINANTE

Trabalho de pesquisa de doutorado apresentado como requisito para obtenção do título de Doutor Em Engenharia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia De Manufatura.

Data de aprovação: 22 de Agosto de 2022

Dr. Jose Aguiomar Foggiatto, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto, Doutorado - Universidade Estadual de Ponta Grossa (Uepg)

Dr. Carlos Henrique Da Silva, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Dachamir Hotza, Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina (Ufsc)

Dr. Lucas Freitas Berti, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 22/08/2022.

Dedico este trabalho ao meu pai Geraldo Palhano da Silva e à minha mãe Nair Maria Verguetz Silva por terem me dado uma educação precisa e amor incondicional e ainda por terem me apoiado, incentivado e direcionado em todas as grandes decisões que a vida me levou a tomar, sem que fossem pesados esforços ou investimentos.

AGRADECIMENTOS

No decorrer deste estudo houve uma pergunta persistentemente recorrente e perturbadora: “Como você vai fazer isso Antonio?”. Essa pergunta foi feita pelo professor Neri Volpato Ph.D., na primeira reunião do projeto, em meio a outros quatro professores doutores, outros engenheiros, técnicos e alunos de doutorado, após eu afirmar que eu poderia modelar digitalmente e reproduzir fisicamente o que seria a estrutura interna de um modelo cerâmico, para reproduzir certas propriedades de rochas de reservatórios de petróleo e gás. Naquele momento, a resposta que me surgiu foi a mais simples, ou seja, de que eu iria alterar seletivamente, de forma macro e micro estrutural, as propriedades de regiões internas de um meio poroso cerâmico por impressão 3D, no entanto, algo jamais feito.

Por algum motivo, houve um instante de silêncio e a reunião prosseguiu. Logo após a reunião, houve a primeira recorrência da pergunta, visto que o prometido não era de forma alguma trivial. E assim, essa pergunta voltava em minha mente todos os dias, durante dois anos. A questão surgia ainda depois, a cada projeto de equipamento utilizado para preparo de amostras, análises e testes. Hoje, devido aos acontecidos, eu consigo interpretar um ensinamento de meu avô Affonso, que, de forma indireta, me ensinou que o impossível é relativo. Com dedicação, persistência, sem pensar nem por um instante sequer em desistir, analisando cada resultado negativo e não me permitindo dormir sem que surgisse uma nova ideia a ser testada no dia seguinte, houve o dia que ocorreu o primeiro resultado positivo, e então era questão de tempo até ajustar parâmetros e obter o primeiro resultado viável.

Esse breve relato me lembra de agradecer em primeiro lugar aos responsáveis pela característica marcante que adquiri, que de certa forma define quem sou em vários aspectos, que é a de ter “teimosia em fazer acontecer, independente das circunstâncias defrontadas”. Característica essa que me fora passada, ensinada e alimentada por minha família, em especial, meus pais, meus avós, meus tios e estimados irmãos, Geraldo e Cláudia Verguetz Silva. Sem os quais, eu seria uma fração do homem que me tornei. Pessoas essas que não falharam em me ajudar e para os quais eu espero jamais falhar.

Agradeço aos meus orientadores. Professor José Aguiomar Foggiatto, por ter acreditado e confiado, desde o início, no potencial e sucesso desta empreitada,

agradeço também pelo espaço disponibilizado para pesquisa e ainda pela paciência, orientações e discussões que ajudaram a estruturar este trabalho, e também ao professor Murilo Daniel de Mello Innocentini que chegou no finalzinho do estudo, mas que trouxe luz na etapa mais obscura deste projeto.

Agradeço aos meus colegas e amigos mais próximos, Vinicius Peixoto de Moraes, Gabriel Pinaffi, David Kretschek, Daphene Marques Solis, Viviane Pirolli e Marcelo Okada Shigueoka, cujos os ouvidos nunca se cansaram e os conselhos se tornaram decisivos em vários dos cenários enfrentados durante esta jornada.

Agradeço às empresas parceiras, Airproducts, Evonik do Brasil, Silmaco, Almatris do Brasil, Hedler Indústria De Alimentos e Zschimmer & Schwarz do Brasil, que de imediato forneceram de forma gratuita as matérias-primas que foram utilizadas neste trabalho, produtos cujo os valores são representativos.

Agradeço à Repsol Sinopec do Brasil pelo apoio financeiro através da bolsa de doutorado e recursos para compra de máquinas, equipamentos e montagem de um laboratório específico para os trabalhos deste estudo.

A essência é plena, imutável! O segredo é
atentar-se aos detalhes,
as circunstâncias e as atitudes.

Autoria própria

RESUMO

SILVA, Antonio Verguetz. **Desenvolvimento de um método para obtenção de meios porosos cerâmicos triaxiais com permeabilidade adaptável por jateamento de aglutinante.** 207 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica e de Materiais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2022.

Entre os tipos de reservatórios de petróleo, estão aqueles constituídos por rochas do tipo arenito, os quais representam 60% dos reservatórios existentes. Algumas propriedades como porosidade e permeabilidade são tidas como críticas no entendimento do escoamento de fluidos no interior destas rochas, especialmente para implementações de tecnologias de recuperação avançada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery* - EOR), que buscam recuperar/extrair o máximo do óleo armazenado nestes reservatórios. No entanto, o custo para obtenção de amostras de rochas de reservatório para análises laboratoriais que viabilizam tais tecnologias é alto, e os testes comumente modificam as propriedades originais das rochas, fazendo que os experimentos não possam ser repetidos utilizando as mesmas amostras. O processo *3D Printing* (3DP) de manufatura aditiva (*Additive Manufacturing* - AM) que opera pelo princípio de jateamento de aglutinante surge como uma alternativa promissora para obtenção de meios porosos com propriedades análogas às de rochas naturais, uma vez que este oferece a possibilidade de utilizar qualquer tipo de material particulado, com larga faixa de tamanhos de partículas e com propriedades mineralógicas próximas as de tais rochas. Neste sentido, este trabalho partiu da premissa de que é possível obter um ajuste de permeabilidade de meios porosos cerâmicos através do planejamento de seu preenchimento interno, com posterior fabricação por AM. O planejamento interno proposto partiu da geração de estruturas internas, sendo para isso desenvolvido um algoritmo que permitiu a obtenção e manipulação geométrica, dimensional e de posição espacial destas estruturas, de forma a fazer com que operem como obstáculos a passagem de fluidos no interior do meio poroso, facilitando ou dificultando o escoamento. Para reprodução destes meios porosos planejados, foram geradas formulações de líquidos aglutinantes e pós cerâmicos triaxiais, os quais se mostraram viáveis ao processamento por 3DP. Os resultados obtidos mostraram a aplicabilidade do método desenvolvido para obtenção de meios porosos cerâmicos com ajuste de faixas de permeabilidade, sendo para os parâmetros testados obtidos valores entre $72,9 \pm 12,2$ mD e $542,1 \pm 23,3$ mD, faixa de valores que são similares aos comumente encontrados em rochas de reservatórios de petróleo. Notou-se também que a propriedade de conectividade entre poros foi mais expressiva do que a própria porosidade aparente obtida individualmente por cada meio poroso, e verificou-se que o grau de empacotamento das estruturas planejadas internas afetou diretamente na conectividade entre os poros. Adicionalmente, este estudo traz a possibilidade de obter um ajuste fino de permeabilidade por meio da manipulação de parâmetros como tempo de permanência no patamar final de sinterização (durante o processo de queima), dimensão e grau de empacotamento das estruturas do preenchimento interno dos meios porosos.

Palavras-chave: meios porosos; manufatura aditiva; permeabilidade; jateamento de aglutinante; materiais cerâmicos.

ABSTRACT

SILVA, Antonio Verguetz. **Development of a method for obtaining triaxial porous ceramic media with tailored permeability by binder jetting**. 207 f. Thesis (Doctorate in Mechanical and Materials Engineering), Technological Federal University of Paraná. Curitiba, 2022.

Among the types of oil reservoirs are those constituted by sandstone rocks, which represent 60% of the existing reservoirs. Some properties such as porosity and permeability are considered critical in understanding the flow of fluids inside these rocks, especially for implementations of advanced oil recovery technologies (Enhanced Oil Recovery - EOR), which aim to recover/extract the maximum amount of oil stored in these rocks reservoirs. However, the cost of obtaining samples of reservoir rocks for laboratory analysis that enable such technologies is high, and the tests commonly modify the original properties of the rocks, meaning that the experiments cannot be repeated using the same samples. The additive manufacturing (AM) by binder jetting process, appears as a promising alternative for obtaining porous media with properties similar to those of natural rocks, since it offers the possibility of use any type of particulate material, with a wide range of particle sizes and with mineralogical properties close to those of such rocks. In this sense, this work started from the premise that it is possible to obtain a permeability adjustment of porous ceramic media through the planning of its internal filling, with subsequent fabrication by AM. The proposed internal planning started from the generation of internal structures, for which an algorithm was developed that allowed obtaining and manipulating geometric, dimensional and spatial position of these structures, in order to make them operate as obstacles to the passage of fluids inside the environment. porous. To reproduce these planned porous media, formulations of binder liquids and triaxial ceramic powders were generated, which proved to be viable for processing by binder jetting. The results obtained showed the applicability of the method developed to obtain porous ceramic media with adjustment of permeability ranges, with values between 72.9 ± 12.2 mD and 542.1 ± 23.3 mD for the tested parameters, range of values that are similar to those commonly found in rocks from oil reservoirs. It was also noted that the connectivity property between pores was more expressive than the apparent porosity obtained individually by each porous medium, and interestingly, the degree of packing of the internal planned structures directly affected the connectivity between such pores. Additionally, this study brings the possibility of obtaining a fine adjustment of permeability through the manipulation of parameters such as sintering time (during the firing process), dimension and packing degree of the structures of the internal filling of the porous media.

Keywords: porous media; additive manufacturing; permeability; binder jetting; ceramic materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estágios do processo de sinterização por fase líquida em porcelanas	28
Figura 2 – Esquemático de três dos principais tipos de meios porosos	32
Figura 3 – Métodos de recuperação de petróleo aplicados em reservatórios...33	
Figura 4 – Regimes de escoamento típicos que ocorrem em meios porosos...36	
Figura 5 – Relação de porosidade e permeabilidade em arenitos de reservatórios de petróleo	40
Figura 6 – Influência do tamanho de partículas de areia na relação de porosidade e permeabilidade de arenitos de reservatório de petróleo	40
Figura 7 - Coeficientes de permeabilidade não darciana em função da permeabilidade de rochas areníticas e carbonáticas.....	42
Figura 8 – Rocha digital reproduzida utilizando escala de ampliação	48
Figura 9 – Vantagens e desvantagens da manufatura aditiva.....	49
Figura 10 – Principais processos que utilizam materiais cerâmicos como matéria-prima e as etapas para obtenção de cada camada da peça desejada	53
Figura 11 – Micrografias de peças porosas de alumina com canfeno como material de sacrifício.....	56
Figura 12 – Processamento por co-extrusão de alumina com canfeno	57
Figura 13 – Estruturas porosas cerâmicas com diferentes estratégias de preenchimento.....	58
Figura 14 – Processamento por DIW baseado em extrusão de suspensão de alumina.....	58
Figura 15 – Estrutura porosa resultante do uso de emulsão de suspensão de alumina aditivada	59
Figura 16 – Deposição de espuma cerâmica	60
Figura 17 – Esquemático do processamento e pós-processamento de peças cerâmicas obtidas por jateamento de aglutinante	62
Figura 18 – Lâminas delgadas de arenitos naturais e sintéticos obtidos por manufatura aditiva.....	65
Figura 19 – Diagrama de causa e efeito de parâmetros atrelados a obtenção de peças pelo processo 3DP	67
Figura 20 – Esquemático para saturação de aglutinante nas regiões casca e núcleo.....	68
Figura 21 – Relação entre taxa de saturação e temperatura de queima	70
Figura 22 – Ângulo de repouso dos pós cerâmicos antes e após a adição do Aerosil	71
Figura 23 – Avaliação da qualidade da superfície de pó depositada sobre a cuba de construção.....	72
Figura 24 – Interação entre pós e líquido aglutinante.....	73
Figura 25 – Fluxograma das atividades para realização do trabalho	80
Figura 26 – Esquemático do método para mistura dos componentes das suspensões cerâmicas	87
Figura 27 – Moinho de bolas com capacidade para jarros de 1 a 5 litros de volume interno	89
Figura 28 – Aparato para delimitação da área de construção da máquina Zprinter 310 plus	90

Figura 29 – Esquemático de mistura de componentes para obtenção dos líquidos aglutinantes.....	92
Figura 30 – Geometrias preliminares modeladas para verificação de diferenciação de densidades, entre regiões com e sem aglutinante, após processo de queima	95
Figura 31 – Esquemático da disposição planejada das esferas no interior do meio poroso	96
Figura 32 – Primeira camada de esferas	98
Figura 33 – segunda camada de esferas.....	99
Figura 34 – Camadas complementares de esferas.	99
Figura 35 – Geração do “cilindro poroso”	100
Figura 36– Criação da cascas laterais, superior e inferior.	101
Figura 37 – Criação de blocos de sacrifício.....	102
Figura 38 – Replicação das geometrias	102
Figura 39 – Desenho esquemático da estrutura permeâmetro experimental do CERNN.....	104
Figura 40 – Representação esquemática do posicionamento dos corpos de prova sobre a mesa de construção	109
Figura 41 - Rampas e patamares do processo de queima.....	111
Figura 42 – Porosímetro modelo HEP-P - operação por expansão de gás hélio	114
Figura 43 – Aparato para medição da massa dos meios porosos imersos em água, montado dentro da balança de precisão	115
Figura 44 – Meios porosos prontos para análise de permeabilidade	117
Figura 45 – Permeâmetro experimental com operação por fluxo de ar comprimido.....	119
Figura 46 – Amostras utilizadas para realização das micro tomografias.....	121
Figura 47 - Microtomógrafo modelo Bruker Skyscan 1173	122
Figura 48 – Amostras dos meios porosos reconstruídas no programa Avizo	123
Figura 49 – procedimento de inversão das regiões porosas para análise de conectividade	125
Figura 50 – Micrografias das matérias-primas em estado de fornecimento	128
Figura 51 – TGA dos materiais aditivos não minerais presentes nas formulações cerâmicas.....	130
Figura 52 – TGA dos elementos minerais presentes nas formulações cerâmicas	131
Figura 53 – TGA da formulação CER-1 com 6% de dextrina como material ligante	132
Figura 54 – Excesso de líquido aglutinante na construção de peças por 3DP	133
Figura 55 – Deposição de nova camada de pó das composições CER-0 e CER-1	134
Figura 56 – Modelos construídos por AM, antes e depois, do procedimento de limpeza após secagem.....	135
Figura 57 – Peças posicionadas para realização do processo de queima.....	137
Figura 58 – Comparação entre peça verde e peça sinterizada.....	138
Figura 59 – Disposição de poros obtida pelas peças queimadas a 1200 °C por 2h	139
Figura 60 – Peças preliminares com preenchimentos internos com geometrias planejadas	140

Figura 61 – Testes preliminares para diferenciação de porosidades baseados na presença ou ausência de líquido aglutinante em regiões específicas das peças.....	140
Figura 62 – Efeito “pegada” no leito de pó após jateamento de líquido aglutinante	142
Figura 63 – Construção de corpo de prova com preenchimento interno planejado	147
Figura 64 – Corpo de prova com geometrias internas planejadas.	147
Figura 65 – Retração dos corpos de prova após processo de queima a 1175°C por 2h	148
Figura 66 – Retração axial dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h	149
Figura 67 – Retração radial dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h	149
Figura 68 – Retração volumétrica dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h	150
Figura 69 – Absorção de água e porosidade aparente dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h.....	152
Figura 70 – Porosidade aparente <i>versus</i> volume da célula unitária utilizada na construção dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h	153
Figura 71 – Interação entre os fatores analisados e reflexo na porosidade aparente	154
Figura 72 - Gráficos de efeitos dos fatores testados na porosidade aparente	155
Figura 73 – Densidade aparente dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h	156
Figura 74 – Permeabilidade em função da porosidade aparente dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h...	157
Figura 75 – Relação entre perda de carga e velocidade do fluido percolante.	158
Figura 76 – Relação entre perda de carga e velocidade do fluido percolante, amostras separadas pelo diâmetro e espaçamento entre esferas	160
Figura 77 – Permeabilidade k_1 em função do tamanho da célula unitária dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h	162
Figura 78 – Permeabilidade k_2 em função do tamanho da célula unitária dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h	163
Figura 79 – Mapa de valores dos coeficientes de permeabilidade não darciana dos meios porosos obtidos por jateamento de aglutinante e os de rochas naturais relatados na literatura	164
Figura 80 - Interação entre os fatores analisados e seu reflexo na permeabilidade darciana – k_1	165
Figura 81 - Gráficos de efeitos dos fatores testados na permeabilidade darciana	166
Figura 82 – Permeabilidade darciana em função do espaçamento entre esferas	166
Figura 83 – Arenitos naturais com propriedades de porosidade aparente e permeabilidade darciana com valores similares aos meios porosos produzidos por jateamento de aglutinante	167

Figura 84 – Microtomografia de um corpo de prova com preenchimento interno planejado - seção de uma região com esferas	168
Figura 85 – Distribuição de tamanhos de poros dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h.....	169
Figura 86 – Distribuição de tamanhos de gargantas de poros dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h...	171
Figura 87 – Microestrutura de poros dos corpos de prova queimados a 1175 °C por 3 horas.....	174

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais características das cerâmicas brancas.....	26
Tabela 2 – Formulações finais de porcelanas propostas neste estudo	27
Tabela 3 – Qualidade dos reservatórios de petróleo em função da permeabilidade e porosidade	39
Tabela 4 – Formulações cerâmicas finais propostas para este estudo	85
Tabela 5 – Composição dos líquidos de aglutinantes	91
Tabela 6 – Comparação do empacotamento de esferas das células unitárias com a alteração do espaçamento entre esferas no eixo z.....	105
Tabela 7 – Comparativo de valores obtidos pelas células unitárias com a alteração dos parâmetros de controle de diâmetro de esferas e espaçamento entre esferas no eixo z.....	106
Tabela 8 – Relação entre porosidade experimental e porosidade digital dos corpos de prova	124
Tabela 9 – Definição das dimensões do volume de interesse utilizado para determinação da conectividade de poros	126
Tabela 10 – Principais óxidos presentes nas matérias-primas.....	129
Tabela 11 – Médias de temperaturas alcançadas pelo cabeçote de jateamento durante procedimentos de purgas.....	136
Tabela 12 – Características de AA, PA, DA e permeabilidade obtidas pelas amostras com geometrias internas planejadas queimados à 1175°C, com tempo de permanência no patamar final de 3h.....	143
Tabela 13 – Relação de características de preenchimento obtidas pelas geometrias planejadas a partir da alteração dos parâmetros de controle	145
Tabela 14 – Diferentes configurações de preenchimentos internos planejados a partir do empilhamento de esferas com diferentes diâmetros e espaçamentos no eixo Z.....	146
Tabela 15 – Relação de valores de permeabilidades dos meios porosos obtidos	161
Tabela 16 – Conectividade de poros dos meios porosos obtidos.....	172

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais meios de caracterizações químicas e físicas aplicados a cerâmicos.....	29
Quadro 2 – Principais métodos de obtenção de meios porosos cerâmicos	46
Quadro 3 – Classificação, ISO/ASTM 52900, dos processos AM aplicados a cerâmicos.....	50
Quadro 4 – Técnicas de caracterização para análises físicas e químicas dos materiais.....	81
Quadro 5 –Níveis e fatores de controle do planejamento experimental.....	107
Quadro 6 – Possíveis combinações entre as variáveis controladas	108

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Objetivo geral	19
1.2	Objetivos específicos	19
1.3	Justificativa	20
1.4	Organização do trabalho	21
2	REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1	Cerâmicos	22
2.1.1	Cerâmica branca	24
2.1.2	Técnicas de caracterização de materiais cerâmicos	28
2.2	Meios porosos	30
2.2.1	Tipos de meios porosos	30
2.2.2	Meios porosos – propriedades de rochas de reservatórios de petróleo naturais	34
2.2.3	Meios porosos artificiais	43
2.3	Manufatura aditiva	49
2.3.1	Processos diretos e indiretos de manufatura aditiva	51
2.3.2	Manufatura aditiva de materiais cerâmicos	52
2.3.3	<i>Direct Ink Writing (DIW)</i> – meios porosos	55
2.3.4	Processo 3DP – meios porosos	61
2.3.5	Parâmetros de processamento por 3DP	66
2.3.6	Parâmetros de pós processamento aplicados a peças cerâmicas produzidas por AM	74
2.3.7	Considerações finais	76
3	MATERIAIS E MÉTODOS	79
3.1	Matérias-primas	81
3.1.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Fluorescência de raios X (FRX)	82
3.2	Formulação e avaliação do pó cerâmico	82
3.2.1	Definição das formulações cerâmicas	83
3.2.2	Preparação das formulações de pós cerâmicos	86
3.2.3	Avaliação de desempenho no processamento dos materiais na forma de pó por jateamento de aglutinante	89
3.3	Formulação e avaliação do líquido aglutinante	90
3.3.1	Avaliação de desempenho do líquido aglutinante	92
3.4	Geometrias internas dos meios porosos	94
3.4.1	Teste preliminar para obtenção de diferentes densidades aparentes no interior dos corpos de prova	94
3.4.2	Planejamento das geometrias com diferenciação de densidades aparentes no interior dos corpos de prova	95

3.4.3	Testes preliminares de geração de meio poroso com geometria interna planejada.....	103
3.5	Planejamento dos experimentos para obtenção dos corpos de prova.....	105
3.6	Pós-processamento – parâmetros definitivos	110
3.7	Análise das amostras de meios porosos cerâmicos após a queima... 112	
3.7.1	Retração linear (RL), radial (RR) e volumétrica.....	112
3.7.2	Absorção de água (AA)	113
3.7.3	Porosidade aparente (PA).....	113
3.7.4	Densidade aparente (DA).....	115
3.7.5	Permeabilidade.....	116
3.7.6	Microestrutura de poros e conectividade entre poros	120
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	128
4.1	Características das matérias-primas	128
4.2	Desempenho das formulações dos pós cerâmicos e dos líquidos aglutinantes	132
4.2.1	Avaliação do processamento das composições de pós cerâmicos	132
4.2.2	Avaliação de desempenho dos líquidos de jateamento no processamento por Jateamento de Aglutinante	135
4.3	Avaliação preliminar da diferenciação de densidades aparentes entre regiões, com e sem líquido aglutinante, a partir da criação de geometrias internas com e sem o uso de algoritmo	139
4.4	Obtenção de meios porosos com preenchimento interno planejado com uso do algoritmo gerador de geometrias internas.....	144
4.5	Construção e pós-processamento dos corpos de prova preliminares com geometrias internas planejadas.....	146
4.6	Caracterizações dos corpos de prova após a queima	148
4.6.1	Retração Linear (RL), radial (RR) e volumétrica.....	148
4.6.2	Absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA)	151
4.6.3	Permeabilidade.....	156
4.6.4	Características da Microestrutura	168
4.7	Avaliação qualitativa adicional e confirmação de premissas.....	173
5	CONCLUSÕES E DISCUSSÕES FINAIS	175
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	178
	REFERÊNCIAS.....	179
	APÊNDICE A.....	195
	APÊNDICE B.....	206

1 INTRODUÇÃO

As tecnologias de manufatura aditiva (AM – *Additive Manufacturing*) começaram a ser desenvolvidas na década de 80, e representaram um novo e promissor escopo para o desenvolvimento de prototipagem rápida e ferramental (LORES et al., 2019). A primeira máquina de AM, conhecida como máquina de estereolitografia, foi criada em 1984, sendo patenteada em 1986 por Charles W. Hull, da empresa 3-D Systems Corporation (HULL, 1986). Nos últimos anos uma série de processos de AM têm surgido, viabilizando a construção de componentes físicos complexos, em diferentes materiais, partindo diretamente de um modelo CAD (*Computer Aided Design*) 3D, sem fazer uso de ferramentas tradicionais como moldes e modelos de sacrifício (RAHAMAN, 2003; MILEWSKI, 2017)

A AM é definida, pela norma ISO/ASTM 52900, como um processo de união de materiais para fabricação de peças geradas diretamente de um modelo CAD 3D, usualmente camada sobre camada, oposto às técnicas tradicionais de fabricação, como aquelas em que se tem remoção de material (ISO/ASTM 52900, 2015). Entre os processos de AM está o *3D Printing* (3DP), que opera pelo princípio de jateamento de aglutinante, no qual, durante o processamento, peças são obtidas pela aglutinação seletiva de material particulado presente em um leito de pó pela atuação programada de jateamento de líquido aglutinante por um cabeçote de impressão. O 3DP é um dos processos de AM mais flexíveis, sendo capaz de operar com uma ampla variedade de materiais, como metais, polímeros, compósitos, madeira e cerâmicos, o que inclui materiais como gesso, vidro e minerais como quartzo, feldspatos e argilas, usualmente encontrados em formações rochosas naturais do tipo arenito. Adicionalmente, este é um processo relativamente simples, em que não é necessário a geração de estruturas de suporte durante operação, tão pouco o uso de fontes de calor a laser ou luz ultravioleta para o processamento do pó utilizado na construção de peças (SHRESTHA; MANOGHARAN, 2016). Este processo é ainda considerado essencialmente promissor para obtenção de meios porosos, visto que a ausência de uma etapa de compactação de material, favorece a formação de poros.

Uma área que possui forte interesse em meios porosos é a geociência, mais especificamente as disciplinas que acolhem os estudos ligados a rochas, uma vez que as características hidráulicas de formações rochosas são críticas para avaliação de

reservatórios de petróleo, gás e água (ZHANG et al., 2018). Nesta área, modelos numéricos são tidos como ferramentas essenciais, sofisticadas e poderosas. No entanto, dependem fortemente de testes experimentais para que seja possível serem calibrados e validados (OSINGA et al., 2015). Contudo, a obtenção de múltiplas amostras para execução destes testes é uma tarefa difícil, visto que as heterogeneidades promovidas pelas formações geológicas naturais levam a fortes dispersões e incertezas nos resultados experimentais (HODDER; NYCHKA, 2018). Autores como Osinga et al. (2015) e Primkulov et al. (2017) tornam explícita a necessidade de encontrar uma forma satisfatória de obtenção de amostras consistentes para reprodução e validação experimental dos modelos numéricos estudados.

Entre os tipos de reservatórios de petróleo, estão aqueles constituídos por rochas do tipo arenito, os quais correspondem a 60% dos reservatórios existentes (ALAMOOTI; MALEKABADI, 2018). Algumas propriedades como porosidade e permeabilidade são tidas como críticas no entendimento do escoamento de fluidos no interior destas rochas, especialmente para implementações de tecnologias de recuperação avançada de petróleo (EOR- *Enhanced Oil Recovery*), que buscam recuperar/extrair o máximo do óleo armazenado nestes reservatórios.

Contudo, mesmo com a expansão da AM, ainda são raros os estudos que a utilizam visando a obtenção de meios porosos cerâmicos com macro e microestruturas que possuam propriedades permo-porosas representativas de rochas naturais de reservatório de petróleo e ainda que permitam um ajuste fino de permeabilidade. Neste sentido, este trabalho busca algo inédito, partindo da premissa que é possível obter o ajuste de permeabilidade a partir do planejamento do preenchimento interno de peças cerâmicas porosas processadas utilizando o princípio de jateamento de aglutinante que após a queima gerem obstáculos que restrinjam ou facilitem o escoamento de fluidos.

1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste estudo é desenvolver um método de obtenção de meios porosos cerâmicos, através de manufatura aditiva por jateamento de aglutinante, que permita o ajuste de faixas de valores de permeabilidade de modo a serem representativos dos valores encontrados em rochas naturais de reservatório de petróleo do tipo arenito.

1.2 Objetivos específicos

Seguindo os preceitos teóricos levantados na literatura, foram definidas algumas etapas a serem realizadas de modo a alcançar o objetivo geral proposto. Para tanto, determinaram-se os seguintes objetivos específicos:

- Realizar o levantamento das características típicas de rochas de reservatório de petróleo do tipo arenito;
- Desenvolver uma formulação cerâmica que possua propriedade de espalhamento de pó adequadas ao processo 3DP;
- Desenvolver uma solução aquosa, que seja capaz de ser jateada por um cabeçote de impressão com atuação térmica;
- Desenvolver um algoritmo capaz de gerar geometrias internas planejadas nos corpos de prova que permitam ajuste de permeabilidade;
- Construir corpos de prova (peças verdes) utilizando o princípio de jateamento de aglutinante com a técnica 3DP;
- Definir as etapas de pós-processamento, envolvendo a secagem, limpeza e queima dos corpos de prova, de maneira a obtê-los com integridade dimensional e geométrica;
- Montar um permeâmetro experimental a ar apto para coletar os valores de grandezas físicas utilizadas para cálculo de permeabilidade
- Caracterizar as propriedades de porosidade e permeabilidade obtidas pelos corpos de prova após o processo sinterização, de forma a avaliar a compatibilidade com rochas de reservatório de petróleo.

1.3 Justificativa

Amostras de rochas naturais são importantes no estudo das propriedades petrofísicas de rochas de reservatório de petróleo, bem como para validar os modelos teóricos que envolvem simulações que auxiliam as tomadas de decisões que levam ao melhor aproveitamento dos recursos naturais disponíveis. No entanto, o custo para obtenção de testemunhos (amostras) de rochas naturais de reservatório é alto, e a execução de testes comumente modificam as propriedades originais das rochas, fazendo que os experimentos não possam ser repetidos utilizando as mesmas amostras (CHATTERJEE; MUKHOPADHYAY, 2002; HENDRANINGRAT et al., 2013).

Devido a essas limitações, a maioria dos experimentos são realizados utilizando rochas sintéticas ou análogas (CHEN; ZHANG, 2014; FEDRIZZI et al. 2018). Atualmente, o tipo de rocha sintética mais utilizado para as análises é obtido a partir da prensagem de areia de quartzo aglutinada com resina, que possui boa precisão nas simulações de permeabilidade, porosidade e boa repetibilidade experimental (WU et al., 2020). No entanto, a presença de resinas representa um problema para algumas análises de recuperação avançada de petróleo, visto que propriedades, como molhabilidade, podem ser prejudicadas. Portanto, um método para obtenção de meios porosos com propriedades, de permeabilidade e porosidade, configuráveis e representativas de rochas naturais corresponderia a um grande avanço para realização de simulações e validações de modelos matemáticos teóricos.

O princípio de jateamento de aglutinante é uma alternativa promissora para obtenção de tais meios porosos, uma vez que esta tecnologia oferece a possibilidade de utilizar qualquer tipo de material particulado, com uma larga faixa de tamanhos de partículas (LORES et al., 2019). Desta forma é possível adotar materiais com propriedades mineralógicas mais próximas as de rochas naturais, podendo ser alternados materiais para obter as propriedades desejadas para cada caso de estudo. Isto, combinando com o uso de estratégias de produção de meios porosos, como a de planejamento das estruturas internas, representa a possibilidade de adaptar o procedimento de obtenção de meios porosos para alcançar propriedades de porosidade e permeabilidade ajustáveis conforme demanda.

Portanto, o desenvolvimento deste estudo deve viabilizar a obtenção de meios porosos com faixas de permeabilidade representativas de rochas de reservatório naturais. Tornando possível configurar estas faixas de valores desejadas, apenas com

o ajuste de parâmetros de planejamento de meios porosos, o que será feito por meio da manipulação de valores de variáveis em um algoritmo computacional. Salienta-se que o método proposto, conciliado com a tecnologia de jateamento de aglutinante é inovador, não tendo sido ainda explorado pela comunidade acadêmica. Adicionalmente, a execução deste trabalho trará ganhos em relação ao tempo necessário para obtenção de um meio poroso específico, eliminará a presença de resinas no interior do meio poroso e fará com que um único procedimento seja capaz de reproduzir uma ampla faixa de permeabilidade, sem que sejam necessárias modificações no método de fabricação e dos materiais utilizados.

1.4 Organização do trabalho

Este documento é dividido em cinco capítulos principais. O capítulo 1 corresponde à introdução à área do conhecimento e contexto do trabalho, sendo também apresentadas as características inerentes da AM pelo princípio de jateamento de aglutinante aplicada à geociência, os objetivos a serem alcançados e a justificativa para realização do estudo. No capítulo 2 é revisado o conhecimento acerca de meios porosos naturais e artificiais empregados em operações de recuperação avançada de petróleo (EOR) e também do processamento de meios porosos cerâmicos por AM, sendo dado enfoque ao princípio de jateamento de aglutinante. No capítulo 3 são abordados os materiais utilizados e os procedimentos metodológicos definidos para alcançar os objetivos propostos. No capítulo 4 são relatados os resultados das execuções dos ensaios de caracterizações das matérias-primas e dos corpos de prova obtidos neste estudo. E por último, no capítulo 5 são descritas as considerações finais e conclusões sobre os resultados e métodos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, são abordados conceitos importantes ligados aos materiais empregados como matérias-primas, bem como, as técnicas de caracterizações de materiais e os processos de manufatura aditiva (AM) que possibilitam a utilização de materiais cerâmicos para obtenção de meios porosos. Atenção especial é dada ao processamento de cerâmicos por AM pelo princípio de jateamento de aglutinante, permitindo, desta forma, o entendimento, discussão e fundamentação do presente estudo.

2.1 Cerâmicos

Nas últimas décadas, novos materiais foram sintetizados visando a obtenção e/ou aprimoramento de qualidades que antes não existiam ou apresentavam algum tipo de deficiência. Com os avanços da ciência, as propriedades dos materiais conhecidos foram sendo melhor exploradas e uma grande variedade de materiais cerâmicos surgiram. Entretanto, alguns destes materiais acabaram não se enquadrando muito bem nas definições tradicionais de materiais cerâmicos (RICHERSON et al., 2005).

David W. Kingery, considerado o pai da engenharia de materiais cerâmicos modernos, propôs uma definição que ainda é aceita. Nessa, fica esclarecido que o trabalho com materiais cerâmicos consiste na arte e na ciência de fazer e utilizar artigos sólidos, que possuem como componentes fundamentais elementos compostos essencialmente por materiais não metálicos e inorgânicos (KINGERY, 1977). Segundo Richerson e Lee (2018), essa definição, que sugere a existência de três categorias de materiais (orgânicos, cerâmicos e metálicos), é muito abrangente, uma vez que considera que a maioria dos materiais sólidos que não são metais, polímeros ou derivados de plantas e animais são cerâmicos.

Pampuch (2014) salienta que materiais cerâmicos usualmente são definidos através da especificação do que eles não são. Ou seja, são chamados inorgânicos porque não são constituídos de moléculas eletricamente neutras que são típicas de materiais orgânicos, e também são chamados de não metálicos pois são caracterizados por um *gap* entre as bandas de energia permitidas das camadas de

valência, sendo que esta característica não existe em materiais metálicos. Carter e Norton (2013) relatam a impossibilidade de classificar materiais cerâmicos em termos de suas propriedades específicas, ou seja, não é possível dizer que todos os cerâmicos são isolantes térmicos, uma vez que o diamante é um excelente condutor térmico. Nesta mesma linha, não se pode dizer que são isoladores elétricos, uma vez que existem os semicondutores, que são considerados como uma subclasse de materiais cerâmicos. Segundo Richerson, Richerson e Lee (2005), ainda não existem definições que distinguem precisamente os materiais cerâmicos, orgânicos e metálicos.

Desta forma, para este estudo, a definição considerada mais adequada propõe que materiais cerâmicos são inorgânicos, não metálicos, formados por combinações de elementos metálicos e não metálicos, ligados quimicamente entre si fundamentalmente por ligações iônicas e/ou covalentes (SMITH; HASHEMI, 2012). Suas propriedades físicas e químicas estão diretamente relacionadas à matéria-prima no que diz respeito ao tipo, qualidade, quantidade e método de processamento.

As aplicações de materiais cerâmicos são altamente dependentes de suas propriedades físicas e químicas. Na literatura é comum encontrar estes materiais divididos em dois grandes grupos: cerâmicos tradicionais e cerâmicos avançados:

Os materiais **cerâmicos tradicionais** são aqueles materiais obtidos com o aproveitamento direto das propriedades relativas dos minerais e rochas extraídos da crosta terrestre. Matérias-primas como argilas, feldspatos e quartzo são amplamente utilizadas na fabricação de louças de mesa, sanitários e outros tipos de cerâmicos tradicionais. Argilas ricas em calcita e areia de quartzo podem ser utilizadas para obtenção de cimentos. Vidros tradicionais levam quartzo e cal como matéria-prima em suas composições. Minerais como magnesita, dolomita, entre outros, podem ser aplicados na fabricação de refratários. A gama de materiais cerâmicos, bem como as propriedades físicas e químicas possíveis de serem obtidas, cresceu com o surgimento dos materiais **cerâmicos avançados**. Esses são produzidos a partir de compostos sintéticos e/ou de matérias-primas naturais que são processadas visando a redução de impurezas e aprimoramento de características que melhoram o desempenho dos produtos gerados nas suas respectivas aplicações (PAMPUCH, 2014).

2.1.1 Cerâmica branca

As cerâmicas brancas pertencem ao grande grupo dos materiais cerâmicos tradicionais. O termo “cerâmica branca” é definido pela norma ASTM C242 (2015) como material cerâmico constituído de um corpo cerâmico esmaltado ou não esmaltado, caracterizado após o procedimento de queima pela cor branca e textura fina. Este grupo abrange uma vasta variedade de produtos, tais como louças finas (*china*, estrutura vítrea¹ com aplicação não técnica e com processo de biqueima, ou seja, biscoito e esmalte), porcelanas (*porcelain*, estrutura vítrea com aplicação técnica e com processo de monoqueima), cerâmicas semivítreas² (*semivitreous ware*, ex. revestimentos) e faianças (*earthenware*, cerâmicos de baixa vitrificação³, coloração branca a creme, opaca e com textura porosa e fina), que se diferenciam, entre outros fatores, pela temperatura de queima e pela composição da massa.

Contudo, não existe um consenso universal sobre terminologia de cerâmicas brancas, existindo diversas literaturas em que as definições são sobrepostas. No Brasil não existe uma norma que especifica diferenças entre tais materiais cerâmicos e seus subgrupos. Bragança et al. (2019), fizeram um apanhado geral do conhecimento disponível sobre o assunto e dessa forma se referem às cerâmicas brancas como uma classe de artigos cerâmicos de cor de queima clara (branca, creme e até acinzentada), aspecto denso, esmaltados e não esmaltados, de caráter translúcido ou opaco, com formulação tipicamente constituída de uma mistura de matérias-primas naturais e abundantes.

As formulações que geram cerâmicas brancas, geralmente, são do tipo composta, constituídas de argilas plásticas de queima branca, caulins, quartzo e fundentes (feldspato; rochas feldspáticas como sienito, pegmatito e filito; carbonatos, entre outros). Segundo Motta et al. (2001), uma classificação usual de cerâmicos brancos aceita no Brasil é a apresentada também pela norma europeia EN1900 (1998), que se baseia principalmente no teor, em peso, de água absorvida (a.a.) pelo corpo cerâmico. Desta forma, denomina-se **porcelana** quando a absorção de água é zero

¹ Na ASTM C242 (2015) o termo **vitrificado** (vitreous) significa grau de vitrificação com baixa absorção de água (a.a. <0,5%, mas até 3% para revestimentos e porcelana elétrica de baixa voltagem).

² **Semivítreo** significa “grau de vitrificação evidenciado por uma moderada absorção de água (de 0,5-10%, mas de 3-7% para revestimentos)”.

³ **Não vitrificado** refere-se à “absorção de água relativamente alta, a.a. >10%, sendo >7% para revestimentos (pisos e azulejos)”

(podendo-se admitir até 0,5%), **grês** quando a absorção é baixa (usualmente entre 0,5% e 3%); e **faiança** (faiança fina, maiólica, pó-de-barro) são os corpos cerâmicos com maior absorção (superior a 3%).

Norton (1978) e Bragança et al. (2019) apresentam grês como materiais cerâmicos esmaltados e não esmaltados, com baixa porosidade, opacos, que utilizam argilas com cor de queima de bege a cinza e de estrutura homogênea. Já faianças são descritas como materiais cerâmicos, esmaltados ou não esmaltados, de elevada porosidade, opacos por conta da porosidade, cor branca a bege e de fratura não vítrea, podendo serem obtidas por composições triaxiais vindas do uso de materiais beneficiados, como é o caso da subcategoria denominada de “faiança fina”. Interessantemente, pela norma americana, faiança é definida como sendo um produto com a.a. >10%, enquanto no Brasil entende-se faiança como qualquer cerâmica tradicional de queima branca com a.a. >3%. Na Tabela 1, são apresentadas as principais características das cerâmicas brancas extraídas da norma americana (ASTM C242-15) e da norma europeia (EN 1900, que aborda somente a cerâmica de mesa).

No tocante a porcelanas, entende-se que são usualmente obtidas a partir de formulações cerâmicas bastante puras, compostas por três tipos de materiais: **Materiais refratários**, os quais são responsáveis pelo “esqueleto” que dá estrutura e estabilidade dimensional e geométrica as peças. **Materiais plastificantes**, os quais dão plasticidade e permitem a obtenção de forma geométrica, atuando também como agente ligante para os outros componentes da formulação cerâmica antes do processo de queima, em que a peça é chamada de peça verde. **Materiais fundentes**, os quais formam as fases líquidas durante a sinterização, que facilitam a densificação, diminuindo a porosidade. Devido ao conjunto destes três tipos de materiais constituintes, estes cerâmicos recebem o nome de porcelanas triaxiais (SINGER, 1964, STUART et al., 1996). As porcelanas triaxiais tradicionais são aquelas que utilizam como matéria-prima elementos como quartzo (refratário), argilominerais (plastificantes) e feldspatos (fundentes), sendo geralmente queimadas a temperaturas superiores a 1250°C (CHINELATTO; SOUZA, 2004).

Tabela 1 – Principais características das cerâmicas brancas

Produto	ASTM C242-15		EN1900	
	a.a. (%)	Características	a.a. (%)	Características
Porcelana (<i>porcelain</i>)	<0,5	Produtos técnicos, processo típico de porcelanas técnicas (monoqueima)	<0,5	Translúcida, ressonante, vítrea
Louça fina (<i>china</i>)	<0,5	Cerâmica não técnicas, processo típico de louças (biqueima)	<0,5	Não se distingue de porcelana
Louça vítrea (<i>vitreous china</i>)	-	-	<0,5	Corpo vítreo, ligeiramente translúcida
	<0,5	Cerâmica vítrea		
	≤3	Revestimentos e porcelana elétrica de baixa voltagem		
Grês (<i>stoneware</i>)	0,5-10 3-7	Cerâmica semivítrea Revestimentos	0,5 a <3	Parcialmente vitrificado, impermeável, naturalmente colorido, duro e opaco
		Obs.: todos são produtos de argilas não refratárias		
Faiança (<i>earthenware</i>)	>10	Cerâmica branca não vitrificada; maiólica: faiança decorada, esmalte opaco; artigos de <i>faiança</i> : faiança decorada, esmalte transparente	>3	Baixa vitrificação, branco a creme (ou colorido artificialmente), opaco, com uma textura porosa e fina
Cerâmica comum (<i>pottery, common pottery</i>)	-	Cerâmicas argilosas; todos os produtos que contêm argilas, excetuando-se produtos técnicos, estruturais e refratários	>3	Louças comuns; mais ou menos vitrificada, opaca, em geral naturalmente colorida, com uma textura granulada e mais ou menos porosa, feito com uma mistura de argilas

a.a. - absorção de água.

Fonte: BRAGANÇA et al. (2019)

Segundo Gralik et al. (2014), as composições das matérias-primas influenciam diretamente na formação das fases cristalinas que definirão a microestrutura do cerâmico gerado, o que é fortemente relacionado com as propriedades físicas e químicas a serem obtidas. Desse modo, os constituintes cerâmicos definem, de certo modo, a aplicação final do produto produzido. Os cerâmicos classificados como grês são feitos a partir de matérias-primas menos puras, podendo incluir rochas cerâmicas como granito, pegmatito e filito como fundentes, ao invés de feldspato puro. Já a faiança possui composição semelhante a do grês, no entanto, podem incorporar fundentes carbonáticos, como a calcita e a dolomita (MOTTA et al., 2001).

Em experimentos laboratoriais, é sabido que quanto mais puros forem os elementos com que se trabalha, menos fontes de erros estarão presentes durante a realização das atividades e mais fácil será a interpretação dos resultados alcançados, corroborando ainda para a repetitividade dos ensaios planejados. Desta forma, formulações que levam a obtenção de porcelanas, representam uma boa alternativa para estudos em que a repetitividade é importante. Silva (2017) tomou como base o estudo de Chinelatto et al. (2015), para gerar uma formulação de porcelana apta ao

processamento por manufatura aditiva, ambas as formulações são apresentadas na Tabela 2. O mineral wollastonita (metasilicato de cálcio) foi adicionado com a finalidade de baixar a temperatura de queima. Uma leitura complementar sobre porcelanas e seus constituintes pode ser encontrada no estudo de Silva (2017).

Tabela 2 – Formulações finais de porcelanas propostas neste estudo

	Componentes	Composição (% em massa)	
		Referência (CHINELATTO et al., 2015)	AVS-Q
Massa de base	Argila São Simão	10	10
	Caulim	25	25
	Feldspato potássico	35	24,57
	Wollastonita	0	9,83
	Quartzo	30	29,6
Aditivos	Ácido esteárico	0	0,4
	PEG-6000	0	0,6

Fonte: Adaptado de Silva (2017)

Uma etapa importante no processamento de materiais cerâmicos é o processo de queima, em que as propriedades finais de uma peça cerâmica são obtidas, o que inclui a capacidade de absorção de água. A queima pode ser dividida em estágios, sendo que o primeiro consiste nas reações preliminares que envolvem a secagem e a pré-sinterização, partindo para os próximos estágios que envolvem a sinterização e, posteriormente, o resfriamento (REED, 1995). Segundo Mitchell (2004), a pré-sinterização inclui a decomposição dos aditivos orgânicos, a vaporização da água presente na superfície das partículas, a eliminação da água de cristalização presentes nas fases inorgânicas, a pirólise de particulados de materiais orgânicos, mudanças no estado de oxidação de alguns metais de transição, bem como, de íons de terras raras. Adicionalmente, inclui a calcinação, que consiste na decomposição de carbonatos e sulfatos introduzidos como aditivos ou presentes nas matérias-primas que constituem a mistura cerâmica a ser queimada.

O principal estágio atrelado ao ganho de resistência mecânica é a sinterização, que consiste na transformação de agregados de pós compactados, ou não, em corpos sólidos. Durante o processo de sinterização acontece a densificação e, conseqüentemente, geralmente a retração do sistema. Os processos de sinterização são comumente classificados em sinterização via estado sólido e via fase líquida. Em porcelanas, a sinterização ocorre via fase líquida, com quantidade de líquido superior

a 20 %vol, e tem como fatores termodinâmicos e cinéticos principais a solubilidade do sólido, a capilaridade, o molhamento, o ângulo de contato, a força de contato e a viscosidade do líquido formado durante a sinterização (GERMAN, 1985; KINGERY et al., 1997).

Na Figura 1, são tabeladas as principais reações que ocorrem durante o processo de queima de uma massa cerâmica triaxial.

Figura 1 – Estágios do processo de sinterização por fase líquida em porcelanas

Temperatura (°C)	Reações
Acima de 100	Perda da umidade.
100–200	Remoção da água adsorvida
450	Desidroxilação.
≈ 550	Transformação da caulinita em metacaulinita
573	Inversão do quartzo (quartzo α → quartzo β), pequena mudança no volume.
≈ 980	Formação de espinélio da argila e uma fase amorfa de sílica livre, e início da retração.
≈ 1.000	Formação de mulita primária.
≈ 1.050	Formação de vidro do feldspato sódico, crescimento de mulita, continuação da retração.
≈ 1.000 - 1200	Dissolução do quartzo, fase líquida saturada com silício, fechamento dos poros, formação cristobalita.

Fonte: Adaptado de GERMAN (1996) e BARBA et al. (2002)

Legenda: Reações que ocorrem com o aumento da temperatura durante o processo de sinterização de uma massa cerâmica triaxial.

2.1.2 Técnicas de caracterização de materiais cerâmicos

Para a determinação dos elementos de composição e das fases presentes nas matérias-primas e nas peças cerâmicas fabricadas, pode-se fazer uso de algumas técnicas para caracterizações químicas e físicas, sendo as principais apresentadas por Loehman (2010) listadas no Quadro 1.

Uma leitura aprofundada sobre técnicas de caracterização de cerâmicos e seus respectivos métodos de funcionamento pode ser encontrada em Loehman (2010).

Quadro 1 – Principais meios de caracterizações químicas e físicas aplicados a cerâmicos

Caracterização Química	
Composição do pó	<ul style="list-style-type: none"> • Difração de raios X (XRD) • Fluorescência de raios X (XRF)
Distribuição de elementos e composição química localizada	<ul style="list-style-type: none"> • Microscopia óptica (OM) • Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) ou Espectroscopia por comprimento de onda dispersivo (WDS) • Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)
Eventos termoquímicos (decomposição e desidratação)	<ul style="list-style-type: none"> • Análise termomecânica (TMA) • Dilatometria • Termogravimetria (TGA) • Análise térmica diferencial (DTA) • Calorimetria exploratória diferencial (DSC)
Caracterização Física	
Densidade	<ul style="list-style-type: none"> • Densidade por dimensão e massa • Balança hidrostática (Método de Arquimedes)
Densificação (cinética)	<ul style="list-style-type: none"> • Análise termomecânica (TMA) • Dilatometria
Porosidade (volume, garganta de poros, tamanho e distribuição)	<ul style="list-style-type: none"> • Porosimetria por intrusão de mercúrio
Área superficial / porosidade	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorção de gás BET • Permeamtria
Homogeneidade / densidade	<ul style="list-style-type: none"> • Porosimetria de mercúrio • Microscopia óptica • Microscopia eletrônica de varredura (SEM) • Ultrassom • Ressonância magnética (MRI)
Tamanho, distribuição, morfologia e textura de partículas	<ul style="list-style-type: none"> • Microscopia óptica (OM) • Microscopia eletrônica de varredura (SEM) • Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) • Microscopia Eletrônica de varredura por Transmissão (STEM) • Difração de raio X (XRD)
Identificação de fases e estrutura molecular	<ul style="list-style-type: none"> • Difração de raio X (XRD) • Difração de elétrons (ED) • Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) • Espectroscopia Raman
Eventos térmicos (transições de fase e transformações)	<ul style="list-style-type: none"> • Análise térmica diferencial (DTA) • Calorimetria exploratória diferencial (DSC) • Dilatometria

Fonte: Adaptado de LOEHMAN (2010)

2.2 Meios porosos

Existem várias definições para meios porosos, sendo algumas mais precisas e outras mais abrangentes. Nield e Bejan (2017), definem meio poroso como sendo aquele material que consiste de uma matriz sólida e rígida (ou ligeiramente deformável) com vazios interconectados, chamados de poros, podendo este ser preenchido por fluido líquido e/ou gás. Lage e Narasimhan (2000), sugerem uma definição mais precisa, considerando um meio poroso uma região no espaço compreendida por pelo menos dois materiais homogêneos que, em um nível de resolução, apresentem interfaces identificáveis, com pelo menos um dos materiais permanecendo rígido ou ligeiramente deformável (COUTELIERIS; DELGADO, 2012).

2.2.1 Tipos de meios porosos

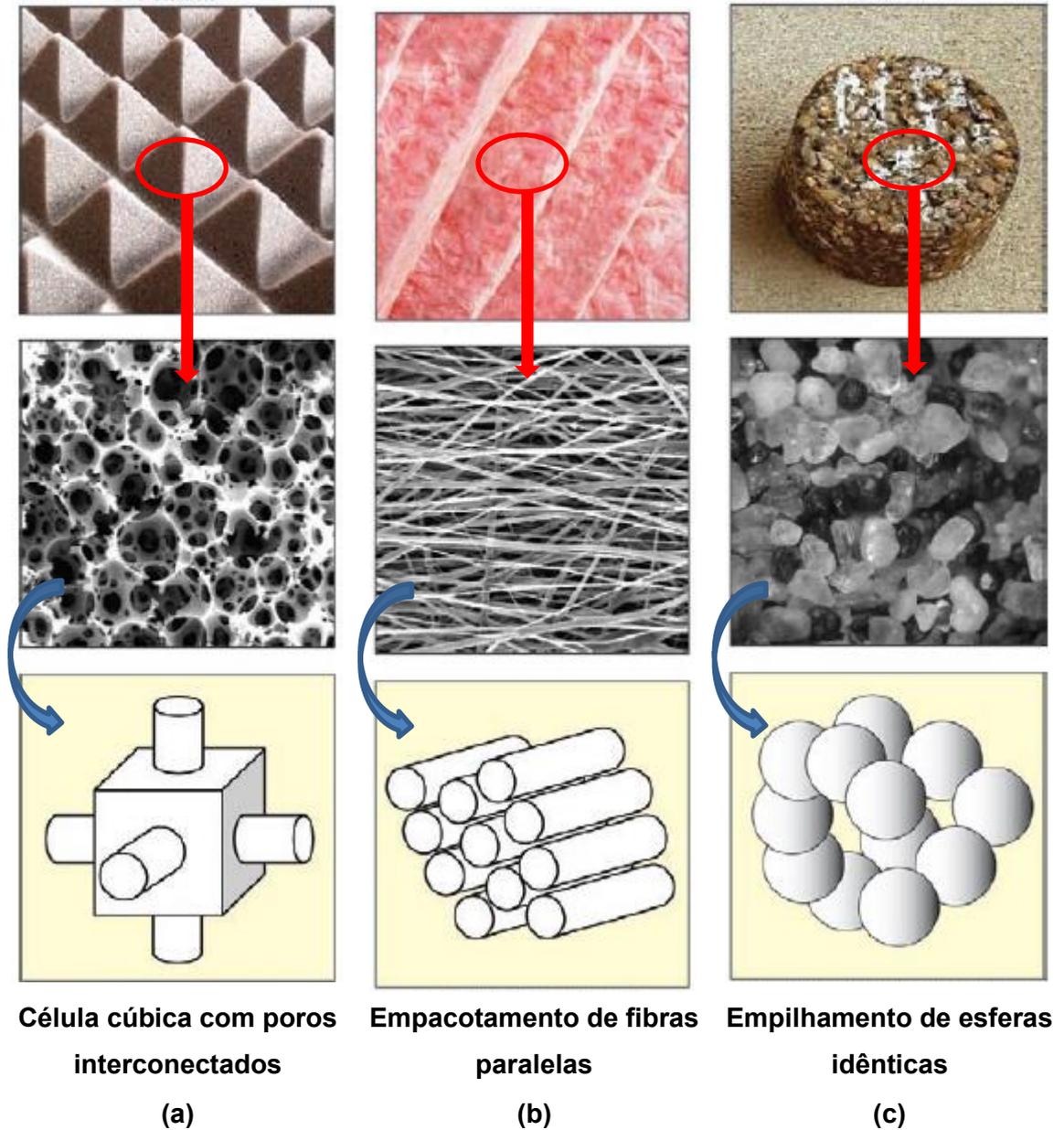
Os meios porosos podem ser naturais ou artificiais (LIU; CHEN, 2014). Geralmente em meios porosos naturais a forma e distribuição de tamanhos de poros é irregular, tendo como exemplo as rochas areníticas e carbonáticas, madeira e ossos. Já os meios porosos artificiais, podem ser cerâmicos, materiais compósitos, espumas metálicas e poliméricas (NIELD; BEJAN, 2017).

Segundo autores como Cho, Jeong e Sung (2013) e Arenas e Crocker (2010), de acordo com a configuração microscópica e características físicas dos componentes que formam o material, três categorias podem ser definidas, tendo como base, o tipo de poro. Com isso, o meio poroso pode ser fibroso, celular ou granular, conforme apresentados na Figura 2.

- **Materiais porosos fibrosos:** São compostos de uma combinação de várias fibras que formam uma rede (*network*) contendo cavidades irregulares por onde fluidos tendem a passar ou permanecer. Estes materiais podem ser formados por fibras sintéticas ou naturais.
- **Materiais porosos celulares:** Para este tipo de meio poroso existem dois subgrupos formados por estruturas denominadas de *honeycomb* (favo-de-mel) e esponjas. Segundo Moreira e Coury (2004), uma característica importante dessas estruturas é a possibilidade de controle dos tamanhos de poros e aplicação de diferentes combinações entre materiais cerâmicos e processos de fabricação.

- Estruturas do tipo **honeycomb**: possuem células que formam um arranjo bidimensional de polígonos distribuídos regularmente no plano de seção transversal. Segundo Colombo e Degischer (2010), geralmente este tipo de estrutura é obtido pelo processo de extrusão, podendo variar em termos de forma, tamanho de célula e geometria. Geometrias de seção transversal como quadrados, círculos, triângulos e hexágonos são as mais comuns de serem fabricadas.
- Estruturas do tipo **espuma**: possuem células que formam um arranjo tridimensional de poliedros. A distribuição espacial destes poliedros gera uma estrutura reticulada (*net-like*) que formam as arestas (também chamadas de ligamentos ou filamentos) e faces das células. Se as células do sólido contêm apenas arestas, e não possuem faces, o material é definido como meio poroso celular com células abertas, ou totalmente reticulado. Se o sólido possui células com arestas e faces, é definido como meio poroso com células fechadas ou parcialmente reticulado.
- **Materiais porosos granulares** são constituídos por partículas reunidas formando um meio contínuo e circundado por poros. Para estes materiais existem dois grupos distintos, chamados de meio granular consolidado e meio granular inconsolidado.
 - **Meio granular consolidado**, também conhecido como aglomerado, possui algum tipo de aglutinante ou cimento que uni suas partículas, sendo que nestes materiais o tamanho das partículas geralmente excede o tamanho dos poros, como por exemplo acontece em rochas areníticas.
 - **Meios granulares inconsolidados**, também conhecidos como agregados, são compostos por partículas discretas empacotadas sem a presença de aglutinante, como por exemplo areia da praia.

Figura 2 – Esquemático de três dos principais tipos de meios porosos



Fonte: Adaptado de ARENAS; CROCKER (2010)

Legenda: a) meio poroso celular
b) meio poroso fibroso
c) meio poroso granular

Os meios porosos também podem ser classificados de acordo com o tamanho de seus poros. A IUPAC (*The International Union of Pure and Applied Chemistry*) propõem esta classificação pela definição de três grupos: I) microporo (<2 nm); II) mesoporo (2–50 nm) e III) macroporo (>50 nm) (ROUQUEROLT et al., 1994). Segundo Narasimhan (2011), meios porosos são principalmente caracterizados por suas propriedades de porosidade e permeabilidade.

Uma área que possui forte interesse em meios porosos é a geociência, mais especificamente as disciplinas que acolhem os estudos ligados a rochas, uma vez que as características hidráulicas de formações rochosas são críticas para avaliação de reservatórios de petróleo, gás e água (ZHANG et al., 2018). No que diz respeito aos reservatórios de petróleo, novas técnicas e estudos vem sendo desenvolvidos para aprimorar a recuperação terciária ou dita avançada (EOR- *Enhanced Oil Recovery*) do óleo (Figura 3). Estas técnicas visam recuperar ao máximo o óleo presente nos reservatórios após a recuperação primária, em que se tem produção espontânea em função da pressão interior do reservatório, e da recuperação secundária, em que se tem o deslocamento do óleo através da injeção de gás ou água a partir de poços injetores, uma leitura detalhada sobre o assunto pode ser encontrada em Kokal e Abdulaziz (2010). Contudo, antes de serem aplicadas, estas técnicas necessitam ser avaliadas em laboratório, sendo geralmente conduzidos testes de bancada utilizando amostras de areia compactada, leitos de esferas de vidro ou amostras de rochas com formações geológicas representativas de rochas de reservatórios (BOWDEN et al., 2010).

Figura 3 – Métodos de recuperação de petróleo aplicados em reservatórios



Fonte: KOKAL; ABDULAZIZ (2010)

2.2.2 Meios porosos – propriedades de rochas de reservatórios de petróleo naturais

Rochas de reservatórios são definidas como sendo aquelas que possuem características que possibilitam reter hidrocarbonetos (ex. petróleo e gás) em um meio poroso. Possuem poros e gargantas de poros que criam um caminho de fluxo e um sistema acumulador. Ao mesmo tempo também possuem um mecanismo de capeamento que impede a passagem destes hidrocarbonetos em direção a superfície (ALAMOOTI; MALEKABADI, 2018). Entre as rochas de reservatório, as mais comuns são as do tipo arenito, correspondendo a 60% dos reservatórios de petróleo no mundo. Este tipo de rocha, de origem sedimentar, é composto majoritariamente por partículas/grãos de areia com dimensões entre 1/16 e 2 mm de diâmetro e sua classificação é feita com base no tamanho relativo das partículas de areia (divididos em 5 intervalos: muito fina, fina, média, grossa e muito grossa), na sua composição, teor de argila e silte (matriz).

As propriedades físicas e químicas obtidas por arenitos são dadas em função de sua composição textural e mineralógica (proveniência), ambiente deposicional e processos diagenéticos⁴. Para a recuperação de hidrocarbonetos, as propriedades tidas como críticas são porosidade e permeabilidade, no entanto, geometria de poro e molhabilidade também possuem forte influência nos procedimentos de EOR. Geralmente, se a porosidade da rocha é baixa, na maioria dos casos, a permeabilidade também será baixa, e com isso, o fluxo de óleo será lento, o que irá impactar na produtividade e viabilidade econômica do reservatório. O valor de cerca de 10%, pode ser tido como o valor de porosidade mínimo para definir se o reservatório é viável, contudo, reservatórios fraturados podem ter permeabilidade alta, mesmo com valores de porosidade inferiores a 10% (BJORLYKKE; JAHREN, 2010).

A permeabilidade é uma das mais importantes, especialmente variável, incerta, e ainda menos previsível das propriedades de meios porosos utilizada na caracterização de rochas de reservatórios (Torskaya et al., 2007). As questões relacionadas ao fluxo de fluidos em meios porosos, geralmente, são descritas pelas equações de Navier-Stokes (NS) derivada da conservação do momento e massa. Contudo, devido à complexidade em solucionar tais equações, aproximações são

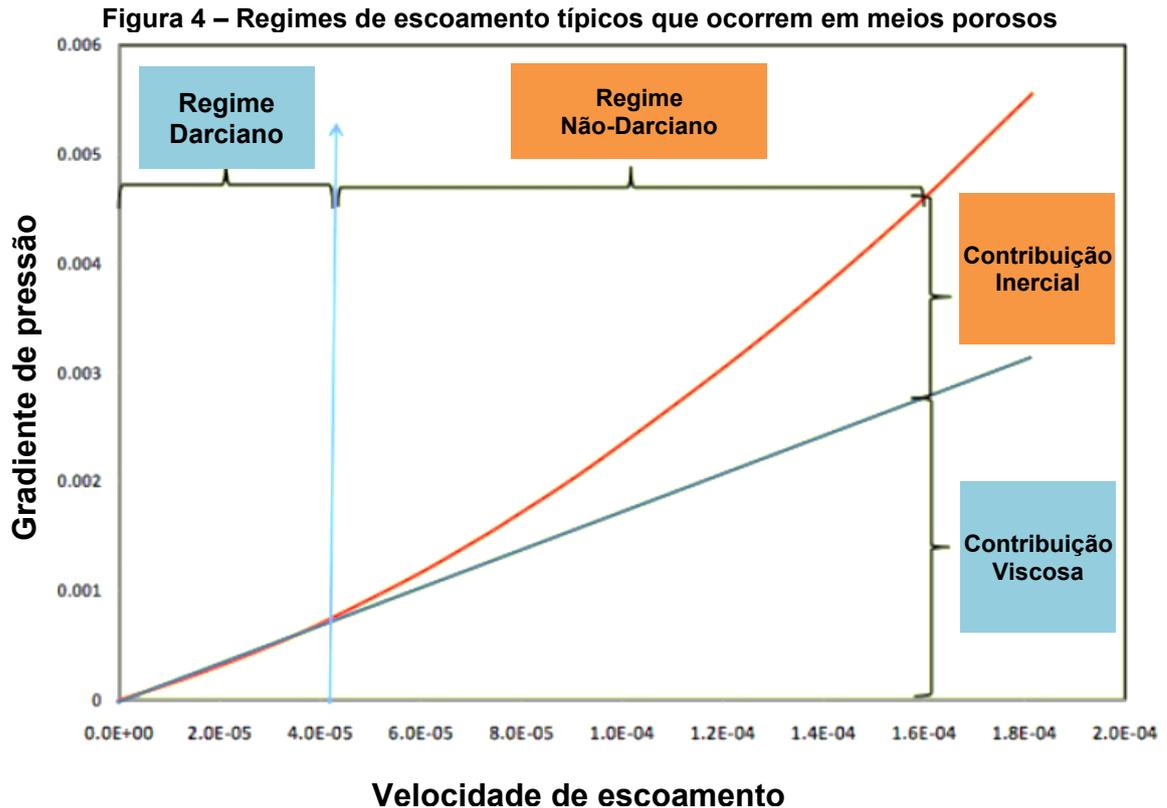
⁴ Processos responsáveis por transformações físicas, químicas ou biológicas, que ocorrem após o depósito sedimentar.

feitas considerando apenas as forças dominantes que atuam sobre uma determinada condição de escoamento de fluidos, simplificando a análise de problemas específicos. Geralmente, em meios porosos, o fluxo de fluidos com uma fase envolve dois tipos de forças: forças viscosas, que atuam entre as camadas de fluidos e forças inerciais que ocorrem com a interação entre o fluido e a fase sólida do meio poroso (Chukwudozie, 2011). Como mostrado na Figura 4, no regime que envolve baixos gradientes de pressões, as forças viscosas dominam, sendo observado um comportamento linear entre a queda de pressão e a velocidade do fluido. Nesse regime, com a negligência da existência das forças inerciais, foi proposta em 1856 a lei de Darcy, que diz que a velocidade de um fluido que percola um meio poroso homogêneo é constante, portanto, de regime laminar (SCHEIDEGGER, 1974). Tal regime, também é descrito nos estudos de escoamento em meios porosos como sendo o regime de Darcy, frequentemente expresso na unidade de mili-Darcy ou mD ($1 \text{ Darcy} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}^2$), regime em que o gradiente de pressão ($\Delta P/L$) de um fluido incompressível com viscosidade (μ) escoando através de um meio poroso, como expressado pela Equação 1:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} * V_s \quad (1)$$

onde, ΔP é a queda de pressão na direção do escoamento; μ é a viscosidade do fluido; L é a espessura do meio ; k_1 a permeabilidade darciana (ou constante viscosa); V_s é a velocidade superficial de escoamento, ou seja, é a vazão volumétrica pela área de seção transversal, perpendicular ao escoamento do fluido).

Contudo, ainda na mesma figura, é possível verificar que o aumento do gradiente de pressão leva a predominância do efeito das forças inerciais, entre o fluido e a superfície do meio poroso, fazendo que haja um gradiente não linear de pressão com o aumento da velocidade de escoamento. Deste modo, neste regime não linear, o equacionamento proposto por Darcy torna-se inconsistente e a relação de Dupuit-Forcheimer deve ser aplicada, o que demonstra a necessidade do conhecimento do regime de escoamento em um determinado meio poroso para a aplicação de um equacionamento coerente (NIELD e BEJAN, 1999 apud MIGUEL, 2003).



Fonte: O Autor (2022)

Segundo Innocentini, Pardo e Pandolfelli (1999), em meios porosos geralmente ocorre a combinação dos efeitos viscosos e inerciais. Sendo assim, o gradiente experimental de pressão (dP/dx) apresenta uma tendência parabólica com um aumento na velocidade do fluido V_s , o que é devido à contribuição da inércia e turbulência. Tal característica foi observada por Forchheimer em 1901, que sugeriu uma modificação na Lei de Darcy, incluindo um segundo termo que representa os efeitos cinéticos da interação entre fluido e sólido, conforme descrito na Equação 2 na forma diferencial:

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (2)$$

onde μ e ρ são respectivamente a viscosidade e a densidade do fluido. As constantes k_1 e k_2 são dependentes apenas da estrutura porosa e chamadas respectivamente de permeabilidade Darciana (forças viscosas) e não-Darciana (forças inerciais) (INNOCENTINI, 1997; MOREIRA; COURY, 2004).

Para a obtenção experimental das constantes k_1 e k_2 , os testes de permeabilidade são geralmente realizados tendo como fluido o ar ou a água. A integração da equação de Forchheimer (Equação 2) pode ser feita especificando o tipo de fluido utilizado no ensaio de permeabilidade. Assim, para fluidos incompressíveis (líquidos em geral), tem-se a Equação 3:

$$\frac{P_e - P_s}{L} = \frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (3)$$

onde P_e e P_s são respectivamente a pressão do líquido na entrada e na saída da amostra e L é a espessura da amostra. O termo $\mu v_s/k_1$ representa a contribuição das forças viscosas na interação entre fluido-sólido sobre a queda de pressão. Já o termo $\rho v_s^2/k_2$ representa as forças inerciais ou cinéticas.

Por efeitos viscosos, o fluido perde energia devido ao atrito entre as partículas do fluido, assim, quanto maior a viscosidade do fluido, maior será o atrito e conseqüentemente a transformação da energia de pressão em calor. Esta conversão é fortemente influenciada pelas paredes, quanto maior a área de contato, maior será a resistência ao escoamento do fluido. Os efeitos inerciais ou cinéticos são causados pela presença de recirculações, efeitos de camada limite e eventualmente transição para turbulência originados principalmente devido à tortuosidade do meio poroso conforme afirmaram Salvini, Innocentini e Pandolfelli (2000).

Para fluidos compressíveis (gases e vapores), no entanto, a Equação (3) não é aplicável. O próprio gradiente de pressão existente durante o escoamento faz com que o gás sofra uma descompressão quando atravessa o meio poroso. A consequência é que sua velocidade aumenta ao longo da trajetória percorrida, modificando sua interação com o meio poroso e conseqüentemente o modo com que perde energia (pressão). A quantificação desse fenômeno na equação diferencial de Forchheimer pode ser feita considerando o gás como tendo comportamento ideal, o que fornece após a integração a Equação 4:

$$\frac{P_e^2 - P_s^2}{2PL} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (4)$$

onde P é a pressão na qual são obtidos os valores de μ , ρ e v_s . Geralmente, o valor de P é associado ao de P_e ou de P_s .

Innocentini, Pardo e Pandolfelli (1999) alertam que a comparação das Equações (3) e (4) mostra que o parâmetro de queda de pressão (lado esquerdo das equações) varia conforme a consideração da compressibilidade ou não. Na prática, porém, o termo $[P_e^2 - P_s^2]/2PL$ tem sido erroneamente simplificado para $[P_e - P_s]/L$ e apenas a Equação (3) é utilizada nos ensaios de permeabilidade, seja com líquidos ou gases.

Quanto ao emprego real das medidas de permeabilidade, na indústria do petróleo, este é um dos parâmetros mais importantes utilizados na decisão de se um poço deve ser completado e colocado em funcionamento ou se deve ser abandonado, tendo como uma de suas definições a habilidade da rocha em transmitir fluidos (ZAHAF; TIAB, 2002). A maioria dos reservatórios possuem diferentes graus de anisotropia de permeabilidade, o que afeta diretamente na otimização das técnicas de recuperação de óleo (SHEDID, 2019). Segundo Clark (1969), em geral, a permeabilidade vertical dos reservatórios é menor do que a permeabilidade horizontal (paralela aos planos de deposição de sedimentos), especialmente para os casos em que as partículas de areia são pequenas e com formatos irregulares, o que abrange a maioria dos reservatórios de petróleo. O mesmo autor, também salienta que se a rocha for composta majoritariamente por partículas grandes e com formatos arredondados, a permeabilidade será maior e com valores quase idênticos em ambas direções, vertical e horizontal. Autores como Prasad e Nur (2003), examinaram arenitos de reservatório de petróleo, e encontraram valores de permeabilidade de 0,1 a 1000 miliDarcies (mD), contudo foi constatada uma grande anisotropia nas direções vertical e horizontal, apresentando diferenças significativas. Tais diferenças foram notadas mesmo para os casos em que o valor obtido de porosidade para as duas direções foram quase os mesmos (meio de obtenção de medidas: porosímetro a gás hélio), atingindo diferenças de valores na ordem de 0 a 200%. As variações de valores de permeabilidade foram atribuídas a alternância de camadas com grãos finos e grossos durante formação da rocha, sendo que camadas com grãos maiores favorecem a alta permeabilidade na direção de sua deposição. O conhecimento da permeabilidade vertical é essencial para o gerenciamento do reservatório, o que inclui

a localização dos melhores pontos de perfuração e drenagem, taxa de produção, planejamento de EOR e condições de injeção de fluidos (ZAHAF; TIAB, 2002).

Segundo Tiab e Donaldson (2012), um bom reservatório de óleo e gás deve possuir faixas de porosidade e permeabilidade na ordem de 15-20% e 50-250 (mD), respectivamente. Utilizando as mesmas propriedades, Khanin (1965, 1969) dividiu os reservatórios de hidrocarbonetos em seis classes, tendo os reservatórios de alta e excelente qualidade valores de permeabilidade de 500 e 1000mD e porosidade na faixa de 18-20% e $\geq 20\%$, respectivamente, conforme pode ser visto na Tabela 3. Tiab e Donaldson (2015), classificaram a qualidade dos reservatórios como “ruim” se $k < 1$, “razoável” se $1 < k < 10$, “moderado” se $10 < k < 50$, bom se “ $50 < k < 250$ ”, excelente se $k > 250$ mD, em que “k” é a permeabilidade. Os mesmos autores apresentaram a relação da permeabilidade e porosidade, através de dados obtidos a partir de um grande número de ensaios realizados em arenitos de reservatórios.

Tabela 3 – Qualidade dos reservatórios de petróleo em função da permeabilidade e porosidade

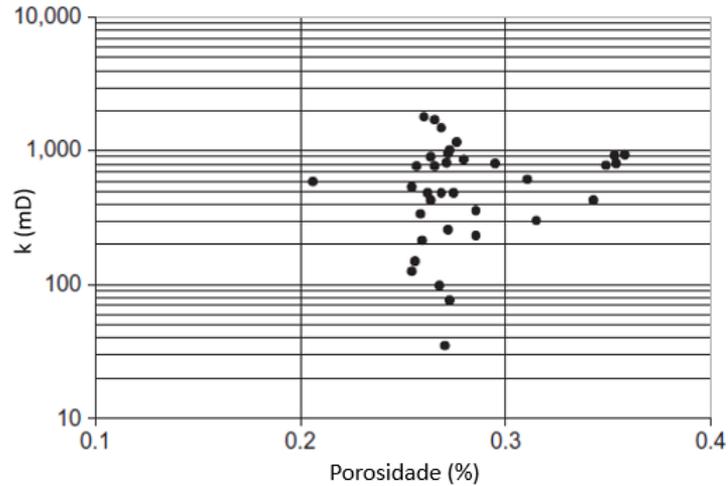
Grupo	Classe	Qualidade do reservatório	Permeabilidade (mD)	Porosidade (%)
1	I	Excelente	≥ 1000	≥ 20
	II	Bom	500-1000	18-20
	III	Moderada	100-500	14-18
2	IV	Reduzida	10-100	8-14
	V	Baixa	1-10	2-8
	VI	Ruim	< 1	< 2

Fonte: KHANIN (1965, 1969)

Na Figura 5 é possível observar que, embora as formações areníticas de reservatórios sejam consideradas uniformes e homogêneas, não existe uma linha de tendência entre os valores de permeabilidade e porosidade, sendo a relação entre essas propriedades simplesmente qualitativas e não quantitativas. Desse modo, é possível obter uma alta porosidade com permeabilidade nula, assim como é possível obter alta permeabilidade com porosidade baixa, como é o caso de rochas micro fraturadas. Também é apresentado um gráfico estabelecendo uma relação da porosidade e permeabilidade em função do tamanho de partícula (grão de areia), conforme visto na

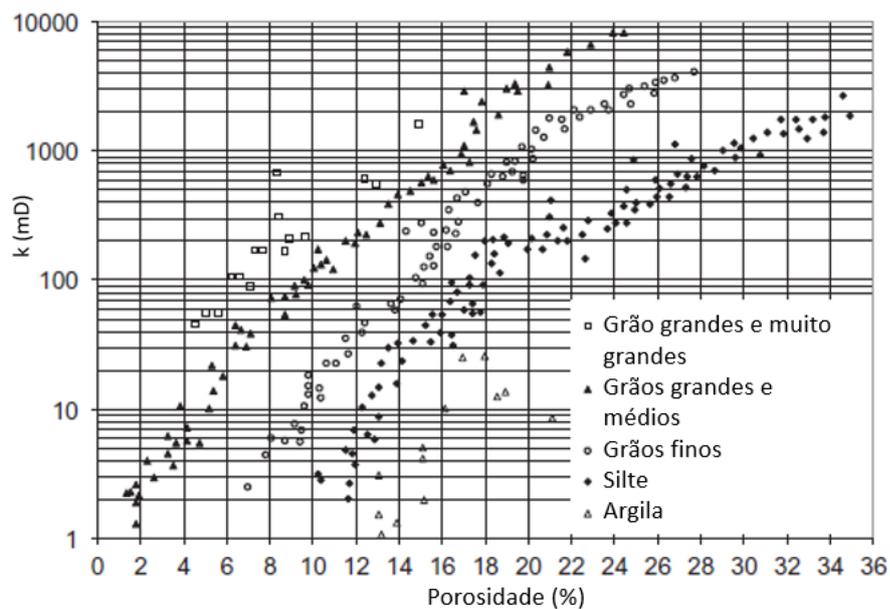
Figura 6.

Figura 5 – Relação de porosidade e permeabilidade em arenitos de reservatórios de petróleo



Fonte: TIAB; DONALDSON (2015)

Figura 6 – Influência do tamanho de partículas de areia na relação de porosidade e permeabilidade de arenitos de reservatório de petróleo



Fonte: TIAB; DONALDSON (2015)

Alguns tipos de arenitos são utilizados como padrões em ensaios laboratoriais atrelados a recuperação de petróleo. O arenito Berea⁵ é o mais utilizado para tais

⁵ O **arenito Berea** consiste em uma rocha sedimentar predominantemente constituída de partículas/grãos de quartzo bem selecionados, com pequenas concentrações de feldspato, dolomita e argilas. É largamente reconhecido na indústria do petróleo como sendo o melhor padrão de amostras para testes laboratoriais que envolvem análises de recuperação de óleo. Adicionalmente, a alta porosidade e permeabilidade deste arenito torna-o uma boa rocha de reservatório (CHURCHER et al., 1991; MENÉNDEZ et al., 1996; ØREN; BAKKE, 2003)

práticas, sendo que estas rochas usualmente apresentam valores de permeabilidade dentro da faixa de 114 mD a 1168 mD, com valores de porosidade variando entre 19 e 26% (CHURCHER et al., 1991). Outro arenito bastante utilizado para análises experimentais são os arenitos Fontainebleau, que usualmente possuem valores de permeabilidade de 12,5 mD a 704 mD, com valores de porosidade flutuando entre 7 e 17% (GOMEZ et al., 2010).

Muito embora a permeabilidade darciana seja frequentemente utilizada para caracterização de rochas de reservatórios, existe um vasto número de pesquisadores que buscam encontrar uma correlação geral para estimar a permeabilidade não darciana (inercial) através do coeficiente β , que consiste no inverso do valor coeficiente k_2 . Baseando-se em resultados experimentais, existem várias correlações empíricas que relacionam o coeficiente β com outras propriedades do meio poroso, como porosidade e tortuosidade. Contudo, as heterogeneidades das rochas de reservatórios tornam complexa a tarefa de obtenção de um método genérico certo para estimativa de tal coeficiente (RAHMANIAN SHAHRI, 2018).

Johnson e Taliaferro (1938) realizaram experimentos em rochas de areníticas e carbonáticas na tentativa de correlacionar as propriedades ao escoamento de fluidos utilizando faixas de valores de velocidades de escoamento de fluidos. Cornell e Katz (1953), utilizaram valores experimentais de propriedades como permeabilidade, porosidade e resistividade elétrica de arenitos e carbonatos para correlação e estimativa do escoamento de fluidos no regime de Forchheimer. Gewers e Nichol (1969), a partir de experimentos laboratoriais, concluíram que o fator inercial está correlacionado com a permeabilidade, sendo encontrado os que coeficientes de permeabilidade não darciana obtidos em carbonatos, apresentam uma ordem de magnitude maior do que em outras rochas, como arenitos, a uma dada faixa de permeabilidade. Firoozabadi e Katz (1979), a partir dos dados coletados em vários estudos disponíveis na literatura, demonstraram que existe diferentes linhas de correlação, entre meios porosos consolidados e inconsolidados, para estimar o coeficiente de permeabilidade não darciana em função da permeabilidade.

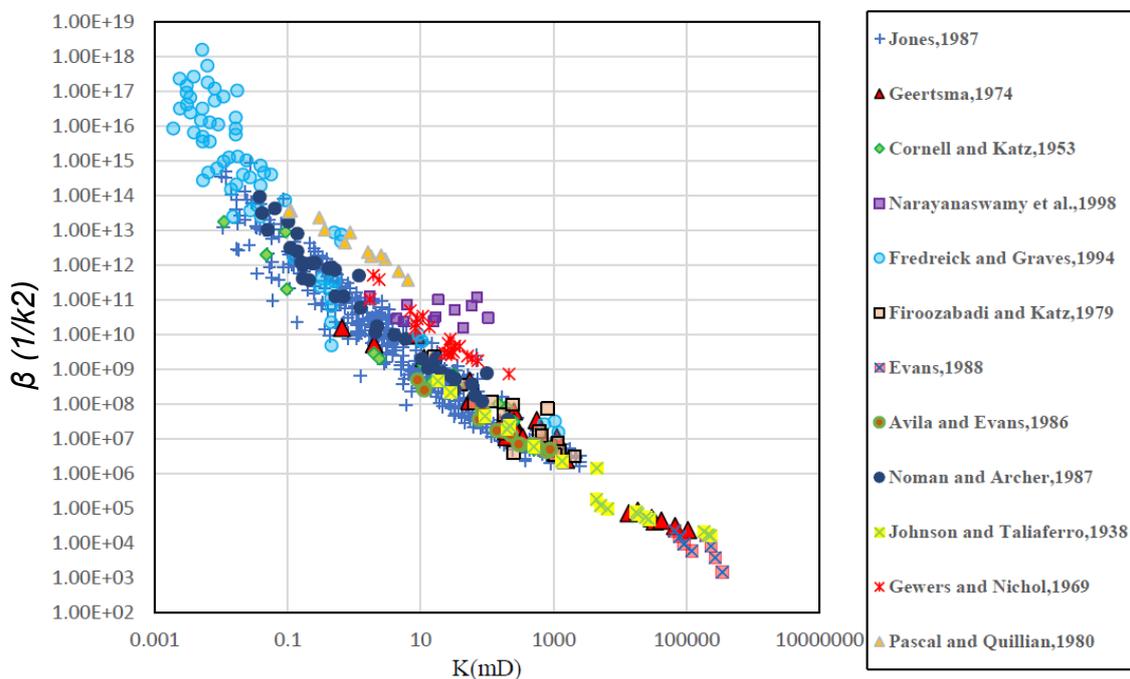
Avila e Evans (1986) realizaram experimentos em arenitos do tipo Berea, Cleveland e Bandera para investigar o efeito da temperatura e pressão no coeficiente de permeabilidade não darciana, os resultados mostraram que o coeficiente aumenta quando a temperatura e pressão aumenta, sendo mais sensível a temperatura do que

a pressão. Ao mesmo tempo os resultados indicam que a permeabilidade em arenitos é inversamente proporcional a temperatura e a pressão.

Noman e Archer (1987) utilizaram os resultados de permeabilidade, coeficiente não darciano, capilaridade para investigar a influência da heterogeneidade de poros no escoamento utilizando gás como fluido percolante. Os resultados demonstraram que ao coeficiente inercial, não apenas está ligado a permeabilidade e porosidade como também está fortemente relacionado a outros fatores como rugosidade de superfície, taxa de aspecto número de coordenação, entre outros.

Os resultados dos experimentos dos autores supra referenciados, bem como outros autores como Evans (1988) que realizou experimentos em arenitos do tipo Ottawa, e Narayanaswamy et al. (1998) que estudaram os reflexos das heterogeneidades de formação de carbonatos no coeficiente de permeabilidade não darciana, são ilustrados na Figura 7.

Figura 7 - Coeficientes de permeabilidade não darciana em função da permeabilidade de rochas areníticas e carbonáticas



Fonte: Adaptado de RAHMANIAN SHAHRI (2018)

Nas últimas décadas, diversos modelos numéricos vêm sendo desenvolvidos para servir como ferramentas que buscam descrever as propriedades hidráulicas e geomecânicas de rochas de reservatório. No entanto, essas essenciais, sofisticadas

e poderosas ferramentas dependem fortemente de testes experimentais que envolvem amostras de rochas naturais para que seja possível serem calibradas e validadas (OSINGA et al., 2015). Contudo, a obtenção de múltiplas amostras para execução destes testes é uma tarefa difícil, visto que as heterogeneidades promovidas pelas formações geológicas naturais levam a fortes dispersões e incertezas nos resultados que envolvem a inter-relação que deve existir entre propriedades fundamentais, tais como porosidade e permeabilidade (HODDER et al., 2017). Adicionalmente, durante a extração de amostras naturais, podem ser introduzidos defeitos extrínsecos, como marcas de corte ou micro fraturas, que podem ser prejudiciais para testes futuros.

Desta forma, autores como Osinga et al. (2015) e Primkulov et al. (2017) tornam explícita a necessidade de encontrar uma forma de obtenção de amostras consistentes para reprodução e validação experimental dos modelos numéricos estudados.

2.2.3 Meios porosos artificiais

O escoamento de fluidos não newtonianos através de leitos empacotados representa a idealização de muitos processos industriais como operações de absorção, arraste (*stripping*) ou catálise, e também inclui processos de recuperação de hidrocarbonetos de reservatórios (TIU et al., 1997; PERRY et al., 1997). O maior interesse na realização dos estudos envolvendo leitos empacotados compostos por partículas/unidades com formatos esféricos, está no entendimento de aplicações que necessitam de previsões de gradientes de pressão, por atrito de fluidos, em leitos de partículas a uma determinada taxa de fluxo (CASTRO; RADILLA, 2017). Colunas de leito empacotado, consistem em estruturas cilíndricas preenchidas por material empacotado que por sua vez podem possuir unidades com formas e tamanhos randômicos, como areia ou carvão, ou podem ser compostas por unidades com formas e tamanhos uniformes, como esferas ou cilindros de vidro.

Quando um fluido passa através dos vazios ou canais interconectados existentes em um leito empacotado, este interage com as unidades do leito, que representam obstáculos ao escoamento, causando uma queda de pressão. Os parâmetros-chave de uma coluna de leito empacotado são geralmente o tamanho das unidades, porosidade e altura da coluna. Tradicionalmente, o principal método de

análise de fluxo de fluidos em leitos empacotados é o experimental. No entanto, com desenvolvimento de análises computacionais, o escoamento pode ser simulado utilizando, por exemplo, a aplicação de técnicas de fluidodinâmica computacional (CFD) (mais detalhes sobre estas técnicas podem ser vistos no estudo de Dixon et al. (2013).

Wang et al. (2017) utilizaram leitos empacotados de esferas de vidro em seu estudo, tratando este como correspondente a areia não consolidada, gerando meios porosos granulares e assumindo estes meios como estruturas de referência para estudo de permeabilidade de rochas de reservatório. Gueven et al. (2017), trabalharam com leitos de esferas de vidro, que após empacotamento foram submetidos a um procedimento de sinterização, de forma a simular o processo de compactação que as rochas de reservatório sofrem durante sua formação. Neste estudo, os autores salientam que a permeabilidade dos meios porosos obtidos não está apenas atrelada com sua porosidade, mas também é fortemente afetado pela dimensão da garganta de poro.

Han et al. (2019), desenvolveram estudos na mesma linha dos autores anteriores, sendo empregados meios porosos obtidos pelo empacotamento de esferas de vidro, com e sem submissão ao procedimento de sinterização, para avaliar a aplicabilidade do método de Kozeny-Carman (KC), o qual utiliza principalmente das medidas de porosidade e área superficial específica para predição de permeabilidade (KOZENY, 1927; CARMAN, 1937). Neste estudo, os autores consideraram a estrutura de poros obtida pelo método que envolveu a sinterização como tendo efeitos semelhantes ao que os parâmetros de tamanho de partículas, empacotamento, compactação e cimentação tem em rochas de reservatório, obtendo ainda estruturas homogêneas e livres de fraturas. Os resultados obtidos pelas equações de KC para os meios porosos analisados, com porosidade entre ~31,9 e 41,2%, foram próximos aos obtidos por rochas de reservatórios com alta porosidade (25-30%) ou com baixa cimentação e com tamanho de partículas relativamente homogêneo, mostrando a aplicabilidade do método de fabricação de meios porosos proposto pelos autores em estudos ligados à área de petróleo e gás.

Nos últimos anos, tem crescido o interesse na produção de meios porosos cerâmicos. Isso está ligado principalmente as propriedades que estes materiais são capazes de oferecer, tais como, alta área de superficial, alta permeabilidade, baixa densidade, baixa condutividade térmica e resistência química. Tamanho de célula,

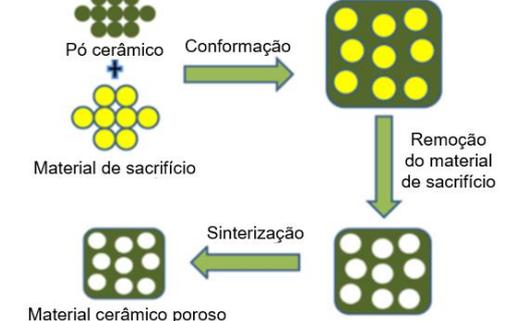
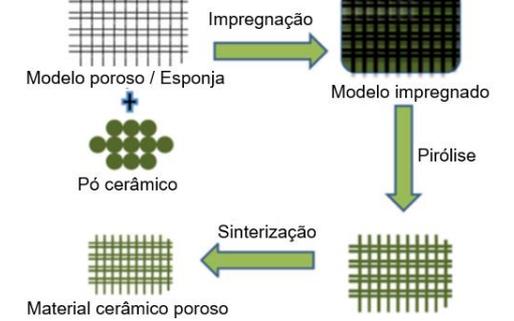
morfologia e o grau de interconexão entre os poros, são alguns fatores, que influenciam no potencial de aplicação desses materiais. Geralmente, materiais porosos com células fechadas possuem aplicações em isoladores térmicos, enquanto aqueles com poros interconectados (célula aberta), são empregados em usos que envolvem o transporte de fluidos, como filtros e catalisadores (GUO; WANG; HE, 2018; BINNER, 2005).

Ainda não existe um processo de fabricação suficientemente flexível para obtenção de todos os tipos de estruturas cerâmicas porosas adequadas às aplicações tecnológicas das diferentes áreas da ciência (SEPULVEDA, 1997). Com isso, diversas técnicas de processamento vêm sendo desenvolvidas visando ampliar a gama de métodos que tornam possíveis a construção destas estruturas, sendo suas aplicações fortemente relacionadas a parâmetros estruturais e composicionais dos materiais, tais como, tamanho de poro, forma, distribuição, conectividade, tortuosidade, entre outros (BINNER, 2005).

As principais formas tradicionais para geração de meios porosos cerâmicos com macro porosidade podem ser divididas em quatro grupos, sendo eles (i) sinterização parcial – Quadro 2a, (ii) material de sacrifício – Quadro 2b, (iii) réplica – Quadro 2c e (iv) *direct foaming* – Quadro 2d (NISHIHORA et al., 2018). Mais informações sobre estes métodos são encontradas nos estudos de Eom, Kim e Raju (2013), Dittmann, Koos e Willenbacher (2013) e Studart et al. (2006).

Processos de fabricação recentes que operam por manufatura aditiva (AM) vêm ganhando espaço no processamento de materiais cerâmicos, e alguns já são reconhecidos como meios viáveis para obtenção de estruturas cerâmicas com geometrias celulares. O emprego da manufatura aditiva se torna ainda mais interessante pela possibilidade de ser parcialmente combinada as técnicas tradicionais de obtenção de meios porosos, tornando possível a construção de peças de forma customizada e com estrutura com hierarquia de tamanho de poros (MAURATH; WILLENBACHER, 2017).

Quadro 2 – Principais métodos de obtenção de meios porosos cerâmicos

	Esquemático de funcionamento	Descrição
(a)	 <p>Pó cerâmico → Conformação → Sinterização (Formação de pescoços) → Ampliação → Material cerâmico poroso</p>	<p>Sinterização parcial:</p> <ol style="list-style-type: none"> (1) Preparação do corpo verde com ou sem aglutinante a partir do pó cerâmico em suspensão ou por compactação; (2) Queima de aglutinantes seguido de sinterização ou sinterização direta
(b)	 <p>Pó cerâmico + Material de sacrifício → Conformação → Remoção do material de sacrifício → Sinterização → Material cerâmico poroso</p>	<p>Material de sacrifício:</p> <ol style="list-style-type: none"> (1) Adição do material de sacrifício ou precursor cerâmico em estado sólido ou líquido; (2) Secagem, pirólise ou evaporação para remoção do material de sacrifício; (3) Sinterização.
(c)	 <p>Modelo poroso / Esponja + Pó cerâmico → Impregnação → Modelo impregnado → Pirólise → Sinterização → Material cerâmico poroso</p>	<p>Réplica:</p> <ol style="list-style-type: none"> (1) Impregnação ou infiltração de um modelo poroso natural ou sintético por uma suspensão cerâmica ou precursor cerâmico (2) Secagem, remoção do modelo poroso (3) Sinterização
(d)	 <p>Suspensão Cerâmica + Gás → Injeção de gás → Secagem → Sinterização → Material cerâmico poroso</p>	<p>Direct foaming:</p> <ol style="list-style-type: none"> (1) Incorporação de um gás em uma suspensão cerâmica ou precursor cerâmico (2) Estabilização e secagem (3) Sinterização

Fonte: Adaptado de EOM; KIM; RAJU (2013) e DITTMANN; KOOS; WILLENBACHER (2013)

Legenda: (a) sinterização parcial;
 (b) material de sacrifício;
 (c) Réplica;
 (d) *Direct foaming*.

Avanços em processos de fabricação de manufatura aditiva oferecem novas perspectivas para produção de amostras consistentes de meios porosos com propriedades análogas as de rochas naturais (JIANG; ZHAO, 2015; JIANG et al., 2016). Para Gomez et al. (2017), a obtenção destes meios porosos artificiais permitem diversas possibilidades na experimentação de fenômenos físicos, entre elas:

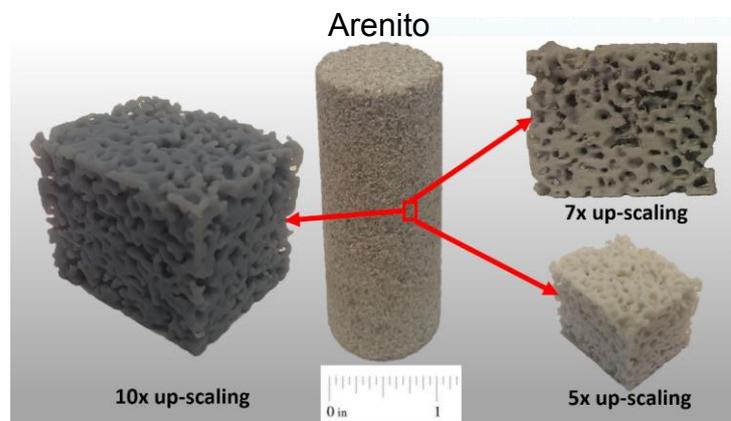
- a) Idealmente soluciona problemas de heterogeneidades de propriedades que ocorrem entre amostras de um mesmo lote de rochas naturais durante os procedimentos de testes. Adicionalmente, o teste e a modelagem da mesma topologia de poros com o mesmo material constituinte possibilitam avançar na compreensão dos mecanismos de transporte;
- b) Permite o desenvolvimento de estruturas porosas funcionais, e com isso, permite incorporar descontinuidades propositais em corpos de prova, para posteriormente realizar experimentos geomecânicos aplicados em rochas de reservatórios, melhorando a compreensão e controle do fluxo em meios fraturados;
- c) Permite abordar questões que envolvem o aumento de escala a partir das propriedades de uma rocha digital (aquela obtida através do uso de técnicas como microtomografia), auxiliando na validação de modelos teóricos.

Ishutov et al. (2018) destacam quatro desafios principais para o emprego da manufatura aditiva na produção de rochas artificiais a partir de modelos digitalizados, sendo: (a) resolução de captura apropriada dos processos de digitalização, como microtomografia, que reflitam as propriedades reais de rochas naturais, (b) resolução e precisão das máquinas de AM para reprodução de peças com propriedades equivalentes a de rochas naturais, (c) materiais para uso em máquina de AM que respondam quimicamente e fisicamente de forma similar aos materiais encontrados em rochas naturais e (d) uso de tecnologias que permitam o emprego de multimateriais de forma a gerar peças que representem o sistema de uma rocha natural.

Osinga et al. (2015) defendem que os processos de manufatura aditiva são de grande importância e podem solucionar muitos problemas encontrados em rochas naturais, no que diz respeito a experimentos laboratoriais, permitindo a obtenção de

múltiplas amostras com as mesmas propriedades e o controle de características como tamanho e distribuição de tamanho de partículas, angularidade de partículas, posição e geometria de descontinuidades, quantidade e tipo de material de cimentação (aglutinante). Estes autores ainda relatam que embora existam várias vantagens, o uso de materiais semelhantes aos encontrados em rochas de reservatórios, como areia, ainda não foram adequadamente explorados pela comunidade científica para fabricação de amostras com propriedades análogas as de rochas naturais. Ainda é ressaltado que, na literatura prevalecem aqueles estudos em que foram processados materiais poliméricos para fabricação das rochas análogas como, em especial, as pesquisas de Ishutov et al. (2015, 2017a, b) cujo o foco está na representação de estruturas internas de rochas naturais (exemplo: poros, gargantas de poros, porosidade e permeabilidade) a partir da fabricação por AM de rochas digitais em escala de ampliação obtidas através de digitalização por tomografia computadorizada, conforme pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 – Rocha digital reproduzida utilizando escala de ampliação



Fonte: Adaptado de ISHUTOV et al. (2015) e ISHUTOV; HASIUK (2014)

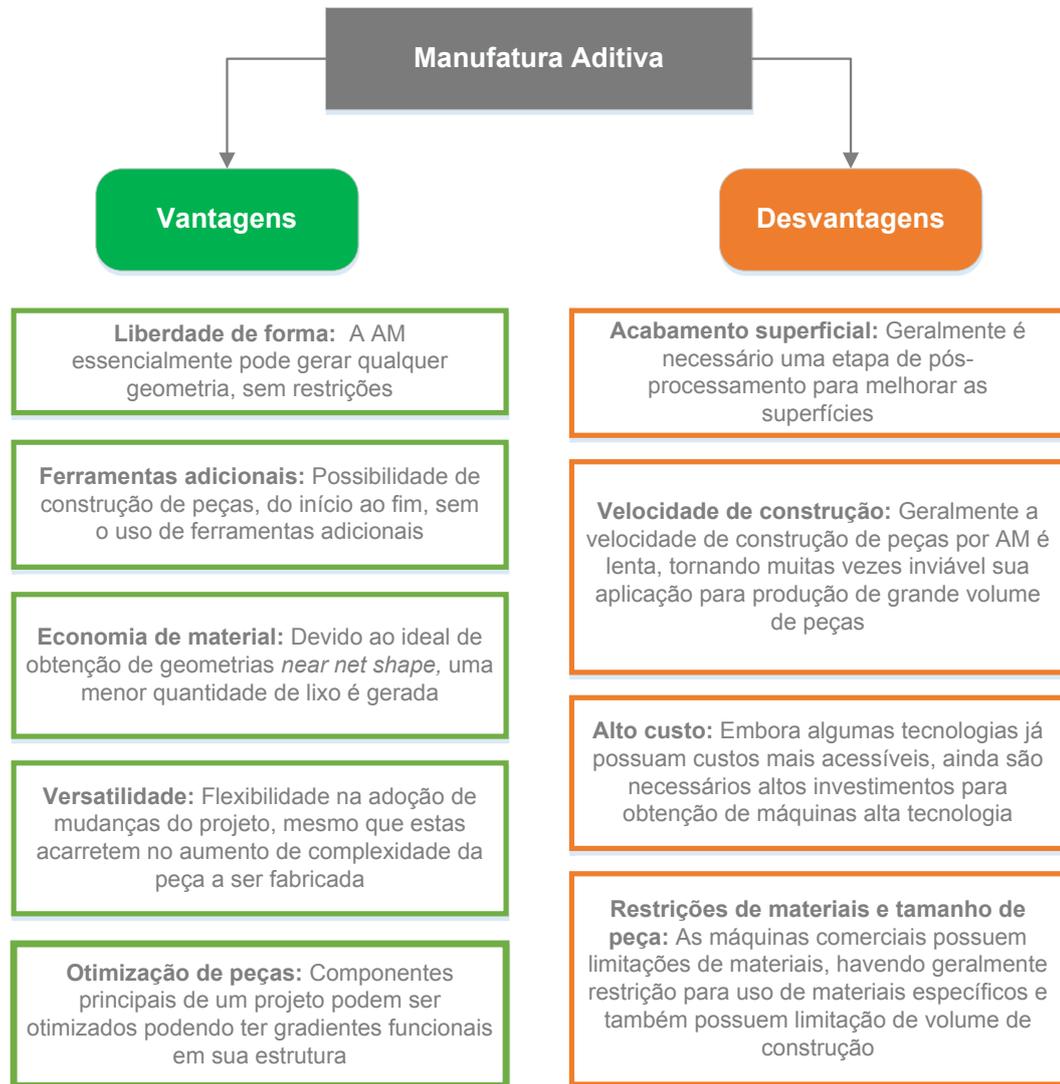
Embora o uso de meios porosos poliméricos obtidos por manufatura aditiva com propriedades semelhantes às de rochas naturais estejam sendo estudados e apresentem resultados interessantes, Hodder et al. (2017) discutem que o uso de materiais como silicatos, por exemplo, areia, abre novos horizontes visto que os modelos físicos obtidos não só possuirão propriedades físicas parecidas, mas também apresentarão composições químicas semelhantes. Salientam que os avanços nos desenvolvimentos de máquinas de manufatura aditiva que empregam materiais cerâmicos, devem solucionar o problema de obtenção de amostras e ainda deve

resultar na possibilidade de produção de geomateriais artificiais para obtenção de materiais sintéticos de referência, para controle de qualidade nos testes geotécnicos.

2.3 **Manufatura aditiva**

A manufatura aditiva (additive manufacturing - AM), também conhecida por fabricação de forma livre (SFF - *Solid Free-Form Fabrication*), prototipagem rápida (RP- *Rapid Prototyping*) ou ainda como impressão 3D (em áreas não técnicas) surgiu em meados dos anos 80 (GAO et al., 2015; VAEZI et al., 2013; HUANG et al., 2013). É então definida pela norma ISO/ASTM 52900 (2015), como tecnologias de obtenção de modelos físicos 3D a partir da adição de material usualmente realizada pelo empilhamento de camadas. Em comparação com outros processos de fabricação, a manufatura aditiva apresenta algumas vantagens e desvantagens que influenciam em sua aplicação, sendo as principais apontadas na Figura 9.

Figura 9 – Vantagens e desvantagens da manufatura aditiva



Fonte: Adaptado de BANDYOPADHYAY; GUALTIERI; BOSE (2015)

Segundo Gibson, Rosen e Stucker (2015), várias formas de classificação das tecnologias de AM são encontradas na literatura, sendo algumas bastante populares, como a proposta por Burns (1993) e utilizada por Kruth, Leu, Nakagawa (1998) que leva em conta as tecnologias de base adotadas para construção das peças (uso de *lasers*, tecnologias de extrusão ou cabeçotes de jateamento), ou então, a proposta por Kruth (1991) e mencionada por Chua e Leong (1998) que considera como fator classificatório o estado de fornecimento da matéria-prima utilizada, dividindo neste caso as categorias entre processos baseados em: líquido, sólido e pó.

Entretanto, mais recentemente, através da norma ISO/ASTM 52900 (2015), foi proposta a classificação dos processos de AM em sete categorias, sendo elas apresentadas no Quadro 3. Nesta nova classificação, cujo as terminologias são tratadas na norma ASTM F2792–12a (2013), o que diferencia estes processos são as

tecnologias e os princípios utilizados para depositar material de forma a realizar a coalescência entre camadas (HUANG; MARCH, 2014).

Quadro 3 – Classificação, ISO/ASTM 52900, dos processos AM aplicados a cerâmicos

Classificação ISO/ASTM 52900:2015	Definição do princípio	Tecnologias aplicadas em materiais cerâmicos
Deposição com Energia Direcionada (<i>Directed energy deposition</i>)	Energia térmica é focada em uma pequena região, aquecendo o substrato e executando a fusão do material conforme este vai sendo depositado	<i>Directed energy deposition</i> <i>Hybrid fused deposition modelling – Directed energy deposition</i>
Fusão de leito de pó (<i>Powder bed fusion</i>)	Energia térmica funde seletivamente regiões de um leito de material em pó	<i>Slurry coating</i> <i>Electrophoretic deposition</i> <i>Aerosol-assisted spray</i> <i>Slurry spraying</i> <i>Selective Laser Melting</i>
Fotopolimerização em Cuba (<i>Vat photopolymerization</i>)	Foto polímero líquido é seletivamente curado por exposição a luz que ativa a polimerização	<i>Stereolithography</i>
Jateamento de material (<i>Material jetting</i>)	Gotículas do material construtivo são seletivamente depositadas e curadas/solidificadas	<i>Aerosol jet printing</i> <i>Inkjet printing</i>
Extrusão de material (<i>Material extrusion</i>)	Material é seletivamente depositado através de sua extrusão por um bico ou orifício	<i>Robocasting</i> <i>Freeze-Form Extrusion Fabrication</i> <i>Fused deposition of ceramics</i>
Adição de Lâminas (<i>Sheet lamination</i>)	Folhas de um determinado material são coladas para formar o modelo desejado;	<i>Laminated Object Manufacturing</i>
Jateamento de aglutinante (<i>Binder jetting</i>)	Partículas de material em pó são unidas pela deposição seletiva de um agente líquido aglutinante, gerando o modelo desejado;	<i>3D Printing of dry powder agglomerates</i> <i>Slurry-based three-dimensional printing</i>

Fonte: Adaptado de DECKERS; VLEUGELS; KRUTH (2014)

Embora a classificação dos processos baseada nos princípios de operação facilite o entendimento geral sobre a AM, existem características referentes aos métodos de funcionamento dos processos inerentes de cada princípio que requerem novas divisões para tornar mais clara a visualização das possibilidades que cada princípio permite quanto as suas aplicações. Uma divisão interessante se refere a distinção entre processos **diretos** e **indiretos**.

2.3.1 Processos diretos e indiretos de manufatura aditiva

Existem dois termos que estão envolvidos na definição da maioria dos processos de AM, são eles os adjetivos “direto” e “indireto”. Embora a diferenciação destes termos seja de grande importância, muitas vezes esta não é trivial e, infelizmente, muitas vezes o significado destes termos mudam de processo para

processo (TAY et al.,2003). Nos processos de esterolitografia pelo princípio de fotopolimerização em cuba e de modelagem por fusão e deposição (*Fused Deposition Modelling* - FDM) pelo princípio de extrusão de material, o termo “indireto” significa que o processo é usado para obtenção de moldes que darão a forma da peça desejada, ao invés de construir a peça diretamente. Nos processos que operam com cabeçotes de jateamento, o termo “direto” significa que uma suspensão contendo o material de construção é jateada para formar a peça final, já o termo indireto, significa que um aglutinante é jateado sobre um leito de material, em pó ou suspensão, de forma a aglutinar as partículas e gerar a peça desejada. Existem outras situações em que os termos ganham diferentes conceitos, o que torna ainda mais difícil a compreensão, e devido a isto, é importante deixar claro o significado a que se referem.

Utilizando estes mesmos termos, Zocca et al. (2015), propõem a divisão dos processos de manufatura aditiva em duas categorias:

- 1) **Processos diretos**: O material de construção é depositado apenas nas porções que darão forma à peça final. Estão nesta categoria os princípios de extrusão de material, deposição com energia direcionada e jateamento de material.
- 2) **Processos indiretos**: Ocorre primeiramente a deposição de uma camada uniforme de material de construção (fatia / camada da peça), e nesta é seletivamente gerada (através de mecanismos que promovem a polimerização, recorte, aglutinação ou sinterização da porção de material) a seção transversal da peça. Ao completar a construção de todas as camadas, o material que envolve a peça é removido e tem-se a peça final com a forma desejada. Estão nesta categoria os princípios de fusão de leito de pó, fotopolimerização em cuba, adição de lâminas e jateamento de aglutinante.

Os processos diretos, geralmente necessitam de estruturas de suporte e são mais lentos, uma vez que estas estruturas devem ser construídas e o material de construção é depositado de forma sequencial, ou seja, o preenchimento das camadas correspondentes às peças presentes na plataforma de construção é realizado de forma independente (uma após outra). Em contrapartida estes processos são mais promissores no emprego de multi-materiais.

Os processos indiretos possuem algumas vantagens como, não necessitar de estruturas de suporte, uma vez que o material sobressalente a porção da seção da peça desempenha esta função. Esses processos permitem a construção simultânea

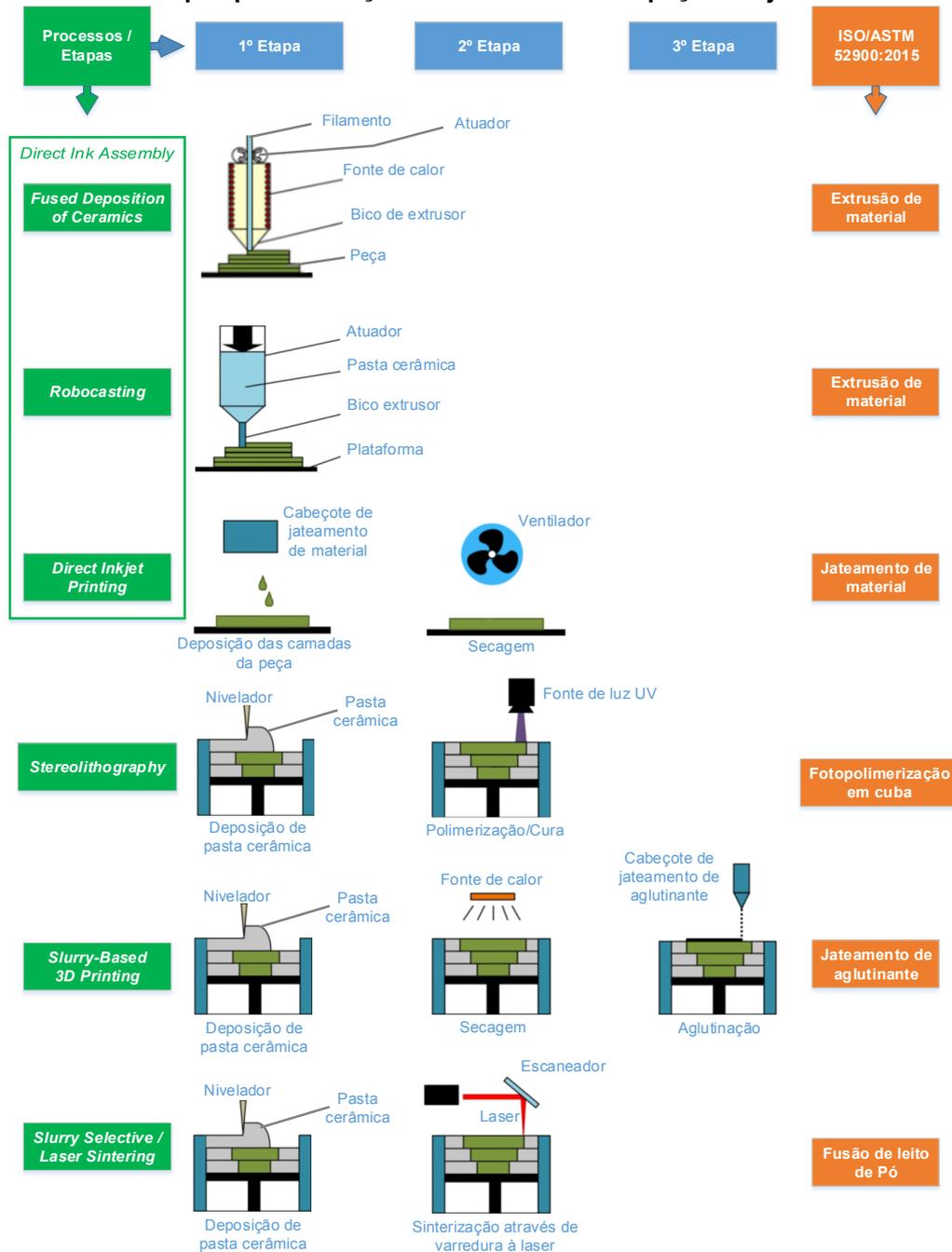
de várias peças, ou seja, permitem que peças sejam inseridas uma dentro de outra na etapa de construção, visto que a cada camada ocorre a deposição de material correspondente a toda área da plataforma de construção. Entretanto, esses processos apresentam dificuldades quando se deseja trabalhar com diferentes materiais ao mesmo tempo, ou quando se deseja obter peças com vazios internos, uma vez que o material sobressalente fica aprisionado pelas paredes das peças.

2.3.2 Manufatura aditiva de materiais cerâmicos

As tecnologias de AM vêm sendo aplicadas para fabricação de peças fazendo uso de vários tipos de materiais, incluindo polímeros termoplásticos, resinas, metais e até mesmo cerâmicos. Recentemente, peças cerâmicas verdes com microestrutura adaptável podem ser geradas por AM a partir dos modelos virtuais projetados com auxílio de um programa CAD 3D, sendo então pós-processadas para obtenção de suas propriedades finais.

Alguns processos de AM que visam a obtenção de peças cerâmicas utilizam a matéria-prima na forma de suspensões, ou pastas. Os principais processos de AM que operam desta forma e seus respectivos princípios de funcionamento são ilustrados na Figura 10. Destes, seguindo a classificação proposta por Zocca et al. (2015) para processos diretos e indiretos, se enquadram em **processos indiretos** os denominados estereolitografia (SL), *3D Printing baseado em pastas* (S-3DP), e sinterização seletiva a laser baseado em pastas (S-SLS). Enquanto na classificação de **processos diretos** estão os processos *direct inkjet printing* (DIP), *robocasting* (RC) e fusão e deposição de cerâmicos (FDC). Os processos ditos diretos, que envolvem o uso suspensões como matéria-prima, são os mais usuais de serem encontrados e podem ser representados pelo termo *direct ink writing* (DIW), proposto pela primeira vez por Lewis e Gratson (2004).

Figura 10 – Principais processos que utilizam materiais cerâmicos como matéria-prima e as etapas para obtenção de cada camada da peça desejada



Fonte: Adaptado de FRANKS et al. (2017)

Existem também processos que operam com o material cerâmico na forma de pó. Entre eles, está o processo *3D printing* (3DP), que realiza a união das camadas de pó a partir da deposição seletiva de uma solução aglutinante camada após camada. Outro processo que segue a mesma linha é o de sinterização seletiva a laser (SLS), que realiza a união das partículas a partir da sinterização parcial ou fusão, de fases aglutinantes que recobrem o pó, com uso de *laser*.

Para aplicações técnicas de peças cerâmicas, o problema da utilização de métodos que AM que operam com o material na forma de pó consiste que, na maioria dos casos, ocorre grande dificuldade em se alcançar peças cerâmicas com densidade relativa acima de 95%. É assim necessário a adição de agentes dopantes, líquidos formadores de fases, pós-processamento por compactação isostática ou infiltração de outros componentes, como resinas.

No entanto, o que é um problema para algumas aplicações pode ser visto como uma vantagem para outras. O processo indireto 3DP de manufatura aditiva, que opera pelo princípio de jateamento de aglutinante, tem mostrado ser promissor em aplicações que visam a produção de peças com arquitetura porosa que não possuem rigor de possuir bom acabamento superficial (ZHANG et al., 2014). Uma vez que permite controle razoável sobre tamanho de poros, conectividade e geometria, este processo vem sendo largamente utilizado na fabricação de estruturas do tipo *scaffolds* em áreas como engenharia de tecidos e na fabricação de dispositivos que visam a liberação localizada e controlada de medicamentos (BANDYOPADHYAY; BOSE, 2020; VITHANI et al., 2019; VANGAPALLY et al., 2017).

2.3.3 *Direct Ink Writing (DIW)* – meios porosos

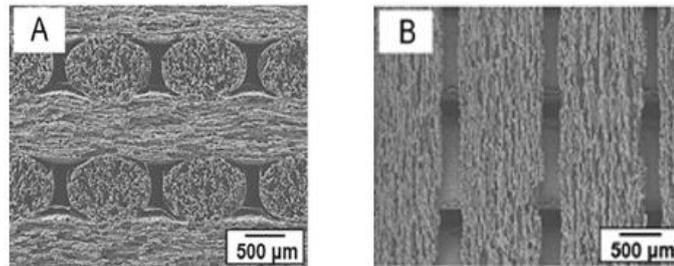
O termo *direct ink writing (DIW)* compreende aquelas tecnologias de fabricação por AM que empregam dispositivos de deposição de suspensões (também conhecidas pelo termo *ink*) controlados por computador de forma a possibilitar a obtenção de estruturas e/ou composições adaptáveis às suas respectivas aplicações (LEWIS, 2006). Segundo Rueschhoff et al. (2016), os processos de DIW baseados na extrusão de materiais na forma de suspensões possuem habilidade para gerar estruturas cerâmicas *near-net shape*, ou seja, com propriedades geométricas e dimensionais próximas as necessárias para aplicação direta das peças. Adicionalmente, permite a obtenção de geometrias complexas e relativamente fáceis de serem densificadas devido à alta concentração de material cerâmico presente nas suspensões utilizadas como matéria-prima. Para Tang et al. (2018), estes processos são considerados promissores para produção de componentes cerâmicos para indústria, sendo bastante utilizados para construção de estruturas do tipo *scaffolds* com arquitetura e porosidade adaptáveis.

Já no processo direto *direct inkjet printing* (DIP), são utilizadas suspensões cerâmicas para construção de estruturas pela formação e deposição de gotículas, que são individualmente e seletivamente jateadas por um cabeçote de impressão, dando origem a finas camadas que consistem em seções transversais da peça desejada. Estas suspensões, que tipicamente apresentam teores de sólidos inferiores a 30%, consistem em partículas cerâmicas dispersas em um veículo formado por uma fase líquida contendo aditivos que promovem sua estabilização, ajuste de viscosidade e tensão superficial, e ainda controlam parâmetros de jateamento e secagem das gotículas cerâmicas (ZOCCA et al., 2015).

Segundo Rueschhoff et al. (2016), embora este método permita o uso de uma grande variedade de materiais, geralmente mais de 50 %vol das suspensões utilizadas consiste em materiais orgânicos, o que resulta em acentuadas retrações nas dimensões das peças durante o pós-processamento. Lewis et al. (2006) relatam que este alto teor de orgânicos é benéfico para conferir resistência a peça verde, entretanto, faz com que seja necessário maior gasto de tempo na etapa de remoção de orgânicos (deve ser realizada lentamente) durante o procedimento de queima, e geralmente é a causa de alterações dimensionais, que podem provocar falhas, como fraturas, nas peças. Processos diretos baseados em gotículas, como o DIP, comumente apresentam menores percentuais de sólidos do que processos baseados em extrusão, o que é compreendido pelo modo que as gotículas são formadas e depositadas (FRANKS et al., 2017).

Características interessantes vem sendo implementadas a meios porosos obtidos via DIW baseado em extrusão. Moon et al. (2015a), utilizaram canfeno como material de sacrifício para gerar poros no processamento de óxido de alumínio (alumina). No estudo utilizaram suspensões de 15, 20 e 25 %vol de alumina em relação ao canfeno, com 3 %m de oligômero de poliéster (Hypermer KD-4) como dispersante. Foram obtidas estruturas do tipo *scaffold* com ~77, ~72 e ~67% de porosidade do menor para o maior teor de alumina, sendo que, respectivamente, ~58, ~45 e ~36% desta porosidade corresponde a fração de microporos incorporados ao material pela ação do canfeno. Nesse estudo também foi verificada a orientação dos poros no sentido da extrusão do material, conforme pode ser observado na Figura 11. Esse fenômeno também foi notado no estudo de Choi et al. (2015), e atribuído a deformação do canfeno, tendo seu alongamento ocorrido ao passar pelo bico extrusor durante o processamento.

Figura 11 – Micrografias de peças porosas de alumina com canfeno como material de sacrifício

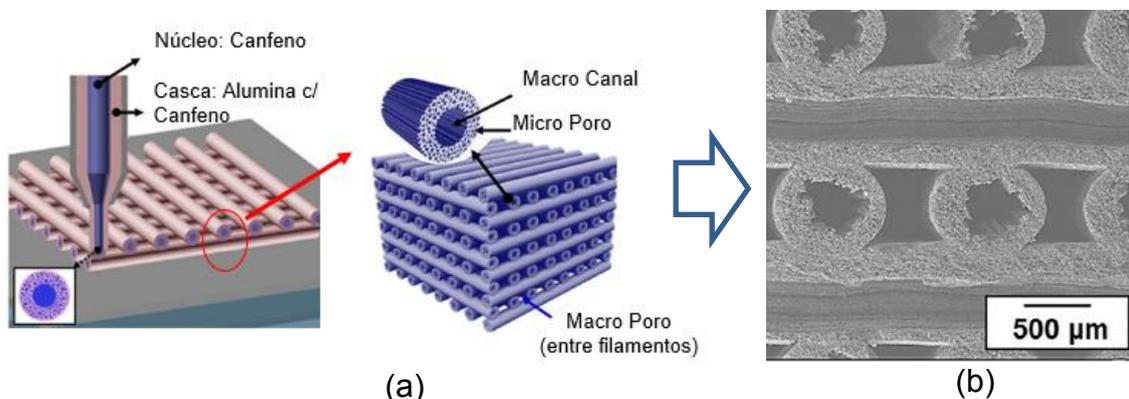


Fonte: MOON et al. (2015a)

Legenda: (a) Seção transversal
(b) Seção longitudinal

Moon et al. (2015b), avançaram em seus estudos com alumina/canfeno conseguindo obter filamentos tubulares (ocos) com alta porosidade baseados em processo de co-extrusão, conforme ilustrado na Figura 12a. Neste estudo foram obtidas diferentes tipos de porosidade, sendo denominado de microporo a porosidade presente no material, macroporo a porosidade modelada em *software* CAD 3D e de canais a porção oca no interior dos filamentos. A composição da suspensão cerâmica foi a mesma do estudo anterior, e as estruturas geradas também foram semelhantes em geometria, sendo scaffolds com camadas intercaladas com orientação de 0 e 90 graus. As amostras geradas, foram liofilizadas e levadas ao forno para sinterização a 1600 °C. As porosidades obtidas pelos *scaffolds* foram de ~86, ~81 e ~74%, sendo que dessas, respectivamente, 76, 67 e 54 % correspondem a micro porosidades obtidas pelas estruturas de 15, 20 e 25 %vol de alumina, por esta ordem. Na Figura 12b pode ser observada uma micrografia da estrutura com 25 %vol de alumina. Nesses estudos pode ser verificado a possibilidade de adaptar a porosidade com base no teor de alumina inicial das formulações.

Figura 12 – Processamento por co-extrusão de alumina com canfeno

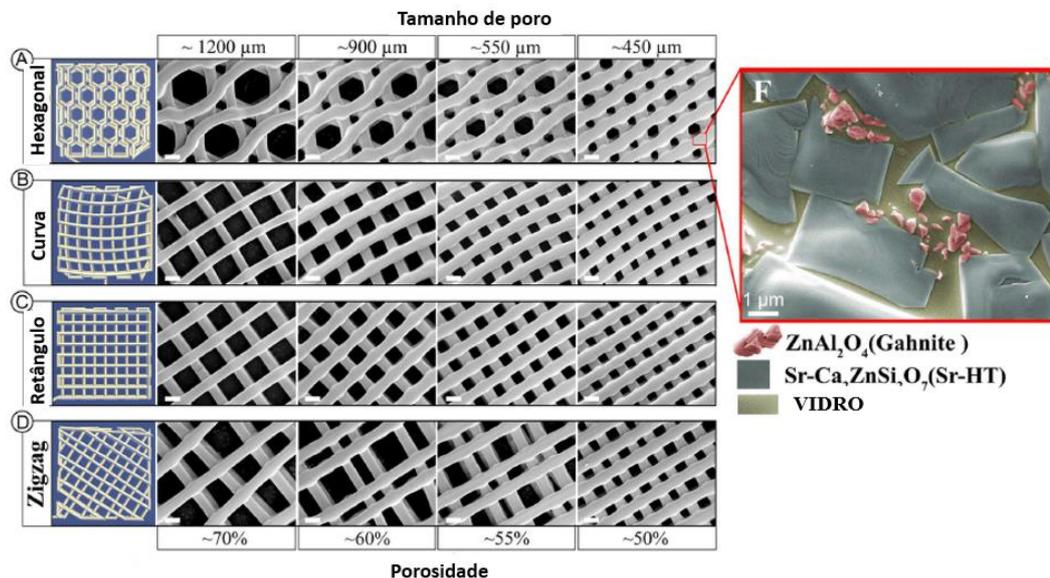


Fonte: Adaptado de MOON et al. (2015b)

Legenda: (a) Desenho esquemático de funcionamento do processo de co-extrusão
(b) Micrografia ilustrando os três tipos de poros obtidos

Roohani-Esfahani, Newman e Zreiqat (2016), também utilizaram a técnica DIW para construir meios porosos, cujo as estruturas internas foram planejadas de forma a manipular as geometrias e tamanhos de dos poros. Neste estudo, um material biocerâmico denominado Sr-HT Gahnite (Patente #AU2011903923) foi processado gerando corpos com diferentes estruturas de preenchimento, conforme ilustrado na Figura 13. Os resultados demonstraram que a estrutura porosa gerada a partir de hexágonos obteve valores de resistência a compressão mais satisfatórios, partindo de 90 MPa para ~70% de porosidade e atingindo 180 MPa para 50% de porosidade.

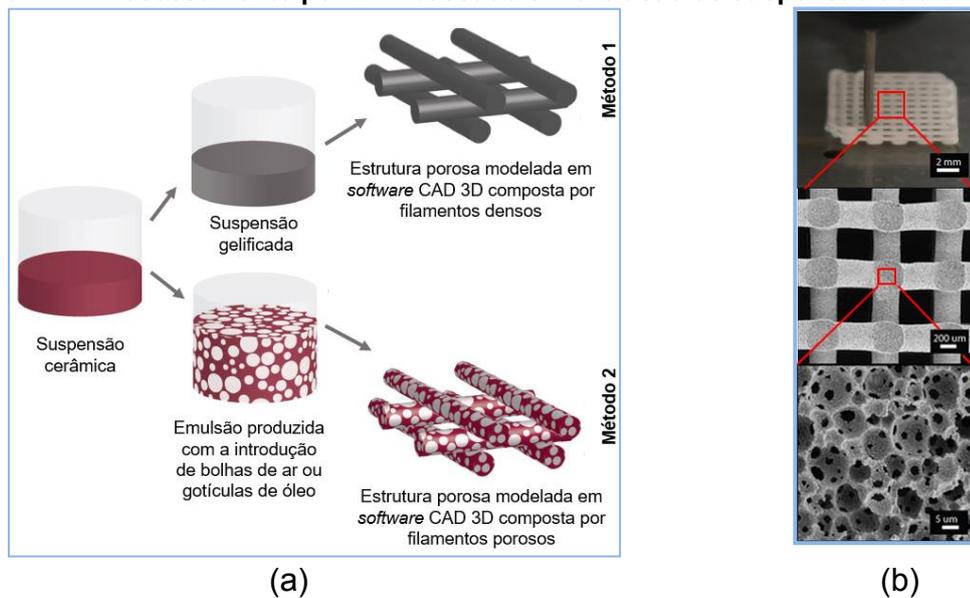
Figura 13 – Estruturas porosas cerâmicas com diferentes estratégias de preenchimento



Fonte: Adaptado de ROOHANI-ESFAHANI; NEWMAN; ZREIQAT (2016)

Minas et al. (2016), investigaram a criação de estruturas com hierarquia de tamanhos de poros a partir da combinação do processo DIW baseado em extrusão com o processo de emulsificação de suspensão de alumina (Figura 14a). Neste estudo, conforme ilustrado na Figura 14b, a hierarquia de tamanhos é dada por poros maiores planejados em programa CAD 3D (estrutura *scaffold*) e os poros menores decorrentes do método de preparo do material de deposição, no qual são introduzidas bolhas de ar ou gotículas de óleo que originarão os poros.

Figura 14 – Processamento por DIW baseado em extrusão de suspensão de alumina



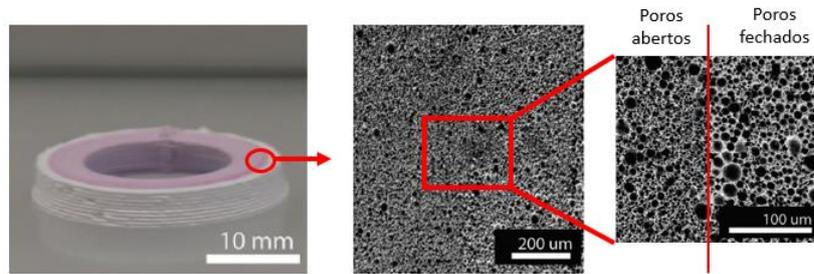
Fonte: Adaptado de MINAS et al. (2016)

Legenda: (a) Esquemático do método para obtenção de hierarquia de tamanho de poros

(b) Estrutura gerada com gotículas de óleo (poros maiores) e PVA (poros menores)

No mesmo estudo, foi notado que a adição de PVA, inicialmente prevista para agir como meio para aumento de resistência a verde das peças e para aglutinar as partículas, fez com que a tensão de escoamento da emulsão caísse a um patamar incompatível com o processo a ser usado. Com isso, para corrigir este problema, foi aumentando de 0,04 para 0,08 mmol.g⁻¹ o teor de ácido propiônico. Interessantemente, estes testes levaram ao desenvolvimento de duas composições. A primeira, sem PVA e com apenas o ácido propiônico, resultou em uma fina estrutura de poros ($5 \pm 2,8 \mu\text{m}$) com porosidade fechada e distribuição de poros estreita. A segunda, com 1% de PVA, resultou em uma estrutura de poros com porosidade homogênea e interconectada, com média de tamanhos de poros de $4,6 \pm 2,2 \mu\text{m}$. Segundo os autores, os materiais desenvolvidos combinados com o processo escolhido, permite um controle independente de macro porosidade em escalas milimétricas ou micrométricas, podendo serem obtidas estruturas com porosidade aberta ou fechada na mesma peça (Figura 15), que não poderiam ser obtidas por processos tradicionais de fabricação de estruturas cerâmicas porosas.

Figura 15 – Estrutura porosa resultante do uso de emulsão de suspensão de alumina aditivada

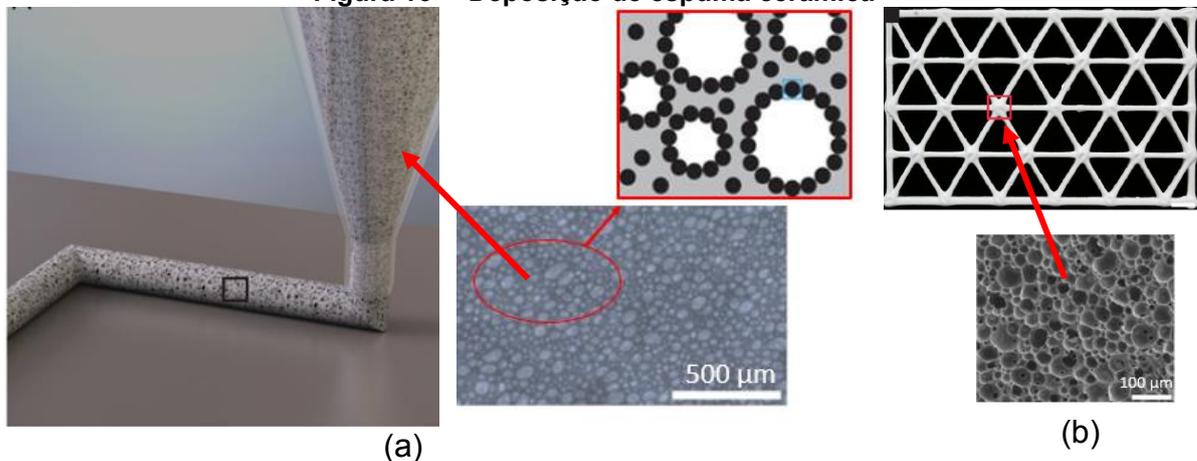


Fonte: Adaptado de MINAS et al. (2016)

Legenda: No detalhamento, na divisão da esquerda, poros abertos resultado da adição de 1% de PVA e na direita poros fechados obtidos sem a adição de PVA

Muth et al. (2017) se basearam na combinação de DIW com métodos de obtenção de peças cerâmicas compostas por espumas, de células abertas ou fechadas, conformadas através do uso de suspensões com agentes formadores de poros (porogênicos) ou de partículas estabilizadas por espumas (*particle-stabilized foams* - PSF). Os autores relataram a caracterização de meios porosos cerâmicos, com microestrutura configurável com base no tamanho das bolhas incorporadas ao material (Figura 16a) e resistência mecânica à compressão adaptável com base na geometria da estrutura fabricada.

Figura 16 – Deposição de espuma cerâmica



Fonte: Adaptado de MUTH et al. (2017)

Legenda: (a) Espuma e representação esquemática da estabilização das bolhas de ar
(b) Macroestrutura triangular e micrografia ilustrando a porosidade estrutural

Foi verificado que as espumas em forma de pasta, obtiveram tamanho de bolhas de $\sim 23 \mu\text{m}$, e depois de sinterizadas, as espumas obtiveram porosidade final de $\sim 85\%$ (Figura 16b), sendo notável que o tamanho dos poros (após sinterização) corresponderam ao tamanho das bolhas incorporadas ($\sim 23 \mu\text{m}$).

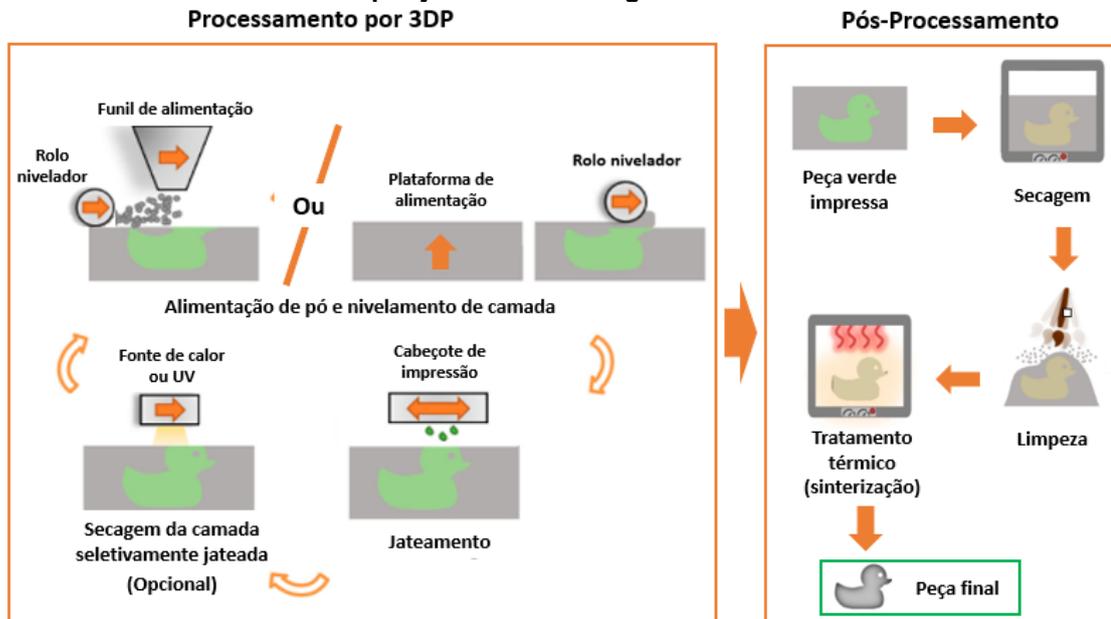
2.3.4 Processo 3DP – meios porosos

Entre os processos que trabalham com materiais cerâmicos a partir do uso de matéria-prima na forma de pó, está o *3D Printing* (3DP). Esse opera pelo princípio de jateamento de aglutinante e vem ganhando atenção devido flexibilidade no processamento de diferentes tipos de materiais, tais como metais, polímeros, compósitos e cerâmicos. O processo 3DP pode ser categorizado entre as técnicas de AM de baixo custo, não necessitando obrigatoriamente de dispositivos extras, como fontes de calor a laser ou lâmpadas de luz ultravioleta, para cura ou secagem de materiais (BANDYOPADHYAY; BOSE, 2020). Complementarmente, o processamento por esta técnica é simplificado, não necessitando ser geradas estruturas de suporte durante a construção de peças. Contudo, as peças processadas por este método geralmente possuem considerável porosidade. Isso ocorre devido a aglomeração, alta fricção e à ausência de compactação das partículas, sendo esses alguns fatores que influenciam no empacotamento do pó, bem como na densidade relativa obtida pela peça final (MALEKSAEEDI et al., 2014; GROSS et al., 2014; SUWANPRATEEB et al., 2010).

Sachs et al. (1993), foram pioneiros na implementação desse processo na fabricação de peças cerâmicas, sendo geradas peças de alumina e carbeto de silício com o uso de sílica coloidal como líquido aglutinante. Na Figura 17, é apresentado um esquemático das etapas de processamento e pós-processamento que geralmente são realizadas para fabricação de uma peça cerâmica por jateamento de aglutinante. O processamento é iniciado com a geração de uma camada plana e uniforme de pó, o que geralmente é feito por um rolo nivelador que transporta o pó da plataforma de alimentação para a região em que a peça será construída, denominada, plataforma de construção. Este procedimento, em algumas máquinas é realizado com o auxílio de um funil de alimentação, que comporta o pó de matéria-prima e o espalha sobre a plataforma de construção e então o pó é nivelado por um rolo ou lâmina niveladora. Após a camada ser gerada, o líquido aglutinante é seletivamente jateado nas regiões correspondentes a seções transversais da peça planejada em programa CAD 3D, gerando assim uma camada da peça. Posteriormente uma nova camada de pó é depositada, e este ciclo de operações se repete sequencialmente até a finalização da construção da peça. Após o processamento, é dado início as etapas de pós-processamento, em que a peça imersa no leito de pó de matéria-prima é seca, limpa

e submetida ao procedimento de sinterização, após do qual passará a ter suas propriedades físicas e químicas finais.

Figura 17 – Esquemático do processamento e pós-processamento de peças cerâmicas obtidas por jateamento de aglutinante



Fonte: Adaptado de LORES et al. (2019)

Fereshtenejad e Song (2016) afirmaram que protótipos fabricados por manufatura aditiva pela técnica 3DP podem ser largamente aplicados no estudo de rochas, podendo inclusive, reproduzir anisotropias geralmente encontradas em rochas naturais. No entanto, colocam duas limitações importantes que devem ser levadas em consideração. A primeira é a baixa resistência mecânica, o que geralmente é menor do que as rochas naturais mais frágeis. A segunda é o fato de as rochas fabricadas por manufatura aditiva geralmente apresentam ductibilidade. DesSa forma, os autores reforçam que métodos de contorno para essas dificuldades devem ser encontrados.

Autores como Primkulov et al. (2017) investigaram a fabricação de rochas artificiais denominadas de “arenitos análogos”, através da técnica 3DP, realizando os experimentos em função da propriedade de resistência à compressão uniaxial. Essa propriedade é tida como importante e descreve o comportamento de materiais rochosos frente a solicitações por esforços, e geralmente está atrelada na natureza à uma série de fatores como média de tamanho de partículas, tipo e frequência de contatos de partículas, mineralogia, tipo e quantidade de cimento, presença de umidade, orientação de deposição e discontinuidades na estrutura da rocha. Os

arenitos análogos foram construídos utilizando areia e feita a aglutinação com um líquido adesivo comercial (ExOne FB001) composto majoritariamente por álcool furfurílico. Os testes foram conduzidos com a alteração da temperatura de cura da resina e foram obtidos espécimes com resistência a compressão correspondente a 19 MPa de tensão e porosidade de ~43,8%. Resultados comparados com arenitos naturais analisados por Rohde e Fenf (1990), como Berea (17,9 MPa) e Red Jacket (23,5 MPa), e tidos como satisfatórios, mostrando o potencial do processo 3DP. Os autores salientam que o processo de 3DP para fabricação de arenitos análogos apresenta alta repetibilidade de resultados, tanto em termos geométricos e dimensionais, quanto em termos de propriedades mecânicas.

Hodder e Nychka (2018) avaliaram a alteração da molhabilidade de arenitos análogos, produzidos por 3DP e constituídos de areia e resina, a partir do processo de salinização (cobertura de uma superfície com moléculas organofuncionais), o que representa a possibilidade de melhorar a embebição espontânea destes arenitos para simulações de processos de recuperação avançada de petróleo. Os autores alegam que o sistema composto por areia e resina, apresenta duas molhabilidades distintas em que a areia é hidrofílica e a resina mais oleofílica, sendo assim o ajuste de molhabilidade torna estes modelos sintéticos mais próximos aos encontrados em reservatórios. Ardila e Chalaturnyk (2018), conduziram experimentos utilizando a mesma técnica, ou seja, com uma máquina de manufatura aditiva ExONE M-Flex 3D, abastecida com aglutinante baseado em álcool furfurílico e areia com distribuição D90 de 220 μm , no estudo foi verificado a influência da saturação de aglutinante na molhabilidade do arenito análogo, e destacado que quanto maior a saturação mais lenta será a embebição espontânea. Os autores também disponibilizaram resultados de permeabilidade, em que com 10 e 20% de saturação foram obtidos valores de 1,8 e 1 mD para permeabilidade e fração de 0,48 e 0,36 para porosidade, respectivamente. Vale frisar que neste processo, as amostras não são submetidas a sinterização, sendo realizada apenas a secagem em estufa.

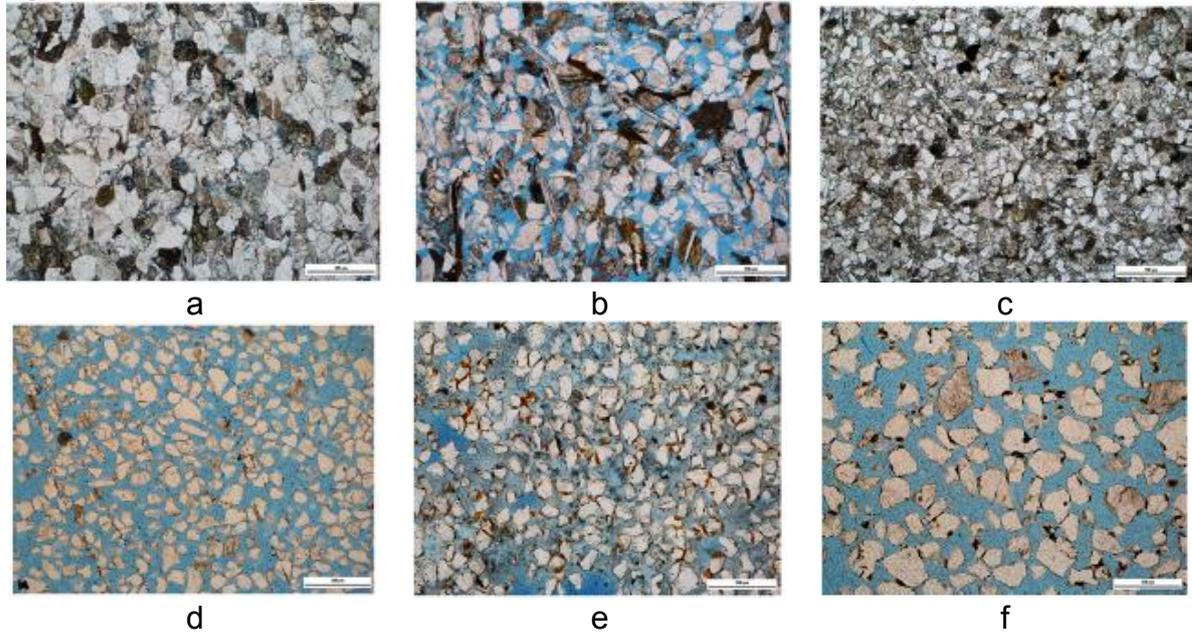
Kong et al. (2019) analisaram arenitos análogos utilizando a técnica de microtomografia (micro-CT), para caracterização da estrutura de partículas e poros de meios porosos constituídos de areia e resina, sendo constatada a anisotropia da estrutura de poros nas direções horizontal e vertical de construção. Também foi observado que mesmo obtendo uma grande diferença no valor de porosidade (16-18% para arenito Berea e 38-48% para arenitos análogos), a distribuição de tamanhos

de poros é similar ao encontrado na rocha natural, tornando válida a substituição de rochas naturais por análogas, fabricadas por manufatura aditiva.

Outros estudos foram conduzidos buscando explorar a técnica de 3DP para fabricação de rochas análogas. Ishutov et al. (2017a, b), realizaram experimentos sendo construídos espécimes em gesso, com diferentes escalas de poros para investigar as propriedades de transporte de fluidos. Na mesma linha, Kong et al. (2018) conduziram estudos para caracterizar a estrutura de poros geradas por amostras construídas por 3DP em gesso. Fereshtenejad e Song (2016), analisaram o efeito da direção de impressão, espessura de camada e saturação de aglutinante nas propriedades geomecânicas de amostras fabricadas por 3DP. Jiang et al. (2016) analisaram meios porosos gerados por manufatura aditiva para estudo de fraturas. Adicionalmente, outros estudos como o de Perras e Vogler (2018) e Gomez et al. (2019) utilizaram do processo 3DP para fabricar rochas análogas em areia e resina, sendo conduzidos testes e análises principalmente focados na caracterização de propriedades geomecânicas.

No estudo de Gomez et al. (2019), foi observado que os arenitos análogos são altamente sensíveis a aplicação de tensões confinantes aplicadas por compressão hidrostática, sendo plotada uma curva exponencial de alteração de valores de permeabilidade de 200 e 1000 mD ao aplicar tensões de 3 e 18 MPa, respectivamente, indicando uma alta compressibilidade (deformação volumétrica de 6 a 7 vezes superior à obtida por arenito Berea) e correspondendo a uma redução de permeabilidade nos corpos de prova produzidos por 3DP. Os autores ainda defendem que esta característica está diretamente ligada a alta porosidade obtida pelos modelos de AM, que ficou na ordem de aproximadamente 36%, enquanto arenitos de reservatório geralmente possuem porosidades de 9 a 24%. No entanto, os autores afirmam que os valores de permeabilidade obtidos são equivalentes aos encontrados em arenitos naturais com alta porosidade. Na Figura 18, são apresentadas seções de arenitos naturais e os obtidos sinteticamente por manufatura aditiva, com uso de máquinas comerciais das marcas Voxeljet e ExONE, no estudo de Perras e Vogler (2018). Nota-se que as partículas/grãos de areia dos arenitos obtidos artificialmente ficam bastante espaçados, o que justifica a alta porosidade pela ausência de compactação do processamento por 3DP.

Figura 18 – Lâminas delgadas de arenitos naturais e sintéticos obtidos por manufatura aditiva



Fonte: Perras e Vogler (2018)

Legenda: (a) Arenito natural Baerloch (escala: 500 μm);
 (b) Arenito natural Buchs (escala: 500 μm);
 (c) Arenito natural Massongex (escala: 500 μm);
 (d) Arenito artificial ExOne - areia (pó) + silicato (aglutinante) (escala: 500 μm);
 (e) Arenito artificial ExOne - areia (pó) + resina Furan (aglutinante) (escala: 500 μm);
 (f) Arenito artificial Voxeljet - areia (pó) + resina Furan (aglutinante) (escala: 500 μm).

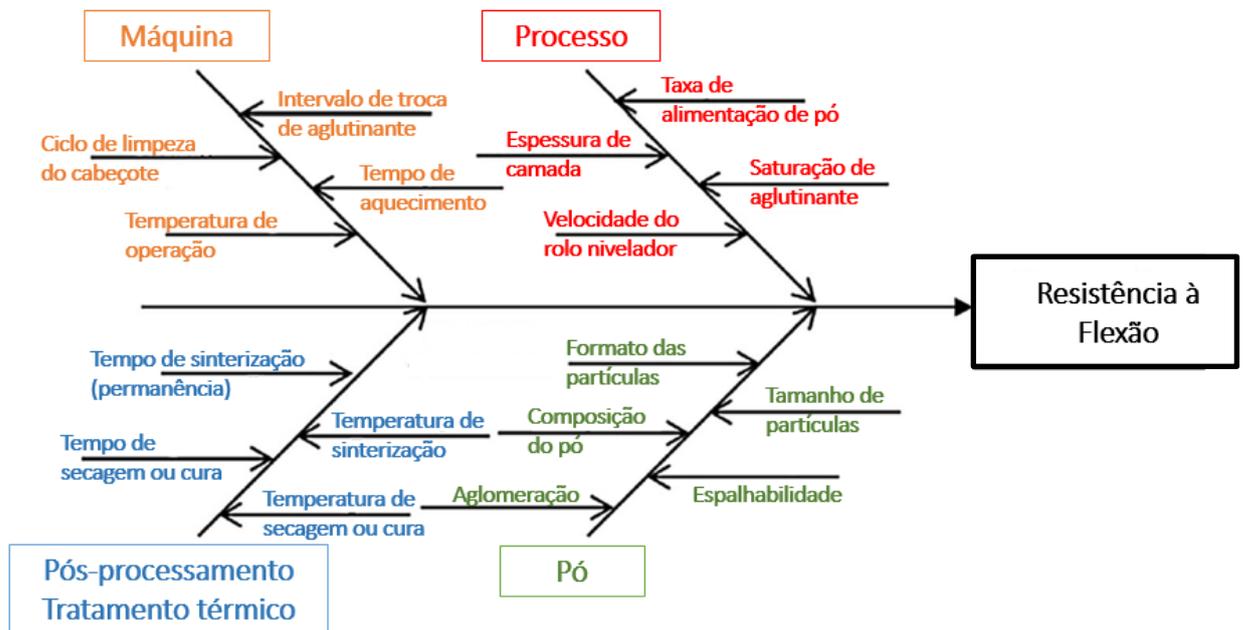
Jiang et al. (2016) apresentam resultados que mostram que a fabricação de amostras utilizando manufatura aditiva utilizando areia como material de construção é capaz de gerar formas complexas com defeitos incorporados propositalmente. Foi observado que tanto as curvas de tensão de resistência a compressão, quanto as características das fraturas e extensão das trincas foram semelhantes as observadas em rochas areníticas naturais. No entanto, no estudo, os autores relatam que mesmo as propriedades tendo comportamentos semelhantes, em magnitude, a resistência a compressão das amostras fabricadas ainda é muito inferior a encontrada em rochas naturais. Nos testes executados, as amostras apresentaram valores de resistência a compressão que permaneceram abaixo de 10 MPa, enquanto em rochas naturais geralmente são notados valores acima de 30 MPa, podendo, inclusive, possuir valores superiores a 100 MPa. Adicionalmente os autores sugerem que materiais interessantes para obtenção de meios porosos voltados a esta aplicação devem possuir alta resistência a compressão, baixa resistência a tração e fratura frágil, o que são características típicas de materiais cerâmicos.

2.3.5 Parâmetros de processamento por 3DP

No processamento por 3DP, uma variedade de propriedades relacionadas com o pó e com o líquido de aglutinante devem ser levadas em consideração. Alguns parâmetros como, densidade de empacotamento de pó, volume de aglutinante depositado, saturação de aglutinante, molhabilidade do pó, tempo e temperatura de secagem desempenham papéis importantes no sucesso da operação de construção de uma peça qualquer (BANDYOPADHYAY; BOSE, 2020). Na Figura 19, são apresentados diversos parâmetros que Shrestha e Manogharan (2016) apontam ter grande influência na resistência a flexão de corpos de prova produzidos por 3DP, propriedade comumente utilizada como medida de base de resistência mecânica de materiais como metais e cerâmicos produzidos por AM.

A densidade de empacotamento pode ser entendida como a densidade relativa do pó, após o procedimento de espalhamento pelo rolo nivelador da máquina. O volume de aglutinante depositado, é o volume de uma gotícula de líquido aglutinante jateado seletivamente por um furo do cabeçote de jateamento da máquina sobre o leito de pó (BANDYOPADHYAY; BOSE, 2020). Alguns dos parâmetros levantados possuem interação entre si, por exemplo, a velocidade do rolo nivelador e a taxa de alimentação de pó (quantidade de pó carregado para gerar uma camada) afetam na densidade de empacotamento do leito de pó, que corresponde a camada produzida, já a saturação de aglutinante e espessura de camada são parâmetros que operam de forma combinada para obtenção de peças verdes viáveis em termos de resistência a manipulação e de acabamento superficial. Ainda no estudo de Shrestha e Manogharan (2016), foi concluído que uma saturação de aglutinante alta, combinada com uma alta taxa de alimentação de pó tende a promover a interação pó-aglutinante e gerar peças com maior densidade, o que mostra que os parâmetros de processo no processamento por 3DP estão diretamente ligados uns com os outros.

Figura 19 – Diagrama de causa e efeito de parâmetros atrelados a obtenção de peças pelo processo 3DP



Fonte: Adaptado de SHRESTHA; MANOGHARAN (2016)

A saturação de aglutinante (S) é um parâmetro útil para avaliar a quantidade de líquido aglutinante utilizado para unir uma certa quantidade de pó (MIRZABABAEI, 2019). O valor de saturação é dado através o da razão do volume de aglutinante (V_a) que é jateado entre um voxel e o volume vazio (V_z), ou seja, sem pó, do mesmo voxel, conforme definido pelas Equações 5 e 6 (ZOCCA et al., 2013):

$$S = \left(\frac{V_a}{V_z} \right) = \left(\frac{V_a}{\left(1 - \frac{TE}{100}\right) \times a \times b \times Esp} \right) \quad (5)$$

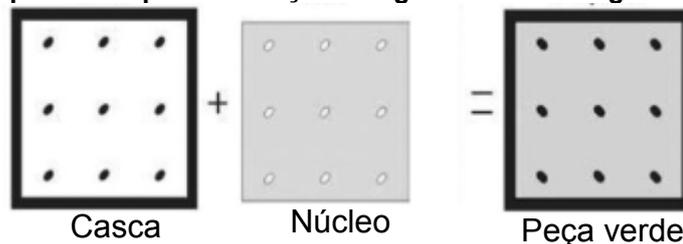
$$TE = \left(\frac{V_{pó}}{V_{pó} + V_{ar}} \right) \quad (6)$$

em que: $a \times b$ = área do pixel atingido pelo aglutinante; Esp = espessura da camada; TE = taxa de empacotamento do pó, ou densidade relativa do pó depositado; $V_{pó}$ = volume de pó; V_{ar} = volume de ar. O volume definido por $a \times b \times Esp$ equivalente a um voxel.

Vale comentar que as máquinas comerciais normalmente possuem dois parâmetros de saturação de aglutinante a serem ajustados, e isto causa algumas confusões de interpretação. Um valor é referente a casca, como ilustrado na Figura

20, ou seja, o contorno da peça (destacado na cor preta), e outro relativo ao núcleo (representado na cor cinza). Normalmente a saturação do núcleo é inferior ao da casca, e isto normalmente é configurado desta forma para reduzir o tempo de processamento/impressão, promover suficiente estabilidade a peça, e prevenir sobre saturação (o que faria com que o aglutinante infiltrasse e molhasse porções de pó não pertencentes a peça desejada). Usualmente a configuração padrão das máquinas prevê a saturação de casca como sendo 100%, isto é, acomodando líquido em todos os vazios de um voxel, e a saturação do núcleo como sendo também 100%, no entanto, na prática estas medidas percentuais possuem valores diferentes. Desse modo, se a taxa de saturação para casca é equivalente a taxa de 0,24, mesmo que o núcleo esteja configurado para 100%, a taxa para o núcleo será 0,12. Com isso, para obter a mesma taxa de saturação para casca e núcleo é necessário dobrar o percentual de saturação do núcleo. Dessa forma, uma mesma taxa de 0,24 seria alcançada com os valores configurados para 100% e 200% para casca e núcleo, respectivamente (LV et al., 2019).

Figura 20 – Esquemático para saturação de aglutinante nas regiões casca e núcleo



Fonte: Adaptado de LV et al. (2019).

Enneti e Prough (2019) comentam que a resistência a verde de uma peça fabricada por 3DP pode ser melhorada com o aumento da saturação de aglutinante ou diminuindo a altura de camada durante a impressão. No entanto, relatam que aumentar a saturação, implica em uso de maior volume de aglutinante e, portanto, aumento do período de queima de orgânicos durante a sinterização. Já o uso de espessuras de camadas menores pode levar a longos períodos de construção, visto que mais camadas serão necessárias para fabricação de uma peça. Vaezi e Chua (2011) também concluíram que o aumento da saturação aumenta a resistência a verde à tração e flexão, por promover melhor adesão das partículas, entretanto, ao aumentar a saturação de 90% para 125%, os corpos produzidos foram prejudicados em termos dimensionais e de uniformidade de superfície. Também é reforçado que

ao aumentar a espessura de camada de 0,087 para 0,1 mm, houve perda de resistência, mas ganho em termos de qualidade de superfície.

Huang et al. (2019) relatam aumento de densidade e resistência de peças fabricadas em zircônia estabilizada com ítria, com o aumento da taxa de saturação de aglutinante, o que foi explicado devido ao maior grau de empacotamento das partículas causado pelo seu rearranjo do pó a receberem o líquido durante a construção das peças verdes. Vale frisar que o aumento de densidade ocorreu tanto para as peças verdes quanto para as sinterizadas. Zocca et al. (2013) processaram vidro de lítio aluminossilicato (LAS), por 3DP, para geração *scaffolds*, e neste estudo os autores afirmam que é esperado que o aumento da densidade dos corpos ocorra com o aumento da saturação de aglutinante. LV et al. (2019) apresentam resultados que comprovam que o aumento da saturação de casca e núcleo tendem a melhorar as propriedades mecânicas a solicitações por esforços das peças obtidas, promovendo densificação e reduzindo a porosidade, no entanto, alertam que perdas geométricas e dimensionais podem ocorrer.

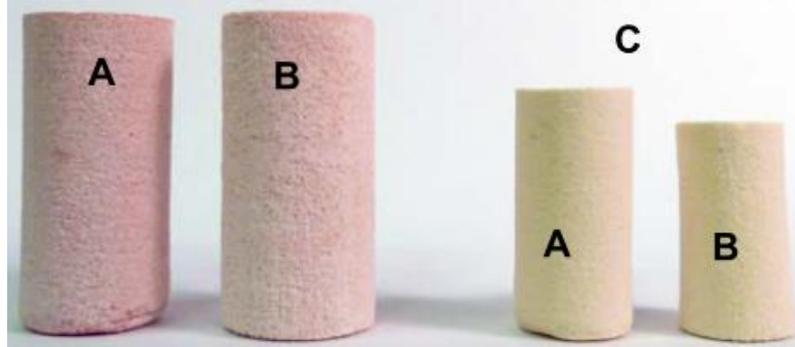
Outros estudos como o de Vaezi e Chua (2011) e Suwanprateeb et al. (2012), vão no mesmo sentido. Castilho et al. (2015) constataram que o efeito da saturação nas propriedades de peças cerâmicas obtidas por 3DP é derivado da habilidade de, durante o processamento, o líquido aglutinante causar a densificação da camada anterior à depositada, e ressaltam que a saturação deve ser configurada para o maior valor possível que não cause efeitos negativos ocasionados pela infiltração de aglutinante no pó que circunda a peça desejada.

Withell et al. (2011) utilizaram como pó de construção uma formulação composta 66,66% de massa cerâmica, 16,66% de açúcar refinado e 16,66% de maltodextrina. Sendo a formulação cerâmica composta por 30% de argila caulínica, 27% de feldspato potássico, 19% de argila plástica, 12% de quartzo e 12% de talco. Foram formulados dois líquidos para deposição. O primeiro denominado XF1 composto por solução de água destilada com 23% de isopropanol 91% e o segundo denominado XB1 composto por solução de água destilada com 33,33% de etanol. Foi observado que diferentes taxas de saturação de aglutinante ocasionaram diferentes níveis de densificação.

Ao analisar os dados apresentados pelos autores, é possível verificar que peças verdes fabricadas com menores níveis de saturação obtiveram maiores valores de porosidade, e com isso, menor retração volumétrica. Fato que é explicado pela

interação pó-aglutinante, ou seja, quanto maior a saturação, maior será a coesão do material particulado ao receber o líquido aglutinante e maior será o seu empacotamento. Entretanto, como pode ser visto na Figura 21, um efeito reverso foi notado após o processo de sinterização a 1200°C, sendo que os corpos produzidos com menores taxas de saturação apresentaram maior retração e densificação, sendo obtidos valores de porosidade até 6% maiores para peças produzidas com 100% de saturação em relação àquelas fabricadas com saturação configurada em 50%. Sendo este o único estudo encontrado, no qual, com o aumento da saturação, houve diminuição de densidade.

Figura 21 – Relação entre taxa de saturação e temperatura de queima



Fonte: WITHELL et al. (2011)

Legenda: (A) Modelo verde (saturação: casca 100%, núcleo 100%)
(B) Modelo verde (saturação: casca 50%, núcleo 50%)
(C) Os mesmos modelos queimados a 1200°C

A espalhabilidade, fluidez, ou ainda, capacidade de escoamento do pó é outro parâmetro crítico para o processo 3DP, especialmente quando se opera com materiais cerâmicos, sendo este regulado pelo tamanho, distribuição de tamanho, geometria e rugosidade das partículas que compõem a formulação de pó. Partículas grandes facilitam o processo de espalhamento do pó, no entanto, a densificação e sinterabilidade da peça cerâmica é comprometida devido a pequena área superficial. Por outro lado, o uso de partículas finas, podem levar a aglomeração e prejudicar o espalhamento. Contudo, algumas alternativas são utilizadas para aumentar a densificação durante sinterização, mantendo uma espalhabilidade adequada durante o processamento, como por exemplo, com o uso de pós bimodais ou materiais auxiliares de sinterização (LORES et al., 2019).

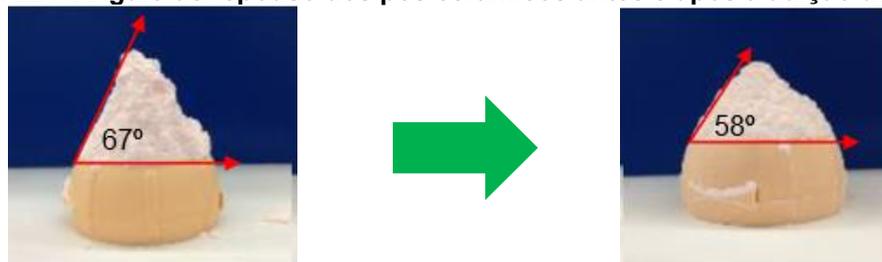
Uma forma de se obter uma medida da capacidade de escoamento do pó é através do índice Hausner (H), dado pela Equação 7 (BANDYOPADHYAY; BOSE, 2020):

$$H = \left(\frac{\rho_{bat}}{\rho_{solt}} \right) \quad (7)$$

em que: ρ_{bat} = Densidade batida, ou seja, com o pó empacotado; ρ_{solt} = Densidade do pó solto.

Segundo Spath e Seitz (2014), outro método utilizado para determinar quantitativamente a fluidez do pó é a análise do ângulo de repouso. Zhang et al. (2014) avaliaram uma formulação comercial de pó utilizado para fabricação de peças de porcelana composto por 59,5% - 65,5% de SiO_2 , 13,0% - 18,0% de Al_2O_3 , 10,0% - 14,0%; de K_2O e 4,0% - 8,0% de Na_2O . O pó utilizado é constituído por partículas com tamanhos que estão entre 0,3 e 10 μm , com formas irregulares, mas devido a agregação, possui grandes aglomerados. No estudo, foi constatado a necessidade do uso de um agente que melhorasse a fluidez do pó, no caso foi usado o 10 %v de nanosílica Aerosil R 972 MSDS. Depois da adição do agente, foi notado uma grande queda de tamanho dos aglomerados, sendo 95% do pó original composto por aglomerados com tamanho médio de 52,89 μm , o que caiu para 36,79 μm após a adição do Aerosil. Além de diminuir o tamanho dos aglomerados, com o Aerosil também foi observado uma grande variação no ângulo de repouso dos pós, como pode ser visto na Figura 22, variando de 67° na composição original para 58° após a adição, representando assim influência expressiva na capacidade de escoamento do pó.

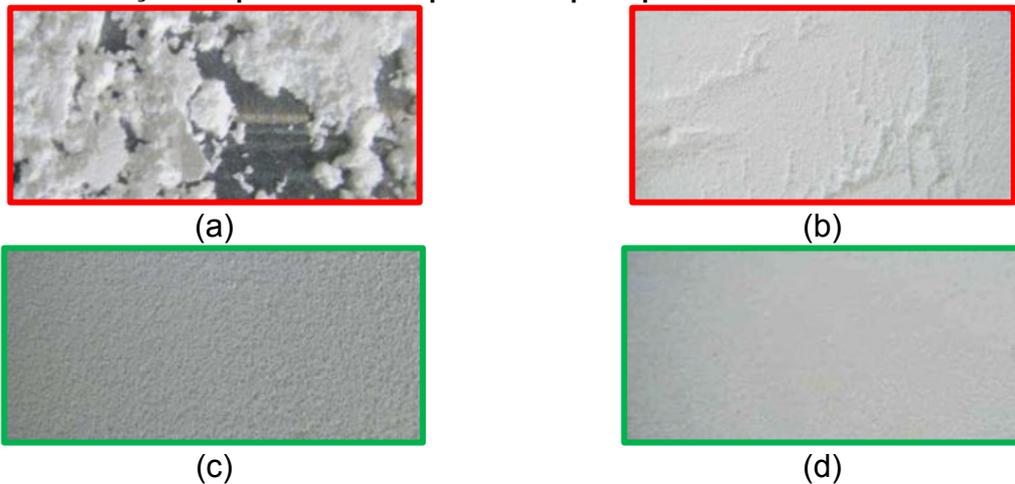
Figura 22 – Ângulo de repouso dos pós cerâmicos antes e após a adição do Aerosil



Fonte: ZHANG et al. (2014)

Segundo Sachs et al. (2003), durante o espalhamento, formulações de pós finos ($\leq 1 \mu\text{m}$) sofrem influência da umidade ambiente e da ação de forças de Van der Waals, tendendo a se aglomerar, tendo assim prejudicada a uniformidade da camada de pó gerada. Sachs (2000) recomenda, para o processo 3DP, que sejam usados pós com tamanhos de partículas preferencialmente maiores que $20 \mu\text{m}$. Spath e Seitz (2014) avaliaram o aspecto de superfícies de camadas geradas após o espalhamento de pó no processo 3DP, e a partir dos resultados obtidos, foi analisada qualitativamente a qualidade do leito de pó gerado e então foram feitas ponderações, apresentadas na Figura 23, sobre o aspecto que a camada deve possuir para ser viável ao processamento por jateamento de aglutinante. Na Figura 23, as imagens destacadas com contornos vermelhos são as que não apresentam qualidade satisfatória ao processamento por 3DP, e as com contornos verdes, são as que apresentam qualidade adequada, sendo a melhor qualidade de camada apresentada na Figura 23d.

Figura 23 – Avaliação da qualidade da superfície de pó depositada sobre a cuba de construção



Fonte: Adaptado de SPATH; SEITZ (2014)

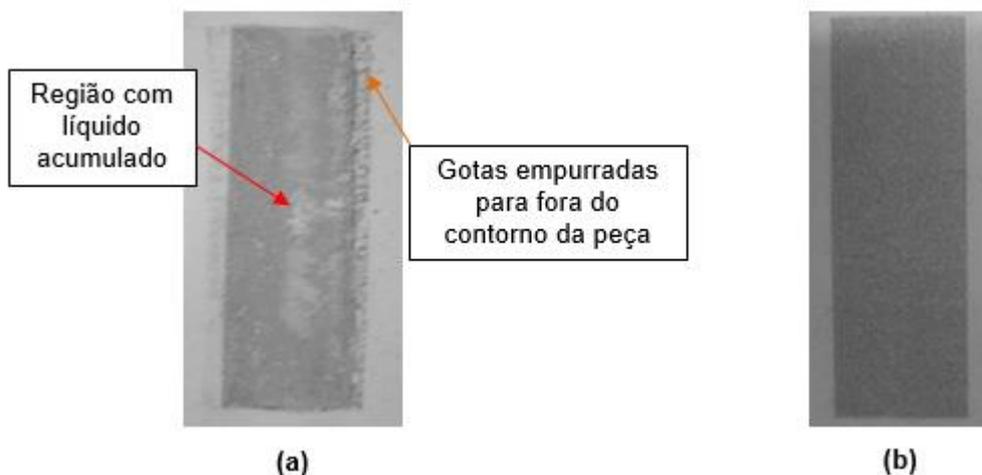
Legenda: (a) Leito de pó descontínuo; (b) Leito de pó contínuo, porém com sulcos
 (c) Leito de pó contínuo, sem irregularidades, mas com superfície áspera
 (d) Leito de pó contínuo, homogêneo e com aspecto suave

A propriedade de molhabilidade do pó está atrelada com a sua interação com o líquido aglutinante. Uma baixa molhabilidade pode fazer com que as partículas não sejam apropriadamente aglutinadas. No entanto, uma alta molhabilidade pode fazer com que o líquido se espalhe, ultrapassando o limite de contorno da peça causando agregação indesejada de pó à peça, diminuindo a capacidade de processar peças com pequenos detalhes (SHIRAZI et al., 2015). Adicionalmente, no processamento de cerâmicos, o pó deve ser capaz de secar de forma adequada após a deposição do

líquido aglutinante, gerando uma peça resistente o suficiente para suportar os esforços envolvidos na manipulação, que deve ocorrer durante as etapas de pós-processamento, necessárias para que as propriedades finais da peça sejam alcançadas (BANDYOPADHYAY; BOSE, 2020).

Na Figura 24 é apresentado um tipo de problema causado pela baixa molhabilidade apresentada por uma formulação de pó cerâmico usada por Silva (2017). Nela, é possível comparar o resultado da interação entre pó e líquido aglutinante após o jateamento sobre leitos de pós correspondentes a duas formulações distintas, uma com o uso de ácido esteárico utilizado como lubrificante e outra sem tal componente. A explicação para o acúmulo de líquido aglutinante, apresentado na Figura 24a, parte de que no momento em que o líquido jateado pelo cabeçote atinge o leito de pó, formam-se sobre este pequenas gotas de líquido, que levavam muito tempo para permear entre as partículas do pó. Isso ocorreu devido à baixa molhabilidade ocasionada pela ação do ácido esteárico que recobre as partículas de pó, o que tornou tal formulação levemente hidrofóbica. Essa demora na absorção, faz com que, antes do líquido permear no pó este seja empurrado para longe da região que deveria molhar, através da ação do rolo laminador durante o espalhamento da próxima camada de pó. Tal efeito impediu o uso desta composição no processo 3DP. Na Figura 24b, é apresentada a formulação de pó que não recebeu ácido esteárico, nota-se que a absorção do líquido aglutinante foi uniforme na região correspondente a peça que estava sendo fabricada.

Figura 24 – Interação entre pós e líquido aglutinante



Fonte: SILVA (2017)

Legenda: (a) Leito de pó composto por pó com ácido esteárico;
(b) Leito de pó sem ácido esteárico.

Uma leitura aprofundada sobre parâmetros de processamento por jateamento de aglutinante e suas implicações nas propriedades das peças obtidas, pode ser encontrada na revisão feita por Mostafaei et al. (2020).

2.3.6 Parâmetros de pós processamento aplicados a peças cerâmicas produzidas por AM

A fabricação de cerâmicos por manufatura aditiva envolve a obtenção de peças verdes (com resistência mecânica adequada ao manuseio e limpeza), queima de materiais orgânicos (aqueles presentes na formulação cujo a função é a de viabilizar a fabricação da peça verde) e sinterização (PAN et al., 2020). No processo 3DP, o processamento pode ser entendido como as etapas de construção da peça, camada após camada, que se encerra gerando uma peça verde imersa em um leito de pó solto. Na sequência, imediatamente após a finalização do processamento por 3DP, são aplicados os procedimentos de pós-processamento, que se encerram com a obtenção da peça acabada com suas respectivas propriedades finais. Para Utela et al. (2008), o pós-processamento compreende 5 passos, são eles: Obtenção de resistência a verde / manipulação; Eliminação de resíduos do modelo verde / limpeza; Recobrimento, Sinterização e/ou Infiltração.

- **Obtenção de resistência a verde:** A primeira etapa de pós-processamento é a secagem, que consiste no procedimento que elimina o excesso de líquido da peça verde e assegura que o agente aglutinante está contribuindo para a sua resistência, permitindo sua manipulação. A principal limitação desta etapa está na ocorrência de deformações que podem ocorrer caso o procedimento não seja feito de forma lenta e balanceada. Li et al. (2018) e Ghazanfari et al. (2017), realizaram a secagem das peças verdes cerâmicas obtidas em seus estudos em câmara climática a 25 °C com 75% de umidade relativa por 4-6 horas, posteriormente finalizando a secagem a 70 °C, os autores destacam que dessa forma fica garantido o não acontecimento de trincas, empenamento e delaminações durante a secagem. Outra limitação é que tal tratamento (secagem e/ou cura) deve afetar apenas as regiões pertencentes à peça, não podendo fundir, reagir ou unir/solidificar porções de pó externas à peça verde.

- **Limpeza da peça verde:** Consiste na remoção do pó solto que não pertence ao modelo físico. Tipicamente o procedimento é executado com a ajuda de

um pincel de cerdas macias. No entanto, modelos complexos ou com geometrias internas podem apresentar mais dificuldades, sendo necessário o auxílio de ar comprimido, aplicação de vácuo e/ou vibração. A limpeza também pode ser feita com auxílio de líquidos, desde que o aglutinante seja insolúvel no mesmo, o que permite a imersão do modelo, possibilitando a liberação de partículas soltas.

- **Recobrimento:** Antes de executar a sinterização ou infiltração, é possível melhorar o acabamento superficial da peça executando seu recobrimento com uma camada de partículas finas. O revestimento não precisa ser do mesmo material do modelo, mas deve-se considerar o comportamento térmico dos materiais para evitar o surgimento de trincas.

- **Infiltração:** É um método utilizado para obtenção de modelos físicos com altas densidades, sem perder as suas características dimensionais que podem ocorrer em virtude de retrações. As características desejáveis que o líquido de infiltração deve possuir incluem que este tenha fluidez e viscosidade adequadas para fluir através dos poros e possua baixo ângulo de contato com o material que constitui a peça de forma a garantir a eficiência da infiltração. A infiltração pode ser influenciada pelo planejamento de processo durante a construção do modelo, ou seja, é possível prevenir que o líquido de infiltração atinja certas porções do modelo com o uso de materiais que inibem sua capacidade de infiltração. Deste modo, é possível criar estruturas internas, como canais de arrefecimento ou vazios internos.

- **Sinterização:** Processo utilizado para conferir resistência mecânica a peças cerâmicas. Os parâmetros principais para sinterização são: seleção de materiais; distribuição de tamanho de partícula; tempo de sinterização e temperatura de sinterização. Os parâmetros térmicos são externos ao processo de jateamento de aglutinante, enquanto os parâmetros de material estão atrelados ao processo de impressão, tendo influência direta nas propriedades do modelo físico gerado. O processo de sinterização pode ser entendido como fator chave, sendo decisivo na obtenção de peças cerâmicas por AM, uma vez que pode influenciar em deformações, trincas, delaminações e nas propriedades mecânicas das peças fabricadas, especialmente aquelas com estruturas complexas (SCHEITHAUER et al., 2015). Através da ação de mecanismos, como os que envolvem transferência de massa durante o processo de sinterização, os volumes dos corpos tendem a sofrer retração, a densidade tende a aumentar e a peça adquire suas propriedades finais (BODIŠOVÁ et al., 2007). Alguns autores afirmam que um tempo de permanência adequado pode

eliminar poros e promover densificação, no entanto, atenção deve ser dada, uma vez que longos períodos de permanência podem também causar a diminuição de densidade, o que também deve afetar as propriedades mecânicas do material (CHA; HONG, 2003; LIU et al., 2018; CHENG et al., 2019).

2.3.7 Considerações finais

A partir de uma extensa revisão da literatura, pode-se concluir que o uso de AM para obtenção de meios porosos artificiais com propriedades permo-porosas representativas de rochas naturais de reservatórios de petróleo é factível. Contudo, embora alguns estudos apresentem resultados promissores acerca da aplicabilidade destes meios porosos em simulações e validações de modelos teóricos, ainda existem limitações a serem ultrapassadas.

Em alguns estudos foram aplicadas tecnologias de AM que empregam materiais poliméricos para reprodução física em escala de ampliação das chamadas “rochas digitais”, ou seja, aquelas que são montadas computacionalmente a partir de imagens obtidas por técnicas de escaneamento, como a tomografia computadorizada de rochas de reservatório naturais. Outros estudos utilizaram métodos diretos de AM, como o de extrusão de material, para obtenção de meios porosos cerâmicos planejados. Nestes estudos, alguns métodos interessantes permitiram a obtenção de peças porosas com hierarquia de tamanhos de poros, ou então com a mescla de propriedades de porosidade, aberta e fechada, em uma mesma peça. Ainda houveram estudos em que foram construídos os chamados “arenitos análogos” utilizando o processo 3DP, com o uso de matérias-primas compostas por areia e resina.

Nos estudos em que foi feito uso do processo 3DP, os autores destacam o uso de areia como interessante à obtenção de propriedades semelhantes à de arenitos naturais, uma vez que estes arenitos são constituídos majoritariamente por areia. No entanto, a resina, geralmente utilizada, representa um elemento complicante, uma vez que apresenta propriedades, como a de molhabilidade, diferente das obtidas pelos elementos minerais presentes em arenitos. Adicionalmente os arenitos análogos obtidos pelo uso desta técnica apresentaram baixa resistência a compressão <10 MPa e alta porosidade $>35\%$, o que vai na contramão das propriedades apresentadas por arenitos de reservatórios.

Ao comparar a tecnologia de extrusão de material com a de jateamento de aglutinante, destaca-se que esta última apresenta algumas vantagens no que diz respeito a produção de meios porosos artificiais com propriedades análogas a de rochas do tipo arenito: 1) é amplamente reconhecido que as peças obtidas pelo processo 3DP são essencialmente porosas, o que se dá pela ausência de compactação durante o processamento. 2) o método de deposição das camadas de pó é semelhante ao processo de sedimentação de minerais que ocorre na natureza, durante a formação da rocha. 3) permite o emprego de uma grande variedade de materiais, inclusive cerâmicos, o que inclui aqueles que compõe arenitos (ex. quartzo, feldspato e argila). 4) possui parâmetros de processo, como o de saturação de aglutinante, capaz de alterar o grau de densificação de peças, podendo viabilizar a obtenção de gradientes funcionais e ajuste de propriedades permo-porosas.

Desta forma, pode-se concluir que o 3DP é um processo adequado para alcançar o objetivo proposto neste trabalho, sendo possível, inclusive, o aproveitamento de conhecimento preliminarmente obtido durante a dissertação de mestrado de Silva (2017), o qual abordou este processo na produção de peças cerâmicas de porcelana. Complementarmente, é possível tirar vantagens das formulações de porcelanas testadas previamente, uma vez que estas levam como constituintes alguns dos minerais presentes em arenitos naturais, como feldspato, quartzo e argilas.

Também foram investigados nesta revisão da literatura, trabalhos que estudaram leitos empacotados. Sabe-se que o uso deste tipo de leito requer grande preocupação com a queda de pressão que ocorre durante o escoamento de fluidos. Nesses estudos, os autores ressaltaram que o tamanho e geometria dos corpos que compõem o leito particulado é de extrema importância na determinação da queda de pressão. Tal fato levanta a curiosidade para a geração de estruturas esféricas no interior de um meio poroso cerâmico, sobre as quais possam ser implementados parâmetros, de posição ou dimensionais, que permitam ajustar a queda de pressão sofrida durante o escoamento de um fluido dentro deste meio poroso.

Para o presente trabalho, é importante a ideia de unir as qualidades encontradas nos estudos de diferentes áreas do conhecimento aqui revisados. Esta união será feita no intuito de formular um método inovador, que permita o ajuste de permeabilidade em meios porosos cerâmicos apenas com a manipulação de parâmetros de planejamento de meios porosos. Tal ajuste será possível por meio de

um algoritmo computacional, que permitirá mudar as configurações de estruturas internas presentes nestes meios porosos, mirando nas propriedades apresentadas por rochas de reservatório de petróleo do tipo arenito.

Deste modo, resumidamente, foi vislumbrado para alcançar o objetivo deste estudo o uso do processo 3DP, empregando uma formulação de porcelana, com a qual seja possível obter hierarquia de porosidade, a partir do planejamento de estruturas internas, as quais foram inspiradas em leitos empacotados de esferas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais empregados e os métodos adotados na caracterização e preparo das formulações cerâmicas e de líquidos aglutinantes utilizados no processamento por manufatura aditiva (AM), no pós-processamento e na análise dos resultados.

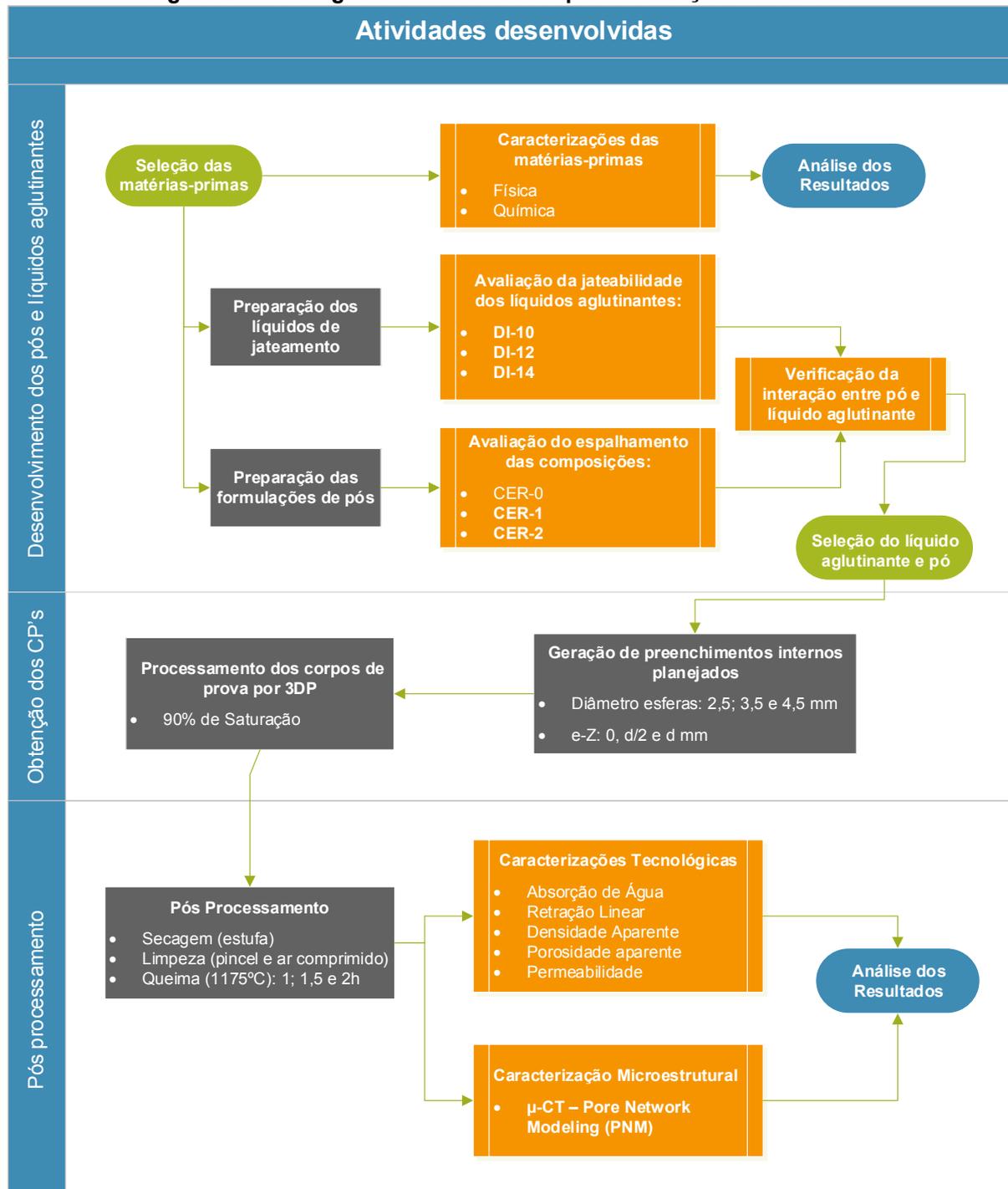
Para alcançar o objetivo geral proposto neste trabalho, foi tomado como referência o trabalho realizado por Silva (2017), sendo a formulação cerâmica que apresentou melhor resultado naquele estudo, reavaliada e ajustada. Isso foi feito de forma a obter um material na forma de pó, uniforme e capaz de promover, após a queima, diferenciação de densidade aparente entre diferentes regiões, com ou sem líquido aglutinante. Esse líquido aglutinante é depositado durante o processamento por AM, gerando o meio poroso que aqui é referenciado como corpo de prova ou amostra.

O processo de AM adotado foi o *3D Printing* (3DP), devido à disponibilidade de uma máquina do modelo ZPrinter 310 Plus (modelo fora de linha da empresa *3D Systems*) no Núcleo de Manufatura Aditiva e Ferramental (NUFER). Esse processo opera com o princípio de jateamento de aglutinante, faz uso de cabeçotes impressão de atuação térmica, modelo HP C4800A, e realiza o jateamento do aglutinante pelo método *drop-on-demand*⁶ (DOD).

No fluxograma apresentado na Figura 25 estão esquematizadas as etapas seguidas para realização do trabalho.

⁶ Usualmente, no método *drop-on-demand*, existe um dispositivo que contém um grande número de bicos de jateamento. Cada bico é endereçado individualmente para ejetar uma única gota de fluido sob demanda pela aplicação de um pulso de pressão transiente em uma câmara de fluido posicionada por trás do bico. Esse pulso de pressão é gerado por atuadores, que podem operar com sistemas piezoelétricos ou térmicos. O sistema térmico usa como elemento de aquecimento um fino filme resistivo. Quando um pulso elétrico é aplicado, uma alta corrente passa pelo resistor e o fluido em contato é vaporizado, formando uma bolha de vapor sobre o resistor. Essa bolha expande no reservatório de fluido e aumenta a pressão causando a ejeção de uma gotícula através do furo do bico (Kumar et al., 2004).

Figura 25 – Fluxograma das atividades para realização do trabalho



Legenda: DI-10, 12 e 14 – Formulações de líquido aglutinante com variações na quantidade de dietileno glicol, tendo concentrações equivalentes a 10, 12 e 14%, respectivamente
 CER-0, 1 e 2 – Formulações de pó cerâmico com variações na quantidade de dextrina, tendo concentrações equivalentes a 4, 8 e 10%, respectivamente
 E-z – espaçamento entre esferas no eixo Z de construção no processamento por 3DP
 d – diâmetro das esferas que representam obstáculos ao escoamento de fluidos
 μ -CT – Micro tomografia computadorizada

3.1 Matérias-primas

Tanto as formulações de pós cerâmicos, quanto as de líquido aglutinante foram preparadas a partir de matérias-primas comerciais de fácil acesso e de utilização industrial, são elas:

- Argila São Simão, Cód. MSS 325 – Adquirida da empresa Minasolo;
- Caulim, Cód. MCP 400 – Adquirido da empresa Minasolo;
- Feldspato Potássico, Cód. MCK 325 – Adquirido da empresa Minasolo;
- Quartzo, Cód. MES 600 – Adquirido da empresa Minasolo;
- Wollastonita, Cód. MGC 325 – Adquirido da empresa Minasolo;
- Aerosil 200 – Cedido da empresa Evonik do Brasil;
- Dextrina 25B – Cedida pela empresa Hedler Indústria De Alimentos;
- Silicato de sódio 340-3840 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$: 3,4) – Empresa Silmaco;
- Surfynol 465 – Cedida pela empresa Airproducts ;
- Surfynol 2502 – Cedida pela empresa Airproducts;
- Propileno Glicol PA – Adquirido da empresa Labsynth;
- Dietileno Glicol PA – Adquirido da empresa Labsynth;
- Álcool absoluto PA – Adquirido da empresa Labsynth.

Para todos os materiais utilizados como matérias-primas, foi dada preferência aos fabricantes que possuem documentação técnica e também àqueles que generosamente se propuseram a ceder materiais para execução dos estudos.

No Quadro 4 são listadas as técnicas de caracterização utilizadas para obter informações referentes aos aspectos físicos e químicos dos minerais utilizados. Essas caracterizações físicas são importantes, visto que a morfologia das partículas destes materiais influenciam no processamento por 3DP. Com mesmo grau de importância, a caracterização química irá auxiliar na avaliação das propriedades composicionais obtidas pelos corpos de prova sinterizados.

Quadro 4 – Técnicas de caracterização para análises físicas e químicas dos materiais

Tipo de Caracterização	Ensaio
Física	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)
Química	Fluorescência de raios X (FRX)

3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Fluorescência de raios X (FRX)

Amostras das matérias-primas foram submetidas a análise em um microscópio eletrônico de varredura da marca Carl Zeiss® modelo EVO MA15, disponível na UTFPR-CT. O objetivo da análise foi o de avaliar a morfologia das partículas. Característica esta, importante ao espalhamento de materiais na forma de pó na plataforma de construção durante o processamento por jateamento de aglutinante.

A análise química composicional dos minerais, por fluorescência de raios X, para quantificação das concentrações de seus elementos, foi feita a partir da separação de amostras de todas as matérias-primas em estado de fornecimento. O objetivo desta análise foi o de coletar informações que auxiliem a fundamentar a discussão dos resultados no que diz respeito às fases microestruturais geradas nos corpos de prova após a queima. Para esta análise, foi utilizado um aparelho de Fluorescência de raios X Philips, modelo PW2400, disponibilizado pelo Laboratório de análise de minerais e rochas (LAMIR) da UFPR.

3.2 **Formulação e avaliação do pó cerâmico**

Para execução deste trabalho foram escolhidas composições cerâmicas baseadas no estudo de Silva (2017), uma vez que apresentaram resultados satisfatórios ao gerar peças cerâmicas íntegras e com geometrias bem definidas. Contudo, as formulações foram alteradas, visto que o objetivo deste trabalho é oposto ao do estudo feito anteriormente, ou seja, neste momento foi buscado a obtenção de peças porosas com interconectividade de poros.

Conforme verificado na Figura 50 da seção 4.1, a wollastonita possui geometria de partículas que destoa entre os demais minerais. A morfologia apresentada pelas partículas deste mineral, com formato acicular, deve representar efeitos negativos na espalhabilidade do pó. A solução proposta para amenizar a influência do formato das partículas de wollastonita na espalhabilidade, foi a de juntar todos os minerais da composição cerâmica, fazendo o uso de um agente aglutinante.

O intuito foi realizar a formação de grânulos de partículas, cujo a morfologia seja mais apta a gerar um leito de pó uniforme durante o processamento. Para isto, a dextrina foi escolhida como elemento aglutinante, visto que esta gerou corpos de

prova que apresentaram bons resultados de resistência a verde quando adicionada ao pó no estudo de Solis et al. (2019).

As proporções dos componentes minerais como argila São Simão, feldspato potássico, wollastonita, caulim e quartzo foram definidas baseando-se no estudo de Silva (2017). Os demais aditivos, necessários para tornar a formulação apta ao processamento por jateamento de aglutinante, foram acrescentados de acordo com recomendação dos fabricantes, seguindo estudos encontrados na literatura ou baseando-se em testes experimentais.

3.2.1 Definição das formulações cerâmicas

Para ser possível gerar grânulos a partir da mistura de minerais, deve ser gerada uma suspensão de componentes cerâmicos em meio aquoso que, após procedimento de secagem, deve gerar uma camada espessa de partículas cerâmicas que, ao ser moída, deve resultar em grânulos com composição homogênea entre si. Contudo, a maior dificuldade é a de gerar uma suspensão cerâmica que se mantenha estável até a secagem ser finalizada, o que leva a homogeneidade da formulação.

Para isso, foi feito uso de um agente dispersante, no caso o silicato de sódio (constituído por 8 a 9% de Na_2O e 27 a 29% de SiO_2), que é largamente utilizado na estabilização de barbotinas na indústria de cerâmicos. Em conjunto com o silicato de sódio foi adicionado, seguindo recomendações do fabricante, um componente tensoativo (Surfynol 465 - concentração recomendada de 0,1 a 2%), que conforme mencionado na literatura disponível, intensifica o desempenho do silicato de sódio, tornando possível trabalhar com suspensões com maior teor de sólidos. A escolha do silicato de sódio entre os demais agentes dispersantes existentes, foi feita uma vez que, além de agente dispersante, ao secar, este material enrijece. Tal característica colabora para formação de um bloco ou camada de material particulado que não seja facilmente separável, o qual deve gerar, após o procedimento de moagem, grânulos que possuam maior estabilidade dimensional ao serem peneirados, movimentados e processados por 3DP. A concentração de 1 %m de silicato de sódio foi utilizada com base no estudo sobre porcelanas triaxiais de Gralik et al. (2014), estudo que foi utilizado como referência para as atividades realizadas por Silva (2017).

Autores como Raghavan et al. (1995) e Kleijnen et al. (2019) citam o uso de sílica coloidal como eficiente agente espessante e também como modificador de

características reológicas de suspensões, possuindo por exemplo a capacidade de conferir propriedades tixotrópicas às formulações. Tais características são interessantes à estabilidade das suspensões cerâmicas que serão geradas neste estudo. Com isso, para esta finalidade, foi feito o uso de sílica coloidal Aerosil 200 (nome comercial), o qual é composto por nano partículas de sílica amorfa, hidrofílica, sem porosidade e de tamanho médio de partícula de 12 nm. Alguns autores citam também o desempenho de tal material com a função de auxiliador de sinterização. Fernandes e Salomão (2018), reportam o uso sílica amorfa sintética, com partículas manométricas, como auxiliador de sinterização na produção de mulita, visto que o fluxo viscoso desenvolvido em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea deste material (900 - 1000 °C) promove uma localizada sinterização por fase líquida, capaz de juntar as partículas próximas causando densificação pela intensificação dos mecanismos de sinterização e baixando assim a temperatura de queima.

O agente aglutinante selecionado foi a dextrina, que consiste em um polissacarídeo obtido a partir da hidrólise do amido. É um material orgânico, apresentado como aditivo barato, solúvel em meio aquoso, atóxico, cujo os produtos de decomposição térmica são majoritariamente compostos por água e CO₂, não oferecendo riscos ao meio ambiente (RATH et al., 1997; RAJU et al., 1997; QI et al., 2012; BEAUSSART et al., 2011; BRAGA et al., 2014) .

Tal componente foi utilizado como agente plastificante de suspensões no estudo de Sikora et al. (2002) e bio-dispersante nos estudos de Safinajafabadi et al. (2012) e Lunkes et al. (2017). Adicionalmente, a dextrina apresentou bons resultados na aglutinação de partículas cerâmicas no processo 3DP nos estudos de Melcher et al. (2006, 2011), Meszaros et al. (2011), Winkel et al. (2012), Yin et al. (2007a, b) (utilizado proporção de dextrina de 6 %m), Nan et al. (2011) (utilizado proporção de dextrina de 10 %m) e Fu et al. (2013) (empregado concentração de 18 %m). Com isso, para este estudo foi decidido tomar como base a concentração de 6 %m de dextrina como aglutinante, sendo testado ainda o desempenho de uma concentração um pouco inferior e um pouco superior, no caso, 4 e 8 %m, respectivamente. Desta forma, a concentração de dextrina é tida como a principal diferença entre as composições CER-0, CER-1 e CER-2 da Tabela 4.

Outro aditivo utilizado foi a glicerina, agente plastificante usualmente utilizado na fabricação de cerâmicos de plastificantes (BENGISU, 2001). Autores como Huang, Le (2005) e Somiya (2013) ressaltam que a presença de uma pequena concentração

de agente plastificante promove a flexibilidade e manipulabilidade das peças cerâmicas verdes, reduzindo a tensão interna das peças e auxiliando no procedimento de secagem. Desse modo, neste estudo é proposto o uso deste componente para atuar como lubrificante para o pó, umectante (para conduzir a retardação da evaporação da água durante a secagem do pó, impedindo que este seque de forma rápida, o que poderia levar a segregação do material particulado fino) e ainda como plastificante.

A adição dos aditivos mencionados representa uma mudança na composição de referência. Portanto, foi necessário decidir quais materiais deveriam ter as concentrações alteradas em relação as formulações utilizadas por Silva (2017).

A adição de Aerosil 200 representa adição de sílica amorfa na formulação. Dessa maneira, foi decidido que a adição deste componente deve levar a redução do percentual de quartzo, o qual tem a mesma composição química, no entanto, possui uma estrutura cristalina. O restante da porção necessária para adição dos demais aditivos foi retirada do percentual de caulim, uma vez que a principal função deste componente na formulação de referência é o de colaborar para a formação de mulita, que promove ganhos em termos de refratariedade, o que não é o objetivo deste trabalho. Os demais componentes minerais levaram as mesmas concentrações utilizadas na formulação de referência, conforme observado na Tabela 4.

Tabela 4 – Formulações cerâmicas finais propostas para este estudo

	Componentes	Composição (% em massa)			
		REFERÊNCIA	CER-0	CER-1	CER-2
Elementos minerais	Argila São Simão	10	10	10	10
	Caulim	25	20,5	18,5	16,5
	Feldspato potássico	24,57	25	25	25
	Wollastonita	9,83	10	10	10
	Quartzo	30	25	25	25
Elementos aditivos	Surfynol 465	0	0,5	0,5	0,5
	Glicerina bidestilada	0	1,5	1,5	1,5
	Silicato de Sódio	0	1	1	1
	Aerosil 200	0	2,5	2,5	2,5
	Dextrina	0	4	6	8
	PEG - 6000	0,6	0	0	0
	Ácido esteárico	0,4	0	0	0

3.2.2 Preparação das formulações de pós cerâmicos

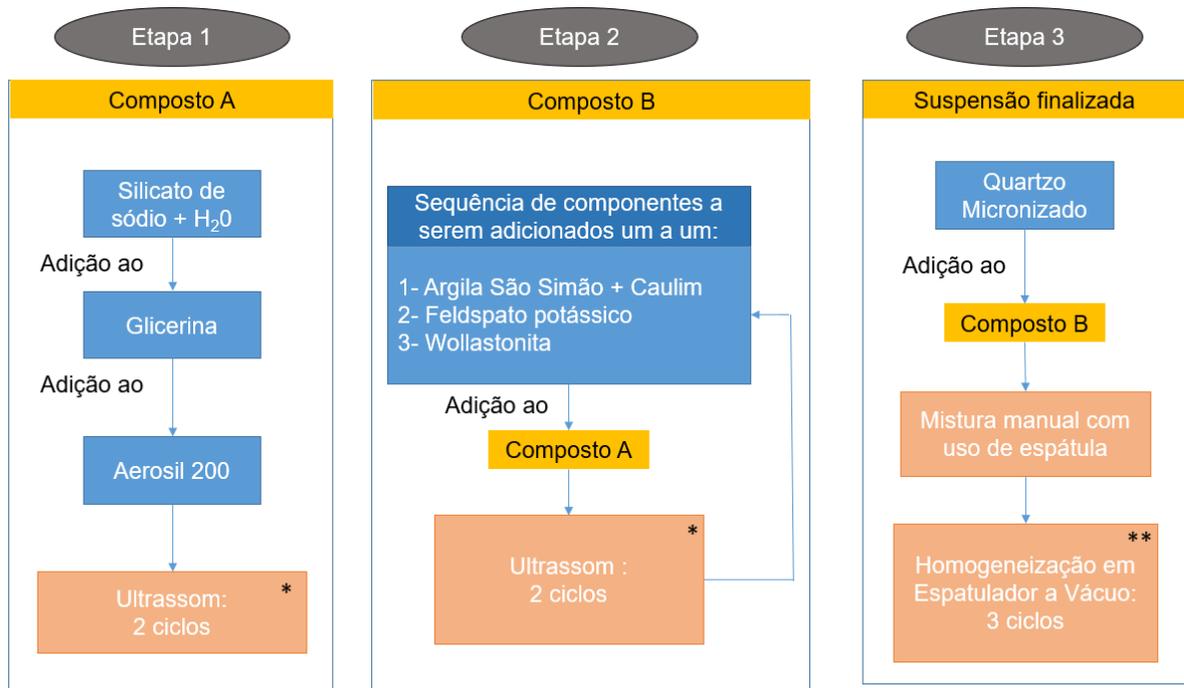
O preparo das formulações foi realizado seguindo as etapas definidas abaixo:

1º Passo: Os componentes minerais, listados na Tabela 4, foram submetidos a secagem durante 24h em estufa, a temperatura de 110°C, sendo então pesados (balança modelo EBL 1602e, marca Eclipse®, precisão de 0,01 gramas) e separados em copos descartáveis seguindo as proporções definidas.

2º Passo: Os elementos aditivos foram pesados (balança modelo EBL 214i, marca Eclipse®, precisão de 0,0001 grama) e separados, sendo postos em copos do tipo *becker* Griffin (forma baixa), com exceção do Surfynol 465 o qual, devido a pequena quantidade, foi separado em um *becker* Berzelius (forma alta) com capacidade para 600ml, onde ocorreu a mistura.

3º Passo: Execução da mistura. A quantidade de material produzida por ciclo foi correspondente a capacidade do acessório 6685 (875ml) do espatulador a vácuo disponível (modelo VPM2, marca Whip Mix), o qual tem como função a de retirar o ar presente na suspensão gerada, além de homogeneizá-la. No caso, foi verificado que a quantidade máxima, por batelada, seria o equivalente a 560 gramas de suspensão cerâmica, sendo considerados todos os elementos da formulação, inclusive a água deionizada. A quantidade de água utilizada foi definida de forma a obter uma suspensão com o maior teor de sólidos possível e que permitisse a aplicação do método de mistura proposto no fluxograma apresentado na Figura 26. Com isso, a quantidade de água deionizada utilizada foi equivalente a 160g por batelada. Os procedimentos de sonicação, ou ultrassom, foram executados com o uso de um aparato de desmembrador por ultrassom modelo VCX-750, marca Sonics.

Figura 26 – Esquemático do método para mistura dos componentes das suspensões cerâmicas



* Um ciclo de ultrassom corresponde ao período de 1 minuto sob sonicação, sendo este período dividido em duas etapas de 30 segundos, com pausa de 10 segundos e potência ajustada à 80% da capacidade do dispositivo. Entre cada ciclo, a suspensão gerada é espatulada manualmente, raspando as paredes do *becker* de forma a incluir o pó que ficou preso nas laterais no momento em que este foi adicionado à suspensão.

** Um ciclo de homogeneização em espatulador a vácuo corresponde ao período de 255s de agitação a 300 RPM, sendo esta realizada sem a execução de procedimento preliminar de extração de ar (pré-vácuo).

4º Passo: Pré-Secagem. Após a homogeneização no espatulador a vácuo, as suspensões foram imediatamente depositadas formando uma camada de aproximadamente 3 mm de espessura sobre chapas de MDF (fibra de média densidade) com revestimento polimérico impermeável. Esse procedimento foi definido de forma a aumentar área de exposição da suspensão com a atmosfera, e assim tornar o processo de secagem mais eficiente. As chapas foram aclimatizadas limpas, ou seja, sem suspensão cerâmica, em câmara climática à 60°C com 70% de umidade relativa por 3h, tempo necessário para garantir que o MDF atinja a temperatura de 60°C. Posteriormente, as chapas contendo as suspensões foram retornadas à câmara climática sob os mesmos parâmetros por mais 12h⁷.

⁷ Experimentalmente foi notado que a velocidade de secagem da suspensão afeta nas características dos blocos de material particulado obtidos. Ao realizar a secagem a temperatura de 90°C sem controle

5º Passo: Moagem/granulação em moinho de bolas e peneiramento. Os blocos particulados (camadas de suspensão cerâmicas já secas) gerados foram adicionados em um jarro de porcelana de alta alumina (Figura 27), marca Chiarotti modelo nº 1, em conjunto com 5% de Aerosil 200, componente que nesta etapa atua como lubrificante no pó, conforme observado no estudo de ZHANG et al. (2014), ajudando a formar um espalhamento uniforme durante o processamento por AM. A quantidade de Aerosil 200 foi definida a partir de um procedimento experimental, em que foram incrementadas porções correspondentes a 2,5% deste material até que o pó espalhasse de forma satisfatória ao processamento por jateamento de aglutinante, gerando camadas planas e homogêneas sobre a plataforma de construção, sem ocorrência de irregularidades ou sulcos, como apontado no estudo de Spath e Seitz (2014). Embora no estudo de Zhang et al. (2014), tenha sido feito uso de concentração equivalente a 10 %m de Aerosil, para este estudo foi qualitativamente considerada a concentração de 5 %m adequada para o processamento da formulação de pó por 3DP.

Nesta etapa, além do Aerosil desempenhar função de lubrificante, melhorando a fluidez através da modificação do coeficiente de atrito do material granulado, a presença deste material também serve como um aditivo de moagem, que ajuda a evitar o recobrimento do corpo moedor e das paredes do jarro pelo material particulado fino, tornando assim a moagem mais eficiente (PERRY et al., 1997). Como corpo de moagem foram utilizadas esferas de alumina de dois diâmetros, 50 mm (5 unidades) e 15mm (5 unidades), de forma a ocupar 50% do volume útil do jarro. O tempo de moagem foi definido em 4 horas à 70 RPM, tendo duração suficiente para que 95% do pó resultante seja passante em peneira granulométrica malha 200 mesh (ABNT- 74 µm).

de umidade relativa, os blocos apresentaram uma separação visível de materiais. Foi possível observar três camadas facilmente distinguíveis, sendo que a camada de topo era constituída por uma fina e brilhante película de cor amarelada, possivelmente formada pela dextrina dissolvida que após transportada para a superfície de secagem, e com a evaporação da água, levou a formação de um fino filme. Seguindo, logo abaixo desta fina camada, havia outra camada, no entanto, mais espessa e de rigidez elevada, de material particulado fino, o qual acredita-se que era composta pela nanosilica e pelas partículas mais finas das argilas e demais minerais. Por último, havia uma camada espessa, provavelmente composta principalmente por quartzo, feldspato e wollastonita, a qual era facilmente desmachável, mostrando a pouca quantidade de aglutinante ali presente. Ao estender o período de secagem, notou-se a diminuição deste efeito de formação de camadas distintas e a 60°C a 70% de umidade relativa, não foi possível distinguir regiões ou formação de camadas na seção transversal dos blocos particulados formados, sendo estes, blocos rígidos e de textura homogênea. Desta forma, estes parâmetros de temperatura e umidade foram utilizados para secagem das suspensões cerâmicas.

Figura 27 – Moinho de bolas com capacidade para jarros de 1 a 5 litros de volume interno



6º Passo: Secagem. Após peneiradas as formulações foram levadas para secagem em estufa com circulação de ar forçada (marca Ethik, modelo 420-1D) à 120°C por 12 horas, estando então prontas para uso no processo de jateamento de aglutinante

3.2.3 Avaliação de desempenho no processamento dos materiais na forma de pó por jateamento de aglutinante

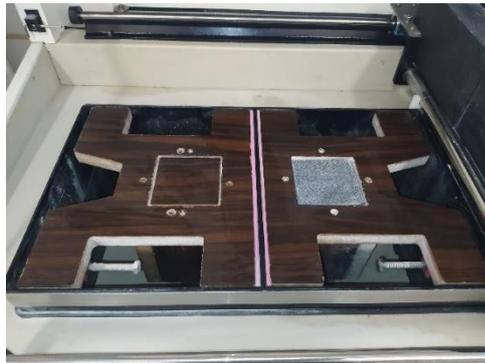
Ao finalizar o preparo das formulações, as composições CER-0, CER-1 e CER-2 foram submetidas a um teste de impressão. Neste teste foi avaliado se os corpos de prova gerados seriam capazes de resistir aos procedimentos de secagem e limpeza descritos na seção 3.3.1.

Para o teste foram utilizadas as configurações padrões de máquina definidas para o material ZP150 (comercializado pela empresa fabricante do equipamento de AM). Desta forma, a altura de camada foi configurada para ser equivalente a 0,1 mm e os valores de saturação de casca e núcleo (*casca/núcleo*) foram configurados com valores iguais, correspondendo ambos a uma taxa de aglutinante/volume de 0,215, que é expresso nos parâmetros do programa da máquina como sendo 100% para casca e 200% para núcleo (conforme detalhamento feito na seção 2.3.5, mais especificamente utilizando a Figura 20). Baseado na revisão da literatura, é sabido que quanto maior a saturação de aglutinante, maior a resistência do modelo verde construído, o que ocorre devido a coesão entre partículas. Por outro lado, a saturação pode influenciar negativamente nos aspectos geométricos e dimensionais dos corpos verdes, o que geralmente ocorre devido ao líquido que emana da região

correspondente ao corpo para o leito de pó que o cerca durante o processo de construção. Dessa forma, se constatado durante o processamento que o pó “molhou” mais do que o necessário, a saturação deve ser reduzida sucessivamente na proporção de 10% até que seja julgada adequada a construção dos corpos de prova. O líquido aglutinante utilizado neste teste foi o mesmo descrito no estudo de Sólis (2019), composto por água deionizada (70%) e álcool isopropílico (30%).

Devido a considerável quantidade de pó necessária para operar a máquina Zprinter 310 Plus fazendo uso de toda a área útil disponível, torna-se necessário a limitação desta área, de modo a possibilitar o uso de menos pó por batelada. Para isto, foi construído um aparato delimitador, com área útil de construção de 75x75mm², apresentado na Figura 28. A geometria escolhida para ser construída por 3DP para avaliação das formulações de pós CER-0, CER-1 e CER-2, foi a de um cilindro com dimensões de 30 mm de altura por 50 mm de diâmetro.

Figura 28 – Aparato para delimitação da área de construção da máquina Zprinter 310 plus



3.3 Formulação e avaliação do líquido aglutinante

O líquido aglutinante, ou de jateamento, deve ser capaz de ativar o elemento ligante, no caso a dextrina, presente na formulação de pó cerâmico. Como a dextrina apresenta alta solubilidade em água, foi proposta a utilização de uma solução aquosa para exercer tal função.

Durante o trabalho de Solis (2017) foi constatado que o tempo de vida útil do cabeçote de jateamento com o uso de apenas água deionizada e álcool isopropílico era baixo, cerca de duas semanas de uso. Desta forma, aditivos foram estudados para tornar o processo de jateamento menos danoso ao cabeçote de impressão. O primeiro

aditivo a ser incluído à formulação de solução aquosa foi o composto dietileno glicol, utilizado por Pedrosa e Bradley (2008), na concentração de 10 %m, como elemento emoliente, prevenindo o entupimento e atuando como agente modificador de viscosidade, facilitando a liberação das gotículas de líquido aglutinante dos bicos do cabeçote de jateamento. Deste modo, foi tomada como base para o desenvolvimento da formulação de líquido aglutinante denominada DI-10, o teor de 10 %m de dietileno glicol. Sendo testado ainda outras duas variantes desta solução, com concentração de 12 e 14 %m, sendo estas denominadas de DI-12 e DI-14, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 5. O segundo aditivo foi o Surfynol 465, com função de diminuir a tensão superficial e também de retirar possíveis microbolhas de ar do líquido. Portanto, foi utilizada a concentração de 1 %m, conforme Pedrosa e Bradley (2008) e Hou et al. (2019). A terceira alteração foi a substituição do álcool isopropílico pelo álcool etílico, visto que segundo Withell et al. (2011), devido à sua volatilidade, é necessária uma maior taxa de saturação para o uso de isopropanol em relação a utilizada para álcool etílico durante o processamento por 3DP.

As formulações de líquidos aglutinantes propostas consistem em adaptações da composição utilizada por Silva (2017). Desta forma, para a formulação DI-10 foi utilizando o percentual de água de 76%, sendo a dextrina substituída pelo dietileno glicol na concentração de 10 %m e o álcool isopropílico substituído por álcool etílico na concentração de 13 %m. As demais formulações foram obtidas com a diminuição do percentual de água e aumento do teor de dietileno glicol. As formulações propostas são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição dos líquidos de aglutinantes

COMPONENTES (% em massa)	FORMULAÇÕES TESTADAS			
	REF.	DI-10	DI-12	DI-14
Água deionizada (%)	76,68	76	74	72
Álcool Etílico (%)	0	13	13	13
Álcool Isopropílico	11,66	0	0	0
Dietileno Glicol(%)	0	10	12	14
Surfynol 465 (%)	0	1	1	1
Dextrina	11,66	0	0	0

A preparação do líquido aglutinante consistiu na mistura de todos os componentes por agitação manual durante 10 minutos em garrafa de politereftalato

de etileno (PET). A ordem de mistura foi definida pela afinidade dos componentes, conforme representado no esquemático da Figura 29.

Figura 29 – Esquemático de mistura de componentes para obtenção dos líquidos aglutinantes



3.3.1 Avaliação de desempenho do líquido aglutinante

O processamento por 3DP utilizando um novo cabeçote de impressão (marca Hewlett-Packard, modelo C4800A – utilizado essencialmente em impressoras *deskjet* para papel), na máquina Zprinter 310 Plus, geralmente começa com a execução de um processo de purga, visto que os cabeçotes são fornecidos pelo fabricante carregados com tinta de impressão para papel, na cor preta. Como os líquidos propostos neste trabalho não passarão por caracterizações reológicas, optou-se por não forçar o cabeçote a executar o procedimento de purga padrão da máquina, sendo então adotado um procedimento de purga em que fosse possível ter certeza do momento em que a tinta fosse completamente removida.

O procedimento de purga mais rápido e eficiente encontrado, consiste na abertura do cabeçote, extração da tinta, enxágue utilizando água corrente, fechamento do cabeçote e recarga com o líquido aglutinante a ser testado. O ponto de injeção, com uso de uma seringa, utilizado para recarga será um orifício localizado na parte inferior do cabeçote, que é originalmente fechado por uma borracha que pode ser retirada e colocada quantas vezes for necessário. Desta forma, ao executar a purga, fica garantido que o líquido a ser jateado não será uma mistura de tinta de impressora com as formulações a serem testadas.

O procedimento de teste dos líquidos foi baseado na avaliação visual de jateabilidade, o que partiu da observação dos feixes formados pelos jatos ao executar o procedimento de purga normal da máquina, visto que é possível notar se há descontinuidades dos jatos no decorrer da purga em comparação com a operação de jateamento ao utilizar a tinta padrão de operação do cabeçote. Outra forma de avaliação foi feita pela verificação da temperatura do cabeçote durante o jateamento, dado informado pelo programa da máquina. A temperatura alcançada pelo jateamento dos diferentes líquidos aglutinantes foi comparada à temperatura alcançada ao

executar a purga utilizando a tinta padrão comercializada pela fabricante do cabeçote, que é em torno de 50°C. Os resultados foram apresentados a partir da média de valores obtidos pelas temperaturas coletadas durante o procedimento de purga completo, sendo coletada a medida de temperatura a cada 10s, desconsiderando os momentos em que a purga é cessada pela máquina.

Após a avaliação de jateabilidade, os líquidos que ofereceram as melhores condições de uso foram levados para o teste de impressão, em que um corpo de prova foi construído e então avaliada sua resistência a verde aos procedimentos de pós-processamento descritos na seção 3.6. Os parâmetros de impressão utilizados para este teste foram o de altura de camada de 0,1mm e saturação de casca e núcleo correspondentes a 90% e 180%, respectivamente, valores definidos baseando-se nos resultados apresentados na seção 4.2.1, em que foi constatado que valores de saturação de 100% e 200% (casca/núcleo) utilizados durante a avaliação preliminar do pó cerâmico, foram demasiados para o processamento satisfatório do pó.

Após o término do ciclo de jateamento e construção, os corpos verdes foram levados para câmara climática (marca Climacell, modelo 111 EVO line), onde permaneceram à temperatura de 50 °C com 75% de umidade relativa por 12h, conforme sugerido por Li et al. (2018) e Ghazanfari et al. (2017), para evitar o desenvolvimento de tricas e empenamentos. Sendo a secagem final feita a 90°C com 10% de umidade relativa por 24h. Posteriormente, os corpos de prova gerados foram limpos com auxílio de um pincel de cerdas finas e macias. Este procedimento foi realizado de forma a retirar todo o pó solto não aglutinado, ou seja, não pertencente a geometria original das peças.

Posteriormente, a peça verde gerada foi submetida à queima seguindo parâmetros utilizados por Silva (2017), com rampa de aquecimento programada para 1,5°C/min com dois patamares, o primeiro de 2 h em 350°C (visando a decomposição dos aditivos e orgânicos) e o segundo precedido por uma rampa de 5 °C/min e permanência por 2 h na temperatura final de 1200°C (sinterização e obtenção das propriedades finais). Após o término do segundo patamar, foi configurada uma rampa de descida de temperatura de 5 °C/min até atingir 500 °C, sendo então as resistências de aquecimento desativadas e o forno mantido fechado até atingir a temperatura ambiente.

O líquido aglutinante empregado para a obtenção dos corpos de prova neste trabalho foi, entre os testados, o que foi capaz de gerar peças verdes com resistência

suficiente para suportar os esforços que ocorrem durante a limpeza e o transporte até o forno. Deste modo foi escolhido a solução DI-12, conforme os resultados apresentados na seção 4.2.2.

3.4 Geometrias internas dos meios porosos

Para obter variabilidade de faixas de permeabilidade, foi proposto a modelagem em programa CAD 3D de geometrias, dispostas no interior dos meios porosos a serem fabricados, que devem representar obstáculos ao fluxo de um fluido no interior do meio poroso cerâmico. A hipótese testada é que o planejamento da disposição e da geometria destes obstáculos deve permitir o ajuste da propriedade de permeabilidade do meio poroso.

3.4.1 Teste preliminar para obtenção de diferentes densidades aparentes no interior dos corpos de prova

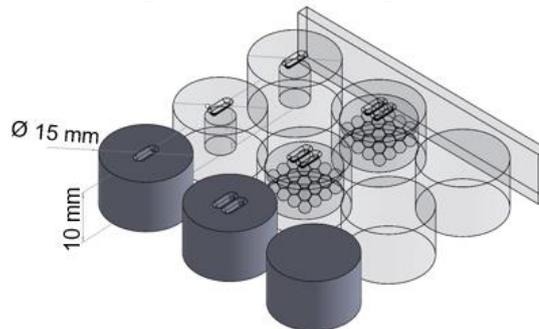
A máquina de manufatura aditiva disponibilizada para este estudo, Zprinter 310 Plus, permite trabalhar apenas com um tipo de pó e um tipo de líquido aglutinante por vez para a construção de uma determinada peça. Com isso, a geração das geometrias internas depende exclusivamente de uma diferenciação de densidades aparentes das regiões que recebem, ou não, o líquido aglutinante. Existem diversos trabalhos, como o de Withell et al. (2011), que constatam que a saturação de líquido aglutinante influencia na retração volumétrica das peças construídas, portanto, a quantidade de aglutinante tem influência na densidade aparente. Desse modo, considerou-se válido o teste da construção de peças por manufatura aditiva em que existam porções internas com pó aprisionado, ou seja, sem aglutinante, de forma a obter nestas porções saturação igual a zero. Em outras palavras, a existência de diferenciação de densidades aparentes entre regiões, com e sem líquido aglutinante, foi testada a partir da fabricação de peças nas quais os modelos CAD 3D possuíam vazios internos, onde, durante o processamento por 3DP, o pó sem aglutinante foi aprisionado.

As geometrias fabricadas foram modeladas no programa CAD 3D SolidWorks 2019 (Dassault Systèmes) e são observadas na Figura 30. O primeiro tipo de geometria interna corresponde a um simples cilindro contendo um vazio interno com formato cilíndrico. O segundo tipo de geometria é representado por cilindros ocios com

esferas sólidas suspensas em seus interiores. O terceiro tipo de geometria consiste em cilindros maciços. Os parâmetros de processo foram configurados para altura de camada de 0,1mm, saturação de líquido aglutinante em 90% e 180%, casca e núcleo, respectivamente (mesmos valores de saturações utilizados na avaliação do líquido aglutinante).

O processo de queima das peças cerâmicas obtidas ocorreu com rampas e patamares configurados conforme previsto na seção 3.3.1, no entanto, com temperaturas finais de patamar de sinterização configuradas para duas operações de queima distintas, sendo elas com patamares finais em 1150 °C e 1175 °C. Estes patamares são propostos de forma a obter meios porosos com porosidade aberta e com diferenciação de densidades, visto que, como reportado na seção 4.2.2, à 1200°C, foi percebido qualitativamente que a porosidade obtida apresentou baixa interconectividade entre poros. Outro parâmetro de queima que foi alterado é a rampa de subida entre 900 °C e o patamar final, sendo diminuída de 5 °C/min para 0,5 °C/min, de forma a diminuir o gradiente térmico entre o interior e as superfícies das peças durante a etapa do processo de sinterização, sendo que nesta faixa de temperatura ocorre maior densificação.

Figura 30 – Geometrias preliminares modeladas para verificação de diferenciação de densidades, entre regiões com e sem aglutinante, após processo de queima

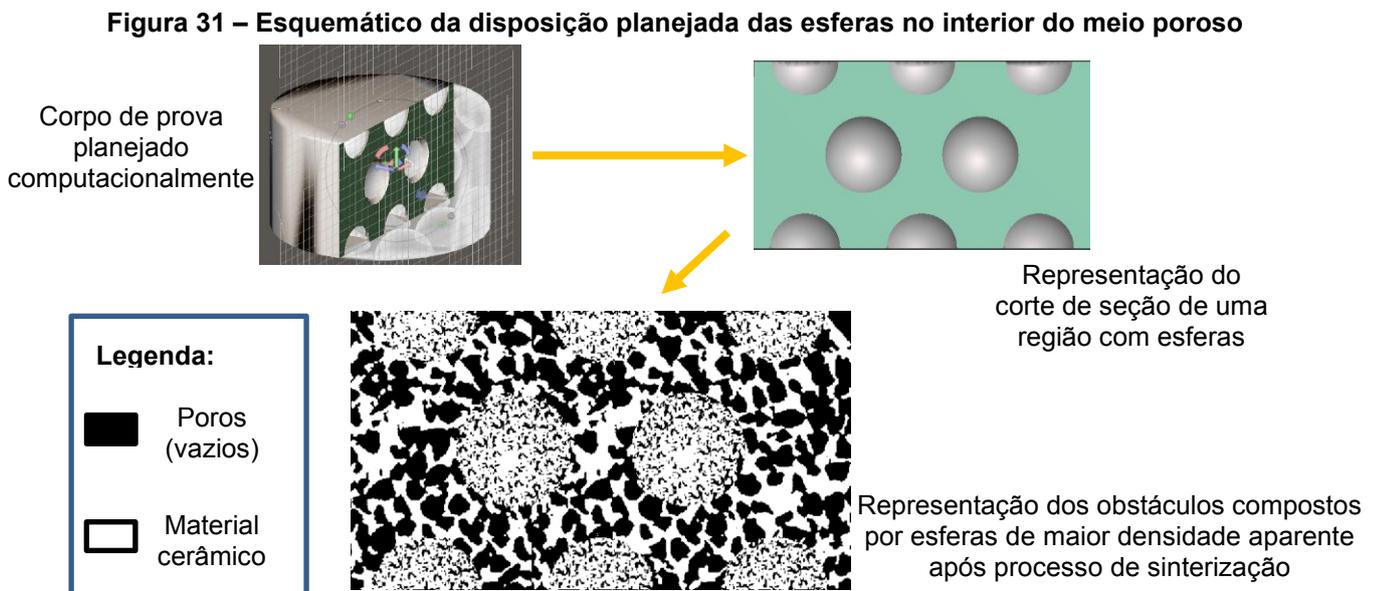


3.4.2 Planejamento das geometrias com diferenciação de densidades aparentes no interior dos corpos de prova

O planejamento das geometrias internas foi feito levando em conta os resultados apresentados na seção 4.3, em que foi possível perceber uma diferenciação de densidade aparente entre regiões com e sem líquido aglutinante. A escolha da geometria e disposição final dos obstáculos foi feita baseando-se no

sistema de leito de esferas, em que, com a alteração de parâmetros de disposição espacial e tamanho de esferas, é possível alterar a permeabilidade do meio (CASTRO; RADILLA, 2017). Contudo, diferente da situação de leito de esferas, em que os espaços entre as esferas (dispostas randomicamente) representam vazios por onde fluidos podem escoar, para este estudo, as esferas são seletivamente dispostas no interior de um meio poroso cerâmico, com porosidade ajustável através do processo de sinterização.

Em outras palavras, é prevista a geração de esferas porosas dentro do meio poroso, no entanto, as regiões correspondentes às esferas devem ser menos porosas, ou seja, com maior densidade aparente, do que o meio que a envolve, conforme ilustrado na Figura 31.



Para gerar as geometrias internas foi necessário a criação de um algoritmo. Isso foi feito devido ao inferior custo computacional em relação ao uso de programas CAD 3D comerciais, como o SolidWorks, em que a representação gráfica simultânea acaba exigindo muito processamento devido ao elevado número de triângulos necessários à representação das esferas. No teste planejado na seção anterior, a geração das geometrias esféricas apresentados na Figura 30 se mostrou difícil de ser executada, mesmo possuindo pequena quantidade de esferas, o que acabou inviabilizando o uso deste programa.

Desta maneira, optou-se no desenvolvimento de um roteiro de comandos a ser executado em um programa de código aberto, no caso o Blender versão 2.76, que permite o uso da linguagem de programação Python. Este roteiro permite que toda a construção da geometria possa ser feita sem representação gráfica, a partir do armazenamento da posição de uma nuvem de pontos criados a partir de um algoritmo matemático. Ao finalizar o roteiro, é feita a reconstrução gráfica que permite a aferição de inconsistências e então é gerado o arquivo no formato STL, o qual é utilizado pela máquina de manufatura aditiva.

Desenvolvimento do roteiro para geração das geometrias internas:

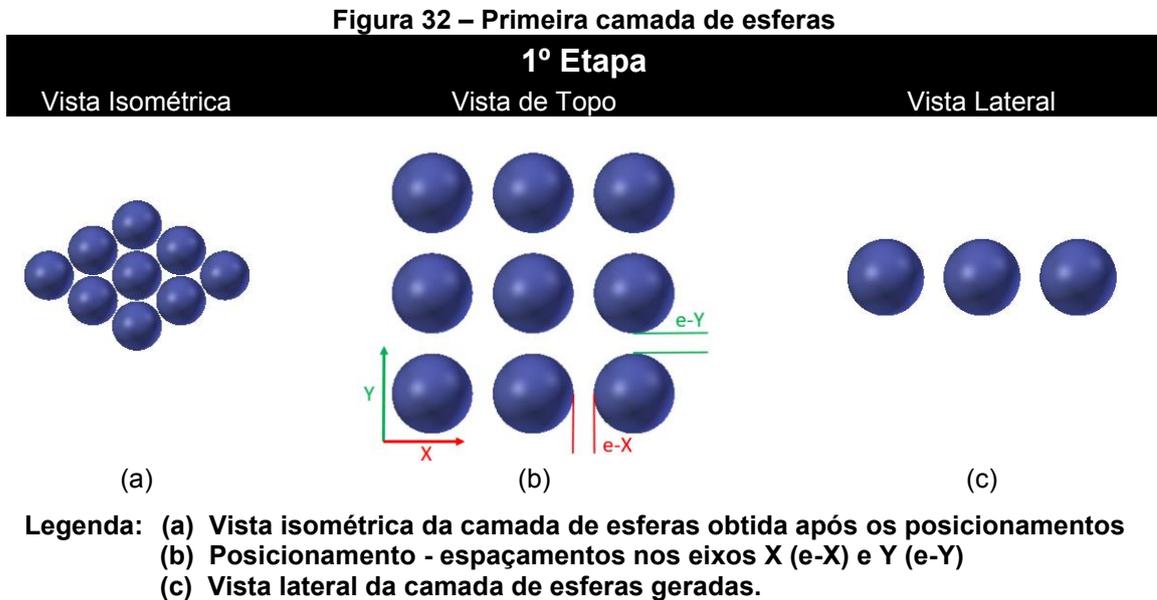
De forma a tornar ajustável o nível de dificuldade de um fluido escoar pelo meio poroso, foi proposto o empilhamento de matrizes, intercaladas entre si, de geometrias que representam esferas, no caso, esferas geodésicas⁸ (rede de polígonos, no caso triângulos, que formam uma esfera). Como dados de entrada para execução do algoritmo foram determinados os seguintes: o diâmetro das esferas; o espaçamento entre esferas no plano XY; o espaçamento entre esferas no eixo Z; diâmetro e altura do cilindro que compõe o meio poroso; espessura da casca inferior/superior e por último a espessura da casca lateral/radial.

O roteiro para criação das geometrias seguiu as etapas apresentadas abaixo.

1 - Geração e posicionamento de esferas na primeira camada (Figura 32). Nesta etapa as esferas são criadas e o posicionamento é feito a partir do incremento de uma distância de espaçamento entre a esfera recém-criada e a anterior no eixo X, sendo mantido para todas as esferas o mesmo valor de coordenada no eixo Y, criando as esferas em linha. Este passo é repetido até que o comprimento da linha formada pelas esferas seja correspondente ao diâmetro do cilindro que compõe o meio poroso. Para a próxima linha de esferas, após gerada a esfera, no momento do posicionamento, é incrementada uma distância de espaçamento no eixo Y, e então

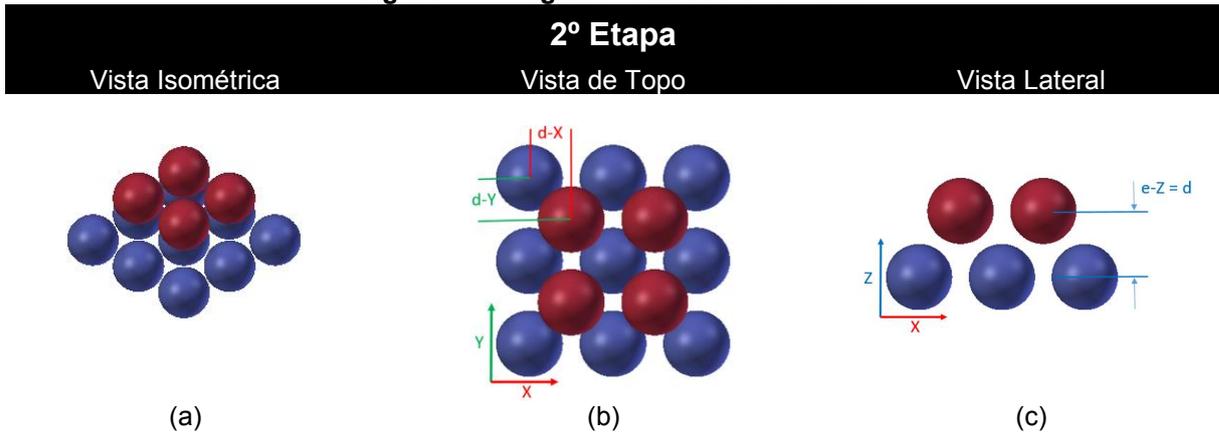
⁸ Uma estrutura geodésica, possui superfície gerada pelo acoplamento de vários polígonos planos, em que cada uma das arestas destes polígonos, corresponde a um elemento estrutural, formando uma rede de vértices e arestas. Na intersecção das arestas tem-se os vértices que pertencem a uma superfície esférica perfeita ou oval. Estes polígonos podem ser regulares, como triângulos ou quadrados, ou irregulares, com diferentes formatos, gerando superfícies e malhas estruturais complexas.

são repetidos os posicionamentos no eixo X calculados para linha de esferas anterior. Este procedimento é feito até que as linhas de esferas formadas no eixo Y tenham medidas correspondentes ao diâmetro do cilindro que compõe o meio poroso.



2 - Geração e posicionamento de esferas na segunda camada (Figura 33). O procedimento de criação e posicionamento é o mesmo executado para criação da primeira camada de esferas. No entanto, ao posicionar as esferas no eixo Z, são incrementadas às medidas de espaçamento nos eixos X e Y, um valor de desalinhamento, que neste caso é correspondente a metade da distância entre os centros das esferas em uma determinada linha as quais foram geradas na primeira camada. Também é criada uma variável “e-Z” que delimita o espaçamento entre os centros das esferas de camadas adjacentes no eixo Z, como ilustrado na Figura 33c, em que se tem este espaçamento igual a “d”, ou seja, igual ao diâmetro das esferas.

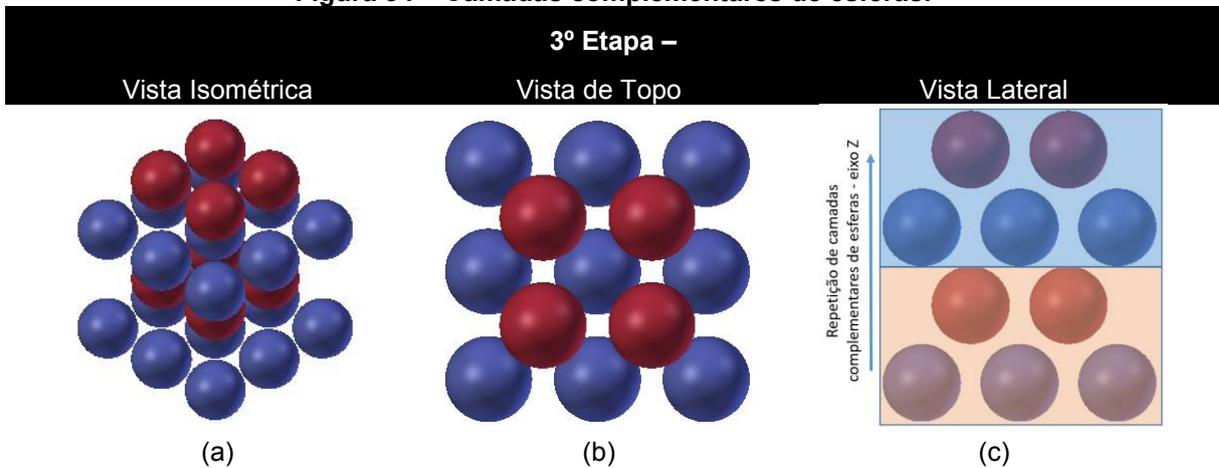
Figura 33 – Segunda camada de esferas



Legenda: (a) Vista isométrica das duas camadas de esferas obtidas após posicionamentos
 (b) Posicionamento das esferas da segunda camada com desalinhamentos nos eixos X (d-X) e Y (d-Y)
 (c) Vista lateral das camadas de esferas - espaçamento no eixo Z (e-Z) igual a 0.

3 - Camadas complementares de esferas (Figura 34). As duas primeiras camadas geradas formam um padrão que é replicado até obter uma medida no eixo Z correspondente à altura pré-configurada do cilindro que representa o meio poroso, sem a necessidade de criar e posicionar esferas uma a uma.

Figura 34 – Camadas complementares de esferas.

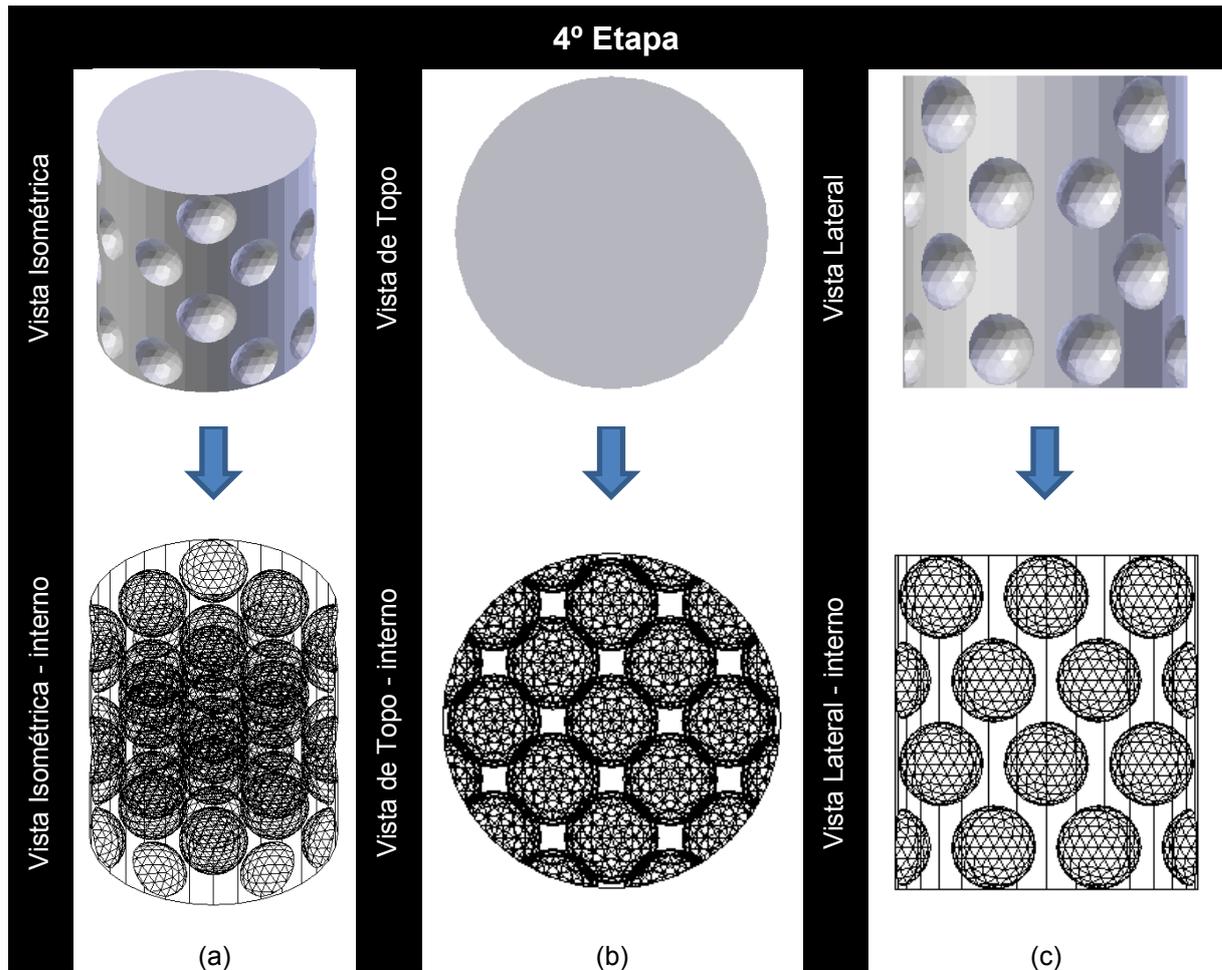


Legenda: (a) Vista isométrica do empilhamento de padrões de camadas de esferas;
 (b) Vista de topo do empilhamento;
 (c) Vista lateral dos padrões formando quatro camadas de esferas.

4 - Geração do negativo das esferas. Como verificado nos resultados apresentados na seção 4.3, as regiões do leito de pó que não recebem líquido aglutinante são as regiões que apresentaram maior densidade aparente. Dessa forma, para que as esferas representem obstáculos para alcançar o objetivo deste estudo, é necessário que, no modelo STL a ser impresso, estas sejam correspondentes à vazios com formatos esféricos. Para isso, no algoritmo é proposta uma etapa em que é criado um

cilindro sólido (com diâmetro e altura referentes a subtração das dimensões das cascas, das medidas do meio poroso pretendido) e então realizada uma operação booleana para subtrair as esferas posicionadas em seu interior, conforme ilustrado na Figura 35. Este cilindro gerado foi denominado como “cilindro poroso”

Figura 35 – Geração do “cilindro poroso”

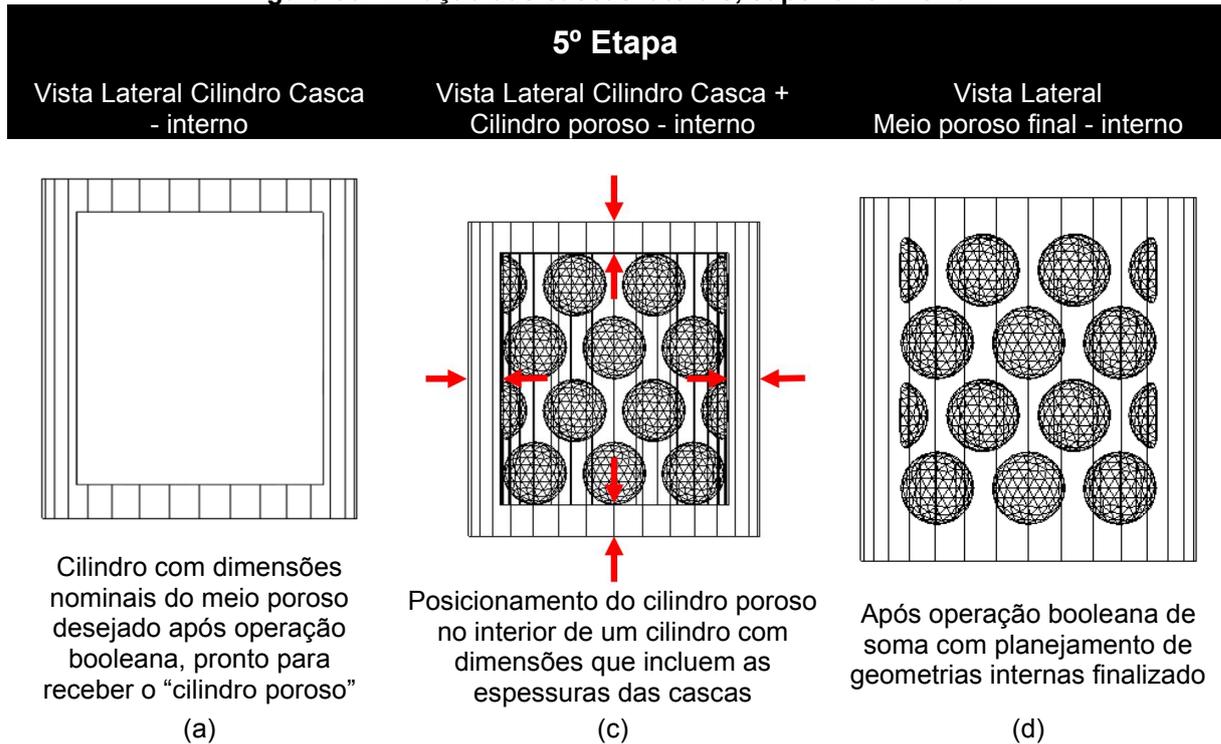


Legenda: (a) Vista isométrica;
 (b) Vista de topo;
 (c) Vista lateral do cilindro poroso com representação das regiões internas e externas; em que é possível notar o padrão de vazios esféricos gerados.

5 - Geração de casca lateral, superior e inferior. A função da casca lateral é manter a integridade das esferas compostas por pó solto, que não recebem líquido aglutinante, durante o procedimento de pós processamento dos meios porosos. Para isso foi criado um cilindro sólido, denominado “cilindro casca”, dimensionado com altura e diâmetros nominais do meio poroso desejado, e deste é subtraído outro cilindro sólido (“cilindro auxiliar”), com dimensões iguais a do “cilindro poroso”, o qual é posicionado de forma concêntrica no interior do “cilindro casca”, conforme ilustrado na Figura 36a.

Posteriormente, o cilindro poroso é posicionado na posição em que se encontrava o “cilindro auxiliar”, Figura 36b, e então é realizada outra operação booleana, no entanto, de soma do cilindro casca com o cilindro poroso, gerando o corpo apresentado na Figura 36c. O corpo gerado consiste no meio poroso que irá ser utilizado como corpo de prova a ser construído por manufatura aditiva.

Figura 36– Criação das cascas laterais, superior e inferior.



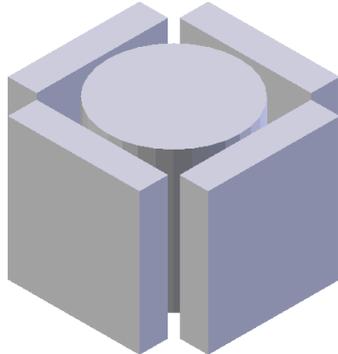
Legenda: (a) Cilindro casca com vazio interno para adição do cilindro poroso;
 (b) Cilindro casca e cilindro poroso prontos para operação booleana de soma com indicação das regiões correspondentes às cascas;
 (c) Meio poroso finalizado e pronto para processamento por manufatura aditiva.

6 - Blocos de proteção. No momento da extração da peça recém-fabricada da máquina de manufatura aditiva é comum que ocorra a queda do pó que circunda a peça, o que pode danificar a estrutura da peça verde recém-fabricada e também influenciar no processo de secagem, visto que esta “queda” não é controlada e expõe a peça a atmosfera. Para que isso não ocorra, foram posicionados blocos laterais (Figura 37), que servem como elementos de sacrifício para conter o pó ao redor da peça, propiciando uma secagem uniforme.

Figura 37 – Criação de blocos de sacrifício

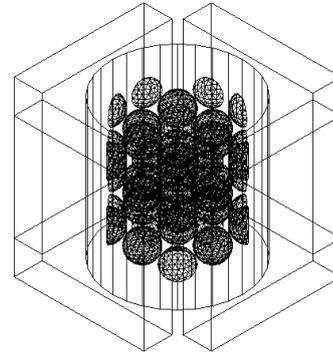
6º Etapa

Vista Isométrica



(a)

Vista Isométrica - interno



(b)

Legenda: (a) Vista isométrica exterior;

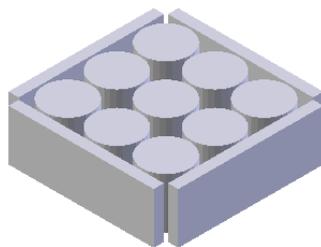
(b) Vista isométrica interior do meio poroso envolto por blocos de sacrifício.

7 - Replicação das geometrias. Nesta etapa tem-se a implementação de uma rotina que executa cópias do corpo com geometrias internas planejadas (no exemplo da Figura 38 foram realizadas 8 cópias, mas poderiam ser quantas fossem necessárias) e as posicionam nos eixos X e Y utilizando o mesmo procedimento utilizado para o posicionamento das esferas na primeira etapa.

Figura 38 – Replicação das geometrias

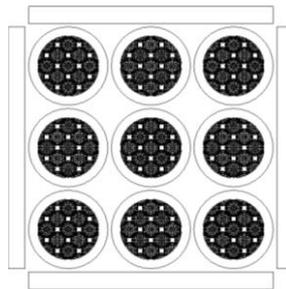
7º Etapa

Vista Isométrica



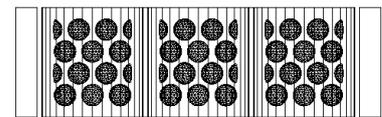
(a)

Vista de Topo - interno



(b)

Vista Lateral - interno



(c)

Legenda: (a) Vista isométrica;

(b) Vista de topo;

(c) Vista lateral dos meios porosos replicados para construção simultânea de várias unidades por batelada

3.4.3 Testes preliminares de geração de meio poroso com geometria interna planejada.

Para os testes preliminares foi escolhida a formulação de pó CER-1, que apresentou os melhores resultados, discutidos na seção 4.2.1, e a formulação de líquido aglutinante DI-12 que obteve melhores resultados, discutidos na seção 4.2.2.

Para avaliar experimentalmente se existe influência das geometrias planejadas no interior dos corpos de prova na propriedade de permeabilidade dos meios porosos, foi feita a construção de 4 modelos diferentes de corpos de prova. Para isso, foi definida a medida de 2,5 mm para o diâmetro das esferas internas e os espaçamentos entre esferas no eixo Z de “0”, “d/2” e “d”, respectivamente, onde “d” é o diâmetro da esfera em mm (o motivo para escolha destes valores será discutido na seção seguinte). As geometrias e dimensões externas das peças a serem fabricadas foram planejadas para gerarem peças verdes com formato cilíndrico, com altura de 20mm e diâmetro de 42 mm. O diâmetro foi definido baseando-se nos resultados da seção 4.3, considerando uma retração de aproximadamente 37,5%, para gerar corpos de prova com valores de diâmetros finais, após a queima, entre 25,4 e 26,5mm, medida padronizada de porta amostras de dispositivos comerciais de medição de porosidade e permeabilidade. A casca lateral, superior e inferior do corpo de prova foi definida para medida de 1 mm. Os procedimentos e parâmetros de impressão foram os mesmos definidos na seção 3.4.1.

Para estes testes preliminares foram fabricados um exemplar de corpo de prova para cada modelo, sendo três corpos de prova seguindo o planejamento experimental, utilizando o algoritmo criado no programa Blender (apresentado no APÊNDICE A) e um modelado no programa CAD 3D SolidWorks 2019, que será composto por um cilindro sem a presença de geometrias internas. Desta forma, espera-se verificar qual será a permeabilidade máxima para um meio poroso sem a presença de obstáculos ao fluxo de fluidos. Para o processo de queima, as rampas e patamares utilizados foram os mesmos relatados na seção 3.4.1, com temperatura de patamar final de sinterização configurado em 1175°C e tempo de permanência definido em 3 horas, de modo a verificar se este tempo não seria demasiadamente longo, a ponto de tornar o meio poroso impermeável.

A permeabilidade das amostras preliminares foi avaliada com o uso do permeâmetro experimental apresentado na Figura 39, disponibilizado pelo Centro de

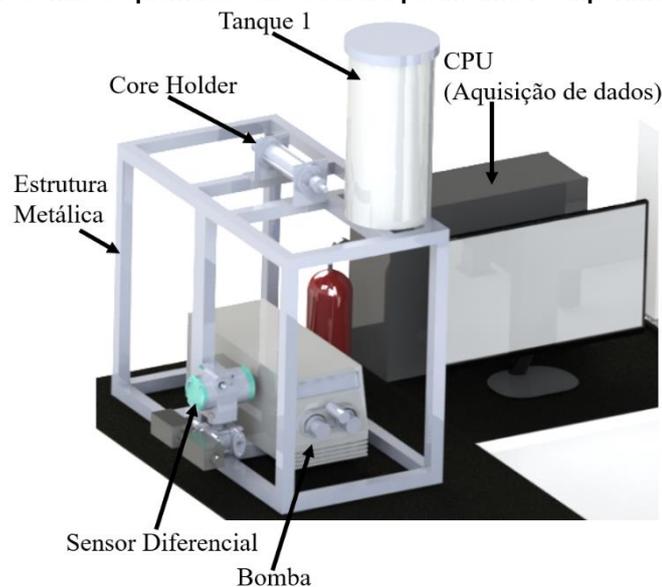
Pesquisas em Reologia e Fluidos Não Newtonianos – CERNN da UTFPR. No processo de obtenção dos resultados experimentais de permeabilidade, os procedimentos foram aplicados utilizando como fluido a água, que possui um valor de viscosidade dinâmica de $\mu = 1,002 \times 10^{-3} \text{ N.s/m}^2$ para temperatura ambiente (20 °C). No procedimento, a permeabilidade (K) foi calculada pela Equação 8:

$$K = \frac{\mu Q L}{(\pi r^2) \Delta P} \quad (8)$$

onde Q é vazão da bomba, L é o comprimento da amostra, r é o raio do amostra e ΔP é a diferença de pressão medida pelo sensor.

Para determinação da permeabilidade foram feitos testes de repetitividade, em que o procedimento de mensuração foi repetido por três vezes para o mesmo corpo de prova. O valor final de permeabilidade consistiu na média aritmética simples de valores obtidos a partir das medidas de permeabilidade de três corpos de prova, definidos no planejamento dos experimentos, fabricados da mesma forma, com o objetivo de verificar possíveis variações relativas ao processo de fabricação por jateamento de aglutinante.

Figura 39 – Desenho esquemático da estrutura permeâmetro experimental do CERNN

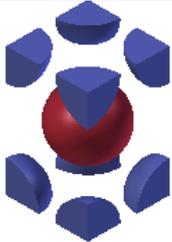
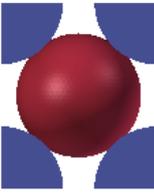
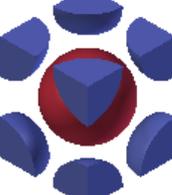
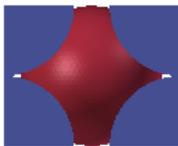
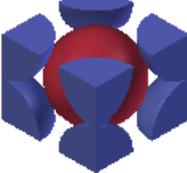


3.5 Planejamento dos experimentos para obtenção dos corpos de prova

Os experimentos para avaliação dos corpos de prova deste estudo envolveram a alteração dos parâmetros de controle correspondentes aos valores de entrada do algoritmo gerador de geometrias internas que podem ter maior influência na propriedade de permeabilidade dos meios porosos, portanto: **diâmetro de esfera e espaçamento entre esferas no eixo Z.**

O parâmetro de espaçamento entre esferas no eixo Z foi escolhido uma vez que representa aumento ou diminuição do empacotamento das esferas. Na Tabela 6, pode ser observado, nos modelos de células unitárias que irão compor os padrões de geometrias internas dos corpos de prova planejados, que alterando o valor de e-Z (relacionado com o diâmetro das esferas), tem-se uma variação expressiva no volume de vazios entre esferas no interior das células unitárias. Desta forma, tem-se a hipótese de que o aumento do empacotamento, deve operar de forma semelhante ao fechamento de uma válvula, obstruindo o escoamento de fluidos no interior do meio poroso.

Tabela 6 – Comparação do empacotamento de esferas das células unitárias com a alteração do espaçamento entre esferas no eixo z.

Espaçamento entre esferas no eixo Z	Vista lateral célula unitária	Perspectiva isométrica	Volume de vazios (%)
d			67
d/2			55
0			33

*d = diâmetro da esfera

O parâmetro de diâmetro de esfera foi escolhido, pois representa a problemática do fator dimensional, que pode ter influência na permeabilidade uma vez que reduz a dimensão do espaço entre esferas (região preferencial de passagem de fluidos). Para os valores escolhidos, a alteração do diâmetro das esferas não representa diferenças significativas nos volumes relativos de vazios no interior dos corpos de prova planejados, conforme mostrado na Tabela 13 da seção 4.4. Contudo, resulta na alteração do número de esferas, ou seja, um corpo de prova composto por células unitárias com esferas de 2,5 mm, terá aproximadamente os mesmos valores de volumes de vazios e de sólidos do que outro composto por células unitárias com esferas de 4,5 mm, no entanto, o número de células unitárias será superior, e assim também o número de esferas.

Uma vez que as regiões chamadas de “vazios”, na etapa de planejamento de geometrias internas, são compostas por um meio cerâmico poroso após o processamento por jateamento de aglutinante, tem-se a hipótese de que ao diminuir a dimensão das células unitárias através da diminuição do tamanho das esferas e do espaçamento no eixo Z, o tamanho dos poros desde meio cerâmico poroso será afetado, podendo diminuir a permeabilidade. As proporções dos volumes nominais de todas as células unitárias geradas a partir da alteração dos parâmetros de controle, comparadas com os valores obtidos pela maior célula unitária, com esferas de 4,5 mm de diâmetro, são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Comparativo de valores obtidos pelas células unitárias com a alteração dos parâmetros de controle de diâmetro de esferas e espaçamento entre esferas no eixo z

Diâmetro esferas (mm)	Espaçamento eixo Z (e-Z)	Volume de vazios (mm ³)	Volume ocupado por esferas (mm ³)	Volume nominal célula unitária (mm ³)	Relação de volumes nominais entre as diferentes células unitárias (%)*
2,5	0	8,06	16,35	24,41	9%
	d/2	20,27	16,35	36,62	13%
	d	32,47	16,35	48,83	17%
3,5	0	22,12	44,88	66,99	24%
	d/2	55,61	44,88	100,49	35%
	d	89,11	44,88	133,98	47%
4,5	0	47,01	95,38	142,38	50%
	d/2	118,20	95,38	213,57	75%
	d	189,39	95,38	284,77	100%

*Proporção do volume da célula unitária em relação a maior célula unitária analisada no estudo (destacada em vermelho). Ex: São necessárias aproximadamente 12 células unitárias compostas por esferas de 2,5 mm de diâmetro e com espaçamento entre esferas correspondente a “0” para ocupar o volume de 284,77 mm³ (11,66 x 24,41 mm³) de uma célula unitária composta por esferas de 4,5 mm de diâmetro

Outro parâmetro avaliado foi o de pós-processamento denominado “tempo de permanência no patamar final de sinterização”, visto que é sabido que, durante o processo de sinterização, o tempo que uma determinada peça permanece no patamar final de sinterização afeta na densificação da mesma. Deste modo, o tempo de permanência pode ser importante para delimitar faixas de ajuste de permeabilidade. Tendo assim potencial para ser utilizado como um parâmetro de ajuste grosso, e as geometrias internas utilizadas para um ajuste fino da permeabilidade.

O planejamento dos experimentos foi feito com base em um planejamento fatorial completo com três fatores: diâmetro de esfera (F_1), espaçamento entre esferas no eixo Z (F_2) e tempo de permanência no patamar final de sinterização (F_3). No Quadro 5 são apresentados os níveis atribuídos para os fatores e seus respectivos valores codificados.

Quadro 5 – Níveis e fatores de controle do planejamento experimental

Fatores Níveis	Diâmetro de esfera - F_1 (mm)	Espaçamento no eixo Z - F_2 (raio da esfera)	Tempo de permanência no patamar - F_3 (h)
+1	2,5	0	1
0	3,5	d/2	1,5
-1	4,5	d	2

Os experimentos foram realizados para todas as combinações possíveis entre os níveis de cada fator selecionado, o que pode ser observado no Quadro 6. As variáveis de resposta são a porosidade aparente e permeabilidade. As interações entre variáveis manipuladas bem como análise de variância (ANOVA) obtida com o auxílio do programa Statistica v.10 da empresa StatSoft.

Para cada experimento, foi proposta a produção de três corpos de prova (CP's), totalizando 81 espécimes. A forma geométrica e as dimensões dos CP's foram definidas de acordo com requisitos para medição de permeabilidade utilizando o equipamento experimental descrito mais adiante na seção 3.7.5. Conforme avaliado nos testes preliminares da seção 4.6.1, durante o processo de queima, os CP's submetidos ao patamar final de sinterização durante 2h obtiveram valores de retração na faixa de 37%. Desta maneira, os modelos em formatos de cilindros planejados utilizando o algoritmo proposto anteriormente, devem ter dimensões de 30 (altura) x 45 (diâmetro) mm, com casca lateral, superior e inferior de 1 mm. Estas medidas foram colocadas de forma que, após o processo de queima, os CP's sejam pelo menos 2mm

maiores (no diâmetro) do que o necessário para mensuração da permeabilidade. Isto foi feito para eliminar o efeito da casca durante a análise, tornando com isso necessário que após a queima os CP's sejam usinados, com uso de disco diamantado, para remoção da casca lateral. A execução de uma etapa de operação de usinagem também deve resolver as diferentes retrações que ocorrerão para os diferentes tempos de permanência no patamar final de sinterização, visto que é esperado que as amostras que permanecem por 1 hora neste patamar devem sofrer menor retração volumétrica.

Desta forma, após usinagem, os CP's terão dimensões finais de 15mm (altura) x 25,4mm (diâmetro) e a medição será feita apenas na região do cilindro poroso (denominado na seção 3.4.2). Como parâmetros de processo para processamento por jateamento de aglutinante, a saturação será configurada para 90% e 180% (casca/núcleo) e altura de camada em 0,1mm.

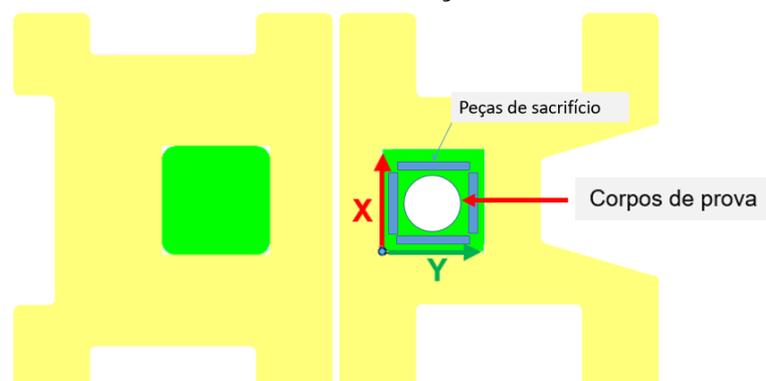
Quadro 6 – Possíveis combinações entre as variáveis controladas

Planejamento de experimentos							
Experimentos	Fatores (descodificados)			Níveis	Combinações (codificadas)		
	F ₁ (mm)	F ₂ (raio – r)	F ₃ (h)		F ₁	F ₂	
1	4,5	0	2	→	-1	-1	-1
2	4,5	0	1,5		-1	-1	0
3	4,5	0	1		-1	-1	1
4	4,5	d/2	2		-1	0	-1
5	4,5	d/2	1,5		-1	0	0
6	4,5	d/2	1		-1	0	1
7	4,5	d	2		-1	1	-1
8	4,5	d	1,5		-1	1	0
9	4,5	d	1		-1	1	1
10	3,5	0	2		0	-1	-1
11	3,5	0	1,5		0	-1	0
12	3,5	0	1		0	-1	1
13	3,5	d/2	2		0	0	-1
14	3,5	d/2	1,5		0	0	0
15	3,5	d/2	1		0	0	1
16	3,5	d	2		0	1	-1
17	3,5	d	1,5		0	1	0
18	3,5	d	1		0	1	1
19	2,5	0	2		1	-1	-1
20	2,5	0	1,5		1	-1	0
21	2,5	0	1		1	-1	1
22	2,5	d/2	2		1	0	-1
23	2,5	d/2	1,5		1	0	0
24	2,5	d/2	1		1	0	1
25	2,5	d	2		1	1	-1
26	2,5	d	1,5		1	1	0
27	2,5	d	1		1	1	1

Para garantir que todas as amostras de meios porosos fossem construídas nas mesmas condições e tempos, foi utilizado o aparato delimitador (apresentado na Figura 28) de área de construção montado na máquina de AM. Desta forma os corpos de prova foram construídos um a um, mantendo a mesma posição na plataforma de construção da máquina. A construção individual das amostras foi feita uma vez que é sabido que o volume da porção de pó transportada pelo rolo nivelador da máquina durante a deposição de uma camada afeta nas propriedades das peças obtidas. Desta forma, como o volume de pó carregado pelo rolo deve corresponder a porção necessária para preencher toda a plataforma de construção gerando uma camada plana e uniforme, uma hipótese é que haja um gradiente de empacotamento durante a deposição da camada. Contudo, neste momento, embora acredita-se que seja pequena, não foi investigada a influência deste fenômeno nas propriedades das peças que foram fabricadas, sendo necessário o uso do método proposto para evitar que haja resultados incoerentes entre corpos de prova fabricados sob as mesmas condições de parâmetros de máquina.

Sobre a plataforma de construção do aparato delimitador foram postos blocos de madeira para facilitar a remoção dos CP's recém-fabricados, permitindo que um novo procedimento de fabricação seja iniciado imediatamente após o anterior ser finalizado. Na Figura 40 é possível observar como os corpos de prova foram posicionados sobre a plataforma de construção, bem como, os eixos de coordenadas utilizados para este posicionamento.

Figura 40 – Representação esquemática do posicionamento dos corpos de prova sobre a mesa de construção



A análise dos resultados obtidos com a execução destes experimentos foi realizada com o auxílio do *software* OriginPro 2019 da empresa OriginLab, que

possibilita a plotagem de gráficos que facilitam a visualização da interação entre os fatores de controle, bem como a influência destes nas propriedades dos CP's fabricados.

3.6 Pós-processamento – parâmetros definitivos

Para este trabalho, o pós-processamento é entendido como sendo as etapas posteriores ao processo de construção das peças por AM, em que se tem a obtenção de suas características funcionais finais. Estas etapas consistem em:

- **Secagem/Limpeza/Posicionamento no forno** → Obtenção de resistência a verde / Eliminação de resíduos / Troca térmica uniforme pelas superfícies dos corpos de prova

Os procedimentos de secagem e limpeza dos CP's, foram realizados da mesma maneira descrita na seção 3.3.1.

De forma a solucionar o efeito negativo de deformação, que levou os corpos de prova preliminares a obterem formato análogo ao de um tronco de cone durante o processo de queima (apresentado na seção 4.2.2), após a limpeza, as peças foram posicionadas sobre blocos de carbetto de silício (SiC) com porosidade reticulada aberta.

Esses blocos foram dispostos sobre pequenos blocos cerâmicos de forma a manter as amostras altas no forno e também para permitir a troca térmica por convecção e irradiação pela base dos corpos de prova durante a queima. Sobre os blocos porosos de SiC, foi depositada uma fina camada de alumina CT 3000 SDP, esta alumina é granulada a partir de um processo de atomização que produz grânulos como geometrias esferoidais. Esta alumina foi utilizada para diminuir a interferência do substrato durante o processo de retração da peça, causado pela densificação durante a sinterização.

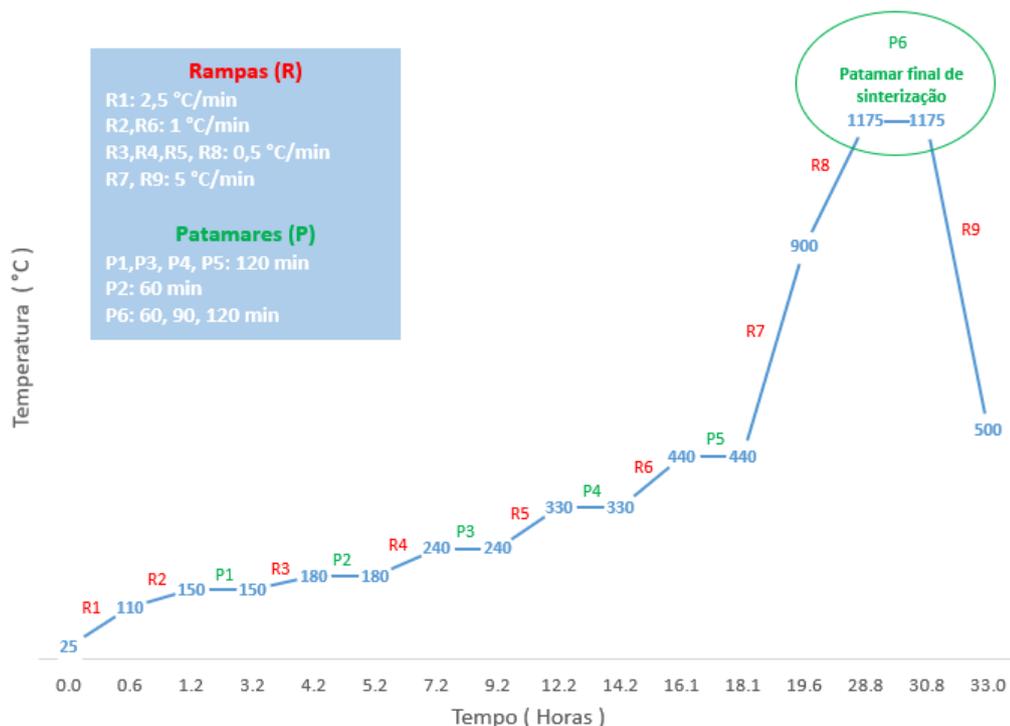
- **Sinterização** → Obtenção das propriedades finais dos modelos

Com base nos resultados preliminares apresentados na seção 4.1, 4.3 e no estudo de Silva (2017), os processos de queima previstos para este estudo ocorreram

submetendo os corpos de prova à temperatura máxima de 1175 °C, em um forno elétrico modelo HTC 08/16 da marca Nabertherm. Na Figura 41 são apresentadas as rampas e patamares programados com base nos principais pontos de perda de massa, obtidos a partir da análise termogravimétrica, dos constituintes das composições cerâmicas empregadas no processamento por manufatura aditiva.

Deste modo, de 25 °C à 440 °C, as rampas e patamares foram ajustados visando a pirólise dos aditivos e materiais orgânicos, visto que nos testes preliminares foi notado que nesta faixa de temperaturas ocorriam o surgimento de pequenas trincas que levavam a fratura dos meios porosos após o processo de sinterização. Posteriormente, os meios porosos foram submetidos a uma rampa de 5 °C/min até 900 °C e posteriormente a outra de 0,5 °C/min até temperatura final de 1175 °C (sinterização e obtenção das propriedades finais), em que os corpos de prova permaneceram durante os tempos definidos no planejamento dos experimentos, pelo fator F₃. Após o término do último patamar, os corpos de prova passaram por uma rampa de resfriamento de 5 °C/min, da temperatura de final de sinterização até 500 °C. Posteriormente, as resistências de aquecimento foram desativadas, sendo o forno mantido com a porta fechada, apenas com a chaminé aberta até atingir a temperatura ambiente.

Figura 41 - Rampas e patamares do processo de queima



3.7 Análise das amostras de meios porosos cerâmicos após a queima

Após o processo de queima os corpos de prova foram submetidos à experimentos para avaliação das propriedades finais obtidas. Estes foram caracterizados por medidas dos ensaios de retração linear (RL), absorção de água (AA), densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA), permeabilidade e microestrutura de poros por microtomografia computadorizada (μ -CT).

3.7.1 Retração linear (RL), radial (RR) e volumétrica

A retração linear consiste no percentual da variação das dimensões lineares de uma amostra cerâmica e ocorre durante a secagem da peça verde e posteriormente durante o processo de queima. A variação é positiva quando ocorre retração e negativa quando ocorre expansão.

O procedimento para determinação da retração linear será feito com base na norma ASTM C326-09, com o uso de três amostras. As medidas dimensionais dos CP's foram obtidas em triplicata com o uso de um paquímetro digital da marca Mitutoyo, modelo 500-172-30B, com precisão de 0,01mm. Os CP's foram medidos após a secagem e após a sinterização. A retração linear foi calculada com o uso da Equação 9:

$$RL = \left(\frac{Lo - Lm}{Lo} \right) \times 100 \quad (9)$$

em que: RL = Retração linear (%); Lo = Comprimento do após secagem (mm) e Lm = Comprimento do corpo de prova sinterizado (mm). A retração radial foi obtida com o uso da mesma equação, no entanto, com o uso das medidas obtidas em triplicata para o diâmetro das amostras.

Complementarmente, com as medidas de diâmetro e altura dos corpos de prova após o processo de queima, foi calculada a retração volumétrica das amostras de meios porosos. As medidas de volume dos corpos de prova após o processo de queima foram obtidas a partir da multiplicação da área de um círculo, com diâmetro correspondente ao diâmetro do corpo de prova, e do comprimento do corpo de prova,

sendo posteriormente relacionado ao volume que este mesmo corpo de prova tinha após o processo de secagem.

3.7.2 Absorção de água (AA)

A absorção de água é a percentagem do peso de água absorvida por uma amostra cerâmica seca quando imersa em água.

O procedimento para a determinação do nível de absorção de água dos corpos de prova foi feito com base na norma ASTM 373-14a. O método consistiu na secagem de três corpos de prova em estufa sob temperatura de $150 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 24 horas, com resfriamento em dessecador e pesagem em balança analítica com precisão de 0,0001 gramas, modelo EBL 214i da marca Eclipse®, para determinação da massa a seco. Posteriormente, os corpos de prova foram completamente imersos em água deionizada, onde foram fervidos durante $5 \text{ h} \pm 5 \text{ min}$. Ao término deste tempo, os CP's permanecem imersos na mesma água durante $24 \text{ h} \pm 30 \text{ min}$. O procedimento prosseguiu com a remoção dos corpos de prova da água e com a retirada do excesso de água superficial com um pano úmido (encharcado com água destilada e torcido a mão até deixar de gotejar), em seguida estes foram novamente pesados, obtendo-se a massa do corpo de prova úmido.

A absorção de água foi calculada com o uso da Equação 10:

$$AA = \left(\frac{M - D}{D} \right) \times 100 \quad (10)$$

em que: AA = Absorção de água (%); M = Massa úmido (g) e D = Massa seco (g).

3.7.3 Porosidade aparente (PA)

Para determinação da porosidade aparente dos corpos de prova foi utilizado o método de porosimetria por expansão de gás hélio, utilizando um porosímetro da marca Vinci Technology, modelo HEP-P (Figura 42). As principais razões pela escolha de hélio como gás são: a) As moléculas de hélio são pequenas, com isso, são capazes de penetrar com facilidade em pequenos poros. b) Apresenta alta difusibilidade, o que permite determinar a porosidade de meios porosos com baixíssimas permeabilidades. c) Trata-se de um gás inerte, deste modo, não adsorve nas superfícies do meio poroso. d) Pode ser considerado um gás ideal para as pressões e temperaturas

aplicadas durante os testes, permite o emprego da lei de Boyle, enunciada: “Para uma quantidade fixa de um gás ideal mantido a uma temperatura constante, a pressão P e o volume V são inversamente proporcionais”.

Figura 42 – Porosímetro modelo HEP-P - operação por expansão de gás hélio



Nessa metodologia, utilizando a lei de Boyle, a amostra de volume conhecido, limpa e seca, é armazenada hermeticamente em uma câmara de volume conhecido (V_1) em uma pressão atmosférica (P_1). A câmara é isolada, por uma válvula, de outra câmara de volume conhecido (V_2), contendo gás a uma pressão conhecida (P_2), no caso de 200 PSI. Quando a conexão dos dois volumes é aberta lentamente, para que o sistema permaneça isotérmico, o gás expande na câmara onde está localizada a amostra, e a pressão resultante nos dois volumes equivale a pressão P_3 . O valor da pressão de equilíbrio pode ser usado para calcular o volume de material sólido da amostra (V_s). Segundo a lei de Boyle, a pressão vezes o volume do sistema é constante de forma que é possível definir a Equação 11.

$$P_1(V_1 - V_s) + P_2V_2 = P_3(V_1 + V_2 - V_s),$$

Portanto:

$$V_s = \left(\frac{P_1V_1 + P_2V_2 - P_3(V_1 + V_2)}{P_1 - P_3} \right) \quad (11)$$

Uma vez conhecido o volume de material sólido da amostra, é possível calcular o volume de poros a partir da diferença entre o volume geométrico da amostra e o volume de sólidos. E deste modo, é possível calcular a porosidade efetiva (razão entre volume de poros e volume geométrico da amostra) e a densidade da matriz de material sólido da amostra (razão entre massa da amostra e volume de sólidos).

3.7.4 Densidade aparente (DA)

A densidade aparente é a massa por unidade de volume apresentada por uma amostra cerâmica.

O procedimento para determinação da densidade aparente foi feito com base na norma ASTM 373-14a. Para tanto, foi realizada a mesma sequência de atividades desempenhadas para determinação da absorção de água, acrescentando-se a obtenção da medida da massa dos corpos de prova imersos em água, o que foi realizado pelo método da balança hidrostática utilizando o aparato ilustrado na Figura 43.

Figura 43 – Aparato para medição da massa dos meios porosos imersos em água, montado dentro da balança de precisão



A densidade aparente será calculada com o uso da equação 3.5:

$$DA = \left(\frac{D}{M - S} \right) \times \rho \quad (12)$$

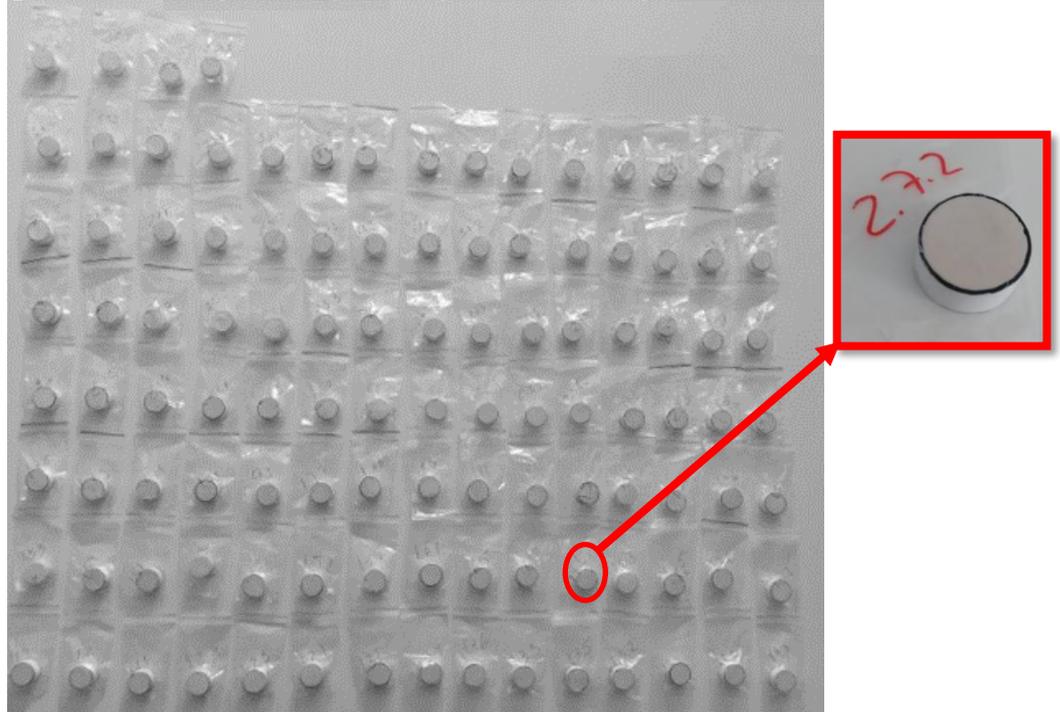
em que: DA = Massa específica aparente (g/cm^3); M = Massa úmido (g); D = Massa seco (g); S = Massa imerso em água (g) e ρ = Densidade da água ($1 \text{ g}/\text{cm}^3$).

3.7.5 Permeabilidade

As medidas de permeabilidade das amostras de meios porosos obtidos por AM foram realizadas com o uso de um permeâmetro experimental, construído especificamente para este trabalho, à temperatura e pressão ambiente. Nos ensaios, foi utilizado o ar como fluido penetrante, o qual foi forçado a escoar através das amostras de meios porosos.

Como é possível observar na Figura 44, os meios porosos cilíndricos tiveram suas laterais hermeticamente seladas com fitas de policloreto de vinila (PVC) e politetrafluoretileno (PTFE). Posteriormente, foram posicionados, com ajuste interferente, no interior do porta amostras. O fechamento da rosca de vedação do porta amostras envolveu a prensagem dos meios porosos entre dois anéis de borracha, cortados a laser (possuindo diâmetro interno igual ao da tubulação), que separaram as duas câmaras de tomada de medida de pressão.

A primeira câmara, de alta pressão, foi equipada com um transdutor de pressão de precisão, modelo Heise PPT-2, com faixa de leitura de -15 a 60 PSI, e a outra, de baixa pressão, com saída para pressão atmosférica, equipada com módulo transdutor unificado, modelo Pimoroni BME280, com faixa de leitura de pressão de 300 a 1100 hPa, temperatura de -40 a 85°C e umidade relativa de 0 a 100%, ligado para comunicação de sinais com uma placa microcontrolada modelo Arduino Mega 2560.

Figura 44 – Meios porosos prontos para análise de permeabilidade

O fluxo de ar foi controlado por um conjunto de mecanismos equipado com uma válvula eletrônica de alta velocidade, modelo ITV, código 1030-31F2N3-x88, da marca SMC, capaz de ajustar a pressão de alimentação na faixa entre 0.05 a 5 bar em até 0,1 segundos. Após ajustada a pressão desejada, ocorre o travamento da pressão de controle de um regulador de pressão de precisão (atuado pela válvula eletrônica ITV), modelo SMC EIR412-F04, por uma válvula de bloqueio, modelo SMC EIL220-F02. Esta válvula de bloqueio é responsável por fixar a pressão ajustada pela válvula ITV na câmara de controle do regulador de pressão, garantindo, durante o escoamento em regime permanente, que não haja alterações na pressão de alimentação do permeâmetro durante a os testes de permeação.

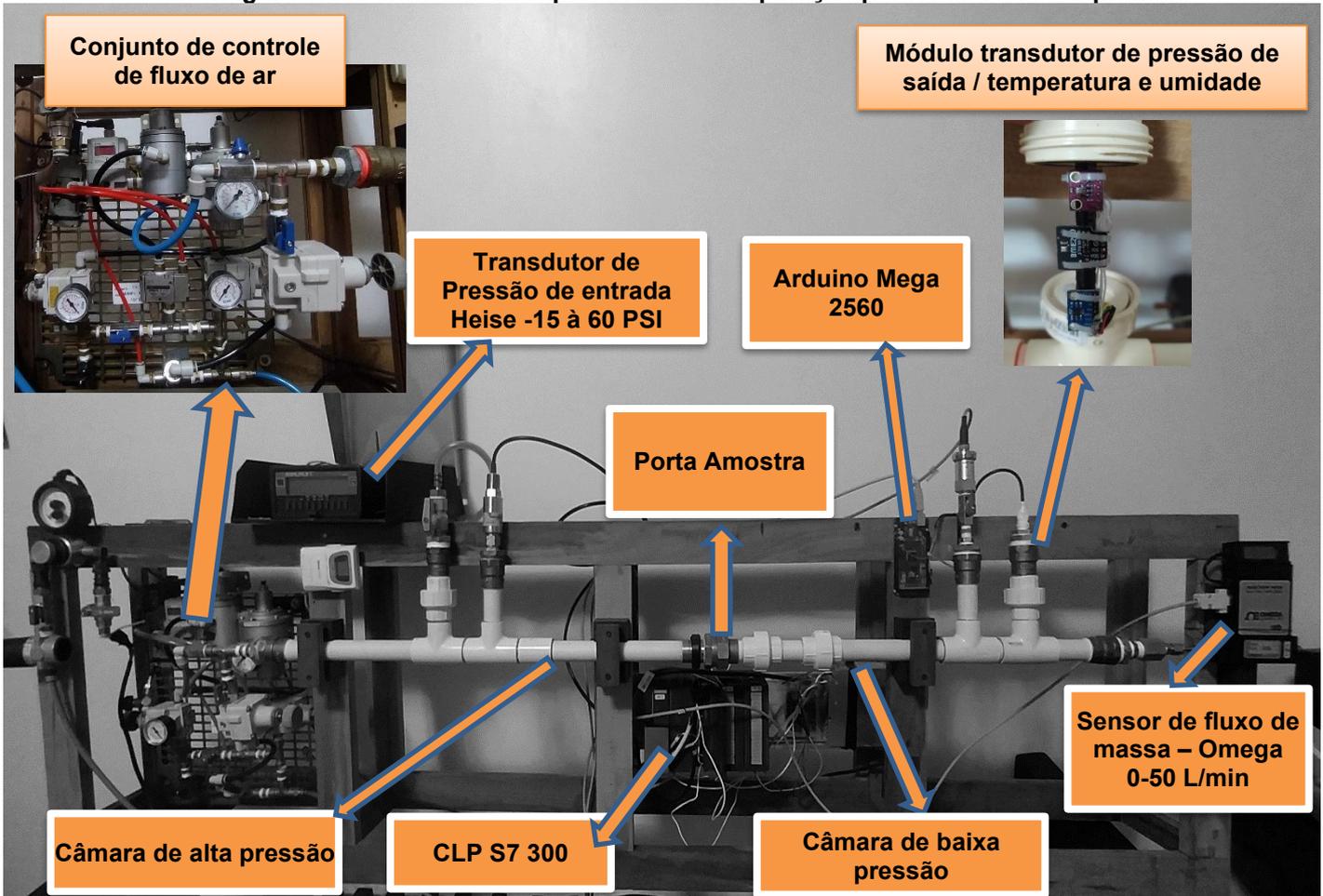
A leitura da vazão de ar foi feita com o uso de um sensor de fluxo de massa, modelo Omega FMA1828A, que opera na faixa de 0 a 50 L/min. Como este sensor é, de fábrica, programado para operar com gás nitrogênio, preliminarmente, foi necessário a tomada do sinal de leitura de vazão com o uso de um bolhômetro (medidor de fluxo de bolha de sabão) em série com o sensor de fluxo de massa. A partir da leitura do sensor de fluxo de massa com ar, e da medida de vazão obtida com o uso do bolhômetro, foi gerada uma curva de ajustagem de vazão, a qual foi utilizada para converter a leitura do sensor de fluxo de massa para o valor correto de vazão de ar.

As leituras dos transdutores de pressão, temperatura, umidade e vazão foram coletadas com o uso de um computador lógico programável (CLP), modelo Siemens S7 300, equipado com módulos conversores analógico/digital e com saídas de sinais digitais. A interpretação das leituras dos transdutores, controle das válvulas de fluxo de pressão e coleta de dados para o planilhamento eletrônico foi feita com a integração do CLP ao software supervisor Labview 2021. Com o uso deste software, foi programada uma rotina de aquisição de dados que, automaticamente, foi capaz de ajustar a pressão de alimentação de ar em dez intervalos de pressão, incrementados em 400 mbar cada, em uma faixa de interesse de 0 a 4 bar de pressão.

Com o ajuste de pressão em um certo intervalo, o programa Labview foi programado para executar uma sub-rotina em que, a partir das leituras de vazão e de pressões de entrada e saída, é verificado se o escoamento está em regime permanente. Uma vez em regime permanente, para cada faixa de pressão, o programa coleta simultaneamente, por cinco vezes (espaçadas em intervalos de 5 segundos), os sinais de todos os transdutores ligados ao CLP, gerando uma lista no formato de arquivo compatível com o software Microsoft Excel 2019.

Alguns cuidados foram tomados no projeto do permeâmetro para garantir a consistência dos resultados. O primeiro cuidado foi para garantir que a seção transversal entre a entrada e saída da amostra e também os pontos de tomada de pressão tivessem o mesmo diâmetro, medida que foi utilizada para converter matematicamente a medida de vazão em velocidade superficial (V_s). O segundo cuidado foi para que o ar fosse seco antes de entrar no tubo do permeâmetro, para isso, foi montada uma estação de tratamento de ar comprimido, constituída por um tubo de 50mm de diâmetro, com comprimento aproximado de 1,5 metros, preenchido por material dessecante, no caso, alumina ativada F200 (4,8 mm de diâmetro) da fabricante BASF Corporation, o que garantiu umidade relativa abaixo de 1% durante as análises. E o terceiro cuidado, foi para que fosse coletada a pressão atmosférica e temperatura antes do início da análise de cada amostra, garantindo que mudanças de pressão atmosférica ocorridas no decorrer das análises fossem consideradas precisamente. Na Figura 45, é apresentado o permeâmetro experimental utilizado para os testes de permeabilidade.

Figura 45 – Permeômetro experimental com operação por fluxo de ar comprimido



Dentre os modelos de equacionamento existentes para cálculo de permeabilidade, aquele proposto por Forchheimer tem sido considerado mais adequado para a determinação de constantes de permeabilidade representativas de um material poroso (INNOCENTINI; PANDOLFELLI, 1999). Através deste modelo, obtém-se duas constantes de permeabilidade, k_1 e k_2 , que estão relacionadas a diferentes efeitos de interação entre o fluido percolante e o meio poroso. O parâmetro k_1 , também denominado constante de permeabilidade Darciana, pode ser associado à perda de energia viscosa durante o escoamento em baixas velocidades. O parâmetro k_2 , denominado constante de permeabilidade não-Darciana, por outro lado, pode ser associado à perda de energia em altas velocidades, que é intensificada por fatores como a turbulência do escoamento e a tortuosidade do meio poroso.

No modelo de Forchheimer, a queda de pressão decorrente da percolação de um fluido compressível através do meio poroso pode ser expressa conforme a Equação 13:

$$\frac{P_e^2 - P_s^2}{2PL} = \frac{\mu}{k_1} * V_s + \frac{\rho}{k_2} * V_s^2 \quad (13)$$

onde, P_e e P_s são respectivamente as pressões absolutas do ar na entrada e na saída da amostra, P_e é a pressão na entrada, P é a pressão na qual são obtidos os valores de velocidade (V_s), viscosidade (μ) e densidade (ρ) do fluido. L é a espessura da amostra.

Os dados coletados (ΔP , V_s) em planilhas eletrônicas durante os testes de permeabilidade dos meios porosos foram tratados de acordo com o método dos mínimos quadrados, utilizando um modelo básico parabólico de segundo grau do tipo: $Y = aX + bX^2$, em que Y é ΔP (Equação 14 - fluidos compressíveis) e X é a velocidade do fluido (V_s). Os parâmetros de permeabilidade da equação de Forchheimer (Equação 13) foram calculados com base no ajuste das constantes a e b , respectivamente por $k_1 = \mu/a$ e $k_2 = \rho/b$.

$$\Delta P = \frac{P_e^2 - P_s^2}{2P} \quad (14)$$

Alterações nas propriedades tabeladas do ar foram consideradas para a avaliação dos coeficientes de permeabilidade. A viscosidade do ar (μ_{ar}) foi corrigida com a temperatura (T) de acordo com a Equação 15, de Sutherland (DELMÉE, 1983), em que T é a temperatura média do ar entre a entrada e a saída da amostra.

$$\mu_{ar}(T) = 1,73 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{273} \right)^{1,5} \left(\frac{398}{T+125} \right) \quad (15)$$

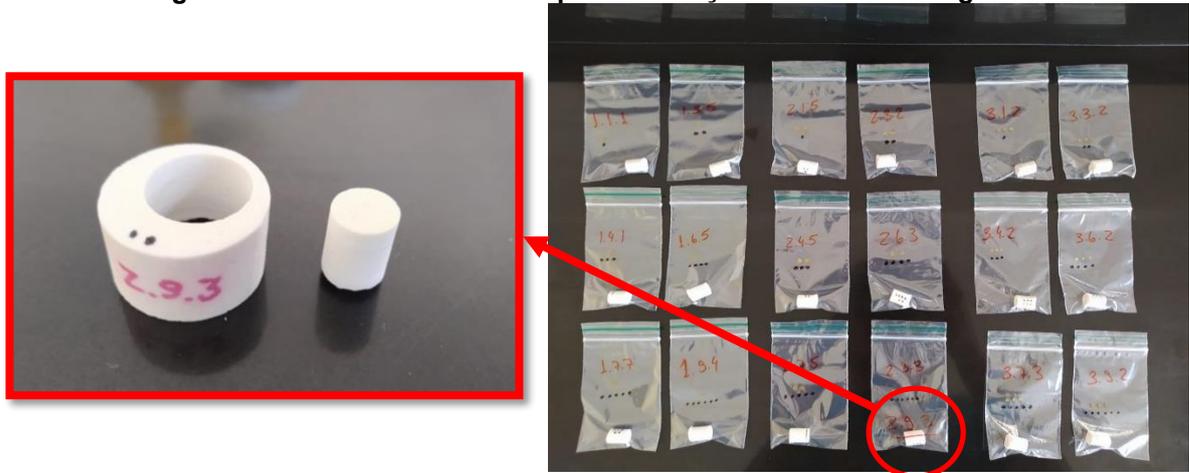
3.7.6 Microestrutura de poros e conectividade entre poros

Para realização das microtomografias (μ -CT), foram selecionadas amostras dos extremos dos parâmetros previstos no planejamento experimental, ou seja, uma amostra para cada tempo de permanência no patamar final de sinterização, resultando em uma amostra para o maior e outra para o menor espaçamento de esferas no eixo

Z, isto é, espaçamento de 0 mm e de “d” mm (espaçamento igual ao diâmetro das esferas).

Para não ser necessário a produção de mais amostras de meios porosos, com o uso de uma serra copo diamantada, foram extraídos pequenos cilindros das amostras utilizadas nos testes de permeação, resultando em meios porosos, com dimensões aproximadas de 10 mm de diâmetro por 15 mm de altura, conforme apresentado na Figura 46.

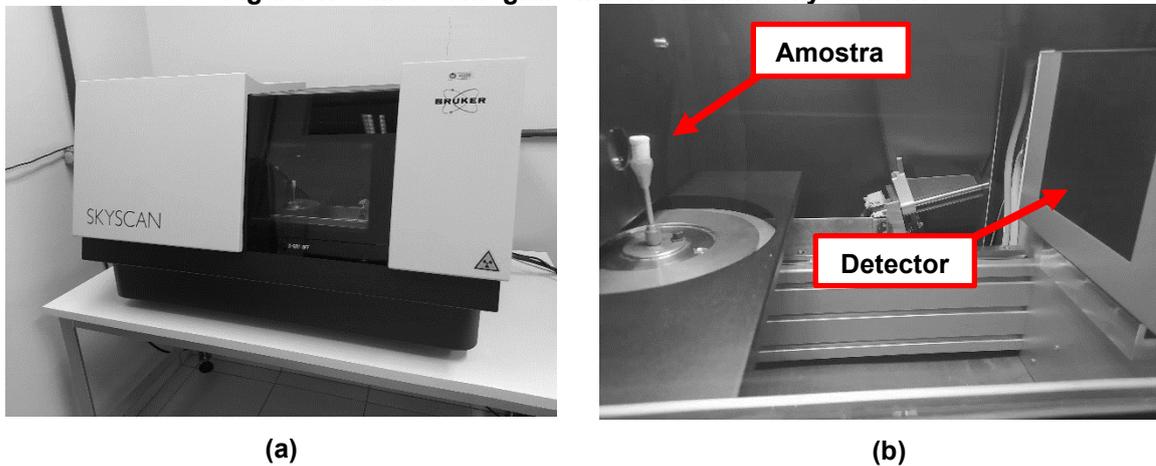
Figura 46 – Amostras utilizadas para realização das micro tomografias



O intuito desta análise é o levantamento de informações relevantes que auxiliem no melhor entendimento do fenômeno que causa as alterações nos valores de permeabilidade. Desta forma, com base nas tendências obtidas no teste de permeação, em que foi verificado que o diâmetro das esferas representa pouca influência na medida de permeabilidade (seção 4.6.3), entre as amostras já selecionadas (apresentadas na figura acima), foi optado por realizar as análises apenas nas amostras com diâmetro de esferas de 2,5 mm, visto que os meios porosos com outras medidas de diâmetro de esferas internas (3,5 e 4,5 mm) apresentaram os mesmos comportamentos e tendências no que diz respeito a variância da permeabilidade e da porosidade. Esta decisão foi necessária uma vez que o aumento do diâmetro das esferas internas acarreta em um grande aumento nas dimensões das células unitárias, o que representa durante realização dos procedimentos que envolvem o tratamento das imagens obtidas com a técnica de micro tomografia em custo computacional incompatível com a capacidade dos computadores disponíveis para o estudo.

Resumindo, as análises abrangeram 6 amostras, que compreendem os três tempos de permanência no patamar final de sinterização (1, 1,5 e 2h), diâmetro de esfera interna de 2,5mm e espaçamentos de esferas de 0 e “d” mm. As amostras foram escaneadas utilizando um micro tomógrafo modelo Skyscan 1173 (Bruker micro-CT, Kontich, Bélgica), disponibilizado pelo departamento de física da Universidade Estadual de Londrina (UEL), demonstrado na Figura 47a, equipado com uma fonte emissora de raios X modelo Hamamatsu 130/300 e detector do tipo “flat panel” (Figura 47b) com matriz de 2240 x 2240 pixels, com os seguintes parâmetros: tensão 100 kV, filtro de alumínio de 1 mm, corrente de 80 μ A, tempo de exposição 0,5 ms, dimensão isotrópica do voxel de 6,05484 μ m, passo angular de 0.3° e rotação da amostra em 180°. Após a aquisição, foi feita a reconstrução das imagens utilizando o programa NRecon, versão 1.7.4.6, com fator de correção do efeito de artefatos de anel configurado em 5, suavização em 1 e fator de correção de endurecimento de feixe para 20%, gerando 2001 seções transversais com 2240 x 2240 pixels. Posteriormente, as imagens reconstruídas foram processadas com o uso do programa Avizo 2019, gerando “meios porosos digitais”.

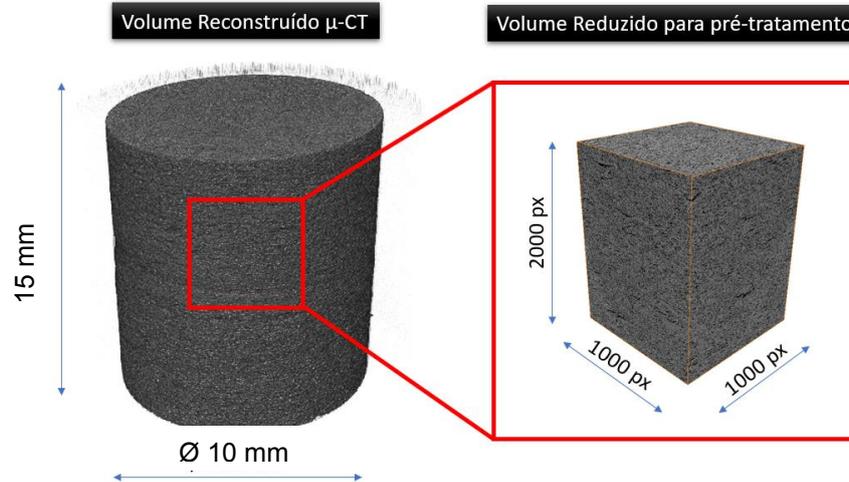
Figura 47 - Microtomógrafo modelo Bruker Skyscan 1173



No programa Avizo, as imagens 2D obtidas no programa NRecon foram empilhadas e utilizadas para visualização 3D dos meios porosos cerâmicos. Por se tratar de microtomografias com alta resolução, para que fosse possível manipular as imagens, foi necessário realizar um pré-processamento, antecedido pela redução do volume a ser processado (volume para tratamento de imagens). Para isto, para todas

as amostras, foi optado por trabalhar com um volume com 1000 x 1000 x 1900 pixels (como ilustrado na Figura 48), sendo a medida do lado de cada pixel de 6.05 μm .

Figura 48 – Amostras dos meios porosos reconstruídas no programa Avizo



Posteriormente, foi necessário a aplicação de um filtro 3D, para diminuição dos ruídos da imagem, que geralmente são introduzidos durante o processo de conversão analógica-digital. O filtro escolhido foi de “mediana 3D” com três interações, que preserva as bordas, sendo a intensidade de cada pixel substituído pela mediana das intensidades na vizinhança do pixel.

Após a aplicação do filtro, foi feita a segmentação interativa das fases dos meios porosos, sendo estes binarizados entre duas fases, ou seja, regiões sólidas e de poros (“ar”). Esta segmentação, é o ponto crítico do tratamento das imagens, pois afeta fortemente nas características de porosidade dos meios porosos, podendo tornar o “meio poroso digital” mais ou menos poroso de acordo com os parâmetros escolhidos.

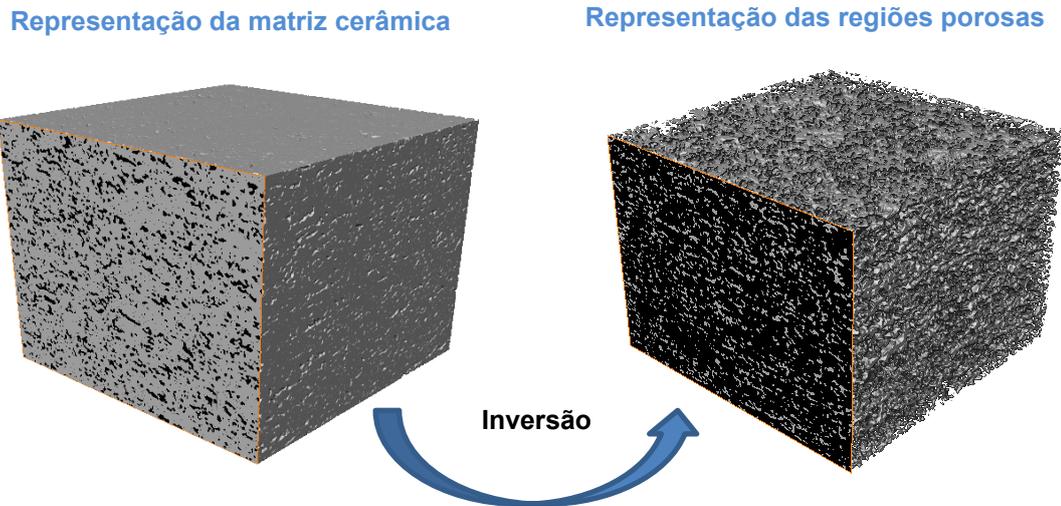
Para este trabalho, foi feita a aproximação dos valores esperados de porosidade dos meios porosos digitais com os valores experimentais de porosidade dos meios porosos físicos, sendo, interativamente, escolhidos valores para o parâmetro de “faixa de intensidade de segmentação 3D” que aproximassem ao máximo os valores de porosidades digitais dos experimentais, conforme listado na Tabela 8.

Tabela 8 – Relação entre porosidade experimental e porosidade digital dos corpos de prova

Amostra	Faixa de intensidade de segmentação 3D	Porosidade aberta experimental (%)	Porosidade aberta após operação de filtragem por mediana 3D (%)	Porosidade aberta após aplicação da ferramenta "conectividade no eixo Z" (%)	Porosidade fechada (%)	Varição entre porosidade aberta, experimental versus digital (%)
1.1.1 - Espaçamento entre esferas: "0"	83	27,90	27,59	27,37	0,21	0,31
1.3.5 - Espaçamento entre esferas: "d"	56	31,16	31,97	31,86	0,11	-0,81
2.1.5 - Espaçamento entre esferas: "0"	72	25,63	25,58	25,34	0,25	0,05
2.3.2 - Espaçamento entre esferas: "d"	52	25,39	25,48	25,26	0,22	-0,09
3.1.2 - Espaçamento entre esferas: "0"	72	15,80	15,13	14,67	0,46	0,67
3.3.2 - Espaçamento entre esferas: "d"	66	19,85	19,62	19,07	0,55	0,23

Para dar sequência à análise da região de interesse, ou seja, região dos poros, após a segmentação 3D foi feita a inversão das imagens resultantes, como visto na Figura 49. Posteriormente, foi aplicada a ferramenta de “conectividade no eixo”, sendo escolhido o eixo Z de análise. Para reduzir a complexidade geométrica, esta ferramenta fecha os poros que não apresentam conectividade com os demais poros do meio poroso no eixo escolhido, ou seja, aqueles que não permitiriam o fluxo de fluidos. Como pode ser visto na Tabela 9, para o caso das amostras deste estudo, foi verificado que a aplicação desta ferramenta não representou em variações significativas do valor de porosidade aberta, apontando porosidades fechadas para todas as amostras com ordem menor do que 1%. Desta forma, foi concluído que a porosidade dos meios porosos é majoritariamente aberta e conectada, o que possibilitou o uso do método utilizado de aproximação do valor de porosidade do meio poroso digital com os resultados experimentais. Vale destacar que a variação entre as porosidades abertas obtidas de forma digital (com uso das microtomografias) e de forma experimental, ficou abaixo de 1%, sendo então considerada adequada a aproximação para as análises deste estudo.

Figura 49 – procedimento de inversão das regiões porosas para análise de conectividade



O próximo passo foi a determinação do volume de interesse para análise de conectividade, o qual foi relacionado com as dimensões das células unitárias obtidas após o processo de sinterização. Para isso, conforme pode ser observado na Tabela 9, foi escolhida a amostra de meio poroso com maior célula unitária, no caso, àquela que permaneceu no patamar final de sinterização por 1h, com esferas internas de 2,5 mm e espaçamento igual à medida do diâmetro das esferas (Amostra cód. 1.3.5). Para a estimativa das dimensões finais das células unitárias após o processo de sinterização, foram utilizados os valores de retração axial e radial mencionados na seção 4.6.1 e apresentados também na Tabela 9, sendo somado a estas medidas o incremento de 1% do valor do número de pixels como margem de erro.

De forma a reduzir o efeito de possíveis erros atrelados a escolha do local de coleta do volume de interesse, foi gerado um paralelepípedo com medidas convertidas para número de pixels que contemplou o volume correspondente a 4 células unitárias, resultando em um paralelepípedo de 708 x 708 x 537 pixels. As dimensões deste paralelepípedo também foram utilizadas para os meios porosos fabricados com os demais parâmetros construtivos, uma vez que células unitárias menores do que a escolhida não resultam em problemas para realização das comparações de resultados, visto que o importante é garantir que pelo menos quatro células unitárias inteiras sejam incluídas no volume de interesse.

Tabela 9 – Definição das dimensões do volume de interesse utilizado para determinação da conectividade de poros

Amostra	Retração linear na altura (%)	Retração linear no diâmetro (%)	Lado célula unitária - c/ retração (mm)	Altura célula unitária - c/ retração (mm)	Altura célula unitária + margem de erro (pixels)	Lado célula unitária + margem de erro (pixels)	Medida do lado considerada para gerar volume correspondente à 4 células (pixels)
1.1.1	37,84	35,02	2,03	1,55	260,00	339,00	678,00
1.3.5	35,63	32,16	2,12	3,22	537,00	354,00	708,00
2.1.5	37,63	35,60	2,01	1,56	261,00	336,00	672,00
2.3.2	37,53	34,40	2,05	3,12	522,00	342,00	684,00
3.1.2	38,28	37,23	1,96	1,54	258,00	328,00	656,00
3.3.2	38,56	35,52	2,01	3,07	513,00	337,00	674,00

Com o volume de interesse definido, foi utilizado o módulo experimental de “reparação topológica de imagem” de Plougonven (2011), a fim de melhorar a qualidade das imagens e remover artefatos que podem gerar incoerências durante a etapa de esqueletização.

Para finalizar o pré-processamento, foi utilizada a ferramenta “separar objetos” do programa Avizo para realizar a separação dos poros, o que possibilitou a quantificação destes dentro do volume de interesse. Para esta ferramenta foram utilizados os seguintes parâmetros: interpretação: “3D”; tipo de saída: “objetos conectados”; conexões de vizinhança: 26; marcador: “1” e método: “esqueletização agressiva”, que, segundo fabricante do programa, consiste em um método de separação desenvolvido para meios porosos complexos.

A análise das características de porosidade foi feita através do método de modelagem de redes (*Pore Network Modeling*, PNM), cujo o emprego é frequentemente feito para realização de simulações de escoamento em meios porosos. O uso da técnica foi possível pela aplicação da ferramenta “gerar modelagem de redes” presente no AVIZO 2019. Esta ferramenta foi utilizada para determinação do número de coordenação, que possui referência ao número de gargantas conectadas aos poros, e também as distribuições de tamanhos de poros e gargantas, o que permitiu encontrar o número de Euler para a realização do cálculo de conectividade de poroso das amostras. O número de Euler, está baseado no princípio de Euler-Poincare e é um indicador de conectividade em estruturas 3D complexas. Este número está relacionado ao que pode ser chamado de “conectividade redundante”, ou seja, o grau em que as partes de uma estrutura complexa estão

multiplamente conectadas (ODGAARD; GUNDERSEN,1993). Para este trabalho a conectividade foi calculada com o uso da Equação 16:

$$\beta_c = \frac{1 - \chi}{v} \quad (16)$$

em que β_c é a conectividade, χ é o número de Euler (número de gargantas menos número de poros) e v é o volume interesse considerado para análise em mm³.

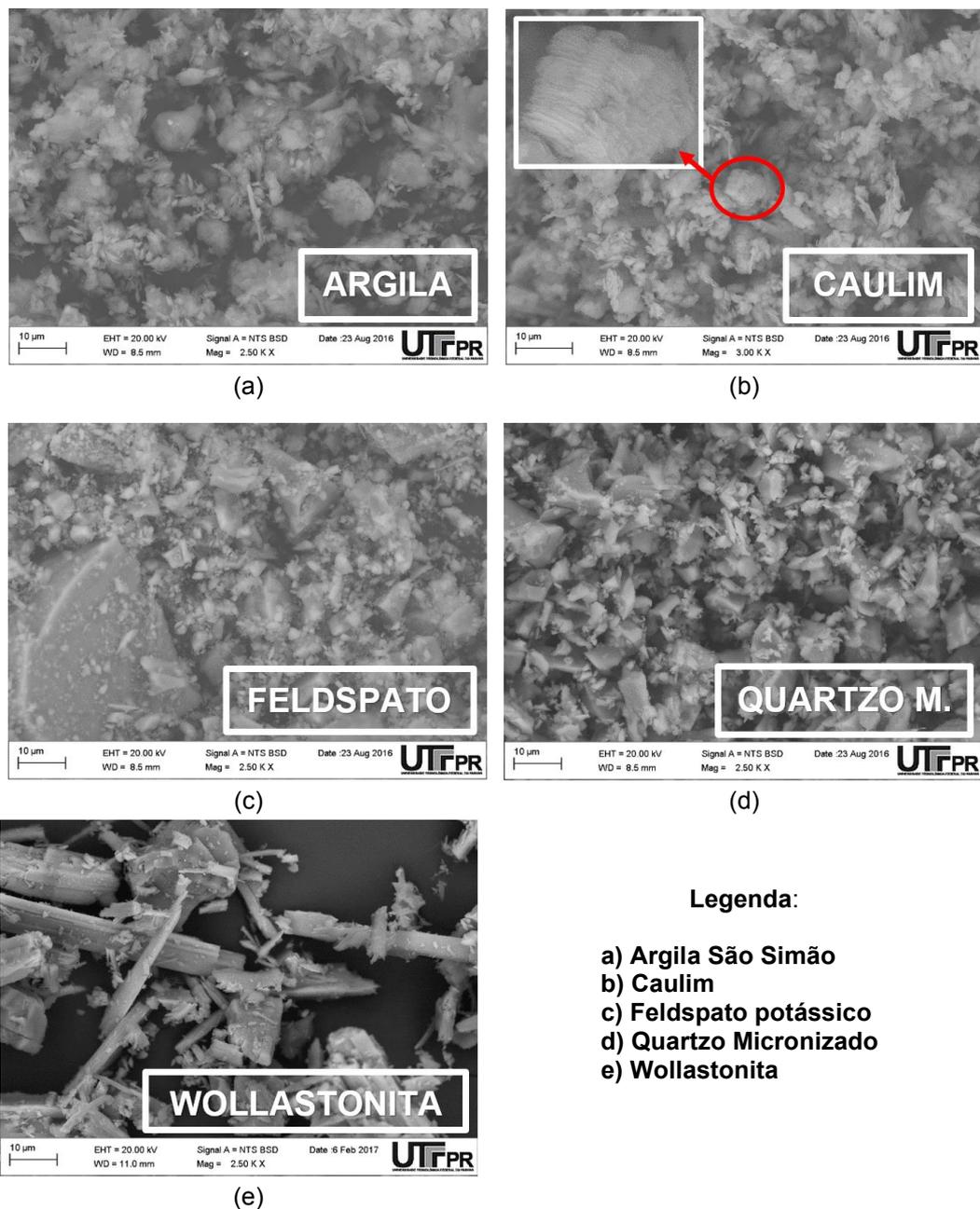
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos por meio da aplicação dos materiais e métodos descritos no capítulo 3.

4.1 Características das matérias-primas

A partir das micrografias apresentadas na Figura 50 foi possível visualizar a morfologia das partículas que compõem as matérias-primas utilizadas neste estudo.

Figura 50 – Micrografias das matérias-primas em estado de fornecimento



É possível observar que o quartzo e o feldspato apresentam partículas com morfologias semelhantes e com formas irregulares, no entanto, o quartzo apresentou uma regularidade maior no tamanho de partícula, o que é decorrente de seu beneficiamento por micronização. O caulim e a argila apresentam partículas finas, podendo ser notado que o caulim apresenta a estrutura tipicamente lamelar. A wollastonita apresenta partículas aciculares, que representam um problema no momento da deposição e espalhamento do pó sobre a plataforma de construção para gerar as camadas das peças.

Os resultados das análises químicas de cada uma das matérias-primas, obtidos por espectrometria por fluorescência de raios X (FRX) são listados na Tabela 10.

Tabela 10 – Principais óxidos presentes nas matérias-primas

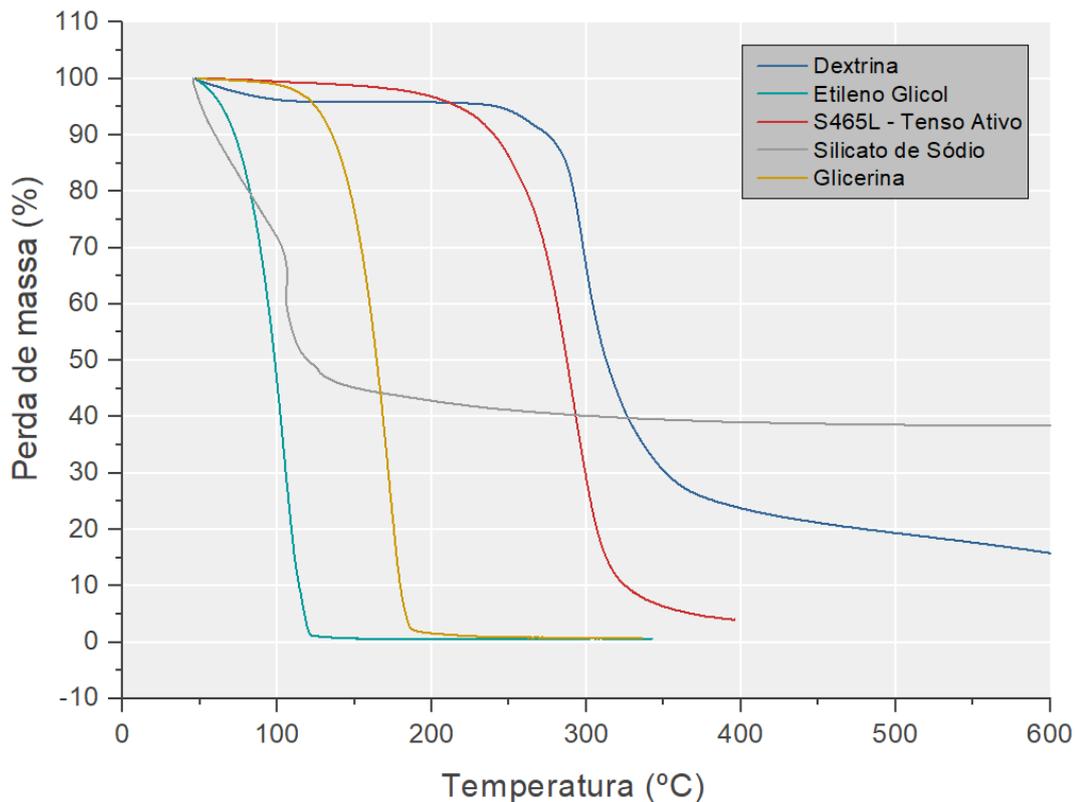
Óxidos		Argila S. S.	Caulim	Feldspato P.	Wollastonita	Quartzo M.
SiO ₂	(%)	46,6	46,6	65,4	47,3	99,8
Al ₂ O ₃	(%)	34,1	38,6	19	0,2	< 0,1
K ₂ O	(%)	0,5	0,6	11,1	-	-
Na ₂ O	(%)	< 0,1	0,1	2,9	-	-
CaO	(%)	0,1	< 0,1	0,3	46,2	-
TiO ₂	(%)	1,3	-	-	-	-
MgO	(%)	0,2	0,1	-	0,9	-
Fe ₂ O ₃	(%)	1,6	0,4	0,1	0,3	-
P ₂ O ₅	(%)	0,1	< 0,1	0,1	< 0,1	-
SO ₃	(%)	< 0,1	< 0,1	-	-	-
ZrO ₂	(%)	< 0,1	-	-	-	-
Rb ₂ O	(%)	-	-	0,1	-	-
SrO	(%)	-	-	-	< 0,1	-
MnO	(%)	-	-	-	< 0,1	-

Complementarmente aos resultados da análise por espectrometria por fluorescência de raios X, foram feitas as análises termogravimétricas (TGA) dos materiais utilizados neste estudo. Na Figura 51 são apresentadas as curvas de perda de massa obtidas para os materiais ativos, não minerais, presentes nas formulações cerâmicas. Nestas curvas é possível verificar que o etileno glicol (presente no líquido de jateamento) e a glicerina sofreram as maiores perdas de massa a temperaturas abaixo dos 200°C, culminando na decomposição térmica total destes compostos.

Entre 50 e 300°C, ocorre a saída da água estrutural e não estrutural do silicato de sódio, levando à perda de massa deste composto na ordem de 60%. Por último,

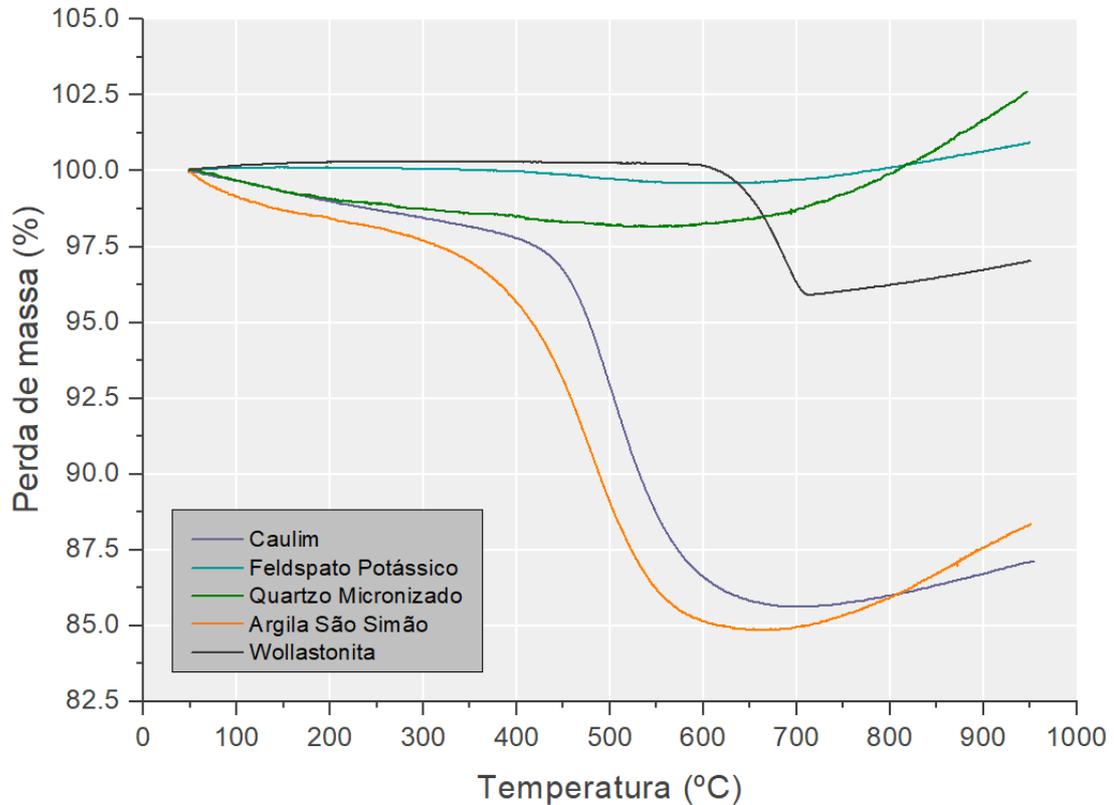
foi observado que por volta dos 240 °C inicia-se a decomposição térmica da dextrina, ocasionando entre 240 °C e 400 °C na perda de massa de aproximadamente 76% deste material, sendo este o material aditivo cuja a degradação térmica pode afetar de forma mais significativa a integridade da peça verde durante a etapa de queima, visto que é o material que possui maior concentração na formulação cerâmica (de 4 a 8 %m).

Figura 51 – TGA dos materiais aditivos não minerais presentes nas formulações cerâmicas



Na Figura 52 são apresentadas as curvas de perda de massa obtidas para os elementos minerais presentes nas formulações cerâmicas. Como pode ser observado, os principais eventos ocorrem à aproximadamente 440°C, em que é acentuada a perda de massa das argilas, isto é, argila São Simão e Caulim, o que está ligado ao início da reação de desidroxilação, que é completada à aproximadamente 650°C, sendo que geralmente nessas condições, devido a composição mineralógica destas argilas, tem-se a formação de metacaulinita (Silva et al., 2021). Adicionalmente, entre 600 °C e 700 °C ocorre também a decomposição térmica do carbonato de cálcio (CaCO_3) presente na wollastonita, conforme relatado por outros autores como Kashim et al. (2020), levando a uma perda de massa de aproximadamente 4%.

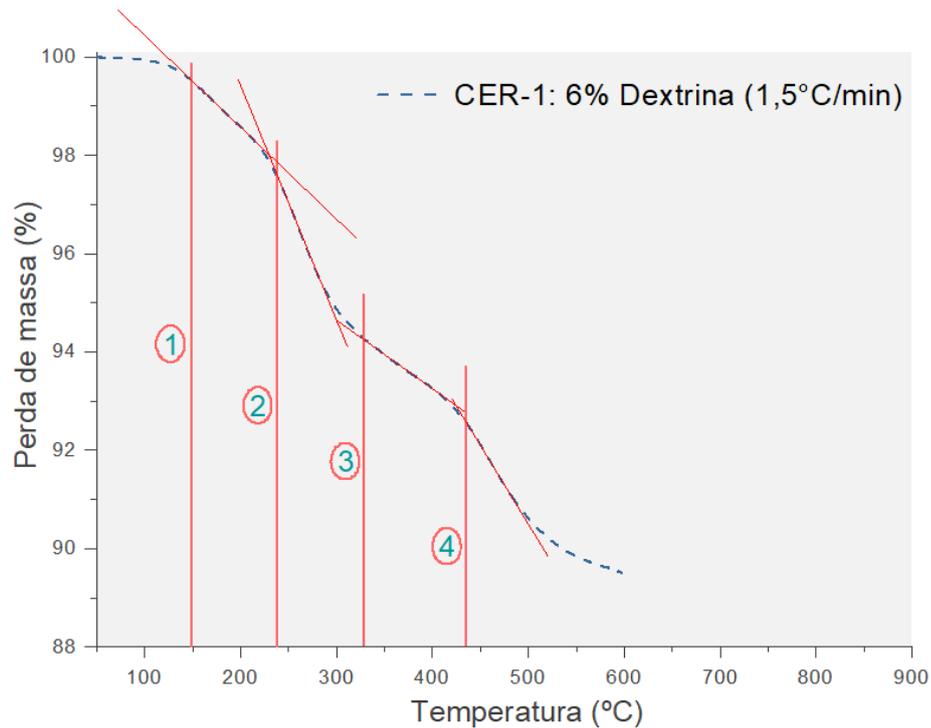
Figura 52 – TGA dos elementos minerais presentes nas formulações cerâmicas



Após a análise individualizada dos constituintes das formulações cerâmicas, foi feita a análise termogravimétrica da formulação pronta para ser utilizada no processamento por manufatura aditiva, conforme apresentado na Figura 53. Como é possível verificar, para rampa de subida de temperatura programada para 1,5 °C por minuto, são caracterizados ao menos quatro pontos em que existem quedas acentuadas no percentual de massa da formulação. Estes pontos foram utilizados como parâmetros para determinação das curvas de subida de temperatura utilizadas para sinterização dos meios porosos.

Os principais pontos são à 150 °C, em que se tem o processo de degradação térmica da glicerina, seguido dos pontos à 240 °C e 330 °C, em que do mesmo modo ocorre a decomposição térmica da do Surfynol 465 e da dextrina. À 440 °C ocorrem os eventos de decomposição das argilas.

Figura 53 – TGA da formulação CER-1 com 6% de dextrina como material ligante



4.2 Desempenho das formulações dos pós cerâmicos e dos líquidos aglutinantes

4.2.1 Avaliação do processamento das composições de pós cerâmicos

Todas as composições testadas (CER-0, CER-1 e CER-2) tiveram espalhamento considerado satisfatório ao processamento por 3DP, gerando camadas planas, homogêneas e sem a presença de sulcos ou irregularidades que representassem problemas construtivos nas peças processadas por jateamento de aglutinante. No entanto, houve a necessidade de alteração de parâmetros de saturação de líquido aglutinante para que fosse possível executar as impressões de maneira que as peças fossem construídas de forma igual do início ao fim do processamento.

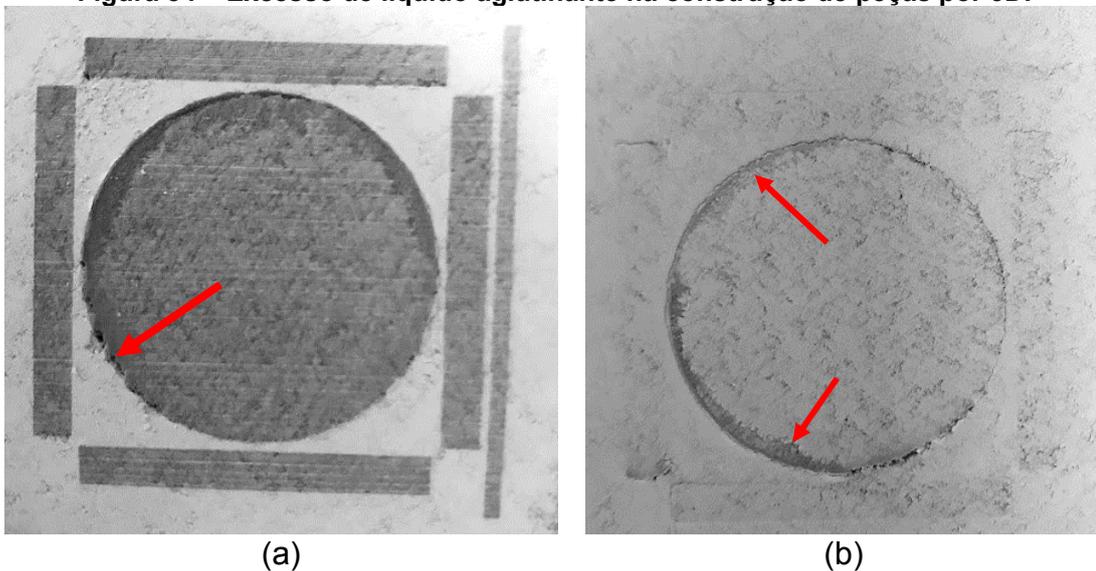
A saturação da casca teve de ser reduzida de 100% para 90% e a saturação do núcleo de 200% para 180%. Isto foi necessário pois foi notado que, ao ser jateado, o líquido aglutinante solubiliza a dextrina presente no pó favorecendo a coesão das partículas. Tal fato causa um rápido efeito de retração, que por sua vez, faz com que as bordas das regiões que recebem líquido aglutinante levanten e formem ressaltos

nas camadas depositadas (de forma análoga a de um empenamento). Ao levantar, estas bordas colidem com o rolo que realiza a deposição das novas camadas de pó, podendo este até mesmo deslocar a peça durante a construção, efeito visualizado na Figura 54a.

Outro efeito negativo é ilustrado na Figura 54b, em que é possível observar que o pó da nova camada é forçado contra o material da camada anterior, fazendo com que o líquido depositado durante a construção da camada anterior permeie entre as partículas e molhe o pó da camada recém depositada. Isso ocorre devido a compressão local (pelo rolo nivelador durante a deposição de uma nova camada de pó) dos grânulos da camada que é gerada contra as bordas “empenadas” das camadas anteriores.

Ambos os efeitos causam distorções geométricas e acarretam no surgimento de regiões em que a compactação do pó é diferente das demais regiões da peça, o que pode afetar nas características finais das peças cerâmicas após o processo de queima, possivelmente gerando uma anisotropia de densidades aparentes na estrutura da peça fabricada, o que é indesejado.

Figura 54 – Excesso de líquido aglutinante na construção de peças por 3DP



Legenda: a) Pó recém jateado, destaque para os vazios nos contornos da peça causados pelo seu movimento durante deposição das camadas de pó.
 b) Nova camada de pó recém depositada, destaque para aparência de maior saturação de líquido nas bordas da peça, efeito causado pela compressão dos grânulos do pó pelo rolo laminador contra as bordas empenadas das camadas anteriores.

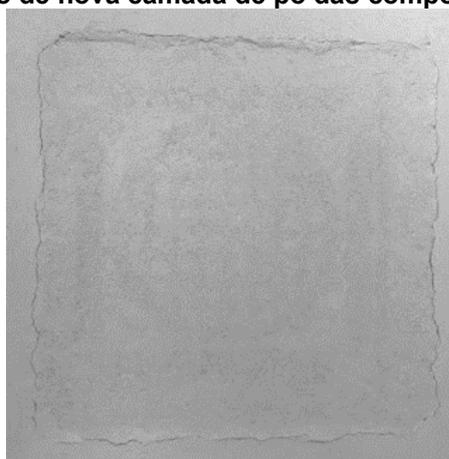
Ao reduzir a saturação, de forma a obter, tanto na região de núcleo quanto na de casca, uma taxa de aglutinante/volume de 0,19, que é expresso nos parâmetros

do programa da máquina como sendo 90% e 180% para casca e núcleo, respectivamente, as composições CER-0 e CER-1 deixaram de apresentar o efeito discutido acima. O resultado da diminuição pode ser observado na Figura 55, em que uma camada recém jateada é coberta por uma nova camada de pó, não sendo perceptível a ocorrência de empenamentos.

No entanto, apesar da diminuição da saturação, a composição CER-2 continuou a apresentar o tal efeito, e mesmo com a saturação configurada para 80% e 160% (casca/núcleo), o efeito persistiu. Isto possivelmente está atrelado a maior quantidade de dextrina nesta formulação, que ao ser ativada tende a retrainir o corpo com uma força maior, favorecendo o empenamento das bordas das peças durante o processamento. Contudo, notadamente todas as formulações foram capazes de gerar peças por jateamento de aglutinante com saturação de aglutinante configuradas em 90% e 180% (casca/núcleo), até mesmo a CER-2, que apresentou o efeito negativo mencionado.

Com a conclusão dos testes de interação pó-aglutinante, a formulação CER-2 foi considerada inadequada ao objetivo deste estudo, visto que seu uso implica em um fenômeno de processamento que pode atrapalhar a dedução dos resultados dos demais experimentos previstos neste estudo.

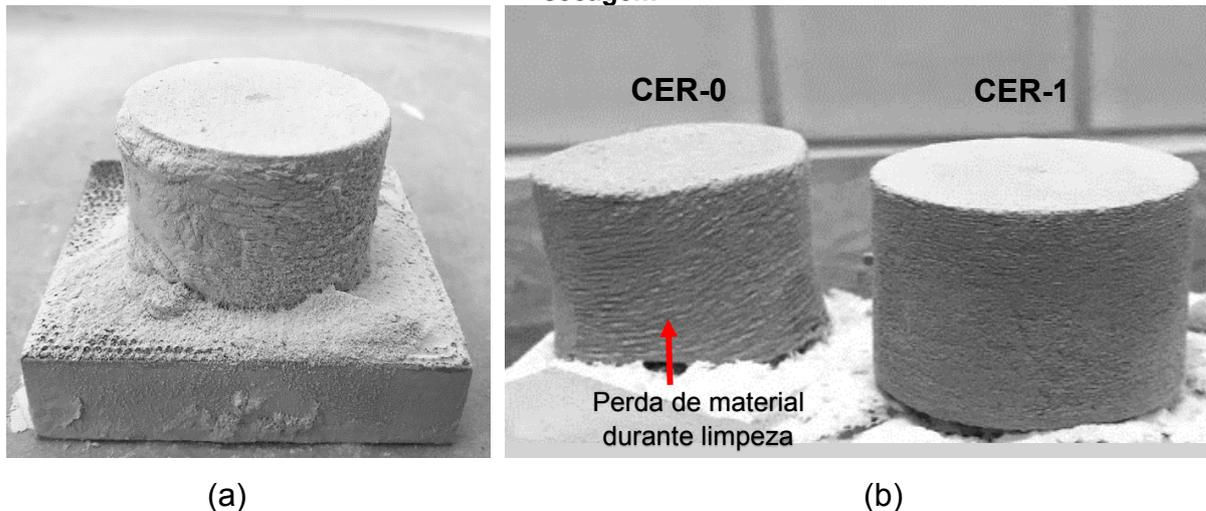
Figura 55 – Deposição de nova camada de pó das composições CER-0 e CER-1



Após o processamento por 3DP, as peças foram retiradas da máquina de manufatura aditiva e submetidas ao procedimento de secagem em câmara climática. Posteriormente, foram levadas para execução do processo de limpeza com pincel (Figura 56a), o qual envolveu o manuseio das mesmas. Como pode ser visto na Figura 56b, a peça obtida com o uso da formulação CER-0 não foi capaz de resistir os

esforços envolvidos na limpeza, perdendo uma porção de material pertencente a geometria planejada com o simples ato de passar o pincel. A perda de material foi atribuída a menor quantidade de dextrina na formulação do pó, que não foi suficiente para aglutinar as partículas de maneira satisfatória. Desta forma, a composição CER-0 foi considerada inadequada, uma vez que não gerou peças verdes resistentes o suficiente para suportar as etapas de pós-processamento.

Figura 56 – Modelos construídos por AM, antes e depois, do procedimento de limpeza após secagem



Legenda: (a) estado de uma peça após remoção dos blocos de sacrifício laterais, antes do início do procedimento de limpeza com pincel; (b) peças após processo de limpeza.

A composição CER-1 foi a que apresentou os melhores resultados, sendo possível a obtenção de peças verdes com integridade geométrica, tendo o parâmetro saturação de aglutinante configurado em 90% e 180% para casca e núcleo, respectivamente. Portanto, essa formulação foi a utilizada para execução dos demais testes deste estudo.

4.2.2 Avaliação de desempenho dos líquidos de jateamento no processamento por Jateamento de Aglutinante

Os testes de jateamento, através do procedimento de purga (pré-definido pelo programa de controle da máquina⁹), foram iniciados com a tinta própria contida nos cabeçotes de impressão novos. Posteriormente, foram testadas as soluções de

⁹ O processo de limpeza pré-definido corresponde a execução de jateamento forçado durante alguns minutos pela máquina de forma a “limpar” e remover a tinta de um cabeçote recém instalado.

referência denominadas de DI-0, DI-10, DI-12 e DI14. As médias de temperaturas apontadas pelo programa de monitoramento da máquina de impressão obtidas pelas soluções são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Médias de temperaturas alcançadas pelo cabeçote de jateamento durante procedimentos de purgas

FORMULAÇÕES TESTADAS					
	Tinta HP C4800A	REF. (DI-0)	DI-10	DI-12	DI-14
Média de temperatura (°C)	50,5	64,7	58,3	53,8	50,9

Os resultados apresentados mostram que a presença do agente emoliente (dietileno glicol) na composição do líquido aglutinante afeta diretamente a temperatura de operação do cabeçote de impressão. A solução que apresentou temperatura de operação mais próxima da “ideal”, apresentada pela tinta fornecida pelo fabricante do cabeçote, foi a solução DI-14. Já a solução DI-0, de referência, fez com que o cabeçote operasse mais próximo da temperatura limite controlada pela máquina, que é 80°C. Este fato explica de forma parcial o motivo pelo qual os cabeçotes utilizados no estudo de Solis (2017) possuíam vida útil curta, sendo que estes operavam a uma temperatura alta, muito além da temperatura de operação normal do cabeçote com a tinta padrão do fabricante.

A solução DI-10 foi considerada inadequada, visto que apresentou temperatura de operação com valor relativamente alto em relação as demais soluções. Com isso apenas as soluções DI-12 e DI-14 foram empregadas nos testes experimentais para construção de peças utilizando a formulação de pó CER-1.

Durante o processamento da formulação CER-1, ambos os líquidos DI-12 e DI-14 geraram peças que foram submetidas a secagem. Após a secagem, foi notado que a peça construída utilizando o líquido DI-14 apresentava um aspecto levemente úmido, permitindo que o pó que a compunha se soltasse facilmente ao passar o pincel. Acredita-se que o agente ligante não fora ativado de forma adequada ou o excesso de dietileno glicol impediu a correta secagem da peça, o que não permitiu a consolidação do material cerâmico verde. A solução DI-12 secou de forma satisfatória, sendo possível a manipulação e limpeza das peças verdes.

Desta forma, a solução DI-12 foi a escolhida como líquido aglutinante para os demais testes a serem executados no decorrer deste estudo. As peças geradas com

o uso do líquido aglutinante DI-12, foram submetidas ao procedimento de queima, sendo limpas e posicionadas no forno de acordo com o apresentado na Figura 57.

Figura 57 – Peças posicionadas para realização do processo de queima



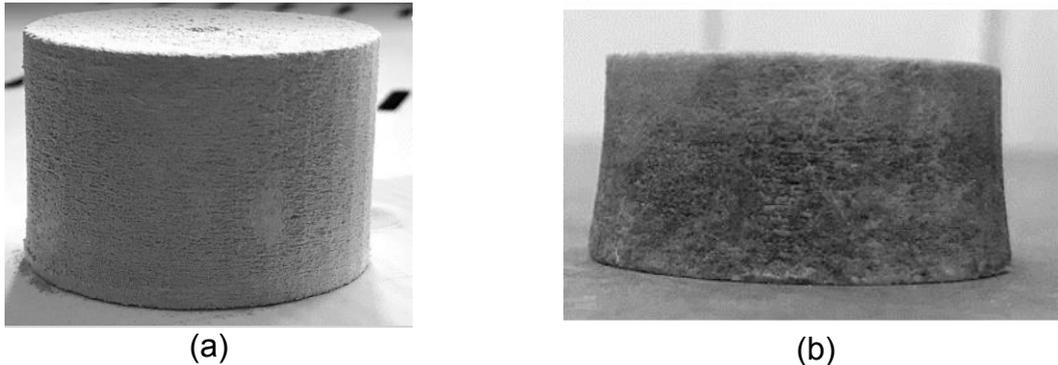
**Legenda: (a) Peças verdes;
(b) Peças após processo de queima.**

Antes da queima, as peças verdes possuíam geometrias correspondentes a de cilindros, conforme havia sido planejado (Figura 58a). No entanto, apesar de, após a queima as peças não terem apresentado fissuras ou delaminações entre camadas, os seus perfis geométricos foram alterados, conforme observado na Figura 58b. O efeito de “acinturamento” foi atribuído ao método empregado para posicionar as peças no forno para realização do procedimento de queima, sendo que a peça foi disposta sobre um bloco denso e espesso de alumina. Uma hipótese é que a forma com que a peça foi posicionada para realização de troca de térmica no interior do forno tenha causado esta alteração geométrica, sendo que as porções de superfícies laterais e superior da peça foram submetidas a transmissão de calor por irradiação e convecção e a porção inferior à condução. Com isso, para a superfície inferior receber calor era necessário primeiro fornecer calor ao bloco de alumina. Desta maneira, as superfícies da peça estariam sendo aquecidas de forma desigual, visto que o bloco de alumina não é um bom condutor térmico. O aquecimento desigual pode ter levado a diferentes níveis de sinterização ao longo do comprimento da peça, sendo a região superior da peça a que densificou mais, gerando uma retração maior, causando a deformação geométrica de acinturamento.

Este tipo de deformação geométrica resultou na inutilização dessas peças para a aplicação objetivada neste estudo, visto que o ajuste de porosidade e

permeabilidade se tornariam complexos. Com diferentes graus de densificação no interior das peças, estima-se que o escoamento de fluidos seria facilitado na região inferior das peças, já que os poros desta região seriam maiores, e dificultados nas regiões que sofreram maior densificação.

Figura 58 – Comparação entre peça verde e peça sinterizada

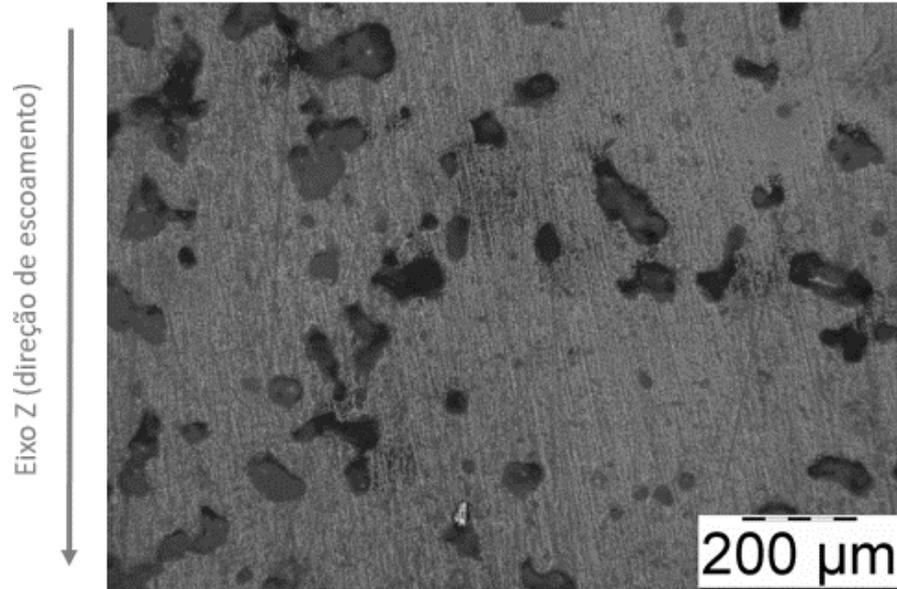


**Legenda: (a) Peça verde.
(b) Peça sinterizada a 1200 °C por 2h.**

No que diz respeito ao tipo de poros formados no interior das peças sinterizadas, foi verificado que o tempo de permanência no patamar final de sinterização e a temperatura de patamar utilizados neste teste preliminar também foram inadequados ao objetivo do estudo. É possível notar na Figura 59 que, com os parâmetros de queima propostos por Silva (2017), os poros do corpo de prova não apresentaram a interconectividade esperada na direção em que será feito o escoamento de fluidos durante os procedimentos em que seria analisada a permeabilidade do meio poroso. Também foi constatado que o corpo de prova apresentou absorção de água igual a 0,1% (calculada utilizando o método proposto, na seção 3.7.2) consistindo assim em um meio poroso quase impermeável.

A justificativa para tal resultado, visto que os mesmos parâmetros de queima utilizados por Silva (2017) apresentaram meios porosos com porosidade interconectada, pode estar no fato de que as formulações previstas naquele estudo não levavam Aerosil 200. Este componente pode ser responsável pela intensificação dos mecanismos de sinterização, devido à grande área superficial ($220 \text{ m}^2/\text{g}$). Outro fator a ser considerado é que a proporção de feldspato potássico, elemento fundente, em relação ao quartzo e ao caulim, neste estudo, é superior ao estudo anterior. Com isso, novos parâmetros de queima foram propostos neste estudo (seção 3.6) para obtenção de porosidade aberta, isto é, com poros interconectados.

Figura 59 – Disposição de poros obtida pelas peças queimadas a 1200 °C por 2h

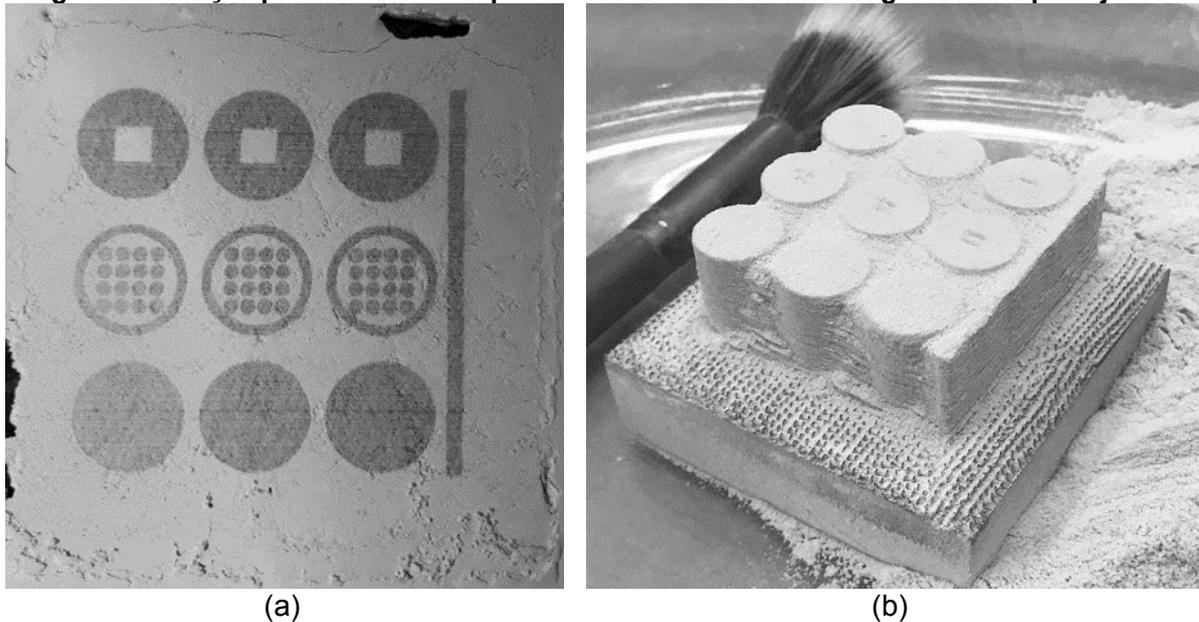


4.3 Avaliação preliminar da diferenciação de densidades aparentes entre regiões, com e sem líquido aglutinante, a partir da criação de geometrias internas com e sem o uso de algoritmo

Na Figura 60a, é possível observar o momento em que as geometrias internas são criadas durante o processamento por jateamento aglutinante. Como pode ser visto, as regiões de pó sem aglutinante permanecem com o pó solto aprisionado, ou seja, este pó é mantido naquela posição até o momento da sinterização. Na Figura 60b, são mostradas as três fileiras de peças com preenchimentos internos diferentes durante o procedimento de limpeza com auxílio de pincel.

Após o processo de queima, apenas as peças sinterizadas a 1175 °C obtiveram diferenciação de densidade capaz de serem notadas a olho nu. À temperatura de patamar final de 1150 °C, os meios porosos obtidos foram permeáveis à água, ou seja, obtiveram porosidade aberta, mas as regiões com e sem aglutinante foram indistinguíveis. À temperatura de patamar de 1200 °C os meios porosos obtidos apresentaram absorção igual a 0,1%, sendo então considerados quase impermeáveis.

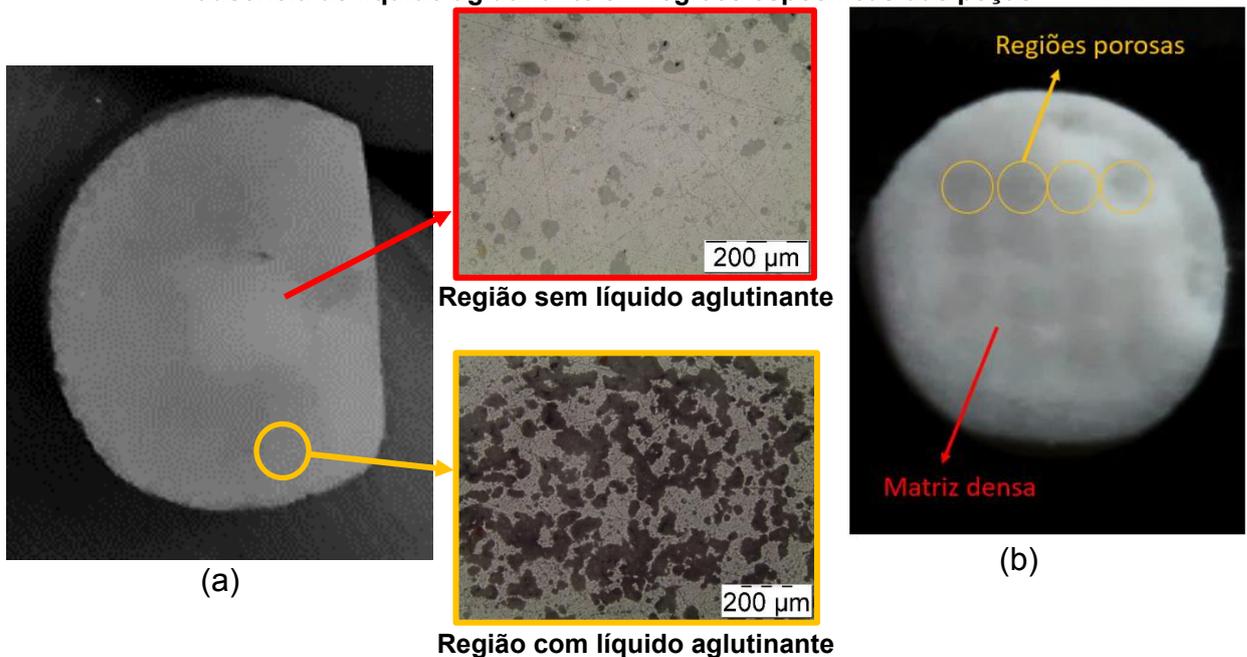
Figura 60 – Peças preliminares com preenchimentos internos com geometrias planejadas



**Legenda: (a) construção de camadas por jateamento de aglutinante;
(b) procedimento de limpeza.**

Na Figura 61, são apresentadas as peças queimadas a 1175 °C, que obtiveram retração média na direção radial, ou seja, no diâmetro, de 37,5%. Nestas peças é possível distinguir as regiões mais porosas das menos porosas, sendo as regiões mais densas (mais claras) destacadas na figura na cor vermelha.

Figura 61 – Testes preliminares para diferenciação de porosidades baseados na presença ou ausência de líquido aglutinante em regiões específicas das peças



**Legenda: (a) Peça modelada com um cilindro interno onde o pó solto foi aprisionado.
(b) Peça modelada com preenchimento composto por esferas sólidas**

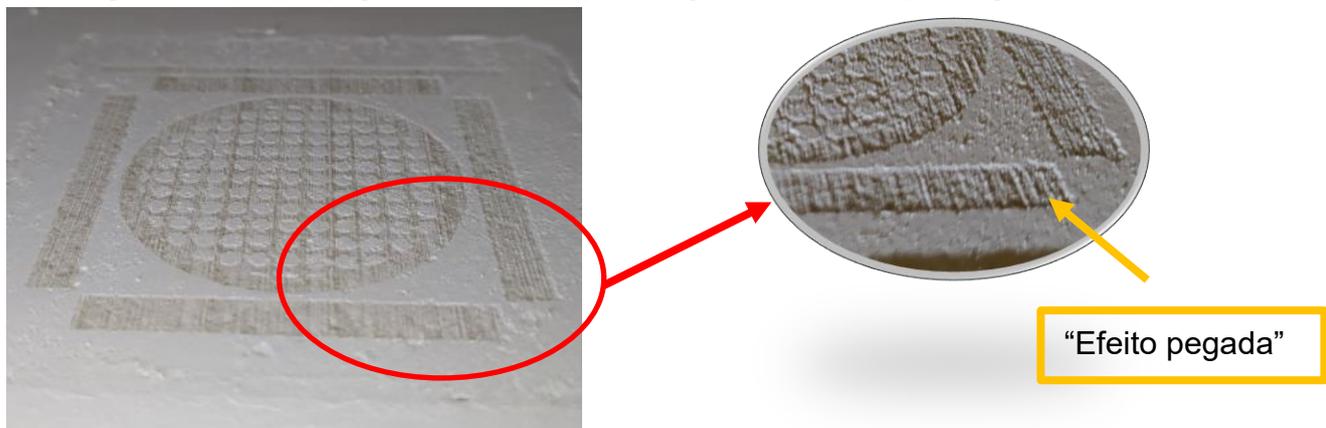
Segundo a literatura, o aumento da saturação de líquido aglutinante no processamento por jateamento de aglutinante causa aumento da retração das peças. Inerentemente, esta informação leva a acreditar que a porosidade aparente diminui e a densidade aparente aumenta. Desta forma, é lógico pensar que a região que recebe líquido aglutinante possua densidade aparente maior do que a que não recebe líquido aglutinante. Contudo, os estudos levantados na revisão da literatura que abordaram o tema de saturação de aglutinante, avaliaram pontualmente o aumento ou diminuição da quantidade de aglutinante e não avaliaram regiões seletivas com ausência de aglutinante. Sendo assim, o efeito da ausência de aglutinante era até então desconhecido, embora esperava-se que este teria a mesma tendência do efeito da diminuição da quantidade de líquido aglutinante. Como pode ser observado na Figura 61a, seguindo com uma comparação com a Figura 61b, em que são apresentadas as regiões com e sem aglutinante, é notado que as regiões em que não foi jateado líquido, foram as que apresentaram maior densidade aparente, possuindo menor porosidade.

A razão desta inversão de resultados esperados ainda é desconhecida, mas hipóteses foram levantadas e devem ser testadas de forma a conhecer melhor o fenômeno envolvido. A primeira hipótese, menos provável, é que a região que recebe aglutinante ao retrain, coloca as regiões sem aglutinante em um estado de tensão, fazendo com que o pequeno efeito de compressão seja suficiente para diferenciar as densidades. Esta hipótese, faz sentido ao analisar uma esfera ou outra geometria interna isolada, na qual foi aprisionado pó durante a construção do meio poroso (Figura 61a), mas não explica o efeito observado na Figura 61b, em que houve a formação de uma matriz mais densa, envolvendo as esferas (no caso apresentadas com menor densidade aparente).

Outra hipótese, ainda sendo formulada, é que o momento da criação de cada camada defina a diferenciação de densidades. Como pode ser observado na Figura 62, as regiões que recebem líquido aglutinante molham e ‘afundam” no leito de pó, gerando um efeito análogo ao de uma “pegada”. Já as regiões que não recebem o aglutinante se mantêm no mesmo nível, ficando protuberantes em relação as áreas que receberam líquido. Com isso, no momento em que uma nova camada de pó é espalhada, as diferentes regiões recebem camadas de pó com alturas diferenciadas, o que pode fazer que o empacotamento do pó nas regiões com e sem aglutinante seja diferente, acarretando em densidades aparentes diferentes. Esse fenômeno pode ter

sido ocasionado pela adição de Aerosil 200, uma vez que devido sua baixa densidade (50 gramas por litro), quanto mais deste material for acrescentado e misturado a formulação de pó cerâmico para desempenhar função de lubrificante, menor será a densidade do pó gerado. Desta maneira, se a hipótese for válida, é natural que ao receber o aglutinante, o pó com Aerosil 200 afunde, visto que o líquido faz com que as partículas se juntem rapidamente perdendo volume, possibilitando que duas alturas de camadas sejam possíveis.

Figura 62 – Efeito “pegada” no leito de pó após jateamento de líquido aglutinante



Por último e mais provável, tem-se a hipótese de que o fato das partículas de aerosil e dos grânulos da formulação estarem “soltos” nas regiões que não receberam líquido aglutinante tenha facilitado a sinterização. O pó solto pode ter propiciado uma certa movimentação das partículas e realojamento durante o processo de sinterização de fase líquida dos elementos de maior reatividade (aerosil e fundentes) e ao mesmo tempo nestas regiões pode ter havido uma melhor transferência de calor por correntes de convecção, intensificando os mecanismos de sinterização naquelas regiões. Contudo, estas são apenas hipóteses e precisam ser melhor analisadas.

Seguindo com os testes que envolveram a criação das geometrias internas com o uso do algoritmo, tem-se os valores de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), densidade aparente (DA) e permeabilidade apresentados na Tabela 12. Os resultados mostraram a mesma tendência dos valores de AA e PA, sendo alcançados valores de permeabilidade maiores à medida que o empacotamento de esferas diminui. Foi verificada uma expressiva diferença de valores entre os corpos de prova obtidos com distância entre esferas configurado para 0 e aquele com ausência de esferas (100% aglutinante). Isto aponta que o planejamento de geometrias no interior dos corpos de prova afeta no escoamento de fluidos e fortalece a hipótese de que

este planejamento possa ser utilizado para ajuste de faixas de permeabilidade. Vale destacar que os valores apresentados na Tabela 12 compõem apenas uma configuração de diâmetros de esferas, sendo os testes de permeabilidade feitos utilizando água como fluido de escoamento.

Tabela 12 – Características de AA, PA, DA e permeabilidade obtidas pelas amostras com geometrias internas planejadas queimados à 1175°C, com tempo de permanência no patamar final de 3h

Amostra	0 (0 mm)	d/2 (1,25 mm)	d (2,5 mm)	Sólida (100% com aglutinante)
				
Permeabilidade Teste 1 (mD)	8,99	23,53	24,38	76,73
Permeabilidade Teste 2 (mD)	6,07	22,93	23,87	75,04
Permeabilidade Teste 3 (mD)	8,14	22,69	23,61	75,36
Permeabilidade Média (mD)	7,73 ± 1,5	23,05 ± 0,43	23,95 ± 0,39	75,71 ± 0,90
AA (%)	4,62	6,39	6,68	10,27
PA (%)	10,08	13,53	14,09	20,26
DA (g/cm³)	2,18	2,12	2,11	1,97

Os resultados preliminares de permeabilidade obtidos pelos corpos de prova submetidos a sinterização a 1175 °C com tempo de permanência no patamar final de sinterização de 3h foram satisfatórios. Sendo condizentes com os valores de referência classificados por Tiab e Donaldson (2012) para qualidade da rocha de reservatório de petróleo, estando dentro das margens de “razoável” ($1 < k < 10$), “moderado” se ($10 < k < 50$) e bom ($50 < k < 250$), onde “k” representa a permeabilidade na unidade de mD.

Vale frisar que estes corpos de prova representam o patamar inferior de faixas de permeabilidade avaliados neste estudo. Deste modo, com o aumento do tamanho das esferas e diminuição do tempo de permanência no patamar final de sinterização, os corpos tendem a densificar menos e, com isso, a propriedade de permeabilidade

tende a valores maiores. Contudo, a diminuição do tempo de permanência no forno durante a sinterização, deve resultar em valores de permeabilidade maiores e mais condizentes com rochas de reservatórios de petróleo, com isso, para este trabalho optou-se em trabalhar com tempos de sinterização de 1, 1,5 e 2 horas.

4.4 Obtenção de meios porosos com preenchimento interno planejado com uso do algoritmo gerador de geometrias internas

Na Tabela 13, são apresentadas as informações referentes as geometrias geradas utilizando o algoritmo implementado no programa *Blender*. Pode ser observado que, como as geometrias e dimensões externas dos corpos de prova são idênticas, os volumes nominais dos meios porosos calculados pelo algoritmo após a geração das geometrias são iguais. Para os mesmos grupos de parâmetros de espaçamento no eixo Z (destacados pelo uso de três cores distintas na tabela) foi constatado que os volumes de vazios, bem como os volumes ocupados por esferas, no interior dos corpos de prova planejados, são semelhantes. A pequena diferença entre os valores se dá pelo fato de que não foram geradas geometrias correspondentes a esferas perfeitas e sim geometrias que representam esferas, no caso esferas geodésicas, deste modo os desvios podem ser atribuídos ao grau de resolução definida para estas geometrias no algoritmo e pelo número de esferas, que destaca o erro causado pela resolução.

Na Tabela 13, também é possível observar que as proporções de vazios entre esferas foi fidedigna com as proporções calculadas para as células unitárias na seção 3.5. Embora esta informação fosse esperada, visto que as geometrias internas foram geradas utilizando os cálculos realizados para as células unitárias, ela é útil para avaliar a eficácia do método aqui utilizado para construção das geometrias internas.

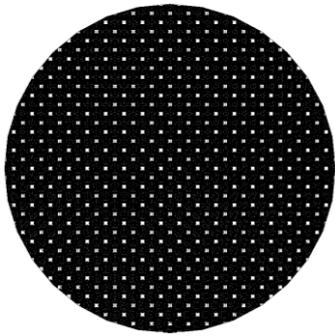
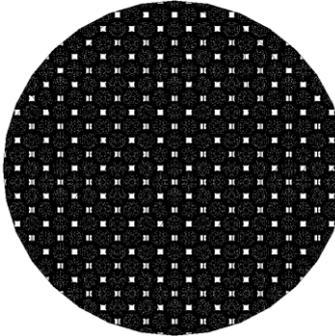
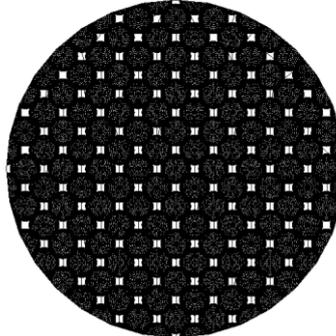
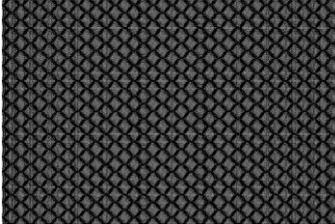
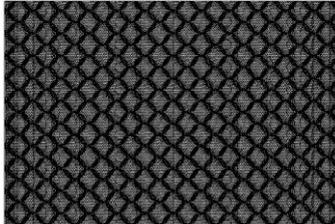
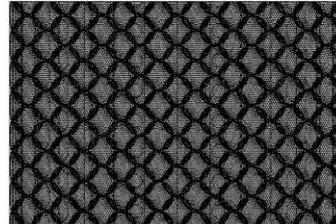
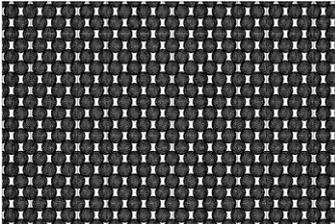
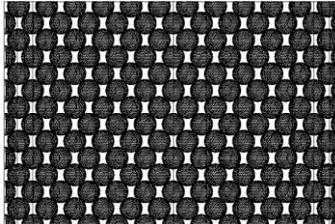
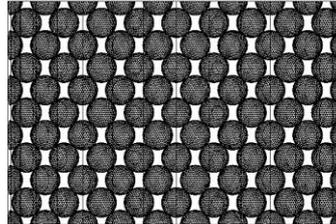
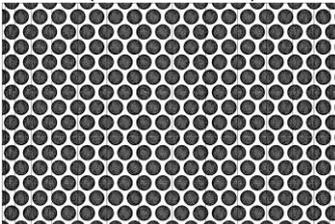
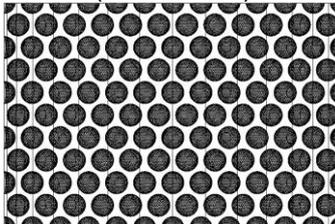
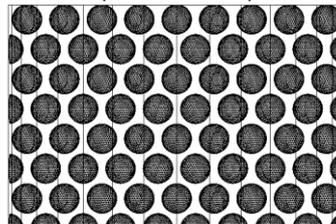
Tabela 13 – Relação de características de preenchimento obtidas pelas geometrias planejadas a partir da alteração dos parâmetros de controle

Diâmetro esferas (mm)	Espaçamento no eixo Z (e-Z)	Volume de vazios (mm ³)	Volume ocupado por esferas (mm ³)	Volume nominal de projeto da região interna de esferas do meio poroso (mm ³)	Volume de vazios (%)	Nº de esferas
2,5	0 (0 mm)	14.382,60	29.183,44	43.566,04	33%	3569
	d/2 (1,25 mm)	24.110,41	19.455,62	43.566,04	55%	2379
	d (2,5 mm)	28.974,32	14.591,72	43.566,04	67%	1784
3,5	0 (0 mm)	14.382,60	29.183,44	43.566,04	33%	1301
	d/2 (1,75 mm)	24.110,41	19.455,62	43.566,04	55%	867
	d (3,5 mm)	28.974,32	14.591,72	43.566,04	67%	650
4,5	0 (0 mm)	14.382,60	29.183,44	43.566,04	33%	612
	d/2 (2,25 mm)	24.110,41	19.455,62	43.566,04	55%	408
	d (4,5 mm)	28.974,32	14.591,72	43.566,04	67%	306

Na Tabela 14, são mostradas lado a lado as diferentes configurações de espaçamentos entre esferas no eixo Z (e-Z) e também as configurações geradas com diferentes diâmetros de esferas. Como todos os corpos de prova cilíndricos possuem o mesmo volume, é possível observar a influência do parâmetro e-Z no empacotamento das esferas. Como exemplo, é possível notar que para as configurações geradas com esferas de 2,5 mm, ao utilizar e-Z igual a “d”, foram obtidas 1784 esferas, e ao utilizar um espaçamento igual a zero, o número aproximado de esferas dobra, passando a ser equivalente a 3569 esferas.

Nas vistas de topo, apresentadas na Tabela 14, pode-se concluir que o fator dimensional, representado pelo diâmetro das esferas, faz com que as dimensões dos espaços entre esferas (pontos brancos) sejam modificadas, o que pode restringir o fluxo de fluidos no interior dos meios porosos, de forma análoga a uma válvula ou registro, mesmo que áreas totais de vazios em um mesmo plano para todas as configurações sejam equivalentes.

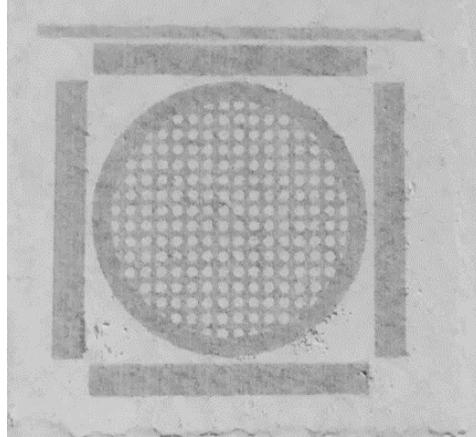
Tabela 14 – Diferentes configurações de preenchimentos internos planejados a partir do empilhamento de esferas com diferentes diâmetros e espaçamentos no eixo Z

e-Z	Diâmetro das esferas			
	2,5 mm	3,5 mm	4,5 mm	
Vista de topo				
Vista de lateral do corpo de prova cilíndrico	0			
	d/2			
	d			
	(3569 esferas)	(1301 esferas)	(612 esferas)	
	(2379 esferas)	(867 esferas)	(408 esferas)	
	(1784 esferas)	(650 esferas)	(306 esferas)	

4.5 Construção e pós-processamento dos corpos de prova preliminares com geometrias internas planejadas

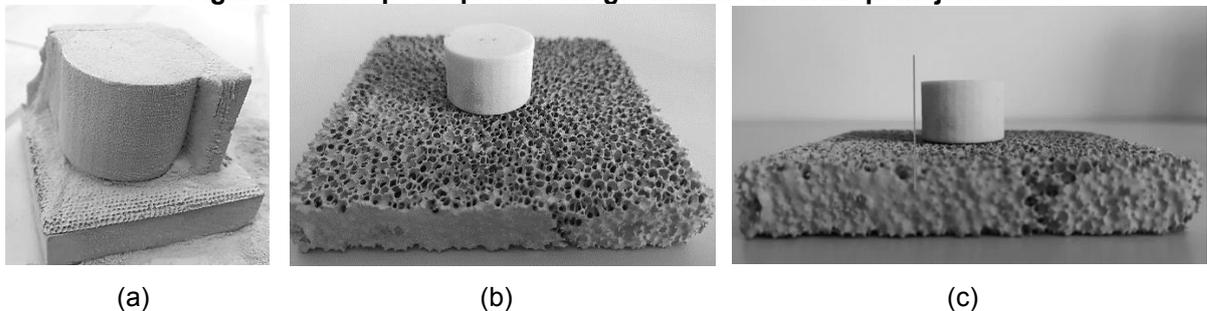
As peças foram produzidas conforme definido na seção 3.5. Na Figura 63, é apresentada a construção de uma camada de um corpo de prova logo após o jateamento seletivo de aglutinante. Na figura, é possível observar que as regiões correspondentes as esferas são aquelas que não receberam líquido aglutinante, sendo todo o entorno aglutinado com a ativação do agente ligante (dextrina) presente na formulação de pó.

Figura 63 – Construção de corpo de prova com preenchimento interno planejado



Após o término do processo de construção, as amostras foram secas e então submetidas ao procedimento de limpeza (Figura 64a), com o uso de pincel. Logo após, estas foram posicionadas sobre blocos porosos de carbeto de silício (SiC) e então submetidas ao processo de queima. Posteriormente, foi avaliado o efeito do uso de destes blocos de SiC como substrato para execução da queima (Figura 64b). Conforme demonstrado na Figura 64c, foi verificado que todos os corpos de prova, queimados utilizando este método para posicionamento dentro do forno, não sofreram desvios em seus perfis geométricos pronunciáveis. Desta forma, o uso destes de blocos de SiC foi considerado como sendo uma solução válida para o problema referente aos desvios geométricos de formação de tronco de cone (“acinturamento”) que ocorreram, após o procedimento de queima, nos testes preliminares discutidos na seção 4.2.2.

Figura 64 – Corpo de prova com geometrias internas planejadas.



Legenda: (a) Corpo de prova durante o processo de limpeza.
 (b) Posicionamento sobre bloco poroso de SiC.
 (c) Perfil lateral corpo de prova para avaliação de desvio geométrico.

4.6 Caracterizações dos corpos de prova após a queima

4.6.1 Retração Linear (RL), radial (RR) e volumétrica

Como pode ser observado na Figura 65, houve uma expressiva retração dos meios porosos após o processo de queima. Essa retração é atribuída principalmente ao desenvolvimento de uma fase líquida, ocasionada pela fusão progressiva dos minerais presentes na formulação cerâmica, principalmente o feldspato potássico, que por capilaridade causa redução da porosidade, e com isso há alteração dimensional.

Figura 65 – Retração dos corpos de prova após processo de queima a 1175°C por 2h



Na Figura 66 e na Figura 67, são apresentados os valores de retração na direção axial (comprimento/altura) e também na direção radial (diâmetro) dos cilindros que compõem os corpos de prova após o processo de queima. Como pode ser observado, a retração no comprimento foi ligeiramente maior do que a mensurada na direção radial, sendo em média 2,7% maior. Uma hipótese para esta diferença de valores de retrações é que nos planos X-Y, em que são depositadas as camadas durante o processamento por jateamento de aglutinante, existe uma maior uniformidade do pó do que na direção do eixo Z de construção. Complementarmente, foi constatada no estudo de Silva (2017) uma maior porosidade nas regiões entre camadas, do que nas regiões correspondentes as camadas de pó em si. Deste modo, na direção do eixo Z podem existir mais vazios para serem ocupados pela fase líquida durante a sinterização, e em conjunto com a força da gravidade, pode levar a uma

maior retração na direção do eixo Z. Contudo, um estudo aprofundado deve ser realizado para investigar este fenômeno.

Também pode ser observado que os valores das retrações acompanharam o aumento do tempo de sinterização, desta forma as amostras que permaneceram no patamar final de sinterização por 2h obtiveram os maiores valores de retração. O que é coerente, visto que houve mais tempo para os mecanismos de sinterização ocorrerem.

Figura 66 – Retração axial dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h

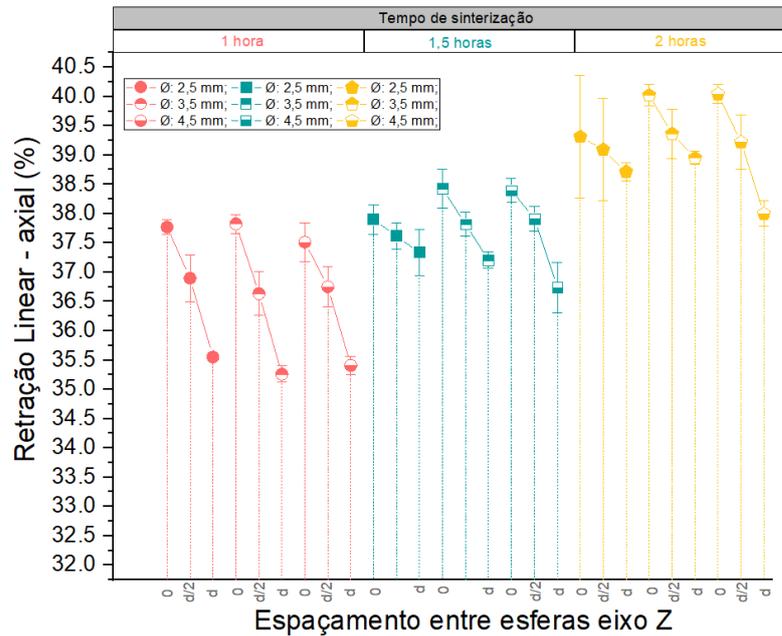
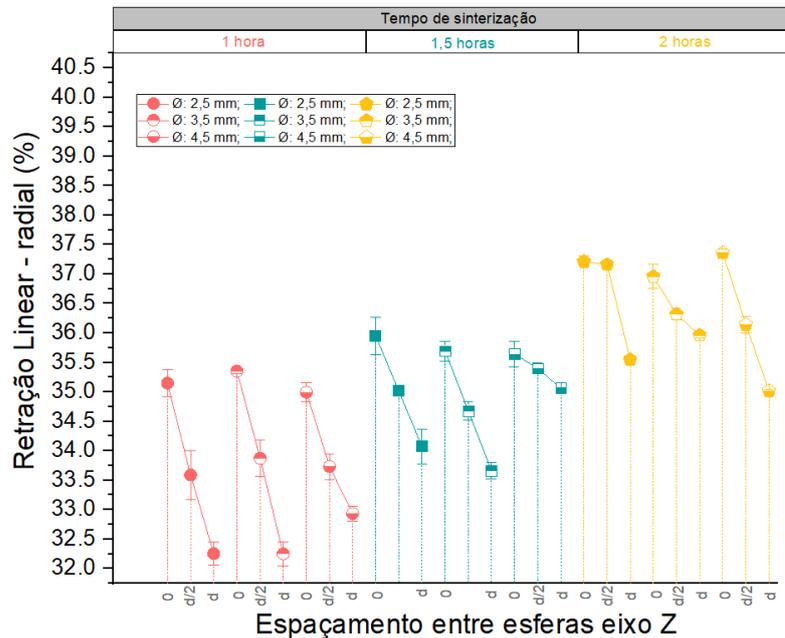


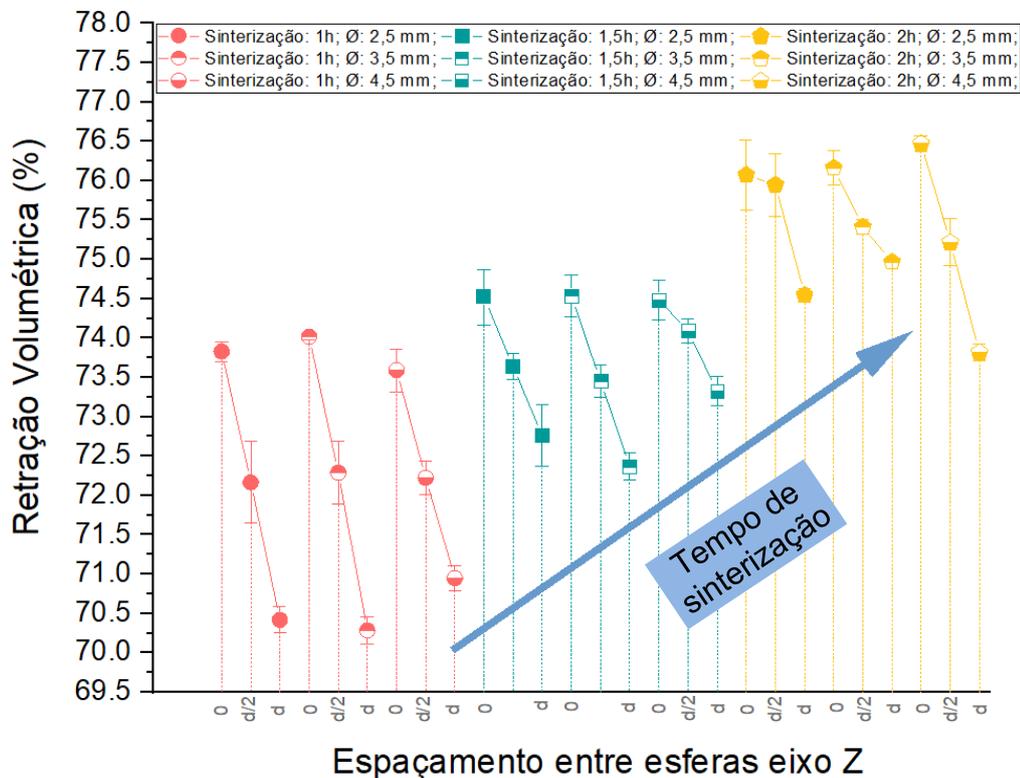
Figura 67 – Retração radial dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h



Como pode ser visto na Figura 68, ao ser considerado o volume final obtido por cada amostra de meio poroso, foi notado uma retração ainda mais pronunciada, podendo chegar a valores de 76,4% para os meios porosos com tempo de permanência no patamar final de sinterização de 2h. Nesta figura é interessante se observar que o diâmetro das esferas para cada tempo de permanência não representa grandes alterações de valores de retração. No entanto, a alteração do espaçamento entre as esferas gera grandes mudanças nos valores de retração, como é o caso, por exemplo, dos meios porosos produzidos com esferas de diâmetro 3,5 mm, que para um espaçamento entre esferas de 0 mm, obteve retração de 74,01%, saltando para 70,28% para os meios porosos produzidos com espaçamento “d”, ou seja, igual ao diâmetro das esferas internas (3,5 mm).

A grande retração volumétrica sofrida pelos meios porosos, torna necessário um procedimento de queima cauteloso, com rampas de subida de temperatura suaves, visando a diminuição do risco do surgimento de fissuras ou trincas durante o processo de densificação do material cerâmico que constitui os meios porosos.

Figura 68 – Retração volumétrica dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h



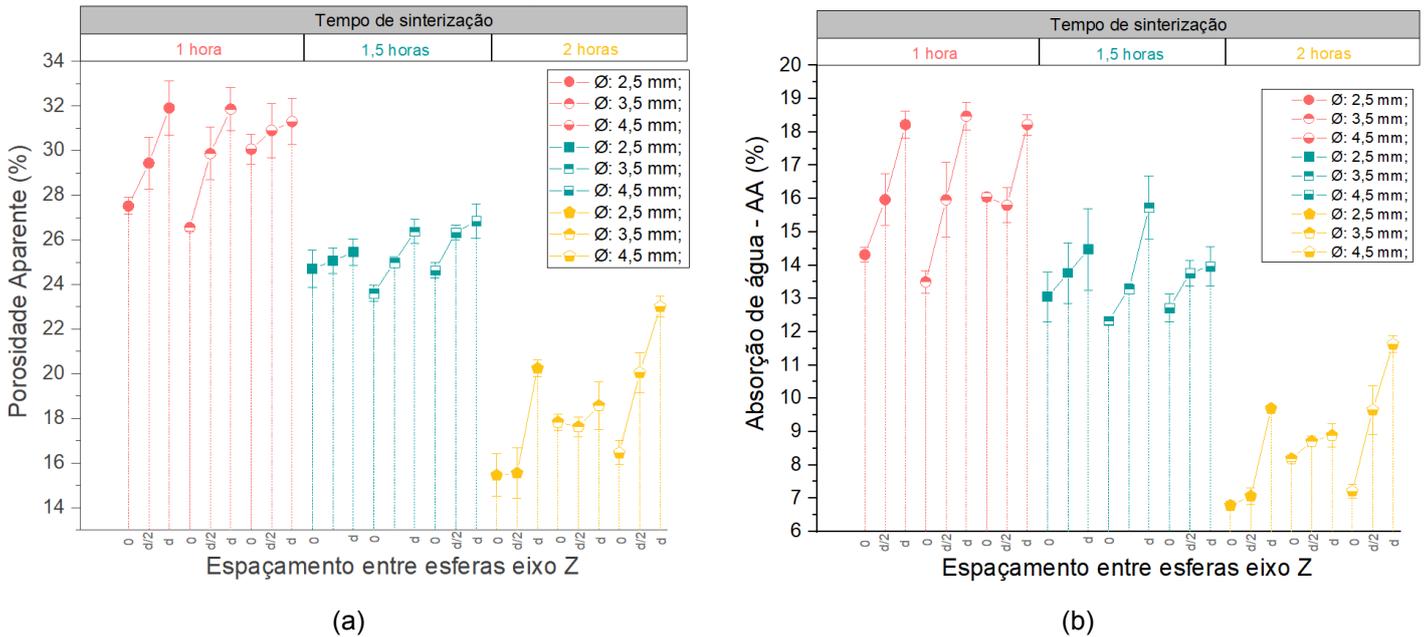
4.6.2 Absorção de água (AA), densidade aparente (DA) e porosidade aparente (PA)

Uma das classificações usuais de materiais cerâmicos leva em conta o seu nível de absorção de água (AA), em que a medida pode indicar se um corpo é permeável ou não. Este fator está fortemente correlacionado com a densidade aparente (DA) e a porosidade aparente (PA) do material após o ciclo de queima. Uma PA pequena, deve gerar baixa AA, e isto está atrelado ao aumento da densidade do material com o aumento da temperatura e/ou tempo de permanência no patamar final de sinterização durante o ciclo de queima.

Na Figura 69a e Figura 69b, são apresentados os valores de AA e PA dos meios porosos produzidos com as diferentes estratégias de preenchimentos internos. Os valores de AA e PA mensurados obtiveram a tendência esperada, apresentando durante a análise de resultados comportamentos muito semelhantes, visto que os valores atribuídos a estas propriedades foram crescentes com o aumento do espaçamento entre esferas (e-Z) e diminuição do empacotamento das esferas internas. Isto ocorreu, uma vez que quanto maior o valor de e-Z, menos esferas existem para o mesmo volume de preenchimento interno nos corpos de prova, implicando assim em um maior volume da região entre esferas, que é a região de maior porosidade.

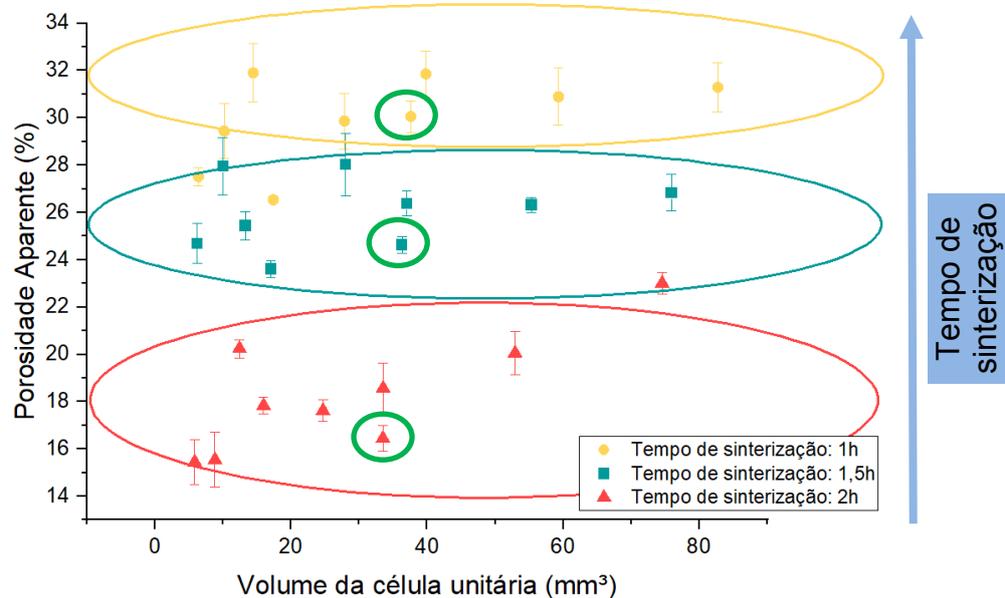
Também foi observado que estas propriedades tenderam à valores menores com o aumento do tempo de sinterização, o que está atrelado à retração discutida na seção anterior, que causa a diminuição dos espaços internos dos meios porosos. Vale ressaltar que na literatura é comum encontrar trabalhos em que variações de valores de porosidade são obtidos utilizando temperaturas diferentes de patamar final de sinterização, visto que este parâmetro geralmente influencia mais na densificação de cerâmicos do que o tempo de permanência no patamar na durante a sinterização. Contudo, aqui fica claro que o tempo de permanência no patamar final de sinterização também possui forte influência no processo de densificação, sendo notadas diferenças significativas de porosidades aparentes com a alteração deste parâmetro. Como exemplo, tem-se as amostras fabricadas com diâmetro de esferas de 2,5 mm e e-Z de 0 mm, que obtiveram uma diminuição de porosidade aparente expressiva, de $24,70 \pm 0,84 \%$ para $15,45 \pm 0,95 \%$, com o aumento do tempo de sinterização de 1,5h para 2h, respectivamente, ou seja, apenas trinta minutos a mais de permanência.

Figura 69 – Absorção de água e porosidade aparente dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h



Na Figura 70, são apresentados os valores de porosidade aparente obtidos em função dos tamanhos das células unitárias resultantes, as quais tiveram suas dimensões estimadas após o processo de sinterização, ou seja, já considerando os valores de retrações axial e radial. Ressalta-se que a retração sofrida pelos meios porosos cerâmicos alteraram as dimensões de projeto das células unitárias, com isso, mesmo que durante a etapa de projeto do meio poroso as células unitárias tivessem os mesmos tamanhos para uma certa configuração de parâmetros, após a sinterização estas apresentaram tamanhos diferentes em função do tempo de sinterização. Na figura, pode ser notado que o tempo de sinterização tem forte influência nas faixas de porosidade. Deste modo, este parâmetro de pós-processamento pode ser utilizado como parâmetro de ajuste grosso, quando se deseja obter amostras de meios cerâmico dentro de uma certa faixa de porosidade. Como exemplo, estão destacadas em verde, as faixas de valores de porosidade aparente obtidas para as amostras de meios porosos produzidas a partir da mesma configuração de parâmetros construtivos. As médias destacadas mostram que o aumento do tempo de sinterização em 1h, pode reduzir a porosidade aparente em aproximadamente 14%. Já o tamanho da célula unitária, controlado pelos parâmetros de tamanho e de espaçamento de esferas, poderia ser utilizado para um ajuste mais fino desta propriedade, visto que a alteração destes parâmetros gera variância nos valores de porosidade aparente em uma ordem menor.

Figura 70 – Porosidade aparente versus volume da célula unitária utilizada na construção dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h

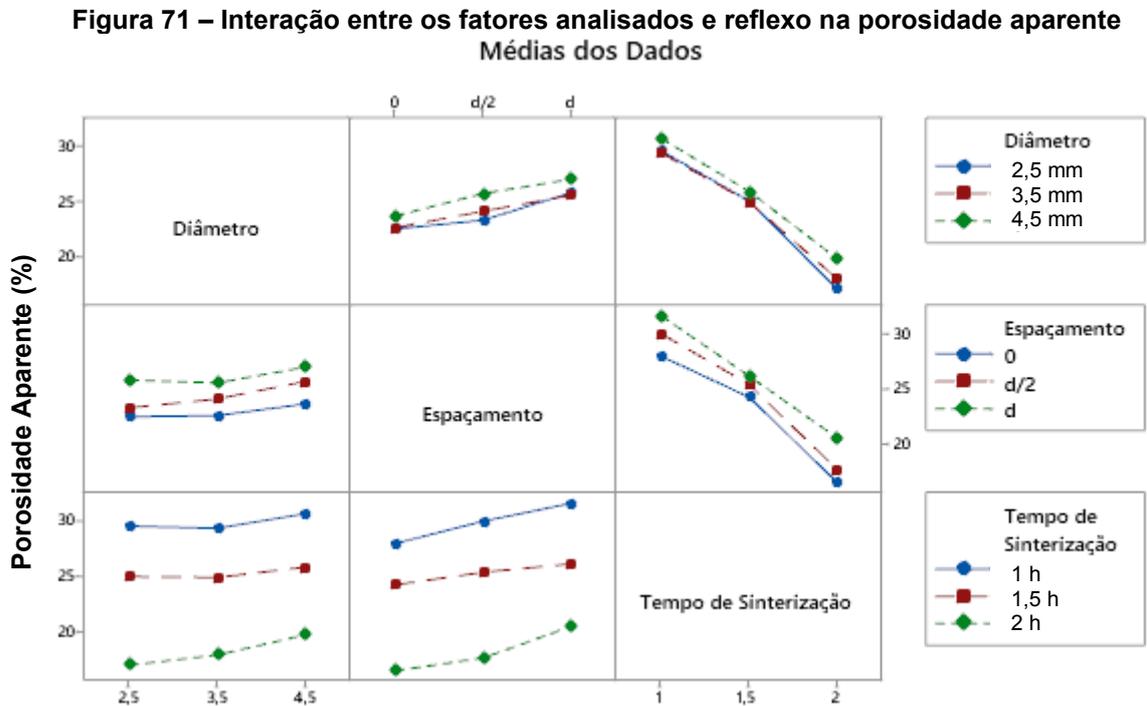


Com os dados levantados a partir da realização do planejamento experimental previsto na seção 3.5, foi feita a análise de variância e de interação entre os parâmetros/fatores analisados. Na Figura 71, é possível verificar que existe baixa interação entre os fatores propostos neste estudo, sendo que as linhas de tendências não se cruzam, pelo contrário, seguem paralelas e são obtidos valores progressivos de acordo com a alteração, aumento ou diminuição, de cada parâmetro.

Ainda na Figura 71, entre os fatores analisados, é possível observar na primeira coluna que o parâmetro de diâmetro de esferas foi o que menos influenciou nos resultados de porosidade aparente, uma vez que sua alteração obteve valores de porosidade aparente similares para cada valor de espaçamento ou tempo de sinterização testado. Contudo, como pode ser observado na terceira coluna da figura, o tempo de sinterização é o fator que apresentou as maiores inclinações nas linhas de tendência obtidas, sendo este o fator que mais influencia na amplitude das faixas de porosidade aparentes que podem ser obtidas. Similarmente, o fator de espaçamento entre esferas (segunda coluna) também afeta na porosidade aparente, porém num grau menor do que o tempo de sinterização.

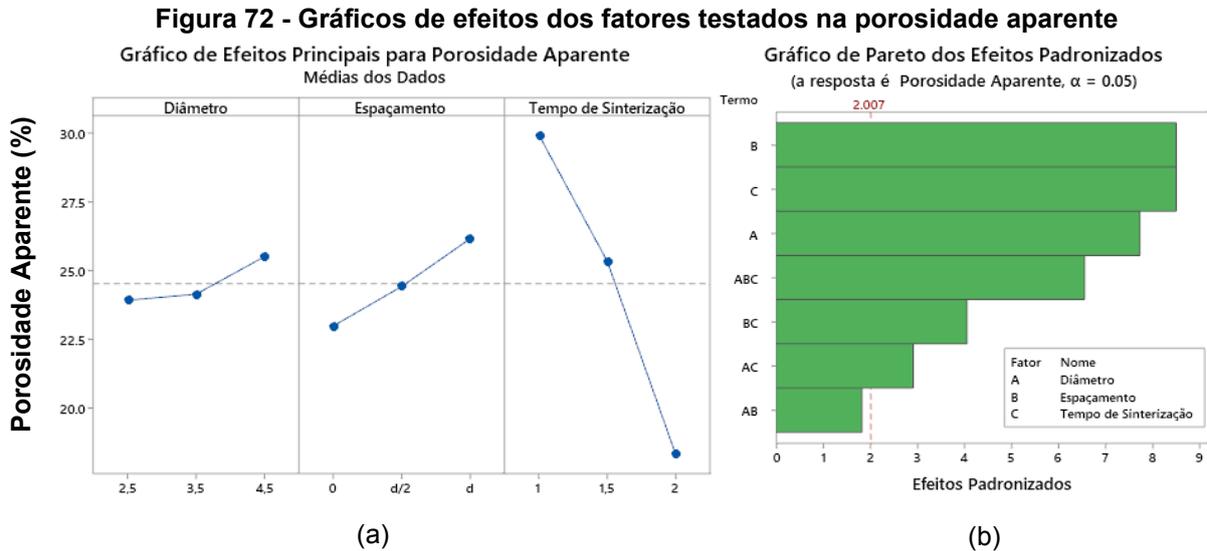
É interessante notar na segunda coluna e terceira linha, que o tempo de sinterização gera explicitamente três faixas bem distintas de valores de porosidade

aparente, e a alteração do espaçamento entre esferas causa aumento ou diminuição desses valores dentro de cada faixa, podendo o parâmetro de espaçamento entre esferas ser utilizada para ajuste fino de valores de porosidade aparente.



Os gráficos de efeitos principais e de efeitos padronizados indicam que embora o tempo de sinterização apresente a maior variabilidade dos resultados de porosidade aparente (Figura 72a), o espaçamento entre as esferas é tido como parâmetro de mesmo grau de significância, sendo ambos os fatores de maior significância estatística, como pode ser observado na Figura 72b. Isto ocorre pois o parâmetro de tempo de sinterização afeta as amostras de diferentes configurações construtivas ao mesmo tempo, ou seja, alterando o tempo de sinterização, as amostras de todas as configurações são afetadas de forma parecida, alterando em geral apenas a faixa “grosseira” de porosidade alcançada por uma determinada configuração de parâmetros construtivos (como pode ser observado na terceira linha, primeira e segunda colunas da Figura 71). No entanto, para um mesmo tempo de sinterização ou mesmo parâmetro de tamanho de esfera, ao alterar o espaçamento entre esferas, tem-se como resultado uma alteração imediata na porosidade aparente (como pode ser observado na segunda linha, primeira e terceira colunas da Figura 71). Adicionalmente, na Figura 72b é possível verificar que todas as combinações de

fatores/parâmetros possuem significância estatística, exceto a interação entre diâmetro e espaçamento de esferas, que ficou a esquerda da linha de referência 2,007 que delimita os fatores que são estatisticamente significativos com nível de significância de 0,05 (probabilidade de erro de 5%).

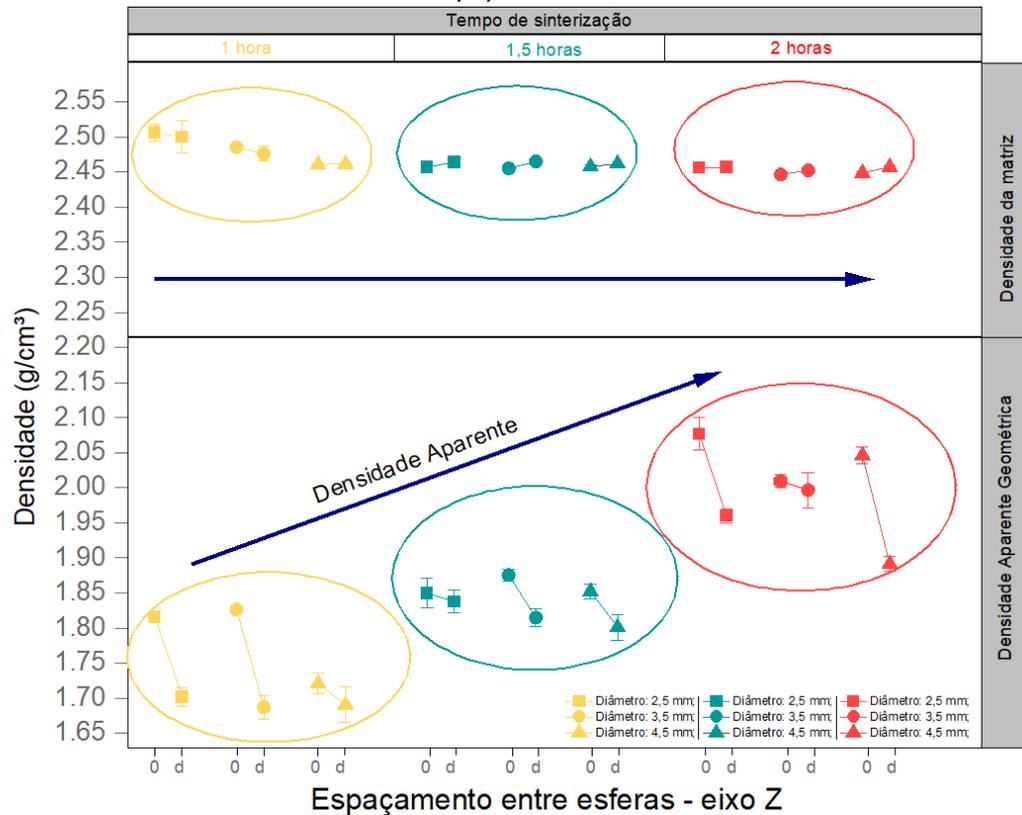


Conforme pode ser observado na Figura 73, a densidade aparente (DA) aumentou com o aumento do empacotamento das esferas. Ou seja, os meios porosos construídos com espaçamento de esferas igual a “0 mm” obtiveram densidade aparente maior do que aqueles produzidos com espaçamento igual ao diâmetro das esferas internas “d”. Este aumento de DA também foi observado ao realizar a alteração dos tempos de permanência no patamar final de sinterização, visto que o aumento de sinterização colabora para a densificação dos meios porosos.

Na mesma figura também é ilustrada a densidade da matriz (obtida pela razão entre a massa e o volume de sólidos de cada amostra), é possível observar que, independente das estratégias utilizadas, a densidade da matriz manteve o valor aproximado de 2,47 g/cm³ para todos os meios porosos, estando todos os valores calculados dentro de uma mesma faixa de desvio padrão. Tal característica pode ser um indicativo de um baixo grau de porosidade fechada nas amostras sinterizadas utilizando as três configurações de tempos sinterização. Isto pode ser concluído, pois se o número de poros fechados fosse representativo, ou se aumentasse em função do tempo de sinterização, haveria uma tendência da densidade da matriz diminuir, visto que volume considerado de sólidos seria equivocadamente maior uma vez que

o gás não conseguiria ocupar as regiões de porosidade fechada, o que levaria a uma queda no valor da densidade da matriz. Embora essa interpretação seja possível, uma análise de densidade real da matriz é necessária para confirmação desta informação.

Figura 73 – Densidade aparente dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h

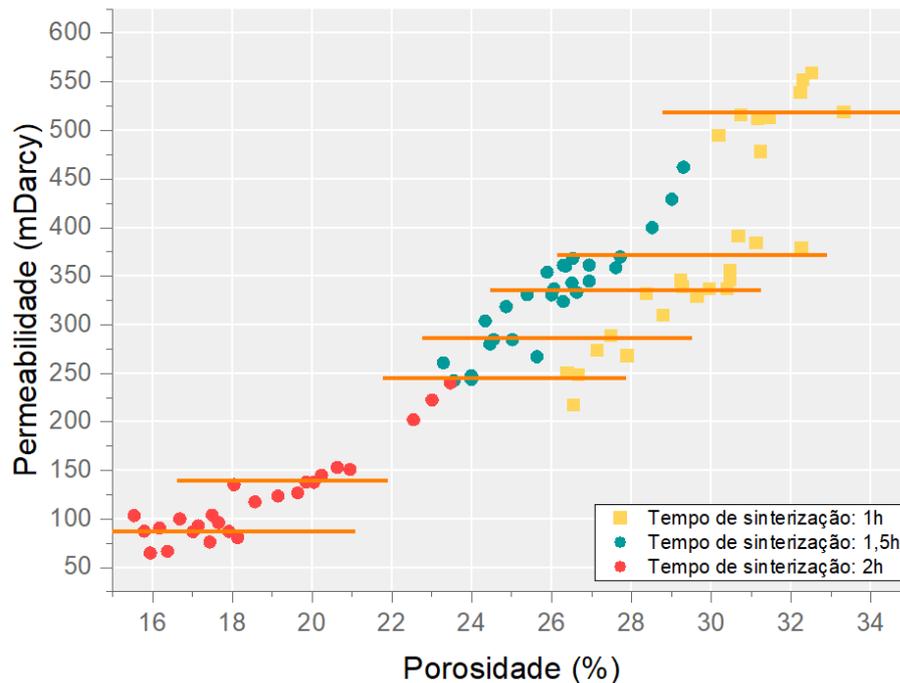


4.6.3 Permeabilidade

Embora em muitos casos encontrados na literatura autores sugerem que exista uma correlação da porosidade com a permeabilidade, nesse trabalho, tal correspondência não é tão clara. Na Figura 74, são plotadas todas as amostras de meios porosos produzidas e analisadas, sendo apresentada a propriedade de permeabilidade em função da porosidade aparente. Na cor laranja, são traçadas linhas horizontais que ligam diferentes amostras de meios porosos. Essas linhas mostram que, em alguns casos, para amostras com porosidade aparente diferentes, variando entre 1 e 6% entre si, e obtidas a partir de tempos de permanência no patamar final de sinterização também diferentes, as amostras medidas apresentaram aproximadamente a mesma faixa de valores de permeabilidade. Tal característica, traz a discussão de que a porosidade não rege as tendências de permeabilidades

alcançadas pelos meios porosos produzidos neste estudo e vai de encontro com os resultados dos estudos publicados por Tiab e Donaldson (2015) apresentados na Figura 5, em que não existe correspondência clara entre permeabilidade e porosidade de arenitos de reservatórios de hidrocarbonetos.

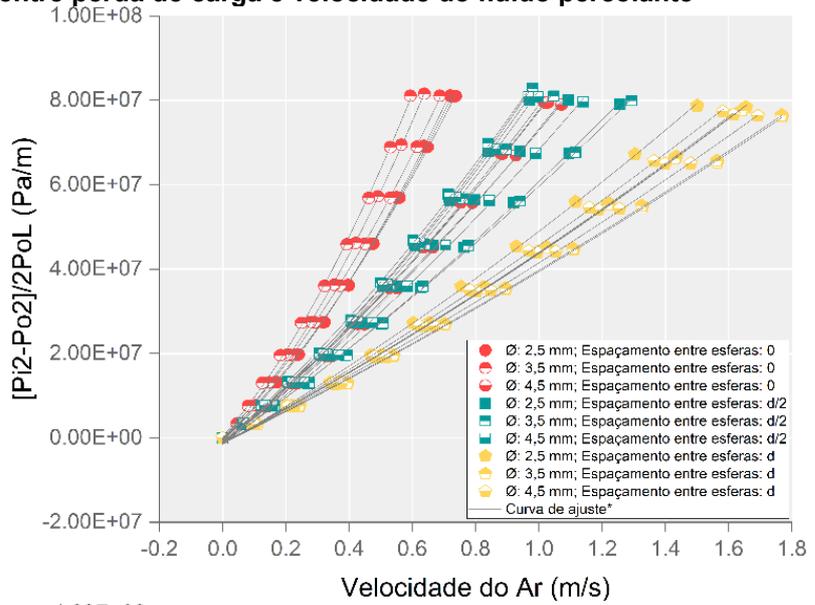
Figura 74 – Permeabilidade em função da porosidade aparente dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h



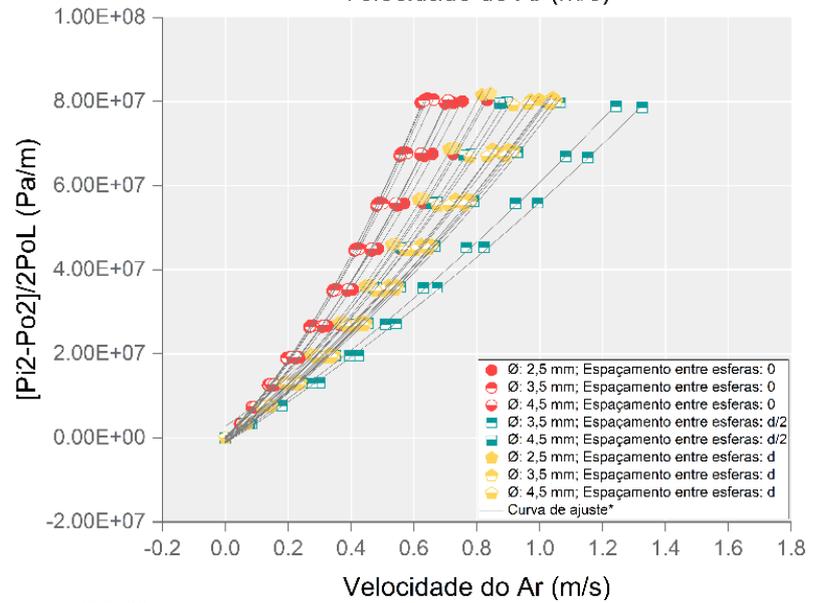
Com o uso do permeômetro experimental e utilizando ar como fluido percolante, foram obtidas as curvas de queda de pressão por velocidade do fluido, para as amostras fabricadas. Para obtenção da velocidade do fluido em regime permanente, foram configuradas e alteradas de forma sucessiva as pressões de entrada do fluido nas amostras de meio poroso, ou seja, foram utilizadas pressões incrementais de 400 mbar na faixa de 0 até 4 bar, conforme apresentado na Figura 75. Uma vez que, ao aumentar a pressão ocorre também o aumento da vazão volumétrica do fluido, a determinação da velocidade do fluido foi feita através da razão da medida da vazão volumétrica (associada com o aumento da pressão) pela área de seção transversal dos meios porosos. Como pode ser observado preliminarmente, ao aumentar o tempo de permanência no patamar final de sinterização, para as mesmas de faixas de diferença de pressão, ocorre a redução da velocidade do ar. Ao mesmo tempo é possível verificar que ao aumentar o espaçamento entre esferas ocorre o aumento da velocidade do fluido no interior das amostras.

Figura 75 – Relação entre perda de carga e velocidade do fluido percolante

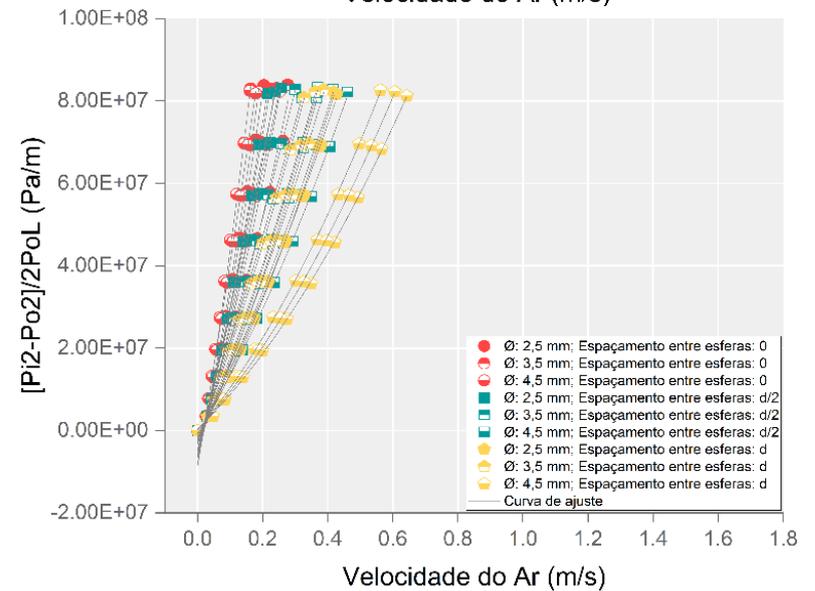
(a)
 Curvas de queda de pressão
 obtidas para amostras
 produzidas com tempo de
 permanência no patamar final
 de sinterização de 1 hora



(b)
 Curvas de queda de pressão
 obtidas para amostras
 produzidas com tempo de
 permanência no patamar final
 de sinterização de 1,5 horas



(c)
 Curvas de queda de pressão
 obtidas para amostras
 produzidas com tempo de
 permanência no patamar final
 de sinterização de 2 horas

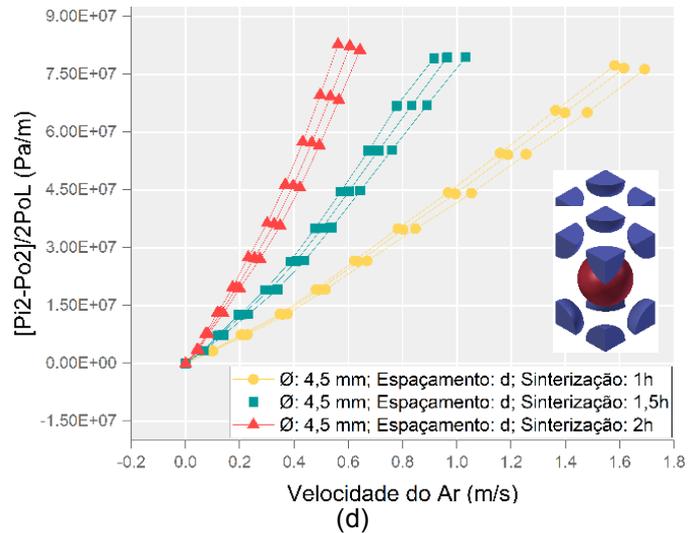
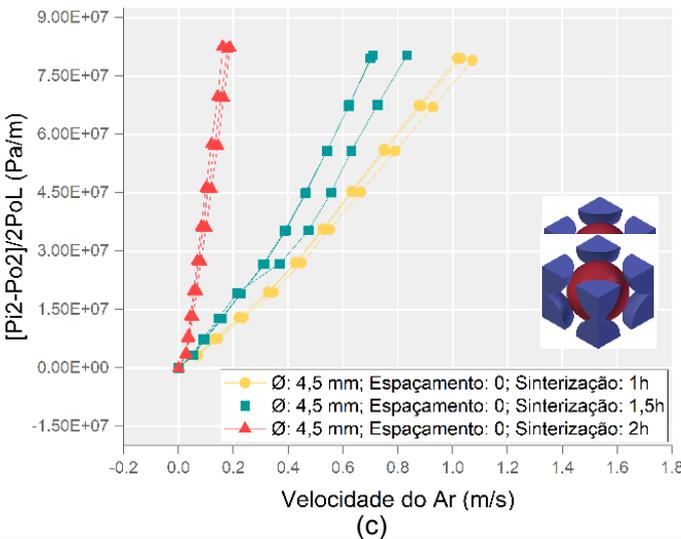
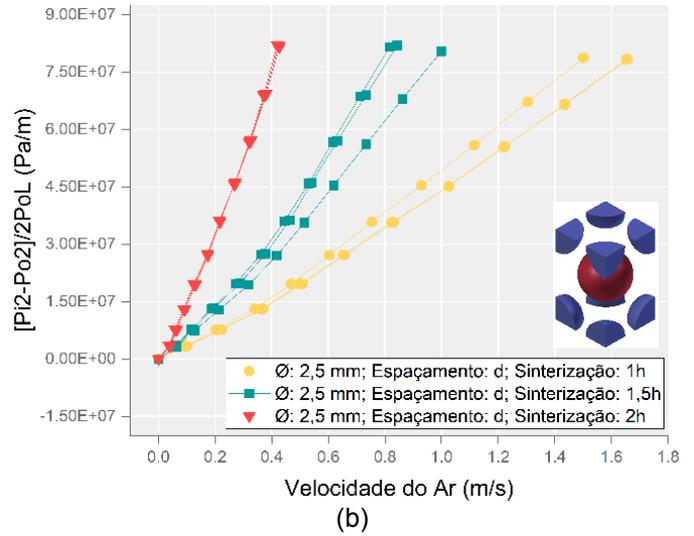
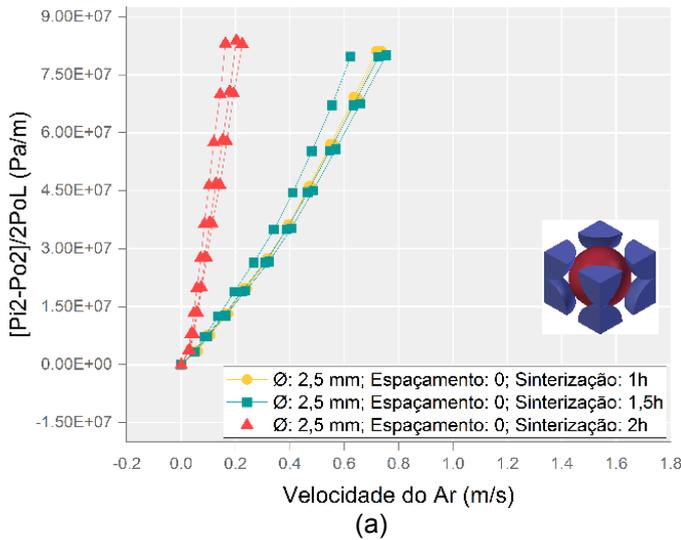


Para facilitar a interpretação destes resultados, na Figura 76, são separadas, pelo parâmetro de tamanho de esferas ($\varnothing 2,5$ mm e $\varnothing 4,5$ mm), as curvas de queda de pressão por velocidade do fluido percolante mostradas anteriormente e colocadas, lado a lado, as curvas obtidas para os parâmetros extremos de espaçamento entre esferas, isto é, “0” e “d” mm de distância. Como pode ser visto, o comportamento das curvas não é puramente linear, uma vez que em um certo ponto de cada curva ocorre a transição para um comportamento parabólico com concavidade para cima. O ajuste das curvas (linha tracejada entre os pontos de cada curva) mostrou uma boa correspondência dos dados coletados com a função do tipo quadrática, tendo coeficiente de regressão maior que 0,998. Tal característica indica que a lei da Darcy, que considera a queda de pressão em escoamentos viscosos laminares a baixas velocidades, é inadequada para interpretação do fenômeno analisado. No entanto, ao considerar a extensão de Forchheimer para a lei de Darcy, à altas velocidades, o gradiente de pressão indicou a tendência parabólica, que se deve a turbulência e os efeitos inerciais, o que também foi constatado por INNOCENTINI et al. (1999).

Como pode ser visto na Figura 76, existe uma tendência de que a velocidade do fluido aumente, para um determinado valor de queda de pressão, quando há o aumento da dimensão do diâmetro das esferas e do espaçamento entre esferas. Isto também ocorre com a diminuição do tempo de sinterização.

Como, o aumento do diâmetro das esferas e/ou espaçamento entre esferas automaticamente causa o aumento dimensional das células unitárias, e os resultados apurados mostram, a primeira vista, que ao causar aumento da célula unitária ocorre o aumento da queda de pressão, entende-se preliminarmente que, para cada tempo de permanência no patamar final de sinterização, quanto maior for a célula unitária obtida após a sinterização, menor será a queda de pressão. Contudo, antes da comprovação desta premissa, não deve ser negligenciado que as dimensões das células unitárias devem servir apenas como uma forma indireta de avaliação da queda de pressão, pois diferentes combinações de parâmetros construtivos dos meios porosos podem gerar células unitárias de tamanhos parecidos, no entanto, com características morfológicas e de distribuição de tamanhos dos poros diferentes, o que certamente deve influenciar na queda de pressão.

Figura 76 – Relação entre perda de carga e velocidade do fluido percolante, amostras separadas pelo diâmetro e espaçamento entre esferas



Legenda:

a – Diâmetro de esferas 2,5 mm, espaçamento e-Z:0;
b – Diâmetro de esferas 2,5 mm, espaçamento e-Z:d;

c – Diâmetro de esferas 4,5 mm, espaçamento e-Z:0;
d – Diâmetro de esferas 4,5 mm, espaçamento e-Z:d.

Como foi considerado que o tamanho estimado da célula unitária final pode ter influência no comportamento das curvas de queda de pressão, foi utilizada esta característica para auxiliar na interpretação dos resultados da propriedade de permeabilidade dos meios porosos produzidos. Com a aplicação da equação de Forchheimer, foram determinados os valores de permeabilidade darciana (k_1) e inercial (k_2), que são considerados constantes e são independentes das condições do escoamento, sendo considerados relevantes os parâmetros microestruturais como, a distribuição de tamanho de poro, a porosidade e a conectividade (MOREIRA; INNOCENTINI; COURY, 2004).

Na Tabela 15, são apresentados os valores calculados para k_1 e k_2 , bem como sua correspondência quanto a retração, volume de célula unitária após a sinterização e porosidade aparente. A avaliação de k_1 e k_2 é de grande importância porque estão intrinsecamente relacionados com características da estrutura porosa, como porosidade e tamanho e morfologia dos poros para o escoamento do fluido. Qualquer alteração nas variáveis de processamento que resulte em um aumento da porosidade interconectada (aberta) e do tamanho dos poros ou uma diminuição da tortuosidade e rugosidade dos poros levará a valores mais altos de k_1 e k_2 (INNOCENTINI et al., 1999b).

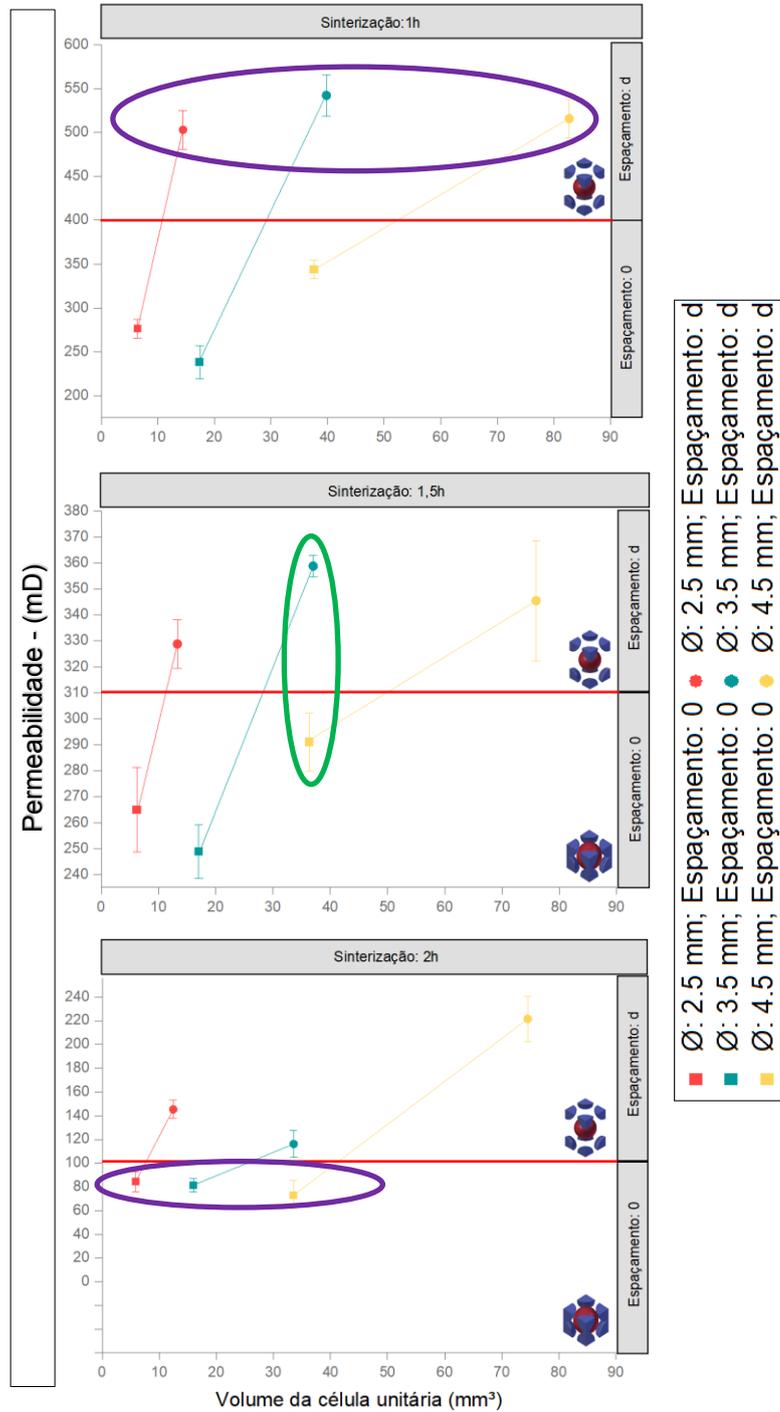
Tabela 15 – Relação de valores de permeabilidades dos meios porosos obtidos

Diâmetro das esferas (mm)	Espaçamento entre esferas (mm)	Tempo de sinterização (h)	Porosidade Aparente - hélio (%)	Constante inercial (k_2)	Constante darciiana (k_1)	Permeabilidade (mDarcy)	Vol. célula unitária após sinterização (mm ³)	Retração volumétrica após sinterização (%)
2.5	0	1	27,51 ± 0,38	1,77E-8 ± 1,86E-9	2,73E-13 ± 1,04E-14	276,5 ± 10,59	6,39 ± 0,03	73,83 ± 0,13
2.5	d/2	1	29,44 ± 1,17	6,10E-8 ± 2,40E-8	3,51E-13 ± 3,07E-14	356,09 ± 31,15	10,19 ± 0,19	72,17 ± 0,52
2.5	d	1	31,91 ± 1,22	1,44E-7 ± 2,37E-8	4,96E-13 ± 2,18E-14	502,89 ± 22,05	14,44 ± 0,08	70,42 ± 0,17
3.5	0	1	26,54 ± 0,15	1,45E-8 ± 2,75E-9	2,35E-13 ± 1,83E-14	238,36 ± 18,55	17,41 ± 0,03	74,02 ± 0,04
3.5	d/2	1	29,86 ± 1,18	6,53E-8 ± 3,24E-8	3,36E-13 ± 3,82E-14	340,85 ± 38,75	27,85 ± 0,4	72,29 ± 0,39
3.5	d	1	31,85 ± 0,97	1,88E-7 ± 2,61E-8	5,35E-13 ± 2,30E-14	542,07 ± 23,34	39,82 ± 0,23	70,28 ± 0,17
4.5	0	1	30,06 ± 0,67	4,79E-8 ± 3,38E-9	3,39E-13 ± 1,06E-14	343,87 ± 10,69	37,6 ± 0,39	73,59 ± 0,27
4.5	d/2	1	30,9 ± 1,21	4,34E-8 ± 1,22E-8	3,49E-13 ± 2,18E-14	353,73 ± 22,08	59,32 ± 0,46	72,22 ± 0,21
4.5	d	1	31,29 ± 1,03	1,56E-7 ± 1,75E-8	5,09E-13 ± 2,19E-14	515,63 ± 22,18	82,73 ± 0,46	70,95 ± 0,16
2.5	0	1,5	24,69 ± 0,84	1,76E-8 ± 4,00E-9	2,61E-13 ± 1,61E-14	264,9 ± 16,31	6,22 ± 0,09	74,52 ± 0,35
2.5	d	1,5	25,44 ± 0,6	2,78E-8 ± 1,15E-8	3,24E-13 ± 9,28E-15	328,75 ± 9,4	13,3 ± 0,19	72,76 ± 0,39
3.5	0	1,5	23,61 ± 0,35	1,41E-8 ± 1,57E-9	2,46E-13 ± 1,01E-14	248,86 ± 10,27	17,06 ± 0,18	74,54 ± 0,27
3.5	d	1,5	26,37 ± 0,53	4,02E-8 ± 6,64E-9	3,54E-13 ± 4,14E-15	358,76 ± 4,2	37,02 ± 0,23	72,37 ± 0,17
4.5	0	1,5	24,64 ± 0,35	1,92E-8 ± 6,02E-9	2,87E-13 ± 1,10E-14	291 ± 11,1	36,33 ± 0,37	74,48 ± 0,26
4.5	d/2	1,5	26,33 ± 0,32	3,17E-8 ± 7,69E-9	3,37E-13 ± 1,61E-14	341,37 ± 16,28	55,33 ± 0,33	74,09 ± 0,16
4.5	d	1,5	26,84 ± 0,77	3,61E-8 ± 3,87E-9	3,41E-13 ± 2,28E-14	345,46 ± 23,1	75,96 ± 0,54	73,32 ± 0,19
2.5	0	2	15,45 ± 0,95	1,03E-9 ± 3,73-10	8,30E-14 ± 8,48E-15	84,12 ± 8,59	5,84 ± 0,11	76,07 ± 0,44
2.5	d/2	2	15,55 ± 1,15	1,56E-9 ± 3,30-10	9,67E-14 ± 6,66E-15	97,95 ± 6,75	8,81 ± 0,15	75,95 ± 0,4
2.5	d	2	20,24 ± 0,39	7,30E-9 ± 1,20E-9	1,43E-13 ± 7,51E-15	145,26 ± 7,61	12,43 ± 0,04	74,55 ± 0,09
3.5	0	2	17,83 ± 0,36	2,76E-9 ± 3,01-10	8,03E-14 ± 5,48E-15	81,37 ± 5,56	15,97 ± 0,15	76,16 ± 0,23
3.5	d/2	2	17,62 ± 0,45	4,92E-9 ± 8,02-10	1,07E-13 ± 2,32E-14	108,13 ± 23,5	24,71 ± 0,1	75,41 ± 0,1
3.5	d	2	18,57 ± 1,07	5,74E-9 ± 6,31-10	1,15E-13 ± 1,13E-14	116,15 ± 11,49	33,54 ± 0,01	74,97 ± 0,01
4.5	0	2	16,45 ± 0,54	8,69-10 ± 1,36-10	7,20E-14 ± 1,20E-14	72,92 ± 12,18	33,5 ± 0,14	76,47 ± 0,1
4.5	d/2	2	20,05 ± 0,9	7,30E-9 ± 2,02E-9	1,36E-13 ± 1,35E-14	137,41 ± 13,71	52,94 ± 0,64	75,21 ± 0,3
4.5	d	2	23,01 ± 0,47	1,27E-8 ± 1,60E-9	2,19E-13 ± 1,87E-14	221,47 ± 18,97	74,56 ± 0,31	73,82 ± 0,11

Utilizando os dados da Tabela 15, foram plotados os gráficos da Figura 77 e da Figura 78, em que são observados os valores de k_1 e k_2 em função do tamanho de célula unitária após o processo de sinterização. Como pode ser visto, para ambas constantes, ao aumentar o tamanho das células unitárias, automaticamente tem-se o crescimento de seus valores. Contudo, o tamanho da célula unitária final não é influenciado apenas pelos parâmetros de projeto dos meios porosos, mas também pelo tempo de sinterização. Interessantemente, conforme destacado em verde na Figura 77, para tamanhos semelhantes de células unitárias, com parâmetros de

espaçamento entre esferas diferentes, as constantes de permeabilidade darciana obtiveram grandes variâncias de valores.

Figura 77 – Permeabilidade k_f em função do tamanho da célula unitária dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h

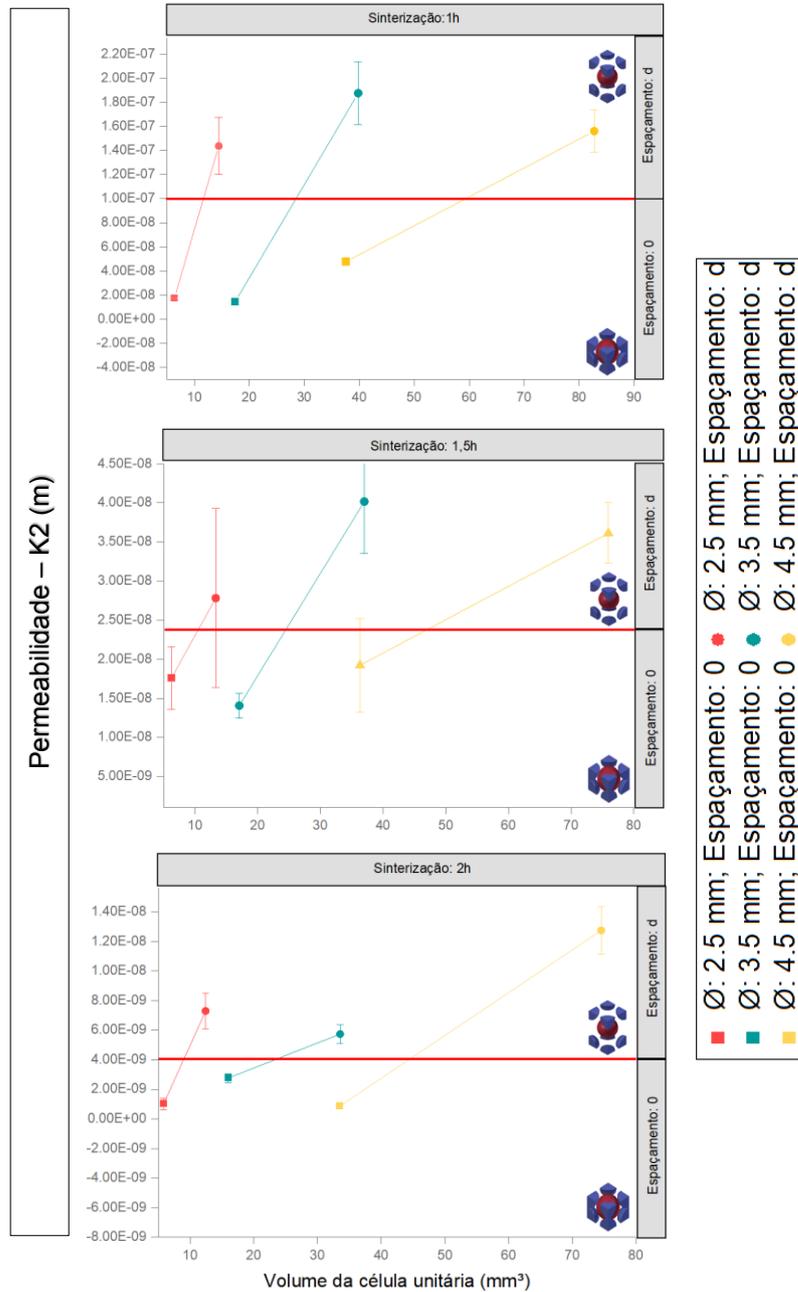


Tal característica impossibilita regrar que quanto maior for a célula unitária, maior será a permeabilidade, visto que evidentemente as dimensões e empacotamento das geometrias internas influenciam na variabilidade dos resultados

de permeabilidade. Outra característica que pode ser vista nas imagens, destacadas na cor roxa, é que a dimensão das esferas não impacta tão significativamente nos valores de permeabilidade quanto o espaçamento entre as esferas.

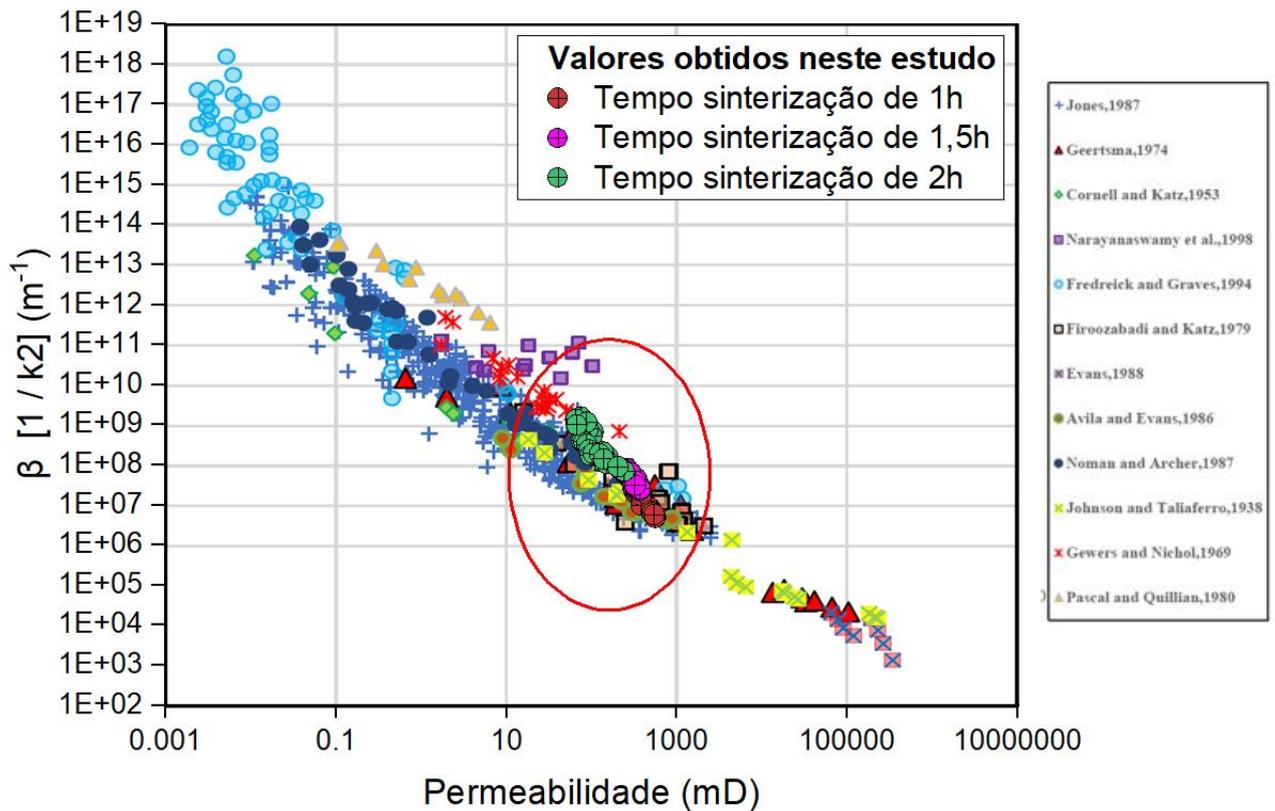
De forma semelhante ao comportamento da constante darciana em relação as diferentes configurações definidas no planejamento dos experimentos, tem-se a constante inercial, cujo os dados são apresentados na Figura 78 e os valores variam de $8,69E^{-10} \pm 1,36 \cdot 10^{-10}$ à $1,88E^{-7} \pm 2,61E^{-8}$.

Figura 78 – Permeabilidade k_2 em função do tamanho da célula unitária dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h



Como pode ser visto na Figura 79, destacado em vermelho, os coeficientes de permeabilidade não darciana (β - resultado da inversão dos valores de k_2) obtidos pelas amostras de meios porosos produzidos pela técnica de jateamento de aglutinante utilizando o método proposto neste estudo são coerentes com os valores comumente encontrados na literatura para rochas de reservatório de hidrocarbonetos.

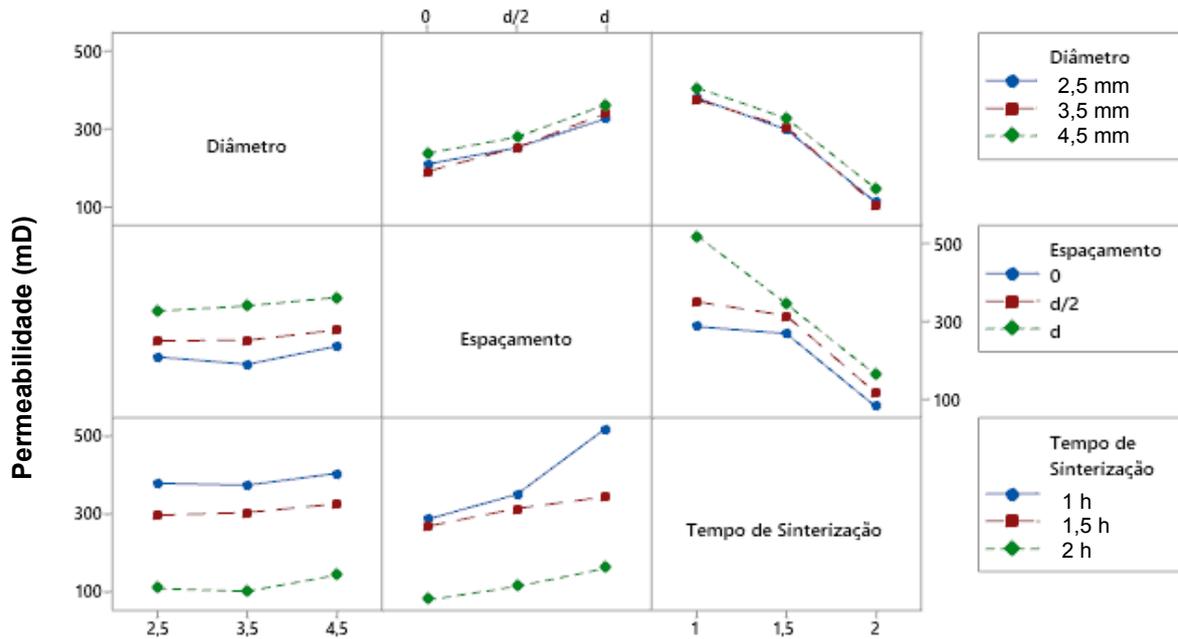
Figura 79 – Mapa de valores dos coeficientes de permeabilidade não darciana dos meios porosos obtidos por jateamento de aglutinante e os de rochas naturais relatados na literatura



Fonte: Adaptado de RAHMANIAN SHAHRI (2018)

A análise da variância, representada na Figura 80, foi feita sobre os fatores definidos no planejamento dos experimentos. De forma análoga ao que foi percebido na interação dos fatores na porosidade aparente, para a permeabilidade também houve uma certa independência entre os fatores estudados. Pode ser verificado que as linhas plotadas para dado fator não se cruzam. Ademais, como é possível analisar, o diâmetro das esferas internas não impacta significativamente nos valores de permeabilidade darciana, sendo a maior inclinação para o de tempo de sinterização, seguido do espaçamento entre esferas.

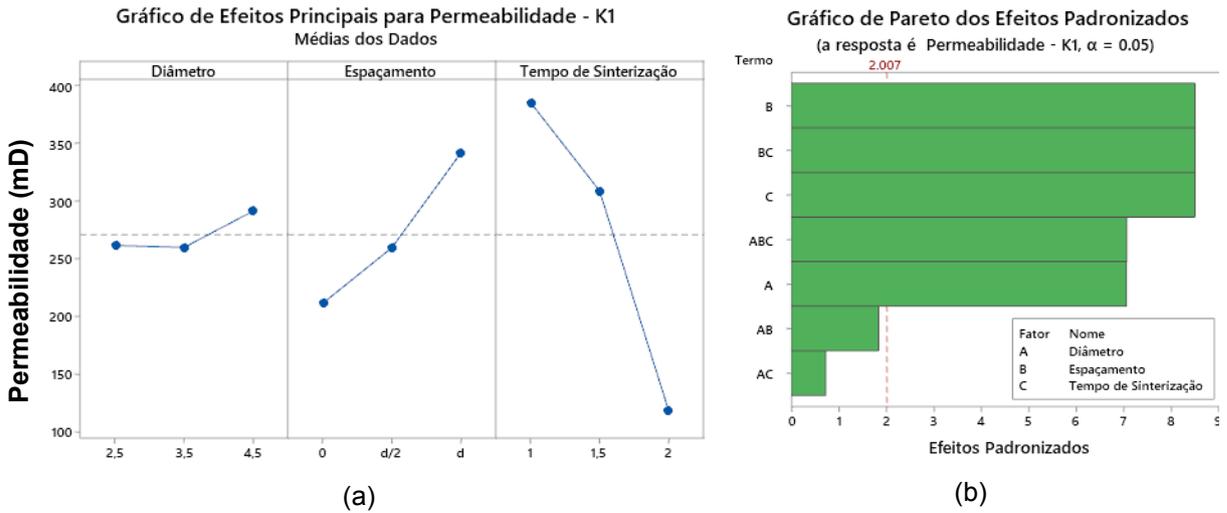
Figura 80 - Interação entre os fatores analisados e seu reflexo na permeabilidade darciana – k1
Médias dos Dados



Na Figura 81a, é possível verificar que a maior variância entre valores de permeabilidade foi motivada pela alteração dos tempos de sinterização. Contudo, ao analisar a significância dos fatores na permeabilidade (Figura 81b), é possível verificar que o espaçamento entre esferas possui o mesmo grau de significância do que o tempo de sinterização. Deste modo, pode-se concluir que ambos os parâmetros são importantes no ajuste da propriedade de permeabilidade dos meios porosos produzidos por jateamento de aglutinante. As exceções de significância ocorrem para as situações de interação entre *diâmetro/espacamento de esferas* e *diâmetro/tempo de sinterização*, que ficaram à esquerda da linha de referência 2,007 que delimita os fatores que são estatisticamente significativos com nível de significância de 0,05 (probabilidade de erro de 5%).

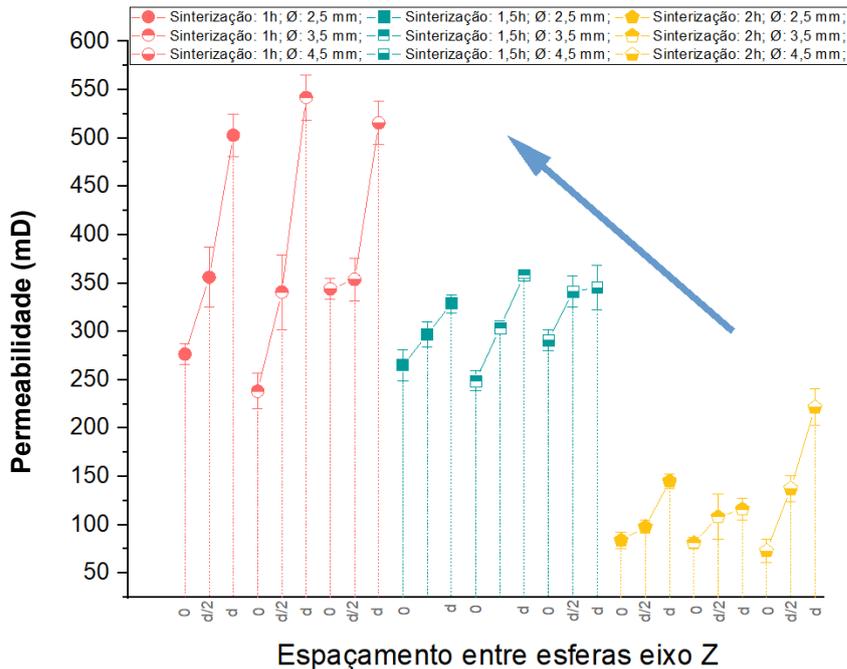
Adicionalmente, assim como para a propriedade de porosidade aparente, pode-se notar na terceira linha e segunda coluna da Figura 80, que existem intervalos de valores de permeabilidade regrados pelo tempo de sinterização, e dentro destes intervalos, o espaçamento entre esferas pode ser utilizado como parâmetro de ajuste fino para os valores de permeabilidade que podem ser obtidos utilizando este método de produção de meios porosos.

Figura 81 - Gráficos de efeitos dos fatores testados na permeabilidade darciana



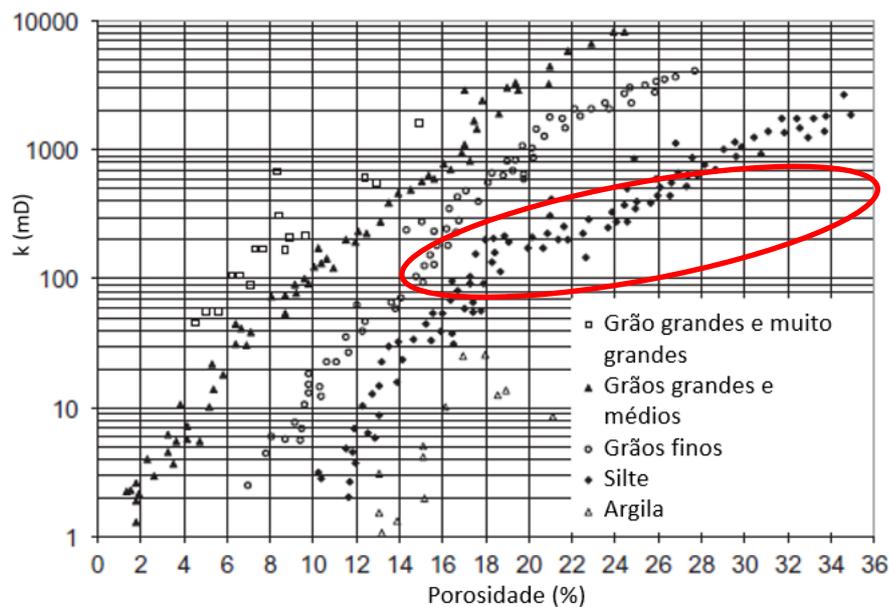
A possibilidade de ajuste de faixas de valores de permeabilidade pode ser melhor observada na Figura 82, em que pode ser verificado que permeabilidades darcianas na faixa de $238,36 \pm 18,55$ mD e $542,07 \pm 23,34$ mD podem ser obtidas utilizando o tempo de sinterização de 1h, já permeabilidades de $72,92 \pm 12,18$ mD e $221,47 \pm 18,97$ mD podem ser obtidos utilizando tempo de sinterização de 2h. Já o espaçamento entre esferas possibilita o ajuste dos valores de permeabilidade dentro destas faixas. Através da seta em azul é possível verificar que o tempo de sinterização possui grande impacto nas faixas de permeabilidade alcançáveis, o que se deve a densificação do material cerâmico que altera as propriedades morfológicas e dimensionais dos poros do meio poroso.

Figura 82 – Permeabilidade darciana em função do espaçamento entre esferas



Na Figura 83, ao comparar os resultados apurados nos experimentos realizados neste trabalho com estudos que envolvem arenitos naturais, pode-se relacionar os tipos de arenitos que teriam valores atribuídos às suas propriedades de porosidade aparente e permeabilidade darciana que seriam análogas às dos meios porosos sintéticos produzidos por jateamento de aglutinante. No mapa, com o destaque em vermelho, é possível localizar os meios porosos sintéticos na faixa entre $15,45 \pm 0,95 \%$ ($84,12 \pm 8,59 \text{ mD}$) e $31,91 \pm 1,22 \%$ ($502,89 \pm 22,05 \text{ mD}$) de porosidade aparente. Deste modo, ao que tange os valores encontrados para estas propriedades, pode-se afirmar, ao comparar os resultados obtidos neste trabalho com as pesquisas apresentadas na seção 2.2.2 como as de Churcher et al. (1991) e Gomez et al. (2010), que avalizaram arenitos tidos como referência para estudos atrelados a recuperação de hidrocarbonetos (arenito Fontainebleau e Berea), que os meios porosos sintéticos produzidos atendem aos valores encontrados na literatura de rochas reservatórios de hidrocarbonetos. No entanto, sabe-se que outras propriedades como geometria de poros, molhabilidade, tortuosidade são importantes e devem ser investigadas em estudos futuros a fim de possibilitar a produção de rochas sintéticas cada vez mais semelhantes às rochas reais.

Figura 83 – Arenitos naturais com propriedades de porosidade aparente e permeabilidade darciana com valores similares aos meios porosos produzidos por jateamento de aglutinante

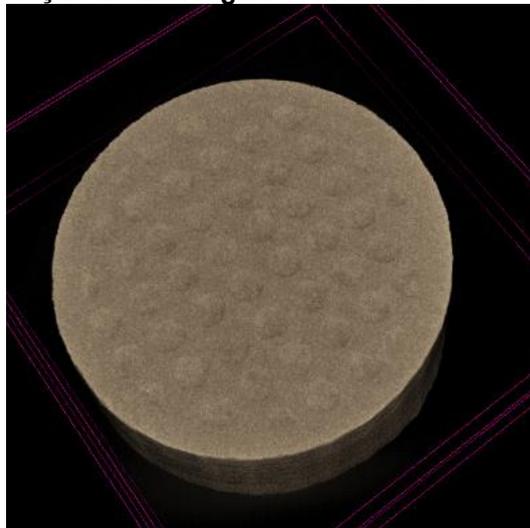


Fonte: Adaptado de TIAB; DONALDSON (2015)

4.6.4 Características da Microestrutura

Para a análise da microestrutura, foram feitas micro-tomografias das amostras de meios porosos produzidas. Antes da aplicação do método mais específico para aquisição das imagens micro-tomográficas, que foi definido no capítulo 3, foi feita a aquisição de imagens para uma amostra inteira, como pode ser visto na Figura 84. Esta micro-tomografia preliminar serviu para visualizar que realmente existem regiões com texturas diferenciadas no interior dos meios porosos e que estas regiões podem ser distinguidas inclusive a olho nu.

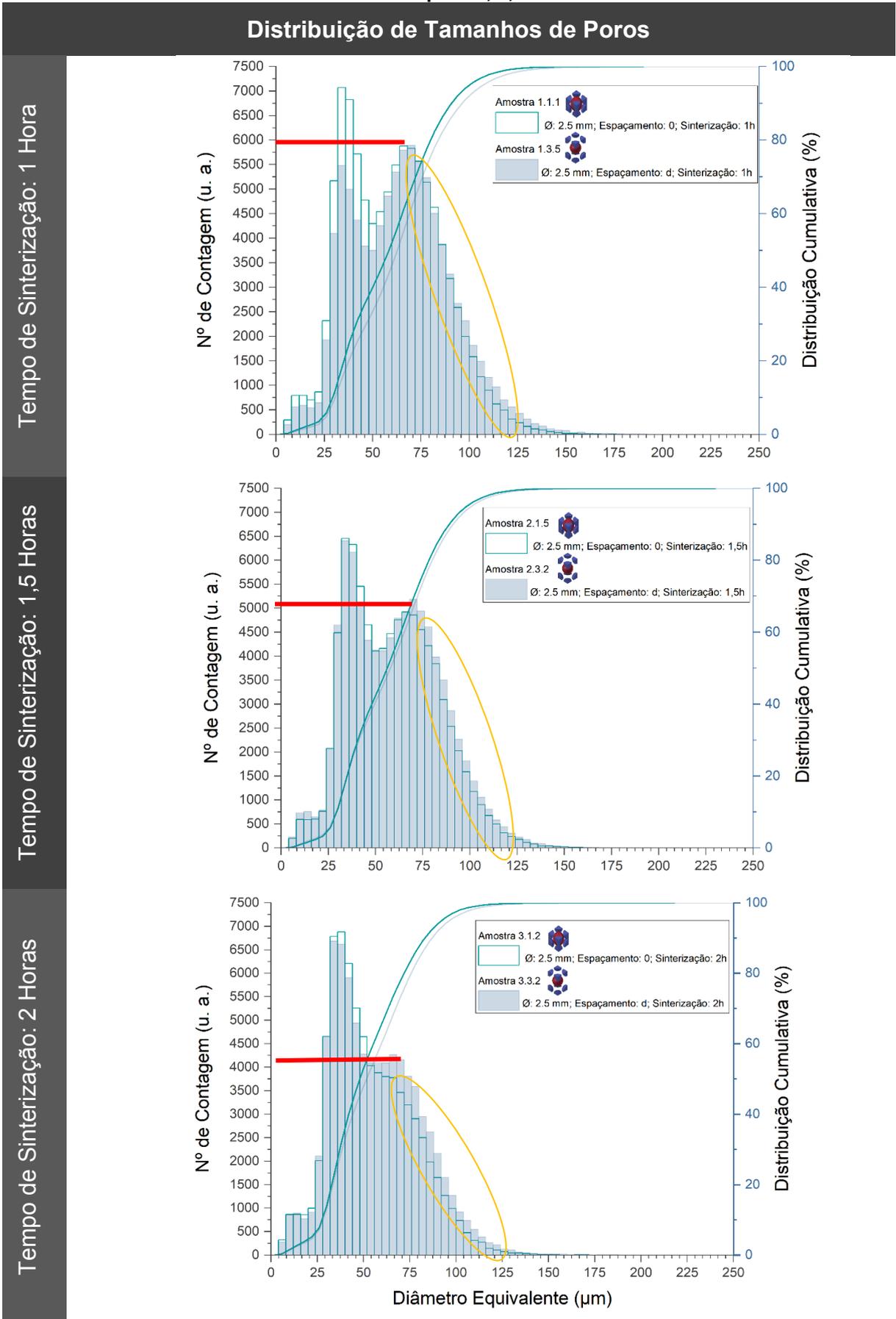
Figura 84 – Microtomografia de um corpo de prova com preenchimento interno planejado - seção de uma região com esferas



As micro-tomografias foram obtidas, posteriormente tratadas e analisadas conforme especificado na seção 3.7.6, sendo necessário, para processamento dos resultados de conectividade, a definição das curvas de distribuição de gargantas e de poros abaixo discutidas.

Na Figura 85, são apresentadas as curvas de distribuição dos tamanhos de poros obtidas para as amostras projetadas com esferas internas de diâmetro 2,5 mm, sendo comparado em cada histograma o efeito da alteração do espaçamento entre as esferas internas (“0” e “d”). Nestas curvas, é possível verificar na região destacada em vermelho que, com o aumento do tempo de permanência no patamar final de sinterização, ocorre a progressiva diminuição do número de poros de dimensões entre 50 e 150 μm . Esta diminuição caracteriza o processo de densificação dos meios porosos cerâmicos, em que existe a tendência do fechamento da porosidade em virtude dos mecanismos de sinterização.

Figura 85 – Distribuição de tamanhos de poros dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h

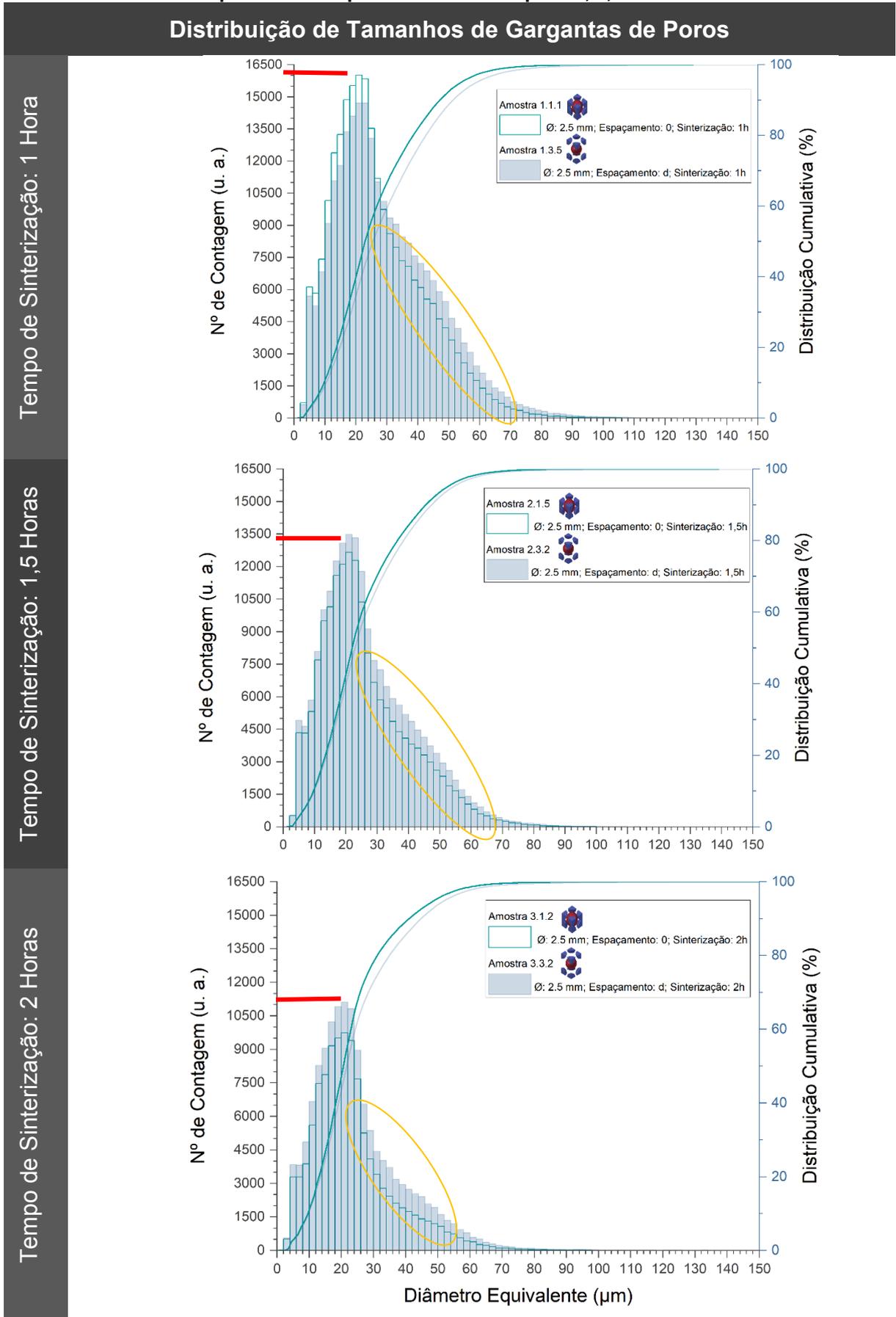


Ainda na Figura 85, é possível ser observado que, independentemente do tempo de permanência no patamar final de sinterização (isto é, 1h, 1,5h ou 2h), entre as amostras com espaçamento de “0” e “d” (com distribuições de tamanhos de poros sobrepostas na figura), houve diminuição do número de contagem de poros com dimensões compreendidas entre 75 e 150 μm (destacado em amarelo). Tal característica foi se pronunciando com o aumento do tempo de permanência no patamar final de sinterização. Isto também pode ser interpretado como uma medida indireta da influência do empacotamento das esferas na densidade aparente dos meios porosos. Ou seja, de fato, as amostras com maior empacotamento de esferas, isto é, com maior número de esferas, apresentaram menores números de poros grandes. Isto confirma indiretamente que a densidade aparente das regiões porosas que compreendem a posição onde uma dada esfera foi disposta durante a etapa de planejamento do meio poroso é maior do que nas demais regiões do meio poroso produzido.

Na Figura 86, pode-se verificar as curvas de distribuição de tamanhos de gargantas de poros geradas a partir das amostras com esferas internas de diâmetro 2,5 mm, estando sobrepostas as curvas correspondentes as amostras obtidas com espaçamento de esferas de “0” e “d” mm. Nestas curvas, é evidente a diminuição do número de gargantas de poros (destacado em vermelho) em decorrência do aumento do tempo de sinterização. Com comportamento semelhante às distribuições de tamanho de poros, sendo neste caso expressivo o aumento do número de gargantas dos poros de tamanho entre 30 e 90 μm (destacado em amarelo), como consequência do aumento do espaçamento entre esferas.

As distribuições de tamanhos de gargantas de poros apresentadas ainda contribuem para confirmação da premissa de que as regiões de esferas possuem maiores densidades aparentes do que as demais regiões do meio poroso. Como pode ser visto (destacado em amarelo), as distribuições de gargantas de poros mostram queda na contagem das gargantas maiores com a diminuição do espaçamento entre as esferas (menor espaçamento representa maior volume de esferas dentro do meio poroso). Isto é lógico, uma vez que se pressupõe que as esferas possuem menor tamanho de poros (como visto na comparação das curvas de distribuição de tamanhos de poros) e a diminuição do espaçamento de esferas faz aumentar o número de esferas no interior do meio poroso.

Figura 86 – Distribuição de tamanhos de gargantas de poros dos corpos de prova após processo de queima em 1175 °C por 1h, 1,5h e 2h



Na Tabela 16, é apresentado um compilado dos dados colhidos a partir da análise das micro-tomografias das amostras projetadas com esferas internas de 2,5 mm de diâmetro, relacionados com o número de gargantas de poros. Como pode ser verificado, o aumento do espaçamento entre esferas causou o aumento do número de gargantas de poros, o que torna o número de Euler ainda mais negativo. Sabe-se que quanto mais negativo for o número de Euler, maior será a conectividade entre os poros. Sendo assim, tem-se uma ligação entre o espaçamento (e-Z) e a conectividade, o que inerentemente está atrelado a permeabilidade, ou seja, quanto mais conectados estiverem os poros, maior será a capacidade de comunicação do fluido no interior do meio poroso.

O número de coordenação médio traduz a quantidade de gargantas que cada poro possui dentro do meio poroso. Como é possível observar, este número diminui com o tempo de sinterização devido e aumenta com o espaçamento entre esferas. Tais características podem ser interpretadas como consequência da ação dos mecanismos de sinterização e com o empacotamento das esferas, visto que, ao que indica, as esferas possuem uma densidade aparente superior ao restante do meio poroso.

Tabela 16 – Conectividade de poros dos meios porosos obtidos

Código da amostra	Diâmetro das esferas (mm)	Espaçamento entre esferas (mm)	Tempo de Sinterização (horas)	Número de Gargantas	Volume de amostragem micro-CT (mm ³)	Número de Euler	Conectividade	Número de coordenação (médio)
1.1.1	2,5	0	1	235659	59,47	-136550	2296,07	4,76
1.3.5	2,5	d	1	246210	59,47	-153215	2576,28	5,30
2.1.5	2,5	0	1,5	168667	59,47	-82985	1395,39	3,94
2.3.2	2,5	d	1,5	193215	59,47	-104362	1754,83	4,35
3.1.2	2,5	0	2	111887	59,47	-35790	601,82	2,94
3.3.2	2,5	d	2	140312	59,47	-59021	992,44	3,45

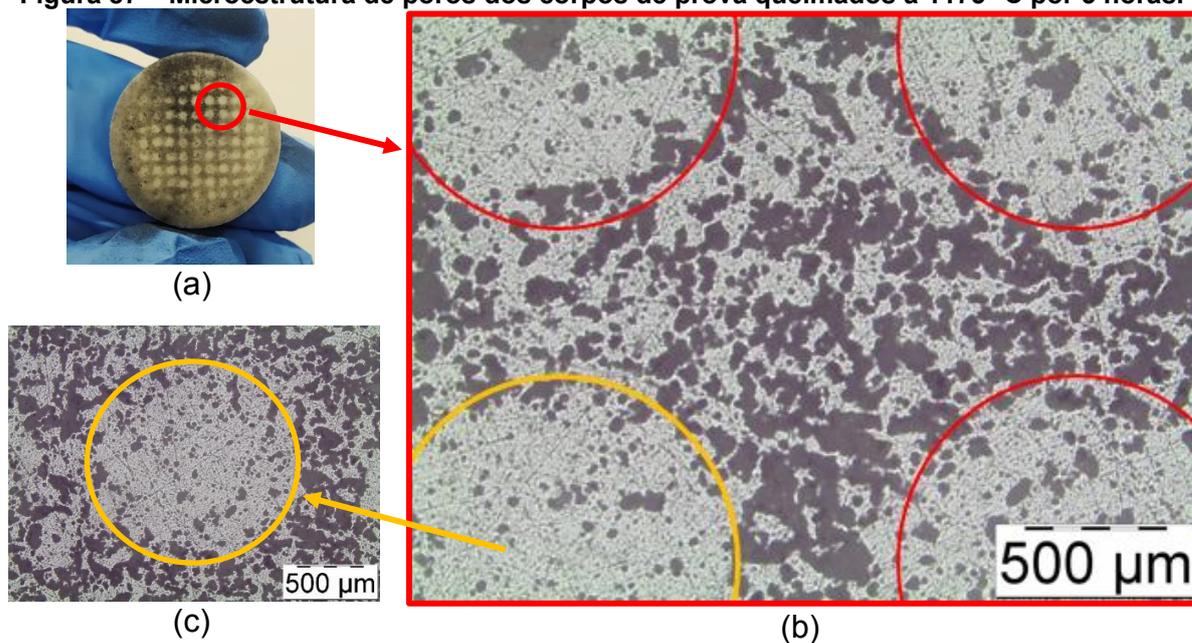
4.7 Avaliação qualitativa adicional e confirmação de premissas

Para verificar a premissa de que as esferas possuem uma maior densidade aparente do que o restante das amostras de meio poroso, uma amostra foi submetida a um tempo de sinterização ainda superior ao planejado no estudo, no caso, pelo tempo de 3 horas. O objetivo deste teste foi o de dar tempo suficiente para que os mecanismos de sinterização hajam e tendam a fechar completamente os poros das esferas. Na Figura 87, é possível observar as características do preenchimento interno planejado de um corpo de prova após o processo de queima. Na Figura 87a, é apresentado o corpo de prova seccionado em um plano perpendicular à direção axial que intersecciona uma região correspondente à metade de uma camada de esferas.

O corpo de prova foi lixado e então foi feito uso de grafite para permitir o contraste das regiões mais e menos porosas. Na Figura 87b, é apresentada uma imagem obtida com microscópio óptico, em que pode ser observado mais detalhadamente os aspectos morfológicos dos poros obtidos. Como pode ser notado, na região correspondente as esferas os poros são mais fechados e de tamanho menor, apontando que pode haver pouca interconexão entre os poros desta região, o que certamente incorrerá em obstáculo ao escoamento de fluidos. Já na região entre esferas, os poros são maiores e é possível interpretar que existe conexão entre os poros, devendo assim representar a região de escoamento preferencial.

Com a análise realizada, pode ser concluído de forma qualitativa que de fato existe a tendência de as regiões com esferas possuírem maior densidade aparente do que as demais regiões do meio poroso cerâmico.

Figura 87 – Microestrutura de poros dos corpos de prova queimados a 1175 °C por 3 horas.



Legenda: a) seção do corpo de prova lixado e polido;
b) detalhamento das regiões com e sem aglutinante e porosidades obtidas;
c) detalhamento de uma esfera envolvida por uma matriz cerâmica com maior porosidade.

5 CONCLUSÕES E DISCUSSÕES FINAIS

Estudos apontam o uso da AM como sendo uma maneira promissora para construção de modelos cerâmicos porosos, possuindo aplicações nas mais diversas áreas do conhecimento. Alguns autores apresentam o princípio de jateamento de aglutinante como um caminho assertivo na pesquisa de novos materiais, uma vez que este possui uma tolerância maior a alguns problemas que as matérias-primas possam apresentar nos testes preliminares. É especialmente interessante para pesquisas atreladas a meios porosos, uma vez que, por essência, neste processo não há execução de compactação durante construção de peças, gerando assim porosidade intrínseca.

Um método para a obtenção de formulações de pós e líquidos aglutinantes viáveis ao processamento por jateamento de aglutinante foi proposto. Os testes de performance durante o processamento pela técnica de 3DP elencaram as melhores formulações, sendo a composição de pó CER-1 e a solução DI-12 àquelas que apresentaram melhor interação. São capazes de gerar corpos de prova verdes com resistência suficiente ao manuseio nos procedimentos de secagem e limpeza e também suportando o processo de queima sem ocorrência de falhas prejudiciais as análises. Dessa forma, estas formulações foram consideradas as mais adequadas para construção dos corpos de prova neste trabalho.

Um método para ajuste de permeabilidade pelo planejamento do preenchimento interno dos corpos de prova foi proposto. Tal método envolveu a criação de um algoritmo computacional para geração dos preenchimentos internos, o qual foi elaborado e implementado no programa de modelagem 3D Blender. Os resultados de geração de geometrias internas demonstraram a viabilidade do algoritmo, permitindo a definição de vários parâmetros de controle das geometrias, tais como dimensões, geometrias e disposições espaciais. O método foi usado com sucesso para geração de matrizes de esferas geodésicas de 2,5 mm, 3,5 mm e 4,5 mm, com espaçamento e-Z (distância entre esferas no eixo Z) correspondente a 0 mm, $d/2$ e d , sendo o valor de d correspondente ao diâmetro das esferas.

Os modelos sólidos 3D gerados com o uso do algoritmo foram levados para processamento pelo processo 3DP e pós-processados por processo de queima, com

patamar final de sinterização com temperatura de 1175°C e tempos de permanência de 1h, 1,5h e 2h, resultando em corpos cerâmicos consolidados e íntegros.

Após análise, foi constatado que o método proposto de obtenção de diferenciação de densidades aparentes, pela distinção de regiões internas do corpo de prova pelo jateamento seletivo de líquido aglutinante, funcionou. É possível a construção planejada de regiões com diferentes tipos de porosidade, ou seja, a região que recebeu líquido aglutinante apresentou poros maiores com maior interconectividade e as regiões sem líquido aglutinante, em que pó solto foi aprisionado, apresentaram poros menores e com menor interconectividade. Desta forma, as regiões de maior densidade aparente devem representar obstáculos a passagem de fluidos pelo interior dos corpos de prova, possivelmente também aumentando a tortuosidade e assim permitindo ajuste de faixas de permeabilidade.

Foram mensuradas as variações dimensionais sofridas pelos meios porosos fabricados durante o processo de sinterização. Foram verificados valores de retração acima de 30%, sendo a retração axial maior do que a radial. Também foi verificado que a retração aumenta com o aumento do tempo de permanência no patamar final de sinterização, visto que o material cerâmico que constitui os meios porosos tende a se densificar mais. Por último, foi observado que o empacotamento das geometrias internas afeta a retração do material cerâmico, sendo constatado que quanto maior o empacotamento, maior a retração final do meio poroso.

Para execução das análises de permeabilidade um permeâmetro experimental foi construído, calibrado com o uso de bolhometro e através da definição de uma rotina de medição, foram obtidos os valores de permeabilidade darciana (k_1) e inercial (k_2) para todos os meios porosos produzidos neste estudo. Os resultados de permeabilidade obtidos vão de encontro com o que era esperado. Foi constatado que o aumento do empacotamento das esferas presentes no preenchimento interno dos corpos de prova causa diminuição da permeabilidade do meio poroso. O entendimento deste fenômeno foi avaliado pelo tratamento de imagens tomográficas dos corpos de prova, com as quais foi possível calcular a conectividade entre poros dos corpos de prova. Durante as análises, foi verificado que quanto mais empacotada a estrutura interna, menor a conectividade entre poros. Tal característica também foi verificada para o tempo de sinterização, ou seja, quanto maior o tempo de sinterização, maior a densidade aparente dos corpos de prova e menor a conectividade.

Adicionalmente, foram obtidos para os parâmetros testados valores entre $72,92 \pm 12,18$ mD e $542,07 \pm 23,34$ mD, valores que são similares aos valores de permeabilidade comumente encontrados em rochas de reservatórios de petróleo. E com isso, abre-se um leque de possibilidades para estudos atrelados a meios porosos cerâmicos, especialmente interessante a área de petróleo e gás.

Com os resultados obtidos, considerou-se o método proposto como sendo satisfatório e, desta forma, toma-se como possibilidade o ajuste de porosidade e permeabilidade com o aumento do tempo de permanência no patamar final de sinterização (durante o processo de queima); modificações dimensionais das esferas que representam obstáculos a passagem de fluidos; e pelo grau de empacotamento das esferas.

O tema aqui abordado é inovador, e apresenta um método de ajuste de permeabilidade utilizando de um fenômeno do processo 3DP inexplorado na literatura, aqui denominado de “efeito pegada”, o qual é capaz de gerar estruturas com porosidades diferenciadas no interior de peças de cerâmicas. Tal método certamente encontrará aplicações não só no estudo de recuperação avançada de petróleo, mas também em outras áreas como aquelas que operam com filtros cerâmicos, aquelas que necessitam de peças cerâmicas com gradientes funcionais, em que o fluxo de fluido no interior de um corpo possa ser “guiado” por canais porosos ou ainda aquelas em que as peças cerâmicas necessitem que certas regiões resistam mais a determinados esforços.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho foi pioneiro na construção de estruturas internas em meios poroso cerâmicos, cujo as propriedades permo-porosas são impactadas com a alteração dos parâmetros construtivos como espaçamento entre estruturas e dimensões. Portanto, existem várias lacunas que devem ser exploradas para melhor caracterização dos meios porosos obtidos por jateamento de aglutinante.

Neste trabalho, o foco foi mantido em desenvolver um método para manipulação da propriedade de permeabilidade dos meios porosos, no entanto, outras propriedades são importantes de serem caracterizadas como por exemplo resistência ao impacto, choque-térmico, flexão e compressão.

Ademais, ainda podem ser exploradas a criação de estruturas porosas com canais cujo a permeabilidade seja facilitada, ou então, estruturas internas com diferentes geometrias e dimensões.

Como pode-se observar, as possibilidades são infinitas, e por ser um meio poroso cerâmico, que após sua construção deve ser sinterizado, os parâmetros de queima, como tempo e temperatura de sinterização, também devem ser melhor avaliados para entendimento de sua influencia nos meios porosos produzidos.

Outras propriedades como tortuosidade e molhabilidade são de relevância no estudo de rochas de reservatórios, portanto, não devem ser negligenciadas e também podem ser estudas para uma análise mais aprofundada das propriedades dos meios porosos produzidos pelo método proposto neste estudo.

Por último, neste trabalho foi verificado um fenômeno denominado de “efeito pegada”, que possivelmente está atrelado ao motivo pelo qual existe uma maior densificação das regiões sem aglutinante em relação as regiões com aglutinante. Interessantemente, tal comportamento vai na contramão do que o verificado na literatura. Algumas hipóteses foram propostas para explicar o fenômeno de densificação. Contudo, um estudo específico deve ser realizado para entendimento e confirmação do que de fato ocorre e leva a densificação pronunciada das regiões sem aglutinante.

REFERÊNCIAS

- A.R. STUDART, L.L. DIAS, V.C. PANDOLFELLI, J.A. RODRIGUES, B. A. M. E M. R. D. M. Utilização de alumina na fabricação de isoladores elétricos para alta tensão. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 4–5, p. 32–36, 1996.
- ALAMOOTTI, A. M.; MALEKABADI, F. K. **An Introduction to Enhanced Oil Recovery**. Elsevier Inc., 2018.
- ARDILA, N.; CHALATURNYK, R. J. Wettability Measurements on 3D Printed Sandstone. **Transport in Porous Media**, 2018. Springer Netherlands. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11242-018-1176-1>>. .
- ARENAS, J. P.; CROCKER, M. J. Recent Trends in Porous Sound-Absorbing Materials. **Sound and Vibration**, p. 12–17, 2010. Disponível em: <<http://www.sandv.com/downloads/1007croc.pdf>>. .
- ASTM INTERNATIONAL. **F2792-12a - Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies**. 2013.
- AVILA, C. E., AND EVANS, R. D. The effect of temperature and overburden pressure upon the non-Darcy flow coefficient in porous media. **American Rock Mechanics Association**. 1986
- BANDYOPADHYAY, A.; BOSE, S. **Additive Manufacturing**. 2.^a ed. New York: CRC Press, 2020.
- BANDYOPADHYAY, A.; GUALTIERI, T.; BOSE, S. **Global Engineering and Additive Manufacturing**. 2015.
- BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELÍU, C.; et al. **Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas**. 2.^a ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 2002.
- BEAUSSART, A.; MIERCZYNSKA-VASILEV, A. M.; HARMER, S. L.; BEATTIE, D. A. Journal of Colloid and Interface Science The role of mineral surface chemistry in modified dextrin adsorption. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 357, n. 2, p. 510–520, 2011. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.017>>. .
- BENGISU, M. **Engineering Ceramics**. Berlin: Springer Science & Business Media, 2001.
- BINNER, J. Ceramics foams. In: M. Scheffler; P. Colombo (Eds.); **Cellular Ceramic**. p.p 33–57, 2005. Wiley-VCH.
- BJORLYKKE, K.; JAHREN, J. Sandstones and Sandstone Reservoirs. **Petroleum Geoscience: From Sedimentary Environments to Rock Physics**. p.113–140, 2010. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-02332-3>>. .

BODIŠOVÁ, K.; ŠAJGALÍK, P.; GALUSEK, D.; ŠVANČÁREK, P. Two-Stage Sintering of Alumina with Submicrometer Grain Size. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90(1), p. Bodišová, K., Šajgalík, P., Galusek, D., Švančár, 2007.

BOWDEN, S. A.; COOPER, J. M.; GREUB, F.; HURST, A. Benchmarking methods of enhanced heavy oil recovery using a microscaled. , p. 819–823, 2010.

BRAGA, P. F. A.; CHAVES, A. P.; LUZ, A. B.; FRANÇA, S. C. A. The use of dextrin in purification by flotation of molybdenite concentrates. **International Journal of Mineral Processing**, v. 127, n. 0, p. 23–27, 2014.

BRAGANCA, S. R.; ZIMMER, A.; PEDRASSANI, J. Uma revisão sobre a terminologia e classificação das cerâmicas brancas. **Cerâmica [online]**, v. 65, p. 485–497, 2019.

BURNS, M. **Automated fabrication: improving productivity in manufacturing**. PTR Prenice Hall, 1993.

CARMAN, P. C. FLUID FLOW THROUGH GRANULAR BEDS *. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 75, p. S32–S48, 1937. Institution of Chemical Engineers. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0263-8762\(97\)80003-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0263-8762(97)80003-2)>. .

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials**. 2013.

CASTILHO, M.; GOUVEIA, B.; PIRES, I.; RODRIGUES, J.; PEREIRA, M. The role of shell/core saturation level on the accuracy and mechanical characteristics of porous calcium phosphate models produced by 3Dprinting. **Rapid Prototyping Journal**, v. 21, n. 1, p. 43–55, 2015. Disponível em: <<http://www.emeraldinsight.com/doi/10.1108/RPJ-02-2013-0015>>. .

CASTRO, A. R.; RADILLA, G. Non-Darcian flow of shear-thinning fluids through packed beads : Experiments and predictions using Forchheimer ' s law and Ergun ' s equation To cite this version : HAL Id : hal-02148896. , 2017.

CHA, S. I.; HONG, S. H. Microstructures of binderless tungsten carbides sintered by spark plasma sintering process. , v. 356, p. 381–389, 2003.

CHATTERJEE, R.; MUKHOPADHYAY, M. Petrophysical and geomechanical properties of rocks from the oilfields of the Krishna-Godavari and Cauvery Basins, India. **Bull Eng Geol Environ**, v. 61, n. September 2001, p. 169–178, 2002.

CHEN, X. M.; ZHANG, Y. Method for making artificial core using dry cement as cementing agent. **Advanced Materials Research**, v. 997, p. 387–391, 2014.

CHENG, Z.; YE, F.; LIU, Y.; et al. Mechanical and dielectric properties of porous and wave-transparent Si₃N₄ – Si₃N₄ composite ceramics fabricated by 3D printing combined with chemical vapor infiltration. , v. 8, n. 3, p. 1–9, 2019.

CHINELATTO, A. L.; SOUZA, D. P. F. DE. Porcelanas elétricas aluminosas: Parte I - Revisão da literatura. **Cerâmica**, v. 50, n. 313, p. 62–68, 2004.

CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L.; FERREIRA, D. E. M.; GRALIK, G.

Estudo da viabilidade do uso de resíduo de polimento de rochas ornamentais em porcelanas. **Revista Materia**, v. 20, n. 4, p. 1075–1086, 2015.

CHO, H.; JEONG, N.; SUNG, H. J. Permeability of microscale fibrous porous media using the lattice Boltzmann method. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, v. 44, p. 435–443, 2013. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2013.07.013>>. .

CHOI, W. Y.; KIM, H. E.; MOON, Y. W.; SHIN, K. H.; KOH, Y. H. Production of porous Calcium Phosphate (CaP) ceramics with aligned pores using ceramic/camphene-based co-extrusion. **Biomaterials Research**, v. 19, n. 1, p. 1–7, 2015. Biomaterials Research. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1186/s40824-015-0037-z>>. .

CHUA, C. K.; LEONG, K. F. **Rapid prototyping: principles & applications in manufacturing**. New York [etc.]: J. Wiley & Sons, 1998.

CHUKWUDOZIE, C. P., "Pore-scale lattice Boltzmann simulations of inertial flows in realistic porous media: a first principle analysis of the Forchheimer relationship" (2011). LSU Master's Theses.

CHURCHER, P. L.; FRENCH, P. R.; SHAW, J. C.; SCHRAMM, L. L. Rock Properties of Berea Sandstone, Baker Dolomite, and Indiana Limestone. **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry**, , n. February 1991, 1991. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/21044-MS>>. .

CLARK, N. J. **Elements of petroleum reservoirs**. Dallas: Society of Petroleum Engineers of AIME, 1969.

COLOMBO, P.; DEGISCHER, H. P. Highly porous metals and ceramics. **Materials Science and Technology**, v. 26, n. 10, p. 1145–1158, 2010. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/026708310X12756557336157>>. .

CORNELL, D.; KATZ, D. L. Flow of Gases through Consolidated Porous Media. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 45, p. 2145–2152, 1941. Princeton University Press.

COUPELLIERIS, F. A.; DELGADO, J. M. P. Q. **Transport Processes in Porous Media**. 2012.

DECKERS, J.; VLEUGELS, J.; KRUTH, J. P. Additive manufacturing of ceramics: A review. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 5, n. 4, p. 245–260, 2014.

DELMÉE, G. J. **Manual de medição de vazão**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1983.

DITTMANN, J.; KOOS, E.; WILLENBACHER, N. Ceramic capillary suspensions: Novel processing route for macroporous ceramic materials. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 2, p. 391–397, 2013.

DIXON, A. G.; NIJEMEISLAND, M.; STITT, E. H. Systematic mesh development for 3D CFD simulation of fixed beds : Contact points study. , v. 48, p. 135–153, 2013.

ENNETI, R. K.; PROUGH, K. C. Effect of binder saturation and powder layer thickness on the green strength of the binder jet 3D printing (BJ3DP) WC-12%Co powders. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 84, n. June, p. 104991, 2019. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.104991>>.

EN1900, "Materials and articles in contact with foodstuffs - non-metallic tableware - terminology", Norme Eur. (1998).

EOM, J. H.; KIM, Y. W.; RAJU, S. Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 1, n. 3, p. 220–242, 2013. Taibah University. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jascer.2013.07.003>>.

EVANS, E. V., AND EVANS, R. D. The Influence of an Immobile or Mobile Saturation Upon Non-Darcy Compressible Flow of Real Gases. **Journal of petroleum technology**, V. 40(10), 1-343. 1988.

FEDRIZZI, R. M.; CEIA, M. A. R. DE; MISSÁGIA, R. M.; SANTOS, V. H.; NETO, I. L. Artificial carbonate rocks: Synthesis and petrophysical characterization. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 163, n. January, p. 303–310, 2018.

FERESHTEHJAD, S.; SONG, J. Fundamental Study on Applicability of Powder-Based 3D Printer for Physical Modeling in Rock Mechanics. **Rock Mechanics and Rock Engineering**, p. 6, 2016. Springer Vienna.

FERNANDES, L.; SALOMÃO, R. Preparation and Characterization of Mullite-Alumina Structures Formed " In Situ " from Calcined Alumina and Different Grades of Synthetic Amorphous Silica. **Materials Research**, v. 21, n. 3, p. 39–44, 2018.

FIROOZABADI, A., AND KATZ, D. L. An analysis of high-velocity gas flow through porous media. **Journal of Petroleum Technology**, V. 31(02), 211-216. 1979.

FRANKS, G. V.; TALLON, C.; STUDART, A. R.; SESSO, M. L.; LEO, S. Colloidal processing: enabling complex shaped ceramics with unique multiscale structures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 2, p. 458–490, 2017.

FU, Z.; SCHLIER, L.; TRAVITZKY, N.; GREIL, P. Three-dimensional printing of SiSiC lattice truss structures. **Materials Science and Engineering A**, v. 560, p. 851–856, 2013.

GAO, L.; HONG, J. S.; MIYAMOTO, H.; TORRE, S. D. D. L. Bending strength and microstructure of Al₂O₃ ceramics densified by spark plasma sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20(12), p. 2149–2152, 2000.

GAO, W.; ZHANG, Y.; RAMANUJAN, D.; et al. Computer-Aided Design The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering. **Computer-Aided Design**, v. 69, p. 65–89, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cad.2015.04.001>>.

GERMAN, R. M. **Liquid Phase sintering**. New York: Plenum Press, 1985.

GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

GERMAN, R. M.; SEONG, J. P. **Handbook of Mathematical Relations in Particulate Materials Processing**. Nova York: Wiley-Interscience, 2008.

GEWERS, C. W. W.; NICHOL, L. R. Gas Turbulence Factor in a Microvugular Carbonate. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 8, p. 36–51, 1969.

GHAZANFARI, A.; LI, W.; LEU, M.; WATTS, J.; HILMAS, G. Mechanical characterization of parts produced by ceramic on-demand extrusion process. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 14, n. 3, p. 486–494, 2017.

GIBSON, I.; ROSEN, D.; STUCKER, B. Additive Manufacturing Technologies. , 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-1-4939-2113-3>>. .

GOMEZ, C. T.; DVORKIN, J.; VANORIO, T. Laboratory measurements of porosity , permeability , resistivity , and velocity on Fontainebleau sandstones. , v. 75, n. 6, 2010.

GOMEZ, J. S.; ARDILA, N.; CHALATURNYK, R. J.; ZAMBRANO-NARVAEZ, G. Reservoir Geomechanical Properties Characterization of 3D Printed Sandstone. **Poromechanics VI**, p. 952–960, 2017. Disponível em: <<http://ascelibrary.org/doi/10.1061/9780784480779.118>>. .

GOMEZ, J. S.; CHALATURNYK, R. J.; ZAMBRANO-NARVAEZ, G. Experimental Investigation of the Mechanical Behavior and Permeability of 3D Printed Sandstone Analogues Under Triaxial Conditions. **Transport in Porous Media**, v. 129, n. 2, p. 541–557, 2019. Springer Netherlands. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11242-018-1177-0>>. .

GRALIK, G.; CHINELATTO, A.L.; CHINELATTO, A. S. A. Effect of different sources of alumina on the microstructure and mechanical properties of the triaxial porcelain. **Ceramica**, v. 60, n. 356, p. 471–481, 2014.

GROSS, B. C. B.; ERKAL, J. J. L.; LOCKWOOD, S. Y. S.; CHEN, C.; SPENCE, D. M. Evaluation of 3D Printing and Its Potential Impact on Biotechnology and the Chemical Sciences. , v. 86, n. 7, p. 3240–3253, 2014.

GUEVEN, I.; STEEB, H.; FRIJTERS, S.; HARTING, J.; LUDING, S. Hydraulic properties of porous sintered glass bead systems. **Granular Matter**, v. 19, n. 2, p. 1–21, 2017. Springer Berlin Heidelberg.

GUO, Y.; WANG, D.; HE, Y. Fabrication of highly porous Y₂O₃:Ho,Yb ceramic and its thermometric applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 741, p. 1158–1162, 2018. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.229>>. .

HAN, D.; WANG, Z.; WANG, Q.; et al. Analysis of the Kozeny – Carman model based on pore networks. , p. 1191–1199, 2019.

HENDRANINGRAT, L.; LI, S.; TORSÆTER, O. Journal of Petroleum Science and Engineering A core flood investigation of nano fluid enhanced oil recovery. , v. 111,

p. 128–138, 2013.

HODDER, K. J.; NYCHKA, J. A. Silane Treatment of 3D-Printed Sandstone Models for Improved Spontaneous Imbibition of Water. **Transport in Porous Media**, 2018. Springer Netherlands. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11242-018-1134-y>>. .

HODDER, K. J.; NYCHKA, J. A.; CHALATURNYK, R. . Process Limitations of 3D Printing Model Rock. **Progress in Additive Manufacturing**, v. 0, n. 0, p. 0, 2017. Springer International Publishing. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s40964-018-0042-6>>. .

HOU, X.; CHEN, G.; XING, T.; WEI, Z. Reactive ink formulated with various alcohols for improved properties and printing quality onto cotton fabrics. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, 2019.

HUANG, S. H.; LIU, P.; MOKASDAR, A. Additive manufacturing and its societal impact : a literature review. , p. 1191–1203, 2013.

HUANG, S.; YE, C.; ZHAO, H.; FAN, Z.; WEI, Q. Binder jetting yttria stabilised zirconia ceramic with inorganic colloid as a binder. **Advances in Applied Ceramics**, v. 0, n. 0, p. 1–8, 2019. Taylor & Francis. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/17436753.2019.1666593>>. .

HUANG, Y.; MARCH, M. C. L. Frontiers of Additive Manufacturing Research and Education. **NSF workshop report**, , n. March, p. 1–26, 2014.

HUANG, YO.; LE, H. R. Effect of plasticizer on the cracking of ceramic green bodies in gelcasting Effect of plasticizer on the cracking of ceramic green bodies in gelcasting. **Journal of Materials Science**, , n. September, p. 11–14, 2005.

HULL CW. Apparatus For Production Of Three-dimensional Objects By Stereolithography. , 1986. Estados Unidos. Disponível em: <<https://lens.org/022-138-245-291-118>>.

INNOCENTINI, M. D. M. **Filtração de gases a altas temperaturas**. 1997. 266p. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP.

INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Considerações sobre estimativa da permeabilidade em concretos refratários através das equações de Darcy e de Forchheimer, **Cerâmica** V. 45, 292/293. São Paulo. 1999.

INNOCENTINI, M. D. M.; PARDO A. R. F., PANDOLFELLI, V. C, Influência da compressibilidade do ar na obtenção de parâmetros de permeabilidade de concretos refratários", Anais 43 Cong. Bras. **Cerâmica**, Florianópolis-SC, 1999.

INNOCENTINI, M.D.M.; PARDO, A.R.F.; SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V.C. How accurate is Darcy's Law for refractories. **The American Ceramic Society Bullrin**, Novembro, 1999.

INNOCENTINI, M. D. M.; SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V. C.; COURY, J. R. Assessment of Forchheimer's Equation to Predict the Permeability of Ceramic Foams. **J. Am. Ceram.**, 1999. São Paulo.

ISHUTOV, S.; HASIUK, F. 3-D Printing Artificial Reservoir Rocks to Test Their Petrophysical Properties Abstract And Presentation «The Use of Computed Tomography and 3D Printing Technology to Replicate Reservoir Pore Systems». **AAPG Search and Discovery Article**, v. 41427, p. 1–18, 2014.

ISHUTOV, S.; HASIUK, FRANCISZEK J; FULLMER, S. M.; et al. Resurrection of a reservoir sandstone from tomographic data using three-dimensional printing. , v. 9, n. 9, p. 1425–1443, 2017.

ISHUTOV, S.; HASIUK, F. J.; HARDING, C.; GRAY, J. N. 3D printing sandstone porosity models. **Interpretation**, v. 3, n. 3, p. SX49–SX61, 2015. Disponível em: <<http://library.seg.org/doi/10.1190/INT-2014-0266.1>>. .

ISHUTOV, S.; HASIUK, FRANCISZEK J.; JOBE, D.; AGAR, S. Using Resin-Based 3D Printing to Build Geometrically Accurate Proxies of Porous Sedimentary Rocks. **Groundwater**, v. 56, n. 3, p. 482–490, 2017.

ISHUTOV, S.; JOBE, T. D.; ZHANG, S.; et al. Three-dimensional printing for geoscience: Fundamental research, education, and applications for the petroleum industry. **AAPG Bulletin**, v. 102, n. 1, p. 1–26, 2018.

ISO/ASTM 52900. **ISO/ASTM Standard 52900 (E): Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles – Terminology**. ISO/ASTM International, 2015.

JIANG, C.; ZHAO, G.-F. A Preliminary Study of 3D Printing on Rock Mechanics. **Rock Mechanics and Rock Engineering**, v. 48, n. 3, p. 1041–1050, 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00603-014-0612-y>>. .

JIANG, Q.; FENG, X.; SONG, L.; et al. Modeling rock specimens through 3D printing: Tentative experiments and prospects. **Acta Mechanica Sinica/Lixue Xuebao**, v. 32, n. 1, p. 101–111, 2016. The Chinese Society of Theoretical and Applied Mechanics; Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences.

JOHNSON, T. W.; TALIAFERRO, D. B. Flow of air and natural gas through porous media. (No. BM-TP-592). **Bureau of Mines**, Bartlesville, 1938.

KASHIM, M. Z.; TSEGAB, H.; RAHMANI, O.; ABU BAKAR, Z. A.; AMINPOUR, S. M. Reaction Mechanism of Wollastonite in Situ Mineral Carbonation for CO₂ Sequestration: Effects of Saline Conditions, Temperature, and Pressure. **ACS Omega**, 2020. American Chemical Society.

KHANIN, A. A. **Main Studies of Oil and Gas Reservoir Rocks (Osnovnye ucheniya o porodakh kolektorakh nefi i gaza)**. Moscow: Publishing House Nedra, 1965.

KHANIN, A. A. **Oil and Gas Reservoir Rocks and Their Study (Porody-kollektory nefi i gaza i ikh izuchenie)**. Moscow: Publishing House Nedra, 1969.

KINGERY, W. D. Introduction to Ceramics. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 124, n. 3, p. 152C, 1977. Disponível em: <<http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2133296>>. .

KINGERY, W. D. ; CHIANG, Y.; BIRNIE, D. P. **Physical ceramics: principles for ceramic science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1997.

KLEIJNEN, R. G.; SCHMID, M.; WEGENER, K. IMPACT OF FLOW AID ON THE FLOWABILITY AND COALESCENCE OF. Solid Freeform Fabrication 2019: Proceedings of the 30th Annual International. **Anais...** , 2019. At Austin.

KOKAL, S.; ABDULAZIZ, A. Enhanced Oil Recovery: Challenges & Opportunities. **World Petroleum Council: Official Publication**, p. 64–69, 2010.

KONG, L.; OSTADHASSAN, M.; HOU, X.; MANN, M.; LI, C. Microstructure characteristics and fractal analysis of 3D-printed sandstone using micro-CT and SEM-EDS. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 175, n. January, p. 1039–1048, 2019. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.050>>. .

KONG, L.; OSTADHASSAN, M.; LI, C.; TAMIMI, N. Pore characterization of 3D-printed gypsum rocks: a comprehensive approach. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 7, p. 5063–5078, 2018. Springer US. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-017-1953-1>>. .

KOZENY, J. Über Kapillare Leitung der Wasser in Boden. **Royal Academy of Science, Vienna, Proc. Class I**, v. 136, p. 271–306, 1927.

KRUTH, J.-P.; LEU, M. C.; NAKAGAWA, T. Progress in Additive Manufacturing and Rapid Prototyping. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 47, n. 2, p. 525–540, 1998.

KRUTH, J. P. Material Incess Manufacturing by Rapid Prototyping Techniques. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 40, n. 2, p. 603–614, 1991.

KUMAR, A. V; DUTTA, A.; FAY, J. E.; FAY, J. E. Electrophotographic printing of part and binder powders. **Rapid Prototyping Journal**, v. 10, n. 1, p. 7–13, 2004.

LAGE, J. L.; NARASIMHAN, A. Porous Media Enhanced Forced Convection: Fundamentals and Applications. **Handbook of Porous Media**. v. 8, p.357–394, 2000. Marcel Dekker, New York.

LEWIS, J. A. Direct ink writing of 3D functional materials. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 17, p. 2193–2204, 2006.

LEWIS, J. A.; GRATSON, G. M. Direct writing in three dimensions. **Materials Today**, v. 7, n. 7, p. 32–39, 2004. Elsevier Ltd. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00344-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00344-X)>. .

LEWIS, J. A.; SMAY, J. E.; STUECKER, J.; CESARANO, J. Direct ink writing of three-dimensional ceramic structures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 12, p. 3599–3609, 2006.

LI, W.; GHAZANFARI, A.; MCMILLEN, D.; et al. Characterization of zirconia specimens fabricated by ceramic on-demand extrusion. **Ceramics International**, n. April, p. 1–8, 2018. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.008>>. .

LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M. DA. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. **Rev. Esc. Minas**, v. 54, n. 2, p. 155–159, 2001.

LIU, J.; HUO, W.; ZHANG, X.; et al. Optimal design on the high-temperature mechanical properties of porous alumina ceramics based on fractal dimension analysis. , v. 7, n. 2, 2018.

LIU, P.; CHEN, G.-F. **Porous materials processing and applications**. 2014.

LOEHMAN, R. E. **Characterization of Ceramics**. Momentum Press, 2010.

LORES, A.; AZURMENDI, N.; AGOTE, I.; ZUZA, E. A review on recent developments in binder jetting metal additive manufacturing : materials and process characteristics. **Powder Metallurgy**, v. 0, n. 0, p. 1–30, 2019. Taylor & Francis. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00325899.2019.1669299>>. .

LUNKES, M. S.; DIAS, F.; CATAFESTA, J. Processing Research Effect of use dextrin as bio-dispersants on structural and morphological properties of Al₂O₃ ceramic materials. , v. 18, n. 3, 2017.

LV, X.; YE, F.; CHENG, L.; FAN, S.; LIU, Y. Binder jetting of ceramics : Powders , binders , printing parameters , equipment , and post-treatment. **Ceramics International**, v. 45, n. 10, p. 12609–12624, 2019. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.012>>. .

MALEKSAEEDI, S.; ENG, H.; WIRIA, F. E.; HA, T. M. H.; HE, Z. Property enhancement of 3D-printed alumina ceramics using vacuum infiltration. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 214, n. 7, p. 1301–1306, 2014.

MAURATH, J.; WILLENBACHER, N. 3D printing of open-porous cellular ceramics with high specific strength. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 15, p. 4833–4842, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.001>>. .

MELCHER, R.; MARTINS, S.; TRAVITZKY, N.; GREIL, P. Fabrication of Al₂O₃-based composites by indirect 3D-printing. **Materials Letters**, v. 60, n. 4, p. 572–575, 2006.

MELCHER, R.; TRAVITZKY, N.; ZOLLFRANK, C.; GREIL, P. 3D printing of Al₂O₃/Cu-O interpenetrating phase composite. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 5, p. 1203–1210, 2011.

MENÉNDEZ, B.; ZHU, W.; WONG, T. Micromechanics of brittle faulting and cataclastic flow in Berea sandstone. **Journal of Structural Geology**, v. 18, p. 1–16, 1996.

MESZAROS, R.; ZHAO, R.; TRAVITZKY, N.; et al. Three-dimensional printing of a bioactive glass. **Glass Technology-European Journal of Glass Science and**

Technology Part A, v. 52, n. 4, p. 111–116, 2011.

MIGUEL, A. F. Effect of air humidity on the evolution of permeability and performance of a fibrous filter during loading with hygroscopic and non-hygroscopic particles. **Journal of Aerosol Science**, v. 34, n. 6, p. 783–799, 2003.

MILEWSKI, J. O. **Additive Manufacturing of Metals From Fundamental Technology to Rocket Nozzles, Medical Implants, and Custom Jewelry**. 258.^a ed. Santa Fe: Springer Series in Materials Science, 2017.

MINAS, C.; CARNELLI, D.; TERVOORT, E.; STUDART, A. R. 3D Printing of Emulsions and Foams into Hierarchical Porous Ceramics. **Advanced Materials**, v. 28, n. 45, p. 9993–9999, 2016.

MIRZABABAEI, S. A Review on Binder Jet Additive Manufacturing of 316L Stainless Steel. , p. 8–12, 2019.

MITCHELL, B. S. **Processing of Materials. An Introduction to Materials Engineering and Science: for Chemical and Materials Engineers**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

MOON, Y. W.; CHOI, I. J.; KOH, Y. H.; KIM, H. E. Porous alumina ceramic scaffolds with biomimetic macro/micro-porous structure using three-dimensional (3-D) ceramic/camphene-based extrusion. **Ceramics International**, v. 41, p. 12371–12377, 2015a. Elsevier.

MOON, Y. W.; CHOI, I. J.; KOH, Y. H.; KIM, H. E. Macroporous alumina scaffolds consisting of highly microporous hollow filaments using three-dimensional ceramic/camphene-based co-extrusion. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 16, p. 4623–4627, 2015b. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.017>>. .

MOREIRA, E. A.; COURY, J. R. The influence of structural parameters on the permeability of ceramic foams. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 1, p. 23–33, 2004.

MOREIRA, E. A.; INNOCENTINI, M. D. M.; COURY, J. R. Permeability of ceramic foams to compressible and incompressible flow. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 10–11, p. 3209–3218, 2004.

MOSTAFAEI, A.; ELLIOTT, A. M.; BARNES, J. E.; et al. Binder jet 3D printing – process parameters, materials, properties, and challenges. **Progress in Materials Science**, p. 203, 2020. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100684>>. .

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; JUNIOR, M. C. As matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O perfil das Principais Industrias Cerâmicas e Seus Produtos. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 28–39, 2001.

MUTH, J. T.; DIXON, P. G.; WOISH, L.; GIBSON, L. J.; LEWIS, J. A. Architected cellular ceramics with tailored stiffness via direct foam writing. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 114, n. 8, p. 1832–1837, 2017. Disponível em:

<<http://www.pnas.org/lookup/doi/10.1073/pnas.1616769114>>. .

NAN, B.; YIN, X.; ZHANG, L.; CHENG, L. Three-dimensional printing of Ti₃SiC₂-based ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 4, p. 969–972, 2011.

NARASIMHAN, A. The role of porous medium modeling in biothermofluids. **Journal of the Indian Institute of Science**, v. 91, n. 3, p. 243–266, 2011.

NARAYANASWAMY, G., SHARMA, M. M., AND POPE, G. A. Effect of heterogeneity on the non-Darcy flow coefficient. **Society of Petroleum Engineers**, 1998.

NIELD, D. A.; BEJAN, A. Mechanics of Fluid Flow Through a Porous Medium. **Convection in Porous Media**, 2017. Springer International Publishing. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=WptcDgAAQBAJ>>. .

NISHIHORA, R. K.; RACHADEL, P. L.; QUADRI, M. G. N.; HOTZA, D. Manufacturing porous ceramic materials by tape casting—A review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 988–1001, 2018. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.047>>.

NOMAN, R., AND ARCHER, J. S. The effect of pore structure on non-Darcy gas flow in some low-permeability reservoir rocks. **Society of Petroleum Engineers**, 1987.

NORTON, F. H. **Fine Ceramics: Technology and Applications**. R. E. Krieger Publishing Company, 1978.

ØREN, P. E.; BAKKE, S. Reconstruction of Berea sandstone and pore-scale modelling of wettability effects. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 39, n. 3–4, p. 177–199, 2003.

ODGAARD, A.; GUNDERSEN, H. J. G. Quantification of Connectivity in Cancellous Bone, with Special Emphasis on 3-D Reconstructions. **Bone**, v. 14, p. 173–182, 1993.

OSINGA, S.; ZAMBRANO-NARVAEZ, G.; CHALATURNYK, R. . Study of geomechanical properties of 3D printed sandstone analogue. **Proceedings from American Rock Mechanics Association**, , n. June, p. 15–547, 2015.

PAMPUCH, R. **Lecture Notes in Chemistry 86 Introduction to Ceramics**. 2014.

PAN, Y.; LI, H.; LIU, YONGSHENG; et al. Effect of Holding Time During Sintering on Microstructure and Properties of 3D Printed Alumina Ceramics. , v. 7, n. April, p. 1–12, 2020.

PEDROSA, J. M. L.; BRADLEY, M. A high-throughput and design of experiment mediated optimization of pigment-based ink formulations. **Pigment & Resin Technology**, v. 37, n. 3, p. 131–139, 2008.

PERRAS, M. A.; VOGLER, D. Compressive and Tensile Behavior of 3D-Printed and Natural Sandstones. **Transport in Porous Media**, v. 129, n. 2, p. 559–581, 2018. Springer Netherlands. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11242-018-1153-8>>. .

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7.^a ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

PLOUGONVEN, E.; BERNARD, D. Optimal removal of topological artefacts in microtomographic images of porous materials. **Advances in Water Resources**, v. 34, n. 6, p. 731–736, 2011. Elsevier Ltd.

PRASAD, M.; NUR, A. Velocity and attenuation anisotropy in reservoir rocks. 73rd Ann Velocity and Attenuation Anisotropy in Reservoir Rocks. **Anais...**, 2003. Stanford Rock Physics Laboratory.

PRIMKULOV, B.; CHALATURNYK, J.; CHALATURNYK, R.; NARVAEZ, G. Z. 3D Printed Sandstone Strength: Curing of Furfuryl Alcohol Resin-Based Sandstones. **3D Printing and Additive Manufacturing**, v. 4, n. 3, p. 149–155, 2017. Disponível em: <<https://www.liebertpub.com/doi/abs/10.1089/3dp.2017.0032>>.

QI, X.; TESTER, R.; LIU, Y.; MULLIN, M. Applications of β -limit Dextrin as a Matrix Forming Excipient for Fast Disintegrating Buccal Dosage Formats. , v. 15, n. 4, p. 669–679, 2012.

RAGHAVAN, S. R.; KHAN, S. A.; CAROLINA, N. Shear-induced microstructural changes in flocculated suspensions of fumed silica. **Journal of Rheology**, v. 39, n. 6, p. 1311–1325, 1995.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. Taylor & Francis, 2003.

RAHMANIAN SHAHRI, M. **Effect of Grain Irregularity on Rock Petrophysical Parameters: A Numerical Pore-level Study**, 2018. Dissertação. University of Calgary, Calgary, AB.

RAJU, G. B.; HOLMGREN, A.; FORSLING, W. Adsorption of dextrin at mineral/water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 193, n. 2, p. 215–222, 1997.

RAPOSO, L. H. A.; DAVI, L. R.; JUNIOR, P. C. S.; et al. Restaurações totalmente cerâmicas: características, aplicações clínicas e longevidade. **Pro-odonto prótese e dentística**, v. 2, n. 6, p. 9–74, 2012.

RATH, R. K.; SUBRAMANIAN, S.; LASKOWSKI, J. S. Adsorption of Dextrin and Guar Gum onto Talc. A Comparative Study. , v. 7463, n. 14, p. 6260–6266, 1997.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2.^a ed. New York: Wiley-Interscience, 1995.

RICHERSON, D.; RICHERSON, D. W.; LEE, W. E. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design, Third Edition**. Taylor & Francis, 2005.

RICHERSON, D. W.; LEE, W. E. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design**. 4.^a ed. New York: Taylor & Francis Group, 2018.

ROOHANI-ESFAHANI, S.-I.; NEWMAN, P.; ZREIQAT, H. Design and Fabrication of 3D printed Scaffolds with a Mechanical Strength Comparable to Cortical Bone to Repair Large Bone Defects. **Scientific reports**, v. 6, n. February 2015, p. 19468, 2016.

Nature Publishing Group. Disponível em: <<http://www.nature.com/srep/2016/160119/srep19468/full/srep19468.html>>. .

ROUQUEROLT, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; et al. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure & Appl. Chem.**, v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994.

RUESCHHOFF, L.; COSTAKIS, W.; MICHIE, M.; YOUNGBLOOD, J.; TRICE, R. Additive Manufacturing of Dense Ceramic Parts via Direct Ink Writing of Aqueous Alumina Suspensions. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 13, n. 5, p. 821–830, 2016.

SACHS, E.; CIMA, M.; CORNIE, J.; et al. Three-Dimensional Printing: The Physics and Implications of Additive Manufacturing. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 42, n. 1, p. 257–260, 1993.

SACHS, E. M. **Powder dispensing apparatus using vibration**. United States: Massachusetts Institute of Technology, 2000.

SACHS, E. M.; CIMA, M. J.; CARADONNA, M. A. **Jetting layers of powder and the formation of fine powder beds thereby**. United States: Massachusetts Institute of Technology, 2003.

SAFINAJAFABADI, A.; SARRAF-MAMOORY, R.; KARIMI, Z. Effect of organic dispersants on structural and mechanical properties of Al₂O₃ / ZrO₂ composites. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 12, p. 4210–4215, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.09.001>>.

SALVINI, V.R.; INNOCENTINI, M.D.M.; PANDOLFELLI, V.C. Correlação entre permeabilidade e resistência mecânica de filtros cerâmicos no sistema Al₂O₃-SiC. **Cerâmica**, v. 46, p. 97-103, 2000.

SANTOS, J. S. B.; MISAEL, C. G. A.; FERNANDES, C. V.; et al. Análise da Conversão da Reação de Propileno Glicol. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, n. 1, 2015.

SCHEIDEGGER, A. E., **The Physics of Flow through Porous Media**, 3 ed., University of Toronto Press, Toronto, Canadá, 1974

SCHEITHAUER, U.; SCHWARZER, E.; MORITZ, T. Thermoplastic 3D Printing — An Additive Manufacturing Method for Producing Dense Ceramics. , v. 31, p. 26–31, 2015.

SEPULVEDA, P. Gelcasting Foams for Porous Ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 76, 1997.

SHEDID, S. A. Vertical-horizontal permeability correlations using coring data. **Egyptian Journal of Petroleum**, , n. xxxx, 2019. Egyptian Petroleum Research Institute. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.12.007>>. .

SHIRAZI, S. F. S.; GHAREHKHANI, S.; MEHRALI, M.; et al. A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering: Selective laser sintering and inkjet 3D printing. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 3, p. 1–20, 2015. IOP Publishing. Disponível em: <

6996/16/3/033502>. .

SHRESTHA, S.; MANOGHARAN, G. Optimization of Binder Jetting Using Taguchi Method. , v. 3, 2016.

SIKORA, M.; SCHILLING, C. H.; TOMASIK, P.; LI, C. Dextrin plasticizers for aqueous colloidal processing of alumina. , v. 22, p. 625–628, 2002.

SILVA, A. V. **Desenvolvimento de formulações de porcelanas para manufatura aditiva por jateamento de aglutinante**, 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

SILVA, A. L. da.; CHAVES, A. C.; NEVES, G. de A.; COSTA, A. C. F. de M.; BRITO, D. F. de. Obtaining mullite from kaolin waste through thermal treatment in conventional oven. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 10, n. 12, p. e283101220653, 2021.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 5º ed. Porto Alegre - RS: McGraw Hill Brasil, 2012.

SOLIS, D. M. **Sinterização reativa do óxido de alumínio processado por manufatura aditiva**, 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

SOLIS, D. M.; SILVA, A. V.; VOLPATO, N.; BERTI, L. F. Reaction-bonding of aluminum oxide processed by binder jetting. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 41, n. December 2018, p. 267–272, 2019. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.04.008>>. .

SOMIYA, S. **Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties**. 2.^a ed. Waltham: Elsevier Science, 2013.

SPATH, S.; SEITZ, H. Influence of grain size and grain-size distribution on workability of granules with 3D printing. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 70, n. 1–4, p. 135–144, 2014.

STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771–1789, 2006.

SUWANPRATEEB, J.; SANNGAM, R.; PANYATHANMAPORN, T. Influence of raw powder preparation routes on properties of hydroxyapatite fabricated by 3D printing technique. **Materials Science and Engineering C**, v. 30, n. 4, p. 610–617, 2010. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2010.02.014>>. .

SUWANPRATEEB, J.; THAMMARAKCHAROEN, F.; WASOONTARARAT, K. Influence of printing parameters on the transformation efficiency of 3D-printed plaster of paris to hydroxyapatite and its properties. , v. 6, n. January 2011, p. 490–499, 2012.

TANG, S.; FAN, Z.; ZHAO, H.; et al. Layered extrusion forming—a simple and green

method for additive manufacturing ceramic core. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, p. 1–11, 2018. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology.

TAY, B. Y.; EVANS, J. R. G.; EDIRISINGHE, M. J. Solid freeform fabrication of ceramics. **International Materials Reviews**, v. 48, n. 6, p. 341–370, 2003. Taylor & Francis. Disponível em: <<https://doi.org/10.1179/095066003225010263>>. .

TIAB, D.; DONALDSON, E. **Petrophysics: Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties**. 4.^a ed. Waltham,: Gulf Professional Publishing, 2015.

TIAB, D.; DONALDSON, E. C. **Petrophysics: Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties**. 3.^a ed. Waltham: Gulf Professional Publishing, 2012.

TIU, C.; JAMES, Z.; ZHOU, Q.; et al. Flow of Viscoelastic Polymer Solutions in Mixed Beds of Particles. , v. 75, n. 1 993, 1997.

TORSKAYA T.; JIN G.; TORRES-VERDÍN C. Pore-Level Analysis of the Relationship Between Porosity, Irreducible Water Saturation, and Permeability of Clastic Rocks. **Society of Petroleum Engineers**, p. 11–14, 2007. California.

VAEZI, M.; CHUA, C. K. Effects of layer thickness and binder saturation level parameters on 3D printing process. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 53, n. 1–4, p. 275–284, 2011.

VAEZI, M.; SEITZ, H.; YANG, S. A review on 3D micro-additive manufacturing technologies. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 67, n. 5–8, p. 1721–1754, 2013.

VANGAPALLY, S.; AGARWAL, K.; SHELDON, A.; CAI, S. Effect of Lattice Design and Process Parameters on Dimensional and Mechanical Properties of Binder Jet Additively Manufactured Stainless Steel 316 for Bone. **Procedia Manufacturing**, v. 10, p. 750–759, 2017. The Author(s). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.promfg.2017.07.069>>. .

VITHANI, K.; GOYANES, A.; JANNIN, V.; et al. An Overview of 3D Printing Technologies for Soft Materials and Potential Opportunities for Lipid-based Drug Delivery Systems. , 2019. Pharmaceutical Research.

WANG, D.; HAN, D.; LI, W.; ZHENG, Z.; SONG, Y. Magnetic-resonance imaging and simplified Kozeny-Carman-model analysis of glass-bead packs as a frame of reference to study permeability of reservoir rocks. , , n. April 2018, 2017.

WINKEL, A.; MESZAROS, R.; REINSCH, S.; et al. Sintering of 3D-printed glass/HAp composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 11, p. 3387–3393, 2012.

WITHELL, A.; DIEGEL, O.; GRUPP, I. Porous ceramic filters through 3D printing. **Innovative Developments in Virtual and Physical Prototyping**, p. 115–120, 2011. Disponível em:

<http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=Q002_TiMJ6kC&oi=fnd&pg=PA313&dq=Porous+Ceramic+Filters+through+3d+Printing&ots=kgnt7MIm4z&sig=4J1NzHUK8Ge6eJ7Hg8mcrzKslU4%5Cnhttp://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=Q002_TiMJ6kC&oi=fnd&pg=PA313&dq=Porous+ceram>. .

WU, T.; ZHAO, H.; XU, Q.; ZHAO, Y. Optimal analysis of material ratio for artificial rock by 3D printing technique. **Geomechanics and Geoengineering**, v. 00, n. 00, p. 1–9, 2020. Taylor & Francis. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/17486025.2020.1739752>>. .

YIN, X.; TRAVITZKY, N.; GREIL, P. Near-Net-Shape Fabrication of Ti₃AlC₂-Based Composites. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 4, n. 2, p. 184–190, 2007a. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2007.02123.x>>. .

YIN, X.; TRAVITZKY, N.; GREIL, P. Three-Dimensional Printing of Nanolaminated Ti₃AlC₂ Toughened TiAl₃-Al₂O₃ Composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 7, p. 2128–2134, 2007b. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01668.x>>. .

ZAHAF, K.; TIAB, D. Vertical Permeability From In Situ Horizontal Measurements in Shaly-Sand Reservoirs. **JCPT**, v. 41, n. 8, p. 43–50, 2002.

ZHANG, S.; MIYANAJI, H.; YANG, L.; et al. An experimental study of ceramic dental porcelain materials using a 3D print (3DP) process. **Proceedings of the 25th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium**, p. 991–1011, 2014.

ZHANG, Y.; BAO, Z.; YANG, F.; et al. The controls of pore-throat structure on fluid performance in tight clastic rock reservoir: A case from the upper triassic of Chang 7 member, Ordos Basin, China. **Geofluids**, v. 2018, p. 15–24, 2018.

ZOCCA, A.; COLOMBO, P.; GOMES, C. M.; GÜNSTER, J. Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 7, p. 1983–2001, 2015.

ZOCCA, A.; GOMES, C. M.; BERNARDO, E.; et al. LAS glass – ceramic scaffolds by three-dimensional printing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 9, p. 1525–1533, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.012>>. .

APÊNDICE A

Algoritmo desenvolvido para geração de estruturas internas planejadas nos meios porosos artificiais produzidos por jateamento de aglutinante, através do processo 3DP:

As variáveis manipuladas exploradas neste estudo são:

```
diametro_esferas= 2;
#diametro_esferas= 3;
#diametro_esferas= 4;

espacamento_z= 0 + 0.01; #---- o valor 0.01 apenas é utilizado para evitar
sobreposições de entre os vértices das geometrias geodésicas que representam
as esferas
#espacamento_z=-r+0.01;
#espacamento_z=-r/2+0.01;
```

Código fonte do algoritmo, gerado utilizando o programa Blender versão 2.76:

```
import bpy
from sys import platform as _platform
import math
from mathutils import Vector
from math import radians
import os

import bmesh
from object_print3d_utils.mesh_helpers import bmesh_copy_from_object

def drange(start, stop, step):
    r = start
    while r <= stop:
        yield r
        r += step

diametro_esferas= 2;
r = diametro_esferas/2;
espacamento_xy= r/2; #0.01
#espacamento_z=-r+0.01;
#espacamento_z=-r/2+0.01;
espacamento_z=0.01;

sphereSubdivisions = 4;
perimetro_maximo = 45;
```

```

casca_lateral_no_diametro=0.001 #a casca terá metade visto que esta medida est
a no diametro
altura_area_de_esferas = 30;
diametro_cilindro_poroso= perimetro_maximo-casca_lateral_no_diametro;
volume_região_esferas_sem_vazios= 3.14*(diametro_cilindro_poroso/2)*(diametro_
cilindro_poroso/2)*altura_area_de_esferas;
volume_esfera=(4/3)*3.14*(diametro_esferas/2)*(diametro_esferas/2)*(diametro_e
sferas/2);
casca_cilindro_externo= (perimetro_maximo-diametro_cilindro_poroso)/2;
casca_superior_inferior_cilindro_externo= 0;
volume_meio_poroso= 3.14*(perimetro_maximo/2)*(perimetro_maximo/2)*(altura_are
a_de_esferas+casca_superior_inferior_cilindro_externo*2);
volume_teorico_1_esfera=volume_meio_poroso-volume_esfera;
print("volume_teorico_1_esfera");
print(volume_teorico_1_esfera);
desalinhamento_x = 0*(r+espacamento_xy/2); #2*r
desalinhamento_y = 0*(r+espacamento_xy/2); #2*r
numero_pecas_x=1;
numero_pecas_y=1;
numero_pecas_z=1;
espacamento_entre_peças=1;
espacamento_entre_peças_z=0;
#cores para representação de esferas
mat = bpy.data.materials.new("rgb")
mat.diffuse_color = (float(.118),0.151,0.539)
mat1 = bpy.data.materials.new("PKHG")
mat1.diffuse_color = (float(.539),0.030,0.053)
mat2 = bpy.data.materials.new("rgb")
mat2.diffuse_color = (231,0,10)
mat3 = bpy.data.materials.new("rgb")
mat3.diffuse_color = (231,100,10)
#-----
rSphere = r;
espacamento_percentual=espacamento_xy/r; #transforma o espacamento em um valor
percentual em relação ao diametro da esfera

#numero_de_esferas_por_linha = ((perimetro_maximo-
(perimetro_maximo/diametro_esferas)*espacamento) / diametro_esferas);
numero_de_esferas_por_linha = ((perimetro_maximo) / (diametro_esferas+espacame
nto_xy));
numero_de_esferas_por_linha = int(float(numero_de_esferas_por_linha));
centro_cilindros= ((numero_de_esferas_por_linha*diametro_esferas)+(espacamento
_xy*numero_de_esferas_por_linha))/2;
numero_de_esferas_z_1_padrao=altura_area_de_esferas/(2*(diametro_esferas+espac
amento_z));
numero_de_esferas_z_2_padrao=(altura_area_de_esferas-
diametro_esferas)/(2*(diametro_esferas+espacamento_z));
posicao_intercalacao_z_1p_padrao=(2*diametro_esferas+2*espacamento_z);
posicao_inicial_z_2p_padrao=(diametro_esferas+espacamento_z);

```

```

posicao_intercalacao_z_2p_padrao=(2*diametro_esferas+2*espacamento_z);
altura_cilindro_poroso=altura_area_de_esferas;
plano_medio_cilindro_poroso_z = numero_de_esferas_z_1_padrao*(diametro_esferas
+espacamento_z);
raio_cilindro_poroso=diametro_cilindro_poroso/2;
diametro_cilindro_externo_com_casca=(casca_cilindro_externo*2)+diametro_cilind
ro_poroso;
altura_cilindro_externo_com_casca=(casca_superior_inferior_cilindro_externo*2)
+altura_cilindro_poroso;

print('Delete existing meshes');
bpy.ops.object.select_by_type(type='MESH');
bpy.ops.object.delete();
context = bpy.context
# Cut out the spherical grid
for x in drange(0, numero_de_esferas_por_linha, 1):
    for y in drange(0, numero_de_esferas_por_linha, 1):
        for z in drange(0, 0, 1):
            print(x,y,z);

            origin = (0,0,0);

            moveTo = (
                ((2*r+espacamento_percentual*r)*x - (y%2*desalinhamento_
x)), #incremento de 1mm no espaçamentos entre esferas
                ((2*r+espacamento_percentual*r)*y),
                (posicao_intercalacao_z_1p_padrao*z)
            );
            bpy.ops.mesh.primitive_ico_sphere_add(location=origin,size=rSphere
,subdivisions=sphereSubdivisions);
            obj = context.active_object;
            obj.location += Vector(moveTo);
            obj.active_material = mat
            sphereToDelete = bpy.data.objects['Icosphere'];

# Cut out the spherical grid
for x in drange(0, numero_de_esferas_por_linha-1, 1):
    for y in drange(0, numero_de_esferas_por_linha-1, 1):
        for z in drange(0, 0, 1):
            print(x,y,z);

            origin = ((diametro_esferas/2+(espacamento_xy/2)),(diametro_esfera
s/2+(espacamento_xy/2)),posicao_inicial_z_2p_padrao);
            moveTo = (
                ((2*r+espacamento_percentual*r)*x),
                ((2*r+espacamento_percentual*r)*y - (x%2*desalinhamento_
y)),
                (posicao_intercalacao_z_2p_padrao*z)

```

```

        );
        bpy.ops.mesh.primitive_ico_sphere_add(location=origin,size=rSphere
,subdivisions=sphereSubdivisions);
        obj = context.active_object;
        obj.location += Vector(moveTo);
        obj.active_material = mat1
        sphereToDelete2 = bpy.data.objects['Icosphere'];

for ob in bpy.context.scene.objects:
    if ob.type == 'MESH':
        ob.select = True
        bpy.context.scene.objects.active = ob
    else:
        ob.select = False
bpy.ops.object.join()

duas_camadas_esferas = bpy.context.active_object;

print("numero_de_esferas_z_1_padrao:");
print(numero_de_esferas_z_1_padrao);
for z in drange(1, numero_de_esferas_z_1_padrao+1, 1):
    print(z);
    moveTo = (
        (0*x),
        (0*y),
        (((posicao_intercalacao_z_1p_padrao))*z)
    );
    ob = duas_camadas_esferas;
    ob.select = True
    ob = duas_camadas_esferas.copy() # duplicate linked
    ob.data = duas_camadas_esferas.data.copy() # optional: make this a
real duplicate (not linked)
    bpy.context.scene.objects.link(ob) # add to scene
    ob.location += Vector(moveTo);

for ob in bpy.context.scene.objects:
    if ob.type == 'MESH':
        ob.select = True
        bpy.context.scene.objects.active = ob
    else:
        ob.select = False
bpy.ops.object.join()

esferas_empilhadas= bpy.context.active_object;
esferas_empilhadas.name='esferas_empilhadas';

"""

```

```

#corte celula unitária
# create a new cube
bpy.ops.mesh.primitive_cube_add()

# newly created cube will be automatically selected
cubo_recorte_celula_unitaria_interno = bpy.context.selected_objects[0]
# change name
cubo_recorte_celula_unitaria_interno.name = "cubo_recorte_celula_unitaria_interno"

# change its location
cubo_recorte_celula_unitaria_interno.location = ((r+espacamento_xy/2), (r+espacamento_xy/2), posicao_intercalacao_z_1p_padrao/2)
bpy.ops.transform.resize(value=((diametro_esferas/2+espacamento_xy/2), (diametro_esferas/2+espacamento_xy/2), posicao_intercalacao_z_1p_padrao/2))

# create a new cube
bpy.ops.mesh.primitive_cube_add()

# newly created cube will be automatically selected
cubo_recorte_celula_unitaria_externo = bpy.context.selected_objects[0]
# change name
cubo_recorte_celula_unitaria_externo.name = "cubo_recorte_celula_unitaria_externo"

# change its location
cubo_recorte_celula_unitaria_externo.location = ((r+espacamento_xy/2), (r+espacamento_xy/2), posicao_intercalacao_z_1p_padrao/2)
bpy.ops.transform.resize(value=((diametro_esferas/2+espacamento_xy/2+10*r), (diametro_esferas/2+espacamento_xy/2+10*r), 10*r+posicao_intercalacao_z_1p_padrao/2))

bpy.context.scene.objects.active = cubo_recorte_celula_unitaria_externo;
bpy.ops.object.modifier_add(type='BOOLEAN');
cubo_recorte_celula_unitaria_externo.modifiers[0].operation = 'DIFFERENCE';
cubo_recorte_celula_unitaria_externo.modifiers[0].object = cubo_recorte_celula_unitaria_interno;
bpy.ops.object.modifier_apply(apply_as='DATA',modifier='Boolean');
bpy.ops.object.select_all(action='DESELECT')
cubo_recorte_celula_unitaria_interno.select = True;
bpy.context.scene.objects.active = cubo_recorte_celula_unitaria_interno;
bpy.ops.object.delete();

esferas_empilhadas.select = True;
bpy.context.scene.objects.active = esferas_empilhadas;

bpy.context.scene.objects.active = esferas_empilhadas;

```

```

bpy.ops.object.modifier_add(type='BOOLEAN');
esferas_empilhadas.modifiers[0].operation = 'DIFFERENCE';
esferas_empilhadas.modifiers[0].object = cubo_recorte_celula_unitaria_externo;
bpy.ops.object.modifier_apply(apply_as='DATA',modifier='Boolean');
bpy.ops.object.select_all(action='DESELECT')

bpy.context.scene.objects.active = cubo_recorte_celula_unitaria_externo;
cubo_recorte_celula_unitaria_externo.select = True;
bpy.context.scene.objects.active = cubo_recorte_celula_unitaria_externo;
bpy.ops.object.delete();

esferas_empilhadas.select = True;
bpy.context.scene.objects.active = esferas_empilhadas;
dim_x, dim_y, dim_z = bpy.context.active_object.dimensions

print("diametro da esfera: ");
print(diametro_esferas);
print("espacamento Z: ");
print(espacamento_z);
print("medidas xyz celula unitaria: ");
print(dim_x,dim_y,dim_z);
print("volume celula unitaria: ");
volume= dim_x*dim_y*dim_z;
print(volume);

volume_solido_celula_unitaria=bmesh_copy_from_object(esferas_empilhadas).calc_volume()

print("volume solido celula unitaria: ");
print(volume_solido_celula_unitaria);

#####interroper aqui-----
-----
"""
#rotacionar para deixar a parte com esferas recortadas na parte de baixo da peça para não atrapalhar o fluxo de fluido

if bpy.context.object.draw_type == "WIRE": #switch WIRE<->TEXTURED
    bpy.context.active_object.draw_type = "TEXTURED"
else:
    bpy.context.active_object.draw_type = "WIRE"

bpy.ops.mesh.primitive_cylinder_add(radius=raio_cilindro_poroso, depth=altura_cilindro_poroso+0.001, location=(centro_cilindros, centro_cilindros, plano_medio_cilindro_poroso_z))
outerShell = bpy.data.objects['Cylinder']
outerShell.name='cilindro_poroso';

print("geracao cilindro poroso");

```

```

bpy.context.scene.objects.active = outerShell;
bpy.ops.object.modifier_add(type='BOOLEAN');
outerShell.modifiers[0].operation = 'DIFFERENCE';
outerShell.modifiers[0].object = esferas_empilhadas;
bpy.ops.object.modifier_apply(apply_as='DATA',modifier='Boolean');
bpy.ops.object.select_all(action='DESELECT')
esferas_empilhadas.select = True;
bpy.context.scene.objects.active = esferas_empilhadas;
bpy.ops.object.delete();
outerShell.select = True;
bpy.context.scene.objects.active = outerShell;
volume_solido_cilindro_poroso=bmesh_copy_from_object(outerShell).calc_volume()

print("geracao cilindro externo");
print("parte 1");
# Deselect All
bpy.ops.object.select_all(action='DESELECT')
bpy.ops.mesh.primitive_cylinder_add(radius=diâmetro_cilindro_externo_com_casca
/2, depth=altura_cilindro_externo_com_casca, location=(centro_cilindros, centr
o_cilindros, plano_medio_cilindro_poroso_z))
cilindro_externo = bpy.context.active_object;

volume_solido_cilindro_externo=bmesh_copy_from_object(cilindro_externo).calc_v
olume()

bpy.ops.mesh.primitive_cylinder_add(radius=raio_cilindro_poroso-
0.01, depth=altura_cilindro_poroso, location=(centro_cilindros, centro_cilindr
os, plano_medio_cilindro_poroso_z))
cilindro_interno = bpy.context.active_object;

print("parte 2 corte capa");
#corte capa que reveste o nucleo poroso(composta por dois cilindros, um intern
o e outro externo)
bpy.context.scene.objects.active = cilindro_externo;
boolean = cilindro_externo.modifiers.new('SphereBoolean', 'BOOLEAN')
boolean.object = cilindro_interno
boolean.operation = 'DIFFERENCE'
bpy.ops.object.modifier_apply(apply_as='DATA', modifier='SphereBoolean')
cilindro_interno.select = True;
bpy.context.scene.objects.active = cilindro_interno;
bpy.ops.object.delete();
bpy.ops.object.select_all(action='DESELECT')
#uniao do nucleo poroso com a capa de forma a formar um só solido

bpy.context.scene.objects.active = cilindro_externo;
boolean = cilindro_externo.modifiers.new('SphereBoolean', 'BOOLEAN')
boolean.object = outerShell

```

```

boolean.operation = 'UNION'
bpy.ops.object.modifier_apply(apply_as='DATA', modifier='SphereBoolean')
outerShell.select = True;
bpy.context.scene.objects.active = outerShell;
bpy.ops.object.delete();
print("done");

cilindro_externo.select = True;
bpy.context.scene.objects.active = cilindro_externo;
volume_solido_cilindro_poroso2=bmesh_copy_from_object(cilindro_externo).calc_v
olume()

print("diametro da esfera: ");
print(diametro_esferas);
print("espacamento Z: ");
print(espacamento_z);
print("volume uma esfera");
print(volume_esfera);
print("perimetro_maximo");
print(perimetro_maximo);
print("casca_lateral_no_diametro");
print(casca_lateral_no_diametro);
print("altura_area_de_esferas");
print(altura_area_de_esferas);
print("casca_superior_inferior_cilindro_externo");
print(casca_superior_inferior_cilindro_externo);
dim_x, dim_y, dim_z = bpy.context.active_object.dimensions
print("medidas xyz volume_solido_cilindro_poroso2: ");
print(dim_x,dim_y,dim_z);

print("volume_solido_cilindro_poroso com vazios sem contar a casca: ");
print(volume_solido_cilindro_poroso);
print("volume_solido_cilindro_poroso2 com vazios considerando a casca( é esse
que conta): ");
print(volume_solido_cilindro_poroso2);

print("volume cilindro externo sem vazios (é esse que conta)");
print(volume_solido_cilindro_externo);
print("volume_nominal_regiao_esferas_sem_vazios - sem contar casca");
print(volume_região_esferas_sem_vazios);
print("volume_nominal_meio_poroso_sem vazios - considerando casca");
print(volume_meio_poroso);

print("numero_de_esferas_equivalente");
numero_de_esferas_equivalente=(volume_solido_cilindro_externo-
volume_solido_cilindro_poroso2)/volume_esfera;
print(numero_de_esferas_equivalente);

```

```

#####interromper aqui-----
-----

print("replicas de pecas");

for x in drange(0,numero_pecas_x-1, 1):
    for y in drange(0,numero_pecas_y-1, 1):
        for z in drange(0,numero_pecas_z-1, 1):

            moveTo = (
                ((perimetro_maximo+espacamento_entre_pecas)*x),
                ((perimetro_maximo+espacamento_entre_pecas)*y),
                ((espacamento_entre_pecas+altura_area_de_esferas+(2*casc
a_superior_inferior_cilindro_externo))*z)
            );
            # ob = cilindro_externo
            # ob.select = True
            ob = cilindro_externo.copy() # duplicate linked
            ob.data = cilindro_externo.data.copy() # optional: make this a real
duplicate (not linked)
            bpy.context.scene.objects.link(ob) # add to scene
            ob.location += Vector(moveTo);

for ob in bpy.context.scene.objects:
    if ob.type == 'MESH':
        ob.select = True
        bpy.context.scene.objects.active = ob
    else:
        ob.select = False
bpy.ops.object.join()
print("done");

print("geracao de protecoes externas");
dim_x, dim_y, dim_z = bpy.context.active_object.dimensions
print(dim_x,dim_y,dim_z);
pecas_agrupadas=bpy.context.scene.objects.active
pecas_agrupadas.name='pecas_agrupadas';
moveTo = (
    (-centro_cilindros+perimetro_maximo/2),
    (-centro_cilindros+perimetro_maximo/2),
    (casca_superior_inferior_cilindro_externo)
);
pecas_agrupadas.location += Vector(moveTo);
distancia_pecas_suporte=1;
xx= (numero_pecas_x*(perimetro_maximo/2))+((numero_pecas_y-
1)*(espacamento_entre_pecas)/2); #dimensoes plano medio peças de apoio em x
yy= 2.5; #dimensoes plano medio peças de apoio em y

```

```

zz= espacamento_entre_peças_z/2+(numero_peças_z*((altura_area_de_esferas + cas
ca_superior_inferior_cilindro_externo*2)/2)); #dimensoes plano medio peças de
apoio em y
xx3= 2*yy+xx+4; #dimensoes plano medio peça de sacrificio em x
yy3=1; #dimensoes plano medio peça de sacrificio em y
xa= numero_peças_y*perimetro_maximo/2+((numero_peças_x-
1)*(espacamento_entre_peças)/2);
ya= espacamento_entre_peças+numero_peças_y*perimetro_maximo+yy+((numero_peças_
y-1)*(espacamento_entre_peças));
ya2= -distancia_peças_suporte-yy;
ya3= espacamento_entre_peças+numero_peças_y*perimetro_maximo+2*yy+yy3+distanci
a_peças_suporte+((numero_peças_y-
1)*(espacamento_entre_peças)); #posição em y da peça de sacrificio
za= zz;
bpy.ops.mesh.primitive_cube_add(location = (xa, ya, za))
bpy.ops.transform.resize(value=(xx, yy, zz))
protecao_1y = bpy.context.active_object;
bpy.ops.mesh.primitive_cube_add(location = (xa, ya2, za))
bpy.ops.transform.resize(value=(xx, yy, zz))
protecao_2y = bpy.context.active_object;
bpy.ops.mesh.primitive_cube_add(location = (xa, ya3, za))
bpy.ops.transform.resize(value=(xx3, yy3, zz))
protecao_3y_sacrificio = bpy.context.active_object;
bpy.ops.mesh.primitive_cube_add(location = (ya, xa, za))
bpy.ops.transform.resize(value=(yy, xx, zz))
protecao_1x = bpy.context.active_object;
bpy.ops.mesh.primitive_cube_add(location = (ya2, xa, za))
bpy.ops.transform.resize(value=(yy, xx, zz))
protecao_2x = bpy.context.active_object;

for ob in bpy.context.scene.objects:
    if ob.type == 'MESH':
        ob.select = True
        bpy.context.scene.objects.active = ob
    else:
        ob.select = False

bpy.ops.object.join()

dim_x, dim_y, dim_z = bpy.context.active_object.dimensions
print(dim_x,dim_y,dim_z);
peças_agrupadas_com_suportes=bpy.context.scene.objects.active
peças_agrupadas_com_suportes.name='peças_agrupadas_com_suportes';

print("done");

destination_path = 'C://avs'
print("criou pasta");

```

```
# if path doesn't exist, create, else skip that step
if not os.path.exists(destination_path):
    os.makedirs(destination_path)

# gather names
names = [o.name for o in bpy.context.selected_objects]

# deselect all
bpy.ops.object.select_all(action='DESELECT')

    # select the object
pecas_agrupadas_com_suportes.select = True;
bpy.ops.wm.save_as_mainfile(filepath="C://avs/agrupamento_diametro42_altura26_
diametro2.5_espacamentoxymeior_espacamentoz0.blend")
print("salvou .blend");
dim_x, dim_y, dim_z = bpy.context.active_object.dimensions
print(dim_x,dim_y,dim_z);
# export object with its name as file name
stl_path = os.path.join(destination_path, 'agrupamento_diametro42_altura26_dia
metro2.5_espacamentoxymeior_espacamentoz0' + '.stl')
bpy.ops.export_mesh.stl(filepath=stl_path)
print("salvou .stl");
```

APÊNDICE B

Porosidade aparente

Análise de Variância

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ (Aj.)	QM (Aj.)
Modelo	28	2107.57	98,58%	2107.57	75.270
Blocos	2	2.06	0.10%	2.06	1.028
Linear	6	2027.66	94,85%	2027.66	337.943
Diâmetro	2	39.87	1,86%	39.87	19.934
Espaçamento	2	138.03	6,46%	138.03	69.014
Tempo de Sinterização	2	1849.76	86,52%	1849.76	924.881
Interações de 2 fatores	12	31.04	1,45%	31.04	2.587
Diâmetro*Espaçamento	4	5.30	0,25%	5.30	1.326
Diâmetro*Tempo de Sinterização	4	9.75	0,46%	9.75	2.439
Espaçamento*Tempo de Sinterização	4	15.98	0,75%	15.98	3.996
Interações de 3 fatores	8	46.81	2,19%	46.81	5.851
Diâmetro*Espaçamento*Tempo de Sinterização	8	46.81	2,19%	46.81	5.851
Erro	52	30.29	1,42%	30.29	0.582
Total	80	2137.85	100,00%		

Permeabilidade

Análise de Variância

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ (Aj.)	QM (Aj.)
Modelo	28	1391109	98,90%	1391109	49682
Blocos	2	1054	0,07%	1054	527
Linear	6	1274735	90,63%	1274735	212456
Diâmetro	2	17092	1,22%	17092	8546
Espaçamento	2	235127	16,72%	235127	117564
Tempo de Sinterização	2	1022516	72,70%	1022516	511258
Interações de 2 fatores	12	88304	6,28%	88304	7359
Diâmetro*Espaçamento	4	2736	0,19%	2736	684
Diâmetro*Tempo de Sinterização	4	1066	0,08%	1066	266
Espaçamento*Tempo de Sinterização	4	84503	6,01%	84503	21126
Interações de 3 fatores	8	27017	1,92%	27017	3377
Diâmetro*Espaçamento*Tempo de Sinterização	8	27017	1,92%	27017	3377
Erro	52	15445	1,10%	15445	297
Total	80	1406554	100,00%		