



44th SENAFOR

28th International Forging Conference
 14th International Sheet Metal Forming Conference / 11th BrDDRG Congress
 3rd International Conference on Innovation in Materials and Manufacturing

Plaza São Rafael Hotel, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil
 October 1, 2 and 3, 2025

Influência do álcool polivinílico (PVA) como agente formador de poros em eletrodos sinterizados obtidos por metalurgia do pó (MP)

Influence of polyvinyl alcohol (PVA) as a space holder on the porosity of sintered electrodes obtained by powder metallurgy (PM)

Willian Delfim da Silva¹
 Clayton André Oliveira da Motta²
 Lirio Schaeffer³

RESUMO

Eletrodos metálicos porosos têm despertado grande interesse em tecnologias de armazenamento e conversão de energia devido à sua elevada área superficial, transporte iônico facilitado e aumento do número de sítios eletroativos. Neste estudo, eletrodos de ferro porosos foram fabricados por meio da rota de metalurgia do pó utilizando álcool polivinílico como agente formador de poros. As misturas de pó foram compactadas uniaxialmente sob pressões de 60, 80, 100 e 120 MPa, seguidas de sinterização em duas etapas, sendo um patamar intermediário a 300 °C para promover a remoção controlada do álcool polivinílico e a 1.050 °C por 30 min sob atmosfera de argônio, com pré-vácuo. A influência do conteúdo de álcool polivinílico na porosidade, morfologia dos poros e conectividade microestrutural foi sistematicamente investigada. As análises morfológicas indicaram que o álcool polivinílico promoveu de forma eficaz a formação de poros abertos e interconectados, com valores de porosidade variando de níveis moderados a elevados, adequados para aplicações eletroquímicas. A variação da pressão de compactação permitiu ajustar a distribuição e o tamanho dos poros, evidenciando o equilíbrio entre a estabilidade mecânica e a porosidade elevada. Análises estruturais confirmaram a estabilidade da fase metálica e a ausência de oxidação significativa. Os resultados demonstram que a técnica de *space holder* utilizando álcool polivinílico é uma abordagem eficiente e reproduzível para controlar a microestrutura e as propriedades funcionais de eletrodos porosos, oferecendo diretrizes importantes para aplicações em baterias, células a combustível e outros dispositivos eletroquímicos.

Palavras-chave: eletrodos porosos; eletrodos sinterizados; técnica de space holder; metalurgia do pó.

¹Mestrando em Processos de Fabricação no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP: 91501-970, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil. E-mail: willian.delfim@ufrgs.br

²Doutorando em Processos de Fabricação no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP: 91501-970, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil. E-mail: clayton.motta@ufrgs.br

³Doutor em Engenharia, coordenador do Centro Brasileiro de Inovação em Conformação Mecânica, professor colaborador na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP: 91501-970, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil. E-mail: schaefer@ufrgs.br

ABSTRACT

Porous metallic electrodes have attracted considerable attention in energy storage and conversion technologies due to their high surface area, enhanced ionic transport, and increased number of electroactive sites. In this study, porous iron electrodes were fabricated using the powder metallurgy route with polyvinyl alcohol as a space holder. Powder mixtures were uniaxially compacted at pressures of 60, 80, 100, and 120 MPa, followed by a two-stage sintering process, being a intermediate dwell at 300 °C to ensure controlled removal of polyvinyl alcohol and at 1,050 °C for 30 min under argon atmosphere, with a preliminary vacuum. The influence of polyvinyl alcohol content on porosity, pore morphology, and microstructural connectivity was systematically investigated. Morphological analyses revealed that polyvinyl alcohol effectively promoted the formation of open and interconnected pores, with porosity values ranging from moderate to high levels suitable for electrochemical applications. The variation of compaction pressure allowed tuning of pore size distribution and densification, highlighting the trade-off between mechanical stability and high porosity. Structural analyses confirmed the stability of the metallic phase and the absence of significant oxide formation. The results demonstrate that the space holder technique using polyvinyl alcohol is an efficient and reproducible approach to tailor the microstructure and functional properties of porous electrodes, providing valuable guidelines for their application in batteries, fuel cells, and other electrochemical devices.

Keywords: porous electrodes; sintered electrodes; space holder technique; powder metallurgy.

1 INTRODUÇÃO

O cenário energético global tem passado por transformações significativas, impulsionadas pela crescente demanda por fontes limpas e pela necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa. A expansão de energias renováveis intermitentes, como solar e eólica, torna imprescindível o desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia eficientes, confiáveis e economicamente viáveis. Nesse contexto, as baterias despontam como dispositivos capazes de, com alta densidade energética, durabilidade e segurança operacional, assumirem um papel central, permitindo não apenas o armazenamento de energia elétrica, mas também o gerenciamento inteligente da oferta e da demanda em redes elétricas modernas e veículos elétricos, promovendo maior estabilidade, confiabilidade e sustentabilidade no fornecimento energético (Yang *et al.*, 2022; Zhou *et al.*, 2016).

Dentre as tecnologias de armazenamento, algumas baterias baseadas em eletrodos metálicos têm se destacado devido à elevada densidade energética e ao potencial para longa vida útil. O desempenho desses sistemas depende não apenas da composição química dos eletrodos, mas também de suas propriedades microestruturais, como porosidade, interconectividade dos poros e distribuição de partículas. A engenharia da microestrutura dos eletrodos é fundamental para ampliar a área eletroativa disponível, facilitar a difusão de íons e otimizar a condução elétrica, promovendo reações eletroquímicas mais rápidas e eficientes. Nesse contexto, eletrodos porosos tornam-se especialmente atrativos para aplicações em sistemas de armazenamento de alta densidade de energia e em dispositivos portáteis, nos quais o equilíbrio entre potência, durabilidade e segurança é essencial (Qu, 2014; Wang *et al.*, 2021).

Materiais metálicos porosos têm ganhado atenção significativa devido às suas excelentes propriedades funcionais, como alta condutividade elétrica e térmica, elevada relação entre resistência e peso, grande área superficial específica e permeabilidade ajustável (Dukhan *et al.*, 2020; Cui *et al.*, 2016). Esses materiais são empregados em diversas aplicações, incluindo filtros, catalisadores, componentes estruturais leves, implantes biomédicos e sistemas de armazenamento de energia (Bętkowska *et al.*, 2025; Zhao *et al.*, 2018). A capacidade de controlar a porosidade e a morfologia dos poros é determinante para otimizar o desempenho em cada aplicação.

A metalurgia do pó (MP) surge como uma rota promissora para a fabricação de materiais metálicos porosos, permitindo flexibilidade na composição de ligas, controle da densidade e ajuste da porosidade (Arifvianto; Zhou, 2014; Jha *et al.*, 2013). Técnicas como prensagem e sinterização possibilitam a obtenção de poros interconectados ou fechados, conforme a necessidade funcional, e podem ser combinadas com métodos complementares, como o uso de agentes formadores de poros, também chamados de *space holders* (SH), para alcançar estruturas mais uniformes e controladas (Yanping *et al.*, 2025; Sathaiiah *et al.*, 2021). Esses métodos apresentam baixo custo, simplicidade operacional e viabilidade industrial, constituindo uma alternativa eficaz frente a processos mais complexos de fundição ou manufatura aditiva (MA).

A configuração adequada da microestrutura porosa é especialmente relevante em eletrodos para sistemas eletroquímicos, onde poros bem distribuídos favorecem a penetração do eletrólito, aumentam a área de reação e reduzem perdas de transporte (Zhou *et al.*, 2016). A escolha dos métodos de fabricação e das condições de processamento influencia diretamente a distribuição, forma e tamanho dos poros, o que, por sua vez, impacta a performance eletroquímica e mecânica do material (Ayub *et al.*, 2022). Consequentemente, o desenvolvimento de estratégias de engenharia microestrutural tem se mostrado essencial para otimizar eletrodos destinados a aplicações de alta potência e longo ciclo de vida.

Diante desse cenário, a presente pesquisa se insere na investigação de materiais metálicos porosos produzidos por MP, buscando compreender como diferentes abordagens de fabricação podem influenciar a estrutura e as propriedades finais dos eletrodos. Ao explorar técnicas de manipulação da porosidade e das características microestruturais, este trabalho contribui para a ampliação do conhecimento sobre o desenvolvimento de materiais funcionais de alto desempenho, com potencial aplicação em sistemas de armazenamento de energia e tecnologias associadas a energias renováveis.

2 MATERIAIS POROSOS METÁLICOS

Materiais porosos sólidos são constituídos por uma fase contínua que garante a sustentação estrutural, e por uma fase fluida, que preenche os vazios interconectados e estabelece interação com o meio externo. Para serem classificados como porosos, devem atender a dois critérios fundamentais, sendo o primeiro a presença de um volume expressivo de poros e o segundo a existência de uma rede porosa projetada para conferir propriedades específicas de desempenho. Dessa forma, a porosidade deve ser compreendida não apenas como um atributo estrutural, mas como uma fase funcional incorporada de maneira deliberada durante o processo de concepção e engenharia do material (Liu; Chen, 2014).

Os metais porosos representam uma classe relativamente recente de materiais de engenharia, desenvolvidos com o objetivo de atender simultaneamente a requisitos estruturais e funcionais. Essa categoria de materiais apresenta um conjunto de propriedades vantajosas entre as quais se destacam a baixa densidade aparente, a elevada área superficial

específica, a baixa condutividade térmica, a elevada permeabilidade, a capacidade de dissipação e gerenciamento de energia, o amortecimento mecânico, a supressão de vibrações, a absorção sonora e a blindagem eletromagnética (Liu; Chen, 2014; Dukhan *et al.*, 2020). A multifuncionalidade, característica principal desses materiais, justifica sua ampla gama de aplicações que abrange filtros, separadores de fluidos, trocadores de calor, dissipadores de chama, silenciadores, amortecedores, eletrodos porosos, suportes catalíticos, implantes biomédicos, blindagens eletromagnéticas e componentes estruturais leves (Liu; Chen, 2014; Zhao *et al.*, 2018).

A microestrutura desses materiais é fortemente influenciada pelos métodos de processamento adotados e pela natureza das matérias-primas utilizadas. A porosidade total, o tamanho médio dos poros e a respectiva distribuição configuram parâmetros estruturais determinantes para o desempenho. Entre as características mais relevantes encontram-se o controle do tamanho dos poros, a possibilidade de ajuste nos níveis de porosidade, a elevada área superficial específica e a estabilidade estrutural sob altas temperaturas ou em condições de ciclos térmicos repetidos (Liu; Chen, 2014; Francis, 2016). Avanços recentes têm explorado abordagens baseadas em processos como a MP, a síntese de espumas metálicas e métodos de MA, o que possibilita a concepção de geometrias hierárquicas e amplia o potencial de aplicação em áreas que incluem armazenamento e conversão de energia, sensores e catálise (Dukhan *et al.*, 2020).

2.1 CLASSIFICAÇÃO E PARÂMETROS CARACTERIZADORES

Os materiais porosos podem ser classificados de acordo com a morfologia de seus poros em duas categorias principais, entre poros fechados que não estabelecem conexão com o ambiente externo, e poros abertos que mantêm comunicação direta com o meio, sendo estes subdivididos em poros cegos, caracterizados pela presença de apenas uma extremidade aberta, e poros passantes, que apresentam ambas as extremidades abertas (Jang; Kang, 2022). A Figura 1 apresenta essas diferentes morfologias de poros segundo a classificação proposta pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*).

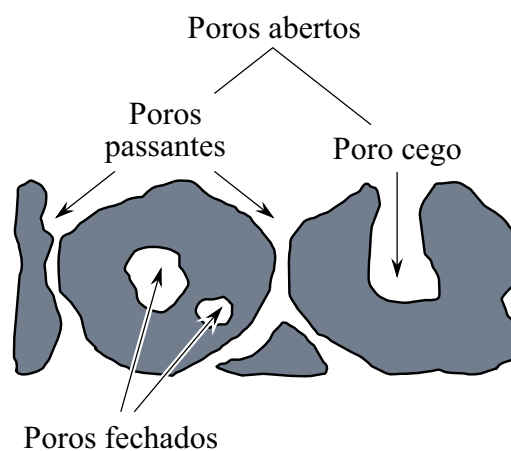


Figura 1 — Morfologias de poros em materiais porosos.

Fonte: Jang e Kang (2022).

Os principais parâmetros arquitetônicos que influenciam as propriedades dos metais porosos são a fração volumétrica de poros, também denominada de porosidade, e o

tamanho dos poros. Outras características relevantes incluem a forma, a tortuosidade, a conectividade, a orientação e a distribuição desses elementos (Dukhan *et al.*, 2020).

A densidade real corresponde à densidade intrínseca do material, obtida pela exclusão de poros e vazios interparticulares, sendo equivalente à densidade teórica do sólido na ausência de porosidade. A densidade aparente considera o volume total do material, incluindo poros fechados e poros inacessíveis a fluidos de referência. Por sua vez, a densidade global, também denominada densidade *bulk*, abrange todos os poros e os vazios interparticulares presentes entre as partículas soltas (Rouquérol *et al.*, 1994).

A análise da distribuição dos poros em materiais porosos é fundamental para a compreensão de seu comportamento estrutural e funcional, uma vez que a morfologia e a conectividade dos poros exercem influência direta sobre propriedades como permeabilidade, difusão e área superficial específica. A Figura 2 ilustra a distribuição de poros em um eletrodo poroso, evidenciando a heterogeneidade característica dessas estruturas.

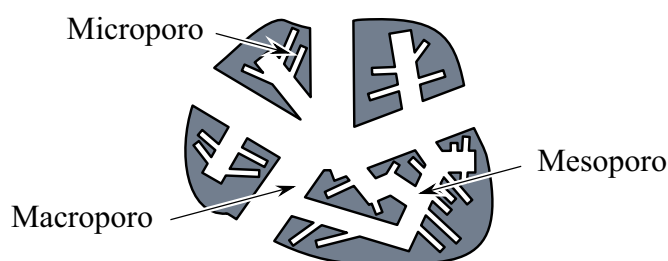


Figura 2 — Distribuição de poros em um eletrodo poroso.

Fonte: Qu (2014).

De acordo com a classificação estabelecida pela IUPAC, os poros são categorizados em três faixas de tamanho distintas. Os microporos apresentam largura inferior a 2 nm, os mesoporos possuem largura entre 2 e 50 nm e os macroporos apresentam largura superior a 50 nm (Rouquérol *et al.*, 1994; Qu, 2014). A área superficial de um material poroso corresponde à soma das contribuições de todos os poros presentes na estrutura. Em termos gerais, a porosidade de uma massa de material sólido está intrinsecamente relacionada ao tamanho das partículas que a constituem (Qu, 2014).

2.2 ELETRODOS POROSOS

Metais porosos caracterizam-se por elevada condutividade elétrica e notável capacidade de autossustentação, associados a uma rede de numerosos poros internos e a uma extensa área superficial efetiva. Propriedades essas que conferem-lhes grande potencial para aplicações em sistemas de armazenamento eletroquímico, células a combustível, baterias de ar e células fotovoltaicas (Liu; Chen, 2014).

Eletrodos porosos são capazes de compensar a taxa intrínseca lenta de reações eletroquímicas heterogêneas ao fornecer uma grande área interfacial por unidade de volume. A compactação desses eletrodos pode reduzir a queda de potencial ôhmico, diminuindo a distância que a corrente elétrica deve percorrer e, conseqüentemente, fornecendo vantagens claras na redução de perdas em bateria (Newman; Tiedemann, 1974). Nesses dispositivos, a reação ocorre em toda a espessura do eletrodo, com o plano de reação distribuído, que reduz consideravelmente as limitações de difusão e a queda ôhmica (Santhanagopalan; White, 2009).

Um eletrodo poroso pode ser definido como um sólido compósito contendo espaços vazios interconectados que constituem uma porção significativa do volume, de modo a modificar o seu comportamento eletroquímico. Trata-se de uma matriz sólida contendo uma quantidade suficiente de vazios cujas dimensões geométricas são pequenas em comparação com as dimensões totais do eletrodo (Santhanagopalan; White, 2009).

As propriedades físicas fundamentais que caracterizam um eletrodo poroso são a porosidade da matriz e a distribuição do tamanho dos poros. A porosidade representa a fração de vazios em relação ao volume total do eletrodo, e fornece uma medida da quantidade de eletrólito disponível para as reações eletroquímicas. A distribuição do tamanho dos poros pode ser utilizada como parâmetro de projeto para controlar ou regular a taxa das reações internas (Santhanagopalan; White, 2009). A tortuosidade dos poros é outro parâmetro crítico, que caracteriza a resistência oferecida pela fase eletrolítica ao transporte iônico e definida como a razão entre a distância efetiva percorrida pelos íons e a espessura geométrica do eletrodo poroso (Santhanagopalan; White, 2009).

Entre as linhas de pesquisa mais relevantes está a descoberta de novos materiais para eletrodos. Outra estratégia para melhorar a densidade de energia e potência consiste na engenharia do eletrodo, que envolve modificações no projeto e na estrutura para aumentar a fração de material ativo e otimizar propriedades de transporte (Nie *et al.*, 2021). Eletrodos sinterizados espessos podem oferecer densidade de energia e capacidade por área superiores em nível de célula, embora apresentem menor utilização da capacidade baseada em massa em taxas de carga e descarga elevadas, devido a limitações de transporte iônico e eletrônico (Nie *et al.*, 2021). Assim, a área superficial eletroquimicamente acessível torna-se mais relevante para a engenharia de eletrodos do que a área superficial física total

Entre as linhas de pesquisa mais relevantes destaca-se a descoberta de novos materiais para eletrodos. Outra estratégia para aumentar a densidade de energia e de potência consiste na engenharia do eletrodo, que envolve modificações no projeto e na estrutura, visando incrementar a fração de material ativo e otimizar as propriedades de transporte (Nie *et al.*, 2021). Eletrodos espessos sinterizados podem proporcionar densidade de energia e capacidade por área superiores em nível de célula, embora apresentem menor aproveitamento da capacidade específica em função de altas taxas de carga e descarga, devido a limitações no transporte iônico e eletrônico (Nie *et al.*, 2021). Assim, a área superficial eletroquimicamente acessível torna-se mais relevante para a engenharia de eletrodos do que a área superficial física total (Qu, 2014).

3 METALURGIA DO PÓ

A MP é uma técnica de fabricação metal-mecânica versátil que utiliza partículas de pós para produzir componentes sólidos com propriedades estruturais e funcionais controladas. Um pó consiste de partículas sólidas cujas dimensões variam de nanômetros a micrômetros, e os processos baseados em pós metálicos, agrupadas sob o termo MP, são amplamente utilizados na produção de peças metálicas complexas com controle preciso de porosidade e geometria (Francis, 2016).

O processo convencional de metalurgia do pó compreende a transformação das partículas metálicas em componentes sólidos por meio de compactação e aquecimento controlado. Inicialmente, os pós metálicos, que podem ser elementares ou ligas pré-formadas, são combinados com aditivos e lubrificantes, formando uma mistura homogênea que facilita o manuseio e melhora a fluidez do particulado durante a compactação. Em seguida, essa mistura é submetida à compactação em moldes sob altas pressões, promovendo

a densificação por deformação plástica localizada das partículas, rearranjo estrutural e preenchimento parcial dos vazios intersticiais. Posteriormente, as peças compactadas são submetidas à sinterização, um tratamento térmico realizado em temperaturas abaixo do ponto de fusão do metal, que favorece a difusão sólida, consolida a estrutura e incrementa a resistência mecânica, resultando em componentes densos e coesos com microestruturas controladas (Rodríguez-Contreras *et al.*, 2021; Francis, 2016).

Materiais sinterizados porosos podem apresentar estrutura isolada e fechada com baixa porosidade, ou estrutura aberta e conectada com alta porosidade. A MP constitui um método versátil para a produção de metais porosos, onde a taxa de poros, o tamanho dos poros e a distribuição do tamanho dos poros dos materiais resultantes podem ser efetivamente controlados (Liu; Chen, 2014).

3.1 TÉCNICA DE *SPACE HOLDER*

As técnicas de SH permitem controlar parâmetros de porosidade, como a morfologia e a fração volumétrica de poros, preservando ao mesmo tempo a resistência mecânica do componente. A combinação da MP com a técnica de SH possibilita a obtenção de peças com altos níveis de porosidade, tipicamente entre 60% e 80%, distribuídos de forma homogênea ao longo de todo seu volume, sendo essa distribuição influenciada pela natureza do material utilizado como SH (Rodríguez-Contreras *et al.*, 2021).

O método de SH baseia-se na incorporação de estruturas voláteis em forma de partículas, como polímeros e sais, na mistura de pós metálicos para atuarem como agentes formadores de poros. A forma, o tamanho e a quantidade das partículas de SH constituem os principais parâmetros de controle e influenciam as características finais da microestrutura porosa, sendo as quantidades de pó metálico e de SH calculadas para atingir a fração de poros desejada (Cavilha Neto *et al.*, 2022). As partículas de SH são removidas por processos químicos ou térmicos, antes ou durante a sinterização, promovendo a formação de uma rede de poros interconectados (Rodríguez-Contreras *et al.*, 2021; Cavilha Neto *et al.*, 2022). A Figura 3 apresenta uma representação esquemática dos efeitos do SH na formação da estrutura porosa.

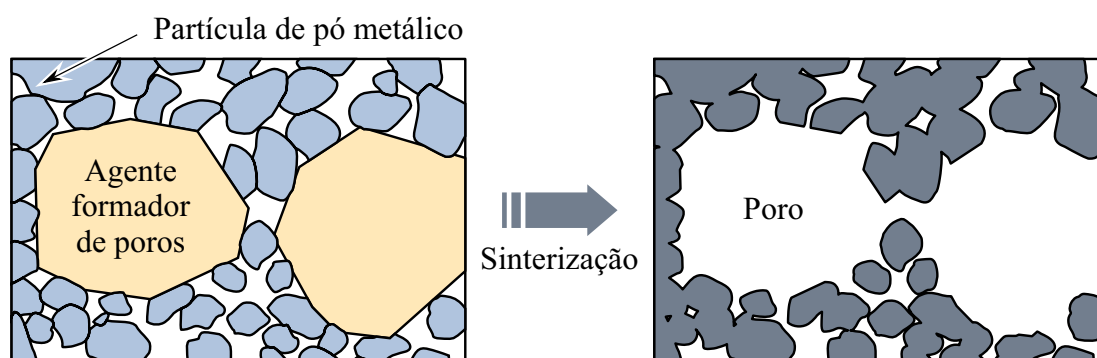


Figura 3 — Representação dos efeitos do método de SH.

Fonte: Ishizaki, Komarneni e Nanko (1998).

Uma ampla variedade de materiais pode ser utilizada como SH, incluindo sais solúveis como carbonato de amônio (NH_4HCO_3), ureia, cloreto de potássio (KCl) e cloreto de amônio (NH_4Cl), polímeros como polimetil metacrilato (PMMA), álcool polivinílico (PVA) e metilcelulose, hidretos metálicos como hidreto de titânio (TiH_2) e outros materiais como esferas metálicas, partículas cerâmicas, cânfora, ácido esteárico, magnésio (Mg) e

cenosferas. Um agente formador de poros ideal deve atender a critérios como baixo custo, fácil remoção, disponibilidade nas formas e tamanhos desejados e estabilidade mecânica sob as pressões de compactação, evitando deformação ou fratura. A remoção completa das partículas de SH é essencial para alcançar a porosidade desejada e evitar a contaminação por partículas de SH residuais. A fração volumétrica do material de SH é determinada de acordo com a porosidade desejada enquanto o tamanho das partículas é escolhido para controlar o tamanho final dos macroporos (Rodríguez-Contreras *et al.*, 2021).

A Figura 4 ilustra os mecanismos de formação de poros através da técnica de SH, evidenciando as diferentes etapas do processo.

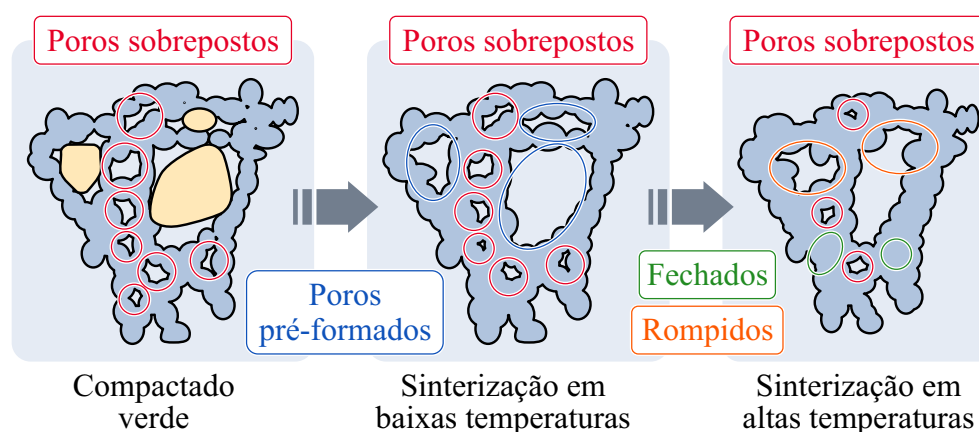


Figura 4 — Mecanismos de formação de poros pelo método de SH.

Fonte: adaptado de Li *et al.* (2020).

O procedimento SH permite o controle da quantidade e forma dos poros assim como o controle dimensional das peças produzidas com baixo custo. Durante o processo, os formadores de poros não interagem quimicamente com o metal e são facilmente removidos em etapas posteriores. A porosidade é regulada pela quantidade e pela forma do SH adicionado e, de modo geral, a sua remoção é realizada por ação térmica ou solventes (Cavilha Neto *et al.*, 2022).

3.2 ETAPAS DO PROCESSO COM *SPACE HOLDER*

O método de SH inicia-se com mistura para a homogeneização do pó da matriz metálica e das partículas formadoras de poros. A seleção e o preparo adequados das partículas de pó metálico são essenciais antes do início da fabricação, pois as propriedades do material poroso final dependem diretamente das características dos materiais precursores (Arifvianto; Zhou, 2014). A Figura 5 apresenta um esquema detalhado da rota completa de fabricação utilizando a técnica de SH.

Existem duas técnicas que podem ser usadas para o preparo de pós de liga, nomeadamente a técnica de pré-liga, em que um ou mais elementos são incorporados ao metal base antes da atomização do pó, e a técnica de elementos misturados, que envolve a mistura de partículas de diferentes pós elementares, por exemplo, em um moinho de bolas planetário (Arifvianto; Zhou, 2014).

O uso de partículas de pó com geometria angular proporciona maior resistência verde, enquanto compactados obtidos a partir de partículas esféricas apresentam tendência a colapsar, especialmente durante a remoção do SH, devido ao menor intertravamento mecânico entre as partículas inicialmente esféricas (Arifvianto; Zhou, 2014).

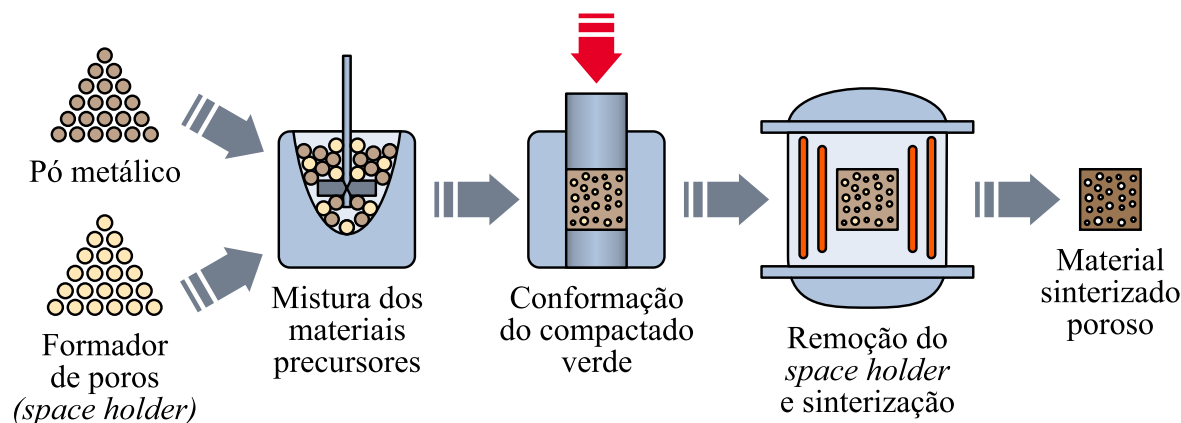


Figura 5 — Esquema ilustrativo da rota de fabricação com o método de SH.

Fonte: adaptado de Arifvianto e Zhou (2014).

A compactação é realizada após a mistura para conferir resistência verde suficiente, mantendo a integridade da mistura de pó da matriz metálica e partículas de espaço durante as etapas subsequentes, de remoção do SH e de sinterização. As técnicas de compactação compreendem compactação uniaxial em matriz, compactação isostática e moldagem por injeção (MIM), podendo ser conduzidas à temperatura ambiente, a compactação a frio, ou em temperaturas elevadas, por *hot pressing* (Arifvianto; Zhou, 2014).

Duas técnicas são comumente empregadas para remoção do SH, por tratamento térmico ou por lixiviação em líquido. A remoção térmica baseia-se na decomposição e evaporação do material formador de espaço a temperaturas superiores à sua temperatura de decomposição específica. A determinação da temperatura ideal para remoção completa do SH é frequentemente realizada por ensaio de análise térmica (Arifvianto; Zhou, 2014).

A sinterização é realizada em altas temperaturas, promovendo a coalescência das partículas da matriz metálica nas pré-formas compactadas. Esse processo pode ser realizado em ciclo único, incluindo um patamar inicial para remoção do SH. A temperatura de sinterização é definida em função da temperatura de fusão do material, sendo que a faixa otimizada situa-se entre 60 e 80% da sua temperatura de fusão (Cavilha Neto *et al.*, 2022).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria-prima principal utilizada neste estudo corresponde ao pó de ferro atomizado em água, comercialmente denominado ASC 100.29 e produzido pela empresa sueca Höganäs®. Esse material apresenta pureza química superior a 99,91%, elevada compressibilidade e partículas de morfologia predominantemente irregular, conforme imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrada na Figura 6. A combinação dessas características favorecem a compactabilidade do pó, promovendo a formação de compactados verdes mais homogêneos.

A análise granulométrica foi conduzida por difração a laser, sendo o histograma de distribuição de tamanhos de partículas apresentada na Figura 7. As partículas do pó de ferro apresentaram diâmetros variando entre 0,2 e 300 μm , com valor médio de 98,64 μm . Na distribuição acumulada, verificou-se que 10% do particulado possui diâmetro inferior a 40,22 μm , 50% encontra-se em 93,03 μm e 90% apresenta diâmetro inferior a 164,31 μm . A densidade aparente do material, conforme informado pelo fabricante, é de 2,98 g/cm^3 .

Como SH, foi empregado álcool polivinílico (PVA) em pó, fornecido pela empresa

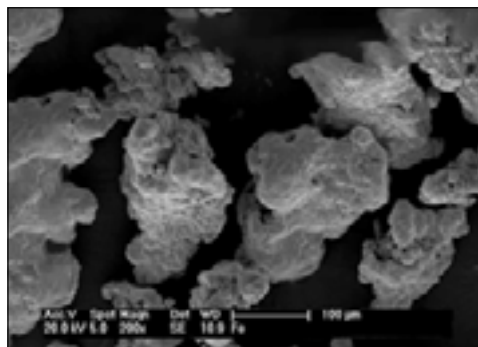


Figura 6 — Partículas do pó de ferro ASC 100.29 analisada por MEV.

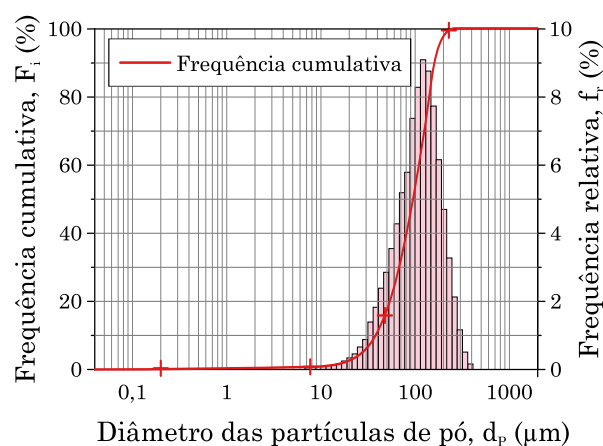


Figura 7 — Distribuição granulométrica do pó de ferro ASC 100.29.

Neon Reagentes Analíticos, com densidade aparente de $1,27 \text{ g/cm}^3$, cuja aparência é apresentada na Figura 8. O PVA exerce papel fundamental no processo, desempenhando função dupla ao atuar inicialmente como ligante orgânico, conferindo resistência mecânica aos compactos na condição verde, e ao promover a formação de poros interconectados após sua decomposição térmica durante o ciclo de sinterização.



Figura 8 — Aparência amostral do álcool polivinílico.

O PVA foi previamente moído em moinho planetário da marca Retsch®, modelo PM-100, operando a 140 rpm por 15 min com o objetivo de reduzir aglomerados e uniformizar a granulometria. Após a moagem, o pó foi classificado por agitação magnética em peneira de 100 *mesh*, cerca de $150 \mu\text{m}$, eliminando partículas grosseiras remanescentes e garantindo uma distribuição granulométrica mais fina e homogênea.

Duas composições distintas de pós metálicos foram preparadas, sendo a primeira

composta por pó de ferro com adição de 1% em massa de estearato de zinco como lubrificante, enquanto a segunda incluiu adicionalmente 10% em massa de PVA. A homogeneização das misturas foi realizada em misturador do tipo duplo cone por 30 min, assegurando dispersão uniforme do lubrificante e do SH.

A compactação dos pós ocorreu em matriz cilíndrica de aço ferramenta austenítico AISI D6 com diâmetro interno de 13 mm, obtendo-se corpos verdes de 3 mm de espessura, utilizando prensa hidráulica da marca Marcon®, modelo MPH-15, sob pressões uniaxiais de 60, 80, 100 e 120 MPa. Os parâmetros de composição, pressão de compactação e temperatura de sinterização das amostras estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de processamento das amostras sinterizadas.

Identificação da amostra	Composição do material	Pressão de compactação, P_C [MPa]	Temperatura de sinterização, ϑ_S [°C]
1	Fe	60	1.050
2	Fe	80	1.050
3	Fe	100	1.050
4	Fe	120	1.050
5	Fe + 10% PVA	60	1.050
6	Fe + 10% PVA	80	1.050
7	Fe + 10% PVA	100	1.050
8	Fe + 10% PVA	120	1.050

Os compactados verdes foram sinterizados em forno resistivo horizontal do tipo mufla, fabricado pela empresa Sanchis Fornos Industriais®, modelo Tubular 1600, com vácuo prévio e sob atmosfera de argônio puro em pressão positiva de 0,6 bar e vazão volumétrica de 2 L/min como gás de arraste, visando minimizar a oxidação devido à reatividade do material. O ciclo térmico, representado na Figura 9, compreendeu dois patamares, adotando taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo o primeiro destinado à remoção do PVA a 300 °C, mantido por 15 min, e o segundo à sinterização do ferro a 1.050 °C, com patamar mantido por 30 min e posterior resfriamento controlado até a temperatura ambiente.

As propriedades físicas foram determinadas a partir da densidade absoluta das amostras sinterizadas, ρ_S (g/cm³), aplicando-se o princípio de Arquimedes conforme as normas MPIF Standard 42 e ASTM B962-17. A densidade absoluta foi calculada segundo a Equação 1, a partir da massa e do volume de fluido deslocado pelas amostras quando imersas em líquido de densidade conhecida.

$$\rho_S = \left(\frac{m_S}{m_S - m_I} \right) \cdot \rho_L \quad (1)$$

Onde:

ρ_S é a densidade absoluta do sinterizado, em g/cm³;

m_S é a massa seca do sinterizado, em g;

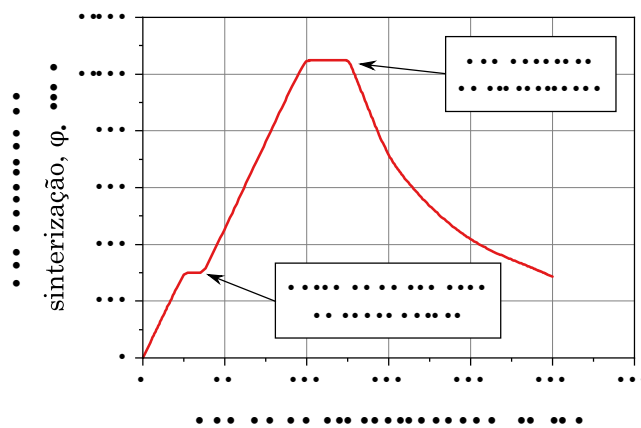


Figura 9 — Perfil térmico do ciclo de sinterização adotado.

m_I é a massa imersa do sinterizado, em g;

ρ_L é a densidade do líquido em que o sinterizado é imerso, em g/cm^3 .

A porosidade absoluta das amostras sinterizadas, ρ_S (%), foi estimada utilizando a Equação 2, relacionando a densidade absoluta com a densidade teórica do material, ρ_T (g/cm^3), que para o ferro é cerca de $7,87 \text{ g}/\text{cm}^3$.

$$\phi_S = \left(1 - \frac{\rho_S}{\rho_T}\right) \cdot 100 \quad (2)$$

Onde:

ϕ_S é a porosidade absoluta do sinterizado, em %;

ρ_S é a densidade absoluta do sinterizado, em g/cm^3 ;

ρ_T é a densidade teórica do material, em g/cm^3 .

Em complemento, a morfologia superficial foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando equipamento da marca JEOL®, modelo JSM 6510-LV, operando a uma tensão de 20 kV, acoplado a um sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) da marca Noran®, o qual permitiu a determinação da composição elementar das amostras sinterizadas.

A análise de fases foi realizada por difração de raios X (DRX) em difratômetro da marca Phillips®, modelo X'Pert MPD, com radiação $\text{CuK}\alpha$ e comprimento de onda de $1,5418 \text{ \AA}$. O equipamento operou sob tensão de aceleração de 40 kV, realizando varredura angular em um ângulo 2θ no intervalo de 20° a 80° , com passo de $0,05^\circ$ e um tempo de aquisição de 1 segundo. Os difratogramas foram processados no *software* X'Pert HighScore Plus, utilizando dados do Crystallography Open Database (COD) para correlacionar os picos identificados, possibilitando a investigação da formação de fases secundárias durante a sinterização, bem como a avaliação da pureza da matriz metálica.

Ensaio de microdureza Vickers, μHV ($\text{HV}_{0,5 \text{ kgf}}$), foram realizados seguindo as recomendações da norma MPIF Standard 51, específica para caracterização de componentes fabricados por MP. As medições foram efetuadas em microdurômetro digital Shimadzu®, modelo HMV 2000, utilizando penetrador de diamante tipo pirâmide e carga de $0,5 \text{ kgf}$ aplicada por 15 s, em conformidade com a norma ASTM E384-17 para microindentações de materiais. Foram realizadas três indentações em diferentes regiões de cada amostra,

correspondentes ao raio interno, médio e externo, sendo a média dos valores obtidos utilizada para comparação entre os corpos convencionais e aqueles contendo PVA como SH. A análise permitiu correlacionar a presença de porosidade induzida pelo PVA com a resistência mecânica local da matriz sinterizada, considerando as diferentes pressões de compactação investigadas.

5 RESULTADOS

A densidade absoluta das amostras sinterizadas, determinada pelo método de Arquimedes, variou de 4,94 a 6,73 g/cm³ para as amostras obtidas por MP, enquanto para aquelas produzidas pelo método SH os valores situaram-se entre 3,56 e 4,59 g/cm³. Conforme apresentado na Figura 10, em ambas as rotas de processamento verificou-se uma tendência de crescimento da densidade final com o aumento da pressão de compactação, comportamento este associado à maior eficiência de empacotamento das partículas durante a etapa de compactação. Contudo, mesmo sob condições equivalentes de pressão, os eletrodos processados por MP convencional apresentaram densidades significativamente superiores às registradas nos eletrodos obtidos pelo método SH contendo 10% de PVA.

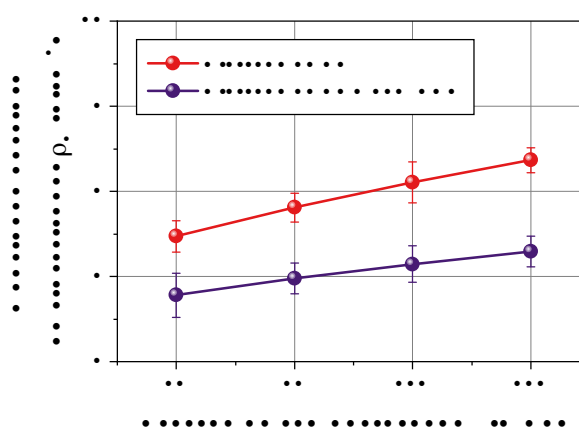


Figura 10 — Densidade absoluta das amostras em função da pressão de compactação.

Na Figura 11 são apresentados os resultados de porosidade das amostras sinterizadas. Para as amostras obtidas por MP convencional, a porosidade variou de 37,2% na compactação a 60 MPa para 14,6% na compactação a 120 MPa. Por sua vez, para aquelas fabricadas pelo método SH com adição de PVA, os valores situaram-se entre 54,7% e 41,6%, para pressões de 60 e 120 MPa, respectivamente.

Observa-se que as amostras processadas pelo método SH apresentaram porosidade significativamente superior em comparação às obtidas por MP sob as mesmas condições de compactação, representando incrementos relativos de 47,0% a 60 MPa e de 184,9% a 120 MPa. Esse comportamento confirma o papel do PVA como agente formador de poros, cuja decomposição e remoção durante a sinterização promove a geração de vazios intencionais na matriz metálica, resultando em redução substancial da densidade absoluta. Dessa forma, a introdução controlada do agente formador permite modular a fração volumétrica de porosidade sem comprometer a conformação global do pó, exercendo efeito direto sobre a microestrutura. Em síntese, embora o aumento da pressão de compactação favoreça a densificação das amostras, a presença do PVA exerce influência predominante na determinação da porosidade, na estabilidade dimensional e na contração volumétrica,

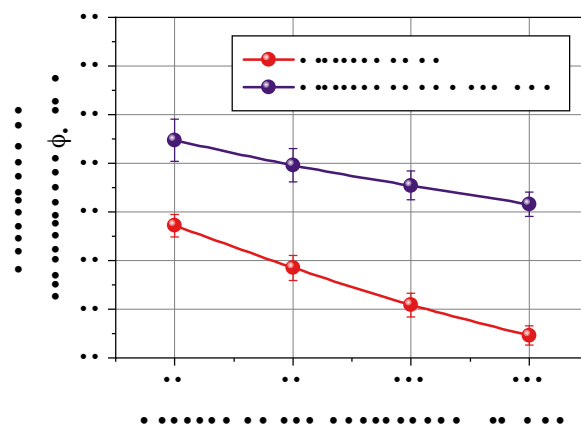


Figura 11 — Porosidade das amostras em função da pressão de compactação.

impactando de maneira significativa os mecanismos de sinterização e consolidação do material.

As micrografias obtidas por MEV, apresentadas na Figura 12, revelam diferenças estruturais marcantes entre as amostras obtidas nas distintas condições de processamento.

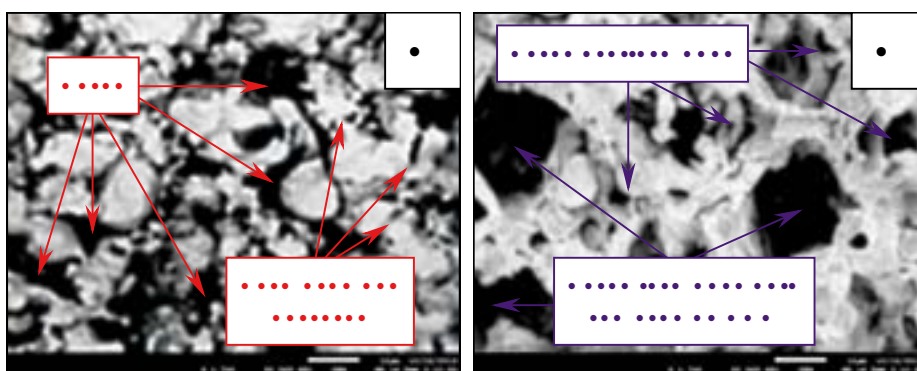


Figura 12 — Microscopias eletrônicas de varredura das amostras dos eletrodos.

A) Amostra obtida por MP; B) Amostra obtida pelo método de SH.

A amostra fabricada por MP apresenta uma estrutura caracterizada pela predominância de microporos, cuja sobreposição gera canais interconectados, resultado do empacotamento e da sinterização das partículas de ferro, o que promove elevado contato superficial entre elas, favorece os mecanismos de consolidação da estrutura por meio da formação de pescoços e amplia a área superficial ativa. Em contraste, a amostra obtida pelo método de SH exibe uma arquitetura de poros dupla e hierárquica, na qual macroporos regulares, decorrentes da remoção das partículas de PVA, são circundados por paredes celulares que contêm uma rede de microporos, evidenciando o papel do espaçador na definição da microestrutura e na formação de uma rede porosa hierárquica.

A análise da composição química por EDS, apresentada na Figura 13, complementa as observações de MEV, evidenciando os principais elementos presentes e permitindo relacionar sua distribuição com a microestrutura das amostras.

O ferro é o elemento químico predominante nas amostras, com os picos característicos Fe-L α e Fe-K α confirmando a presença da matriz metálica base, além da linha secundária Fe-K β observada na amostra produzida pelo método de SH. A ausência de outros elementos indica que a integridade da matriz metálica não foi comprometida e que o PVA utilizado

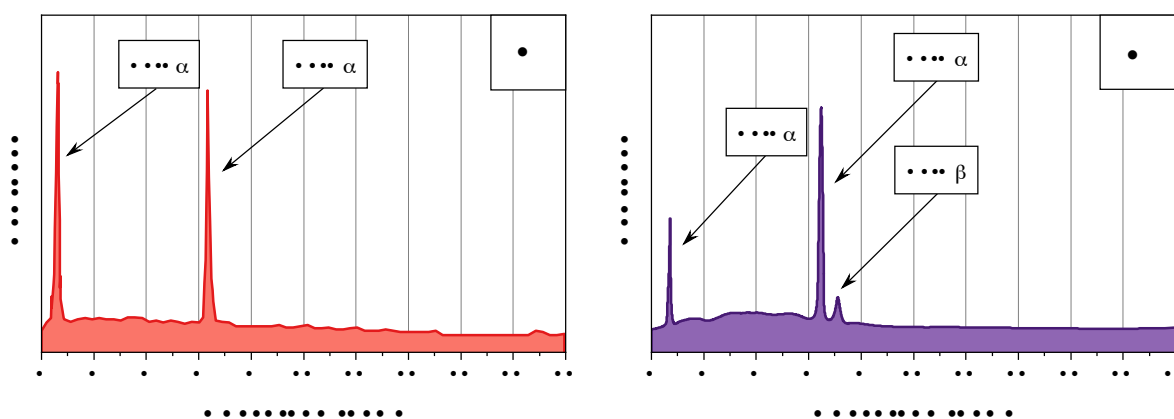


Figura 13 — Espectroscopias de raios X por dispersão de energia das amostras.

A) Amostra obtida por MP; B) Amostra obtida pelo método de SH.

no processamento foi completamente removido durante a sinterização, sem deixar resíduos. Na amostra obtida por MP, a presença de oxigênio foi apenas indicativa, sugerindo possível oxidação superficial pós-sinterização, possivelmente durante o manuseio, mas em níveis abaixo do limite de detecção, sem evidências de formação de fases oxidadas ou de contaminação significativa.

Os difratogramas de DRX, apresentados na Figura 14, permitem a identificação dos picos característicos das fases cristalinas presentes nas amostras. Pequenos deslocamentos desses picos em relação aos padrões cristalográficos podem ser atribuídos a tensões residuais induzidas pelo processo de sinterização, sem, contudo, comprometer a estrutura cristalina do material.

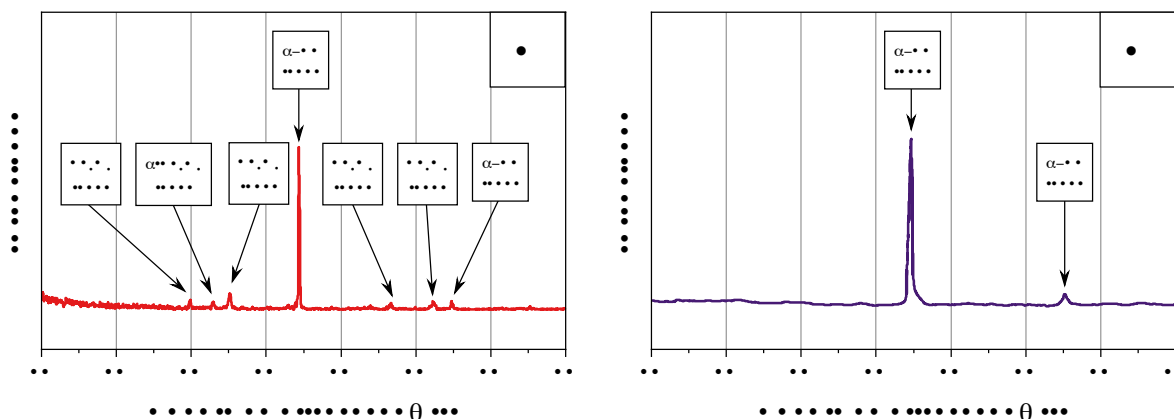


Figura 14 — Espectros de difração de raios X das amostras dos eletrodos.

A) Amostra obtida por MP; B) Amostra obtida pelo método de SH.

A análise dos difratogramas revelou que, tanto para as amostras obtidas por MP quanto pelo método SH, o pico principal em $44,4^\circ$ é característico da fase ferrítica (α -Fe), correspondente ao plano cristalográfico (110) da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Em ambas as condições, observou-se ainda um pico secundário em $64,7^\circ$, associado à α -Fe e referente ao plano (200). Na amostra obtida por MP, foram identificados picos adicionais relacionados à formação de óxidos de ferro, destacando-se a presença de magnetita (Fe_3O_4), evidenciada pelos picos em $29,8^\circ$ de plano (220), $35,2^\circ$ de plano (311), $56,7^\circ$ de plano

(511) e $62,3^\circ$ de plano (440). Além disso, verificou-se a ocorrência de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), indicada pelo pico em $32,9^\circ$ e plano cristalográfico (104).

A formação de fases oxidadas em menor quantidade nas amostras fabricadas por MP pode estar associada à oxidação superficial, decorrente da retirada do forno e da subsequente exposição ao ar em temperaturas próximas de 400°C , fenômeno relatado por Bai *et al.* (2019) e Gonçalves *et al.* (2020), e condicionado pelas variáveis de atmosfera e taxa de resfriamento.

A análise da microdureza Vickers em função da pressão de compactação, apresentada na Figura 15, evidenciou uma relação diretamente proporcional para ambas as condições de processamento.

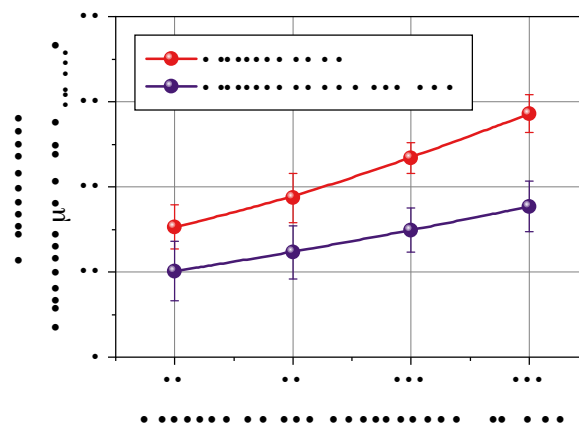


Figura 15 — Microdureza das amostras em função da pressão de compactação.

A amostra de eletrodo produzida por MP apresentou microdureza superior em toda a faixa de pressão, variando de 15,3 a 28,6 $\text{HV}_{0,5 \text{ kgf}}$ para pressões de 60 a 120 MPa. Em contraste, a amostra obtida pelo método de SH apresentou valores significativamente menores, entre 10,1 e 17,7 $\text{HV}_{0,5 \text{ kgf}}$, na mesma faixa de pressão. Como esperado, essa diferença é atribuída à presença de poros adicionais introduzidos pelo PVA e às distintas dinâmicas de consolidação durante a sinterização, que resultam em menor densidade e, conseqüentemente, menor resistência à deformação plástica.

Além disso, a densificação mostrou-se mais eficiente com o aumento da pressão de compactação, ampliando a diferença entre os valores de microdureza obtidos pelos dois métodos. Esses resultados corroboram a importância da densificação na melhoria das propriedades mecânicas, uma vez que pressões elevadas favorecem a uniformidade da microestrutura e aumentam a resistência à deformação plástica.

6 CONCLUSÃO

A síntese de eletrodos de ferro porosos por MP mostrou-se viável, com ênfase na adição de PVA como agente formador de poros pelo método de SH e na variação da pressão de compactação. A incorporação de PVA resultou em aumento significativo da porosidade, promovendo a formação de poros interconectados e uma distribuição mais homogênea, enquanto os corpos sinterizados pela rota convencional de MP apresentaram menor porosidade e poros de geometria menos uniforme.

A variação da pressão de compactação exerceu efeito direto sobre a densidade relativa dos corpos, de modo que pressões mais elevadas favoreceram a consolidação do

material, mas, conseqüentemente, reduziram a porosidade total. Observou-se, ainda, que o incremento da porosidade esteve associado à redução da microdureza, evidenciando a relação entre a formação de poros e a resistência mecânica dos corpos sinterizados.

Os resultados demonstram que os controles da concentração de PVA e da pressão de compactação possibilitam ajustar de forma precisa a microestrutura, a porosidade e a microdureza dos eletrodos de ferro porosos, evidenciando a eficácia da abordagem baseada na técnica de SH e fornecendo subsídios relevantes para o desenvolvimento de materiais metálicos altamente porosos voltados a aplicações eletroquímicas, como a constituição de materiais ativos de eletrodos para armazenamento de energia.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) ao fomento científico e às pesquisas desenvolvidas no Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), a equipe de pesquisadores, técnicos e empresas parceiras do Centro Brasileiro de Inovação em Conformação Mecânica (CBCM).

REFERÊNCIAS

- ARIFVIANTO, B.; ZHOU, J. Fabrication of metallic biomedical scaffolds with the space holder method: a review. **Materials**, Basileia, v. 7, n. 5, p. 3588–3622, 2014.
- AYUB, H. *et al.* Investigating the morphology, hardness, and porosity of copper filters produced via hydraulic pressing. **Journal of Materials Research and Technology**, Amsterdã, v. 19, p. 208–219, 2022.
- BAI, Y. *et al.* Preparation of graphene-carbonyl iron powder@tri-iron tetroxide composite and its better microwave absorption properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Dordrecht, v. 30, p. 5454–5463, 2019.
- BĘTKOWSKA, A. *et al.* Microstructure and mechanical properties of highly porous Hastelloy-X nickel superalloy produced by a space holder approach. **Scientific Reports**, Berlim, v. 15, n. 1, p. 598, 2025.
- CAVILHA NETO, F. *et al.* An overview of highly porous titanium processed via metal injection molding in combination with the space holder method. **Metals**, Basileia, v. 12, n. 5, p. 783, 2022.
- CUI, G. *et al.* Manufacturing of high porosity iron with an ultra-fine microstructure via free pressureless spark plasma sintering. **Materials**, Basileia, v. 9, n. 6, p. 495, 2016.
- DUKHAN, N. *et al.* Porous metals: from nano to macro. **Journal of Materials Research**, Heidelberg, v. 35, n. 19, p. 2529–2534, 2020.
- FRANCIS, L. F. Powder processes. *In:* FRANCIS, L. F. **Materials processing**. Amsterdã: Elsevier, 2016. cap. 5, p. 343–414.

GONÇALVES, A. H. A. *et al.* Synthesis of a magnetic Fe₃O₄/RGO composite for the rapid photo-fenton discoloration of indigo carmine dye. **Topics in Catalysis**, Nova Iorque, v. 63, p. 1017–1029, 2020.

ISHIZAKI, K.; KOMARNENI, S.; NANKO, M. **Porous materials: process technology and applications**. 1. ed. Dordrecht: Springer, 1998. 240 p.

JANG, E. S.; KANG, C. W. An experimental study on pore structural changes of ultrasonic treated Korean paulownia (*Paulownia coreana*). **Wood Science and Technology**, Nova Iorque, v. 56, n. 3, p. 883–898, 2022.

JHA, N. *et al.* Highly porous open cell Ti-foam using NaCl as temporary space holder through powder metallurgy route. **Materials and Design**, Londres, v. 47, p. 810–819, 2013.

LI, H. *et al.* Preparation of nickel porous materials by sintering nickel oxalate and sodium chloride after blending and reduction. **Journal of Materials Research and Technology**, Amesterdã, v. 9, n. 3, p. 3149–3157, 2020.

LIU, P.; CHEN, G. -F. **Porous materials: processing and applications**. 1. ed. Kidlington: Butterworth-Heinemann, 2014. 560 p.

NEWMAN, J.; TIEDEMANN, W. **Porous-electrode theory with battery applications**. Berkeley: Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, 1974. 81 p.

NIE, Z. *et al.* Pore microstructure impacts on lithium ion transport and rate capability of thick sintered electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 168, n. 6, p. 60550, 2021.

QU, D. Fundamental principals of battery design: porous electrodes. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF ELECTROCHEMICAL STORAGE*, 1., 2014, Freiberga. **AIP Conference Proceedings**. Melville: American Institute of Physics, 2014. p. 14–25.

RODRIGUEZ-CONTRERAS, A. *et al.* Powder metallurgy with space holder for porous titanium implants: a review. **Journal of Materials Science and Technology**, Pequim, v. 76, p. 129–149, 2021.

ROUQUÉROL, J. *et al.* Guidelines for the characterization of porous solids. **Studies in Surface Science and Catalysis**, Amesterdã, v. 87, n. 100, p. 1–9, 1994.

SANTHANAGOPALAN, S.; WHITE, R. E. Porous electrodes. *In: GARCHE, J. Encyclopedia of electrochemical power sources*. Amesterdã: Elsevier, 2009. p. 110–120.

SATHAIAH, S. *et al.* Effect of spherical and cubical space holders on the microstructural characteristics and its consequences on mechanical and thermal properties of open-cell aluminum foam. **Materials Chemistry and Physics**, Lausana, v. 273, p. 125115, 2021.

WANG, Z. *et al.* Fabrication of three-dimensional porous Cu current collector for lithium-ion batteries using space holder method. **International Journal of Electrochemical Science**, Amesterdã, v. 16, n. 6, p. 1–12, 2021.

YANG, Q. *et al.* Porous electrode materials for Zn-ion batteries: from fabrication and electrochemical application. **Batteries**, Basileia, v. 8, n. 11, p. 223, 2022.

YANPING, H. *et al.* Effects of the space holder size on the pore structure and mechanical properties of porous Cu with a wide porosity range. **Scientific Reports**, Berlim, v. 15, n. 1, p. 11072, 2025.

ZHAO, B. *et al.* A review on metallic porous materials: pore formation, mechanical properties, and their applications. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, Londres, v. 95, n. 5-8, p. 2641–2659, 2018.

ZHOU, X. *et al.* A high-performance dual-scale porous electrode for vanadium redox flow batteries. **Journal of Power Sources**, Amesterdã, v. 325, p. 329–336, 2016.