

Vivian Caroline Colonetti

**CERÂMICAS CELULARES OBTIDAS A PARTIR DA
EMULSIFICAÇÃO DE SUSPENSÕES DE ALUMINA COM
ÓLEO DE SOJA/COLÁGENO E GORDURA
VEGETAL/COLÁGENO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, Área de concentração Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos. Orientadora: Prof.^a Dr.^a Mara G. N. Quadri
Coorientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

Florianópolis
2017

Colonetti, Vivian Caroline
Cerâmicas celulares obtidas a partir da
emulsificação de suspensões de alumina com óleo de
soja/colágeno e gordura vegetal/colágeno / Vivian
Caroline Colonetti ; orientadora, Mara Gabriela
Novy Quadri, coorientador, Dachamir Hotza, 2017.
157 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Cerâmicas celulares. 3.
Emulsificação . 4. Ácidos graxos. 5. Planejamento
experimental Taguchi. I. Quadri, Mara Gabriela
Novy. II. Hotza, Dachamir. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química. IV. Título.

Vivian Caroline Colonetti

**CERÂMICAS CELULARES OBTIDAS A PARTIR DA
EMULSIFICAÇÃO DE SUSPENSÕES DE ALUMINA COM
ÓLEO DE SOJA/COLÁGENO E GORDURA
VEGETAL/COLÁGENO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 10 de março de 2017.

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
Coordenadora do Programa

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Mara G. N. Quadri
Orientadora/UFSC

Prof. Dr. Dachamir Hotza
Coorientador/UFSC

Prof. Dr Murilo Innocentini
UNAERP

Prof. Dr. Sivaldo L. Correia
UDESC

Prof. Dr. Celso P. Fernandes
UFSC

Prof. Dr.^a Débora de Oliveira
UFSC

Dr. Sergio Y. G. González
UFSC

Dedico esta Tese à minha família, em
especial ao meu noivo, Roque.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado força e coragem para superar as dificuldades durante essa longa jornada de trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina e seu corpo docente, em especial aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Ao secretário da Pós-Graduação, Edevilson Silva, por sua disposição em ajudar a todos os alunos.

Aos meus orientadores, Prof^ª. Mara Gabriela Novy Quadri e Prof. Dachamir Hotza, pela paciência, dedicação e conhecimento transmitido durante o desenvolvimento deste trabalho.

À toda minha família, em especial aos meus pais, irmãos, cunhados e sobrinhas, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

Ao meu noivo, Roque, pelas conversas de apoio e abraços de conforto nos momentos mais difíceis. Obrigada por acreditar em mim e estar sempre ao meu lado!

Aos colegas do LASIPO, Helena, Rafael, Valdir, Marcelo e todos os outros que de alguma forma contribuíram para a minha pesquisa no laboratório. Em especial à Clara, que dedicou muito do seu tempo para me ajudar com todas as análises deste trabalho.

À toda equipe do laboratório CERMAT.

Ao Professor Celso Peres Fernandes, do LMPT, por viabilizar as análises de Microtomografia de Raios X e ao Vanderlei, por realizar essas análises.

Ao José Edson Basto, responsável técnico de laboratório, por realizar os ensaios mecânicos.

À Almatís do Brasil Ltda, por fornecer o pó de alumina, matéria-prima fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Jorge Frade e ao Nuno Vitorino, da Universidade de Aveiro, pelas contribuições para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos membros da banca examinadora, pelo aceite e contribuições indispensáveis a este trabalho.

À Capes, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho nos quatro anos de pesquisa.

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,
mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o
que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o
que era antes”.*

(Martin Luther King)

RESUMO

Cerâmicas celulares foram processadas por emulsificação de óleo de soja e gordura vegetal hidrogenada em suspensões aquosas de alumina utilizando gelatina como agente gelificante e dodecil sulfato de sódio como surfactante. As medidas reológicas das suspensões emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal mostraram um comportamento pseudoplástico descrito pela equação de Herschel-Bulkley e a viscosidade foi influenciada pela taxa de agitação e concentração de sólidos. Um planejamento Taguchi foi utilizado para avaliar o impacto relativo da concentração de sólidos, da concentração de óleo/gordura em relação à suspensão e da taxa de agitação nas características microestruturais dos corpos sinterizados. O comportamento térmico dos corpos a verdes foi analisado pela curva de TGA e até 600 °C os aditivos orgânicos foram eliminados. A queima para remoção desses compostos foi realizada em mufla com taxa de aquecimento de 2 °C/min até 1100 °C, seguido de um patamar isotérmico de 2 h. Em seguida, a sinterização foi realizada em forno tubular sob taxa de aquecimento de 2 °C/min até 1550 °C, com um patamar final de 2 h. As micrografias das cerâmicas celulares apresentaram células esféricas, abertas e fechadas e o diâmetro médio de poro variou entre 4 e 39 µm para as cerâmicas desenvolvidas com óleo de soja e entre 3 e 47 µm para as cerâmicas desenvolvidas com gordura vegetal. A análise de imagem das microtomografias de raios X mostrou distribuição heterogênea de poros, e a porosidade aberta, a qual foi estimada pelo método de Arquimedes, foi dependente apenas da concentração da fase orgânica. Para as cerâmicas celulares desenvolvidas com óleo de soja, a porosidade aberta exibiu valores na faixa de 16 a 53% e para as cerâmicas celulares desenvolvidas com gordura vegetal, esse valor ficou entre 21 e 47%. A resistência mecânica à compressão diminuiu com o aumento da porosidade aberta para todas as cerâmicas sinterizadas. Os valores máximos obtidos foram 62 e 51 MPa para as cerâmicas desenvolvidas com óleo de soja e gordura vegetal, respectivamente.

Palavras-chaves: Cerâmica macroporosa. Emulsificação. Biopolímero. Ácidos graxos. Planejamento experimental Taguchi. Caracterização física.

ABSTRACT

Cellular ceramics were processed by emulsification of soybean oil and hydrogenated vegetable fat in alumina suspensions using gelatin as gelling agent and dodecyl sodium sulfate as surfactant. The rheological measurements of the emulsified suspensions with soybean oil and hydrogenated vegetable fat showed a shear thinning behavior described by the Herschel-Bulkley equation and the viscosity was influenced by the stirring rate and the solids concentration. A Taguchi plan was used to assess the relative impact of solids loading, oil/fat concentration in relation to the suspension and stirring rate on the microstructural characteristics of the sintered bodies. The thermal behavior of the green body was analyzed by TGA curve and the organics additives were burned out under 600 °C. Pyrolysis for removing these components was carried out in a muffle with heating rate of 2 °C/min up to 1100 °C, followed by a 2 h isothermal plateau. Then, sintering was performed in a tubular furnace under heating rate of 2 °C/min until 1550 °C with a final 2 h sintering plateau. Micrographs of the cellular ceramics showed spherical, open and closed cells and the average pore diameter varied between 4 and 39 μm for the ceramics developed with soybean oil and between 3 and 47 μm for the ceramics developed with vegetable fat. The X-ray microtomography image analysis showed heterogeneous pore distribution, and the open porosity, which was estimated by the Archimedes method, was dependent only the organic phase concentration. For the cellular ceramics developed with soybean oil the open porosity showed values in the range of 16 to 53% and for the cellular ceramics developed with vegetable fat this value was between 21 to 47%. The compressive strength decreased with the increase of open porosity for all the sintered ceramics. The maximum values obtained were 62 and 51 MPa for the ceramics developed with soybean oil and vegetable fat, respectively.

Keywords: Macroporous ceramic. Emulsification. Biopolymer. Fat acids. Taguchi experimental planning. Physical characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Identificação da estrutura (parede celular e struts) de uma cerâmica celular.	35
Figura 2. Representação das (a) células fechadas e (b) células abertas em uma cerâmica celular.	36
Figura 3. Esquema para obtenção de cerâmicas macroporosas pelo método da réplica.	38
Figura 4. Macroestrutura de uma espuma cerâmica de dióxido de titânio obtida pelo método da réplica.	39
Figura 5. Esquema para obtenção de cerâmicas macroporosas pelo método do agente de sacrifício.	40
Figura 6. Microestrutura de uma cerâmica macroporosa de dióxido de silício obtida utilizando esferas de poliestireno como agente de sacrifício.	42
Figura 7. Esquema para obtenção de cerâmicas macroporosas pelo método da espumação direta.	42
Figura 8. Microestrutura de uma cerâmica celular obtida pelo método da espumação direta seguido de gelcasting.	45
Figura 9. Mecanismo de estabilização estérica.	47
Figura 10. Esquema da dupla camada em uma superfície de carga positiva.	48
Figura 11. Esquema dos processos de desestabilização das emulsões. .	52
Figura 12. Diferentes tipos de tensoativos.	54
Figura 13. Processo de formação de micela.	54
Figura 14. Representação de uma estrutura bicontínua de emulsões A/O.	58
Figura 15. Representação da reação de esterificação de um ácido graxo.	60
Figura 16. Estrutura dos principais aminoácidos constituintes do colágeno tipo I.	65
Figura 17. Esquema representativo das características estruturais da tripla hélice e sua formação a partir das cadeias alfa.	66
Figura 18. Ilustração da desnaturação de uma proteína.	67
Figura 19. Esquema do processo de gelificação da proteína após aquecimento na consolidação de suspensões cerâmicas.	68
Figura 20. Lei de Isaac Newton para descrever a viscosidade.	70
Figura 21. Comportamentos reológicos observados no escoamento de fluidos em função da taxa de cisalhamento aplicada.	72

Figura 22. Fluxograma para o preparo das suspensões emulsificadas com óleo de soja ou gordura vegetal hidrogenada.	84
Figura 23. Comportamento reológico das suspensões com 35, 40 e 50 vol% de sólidos e 5 m% de dispersante. (a) curvas de fluxo (b) curvas de viscosidade.	88
Figura 24. Curvas de fluxo das suspensões emulsificadas com óleo de soja de acordo com os dados experimentais da Tabela 8.	89
Figura 25. Curvas de fluxo das suspensões emulsificadas com gordura vegetal de acordo com os dados experimentais da Tabela 8.	90
Figura 26. Comparação entre os valores de (a) histerese e de (b) viscosidade das suspensões emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal.	97
Figura 27. Análise termogravimétrica dos corpos a verde (a) SO2 (b) SG2.	99
Figura 28. Microestruturas das cerâmicas de alumina sinterizadas a 1550 °C/2h obtidas com as condições da Tabela 8. SO1, SO2 e SO3 (35 vol% sólidos); SO4, SO5 e SO6 (40 vol% sólidos), SO7, SO8 e SO9 (50 vol% sólidos). Todas as amostras contêm 5 vol% de gelatina. *óleo (vol%).	101
Figura 29. Microestruturas das cerâmicas de alumina sinterizadas a 1550 °C/2h obtidas com as condições da Tabela 8. SG1, SG2 e SG3 (35 vol% sólidos); SG4, SG5 e SG6 (40 vol% sólidos), SG7, SG8 e SG9 (50 vol% sólidos). Todas as amostras contêm 5 vol% de gelatina. *gordura (vol%).	103
Figura 30. Comparação entre os diâmetros médios de poro obtidos após a sinterização das cerâmicas celulares emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal.	105
Figura 31. Efeito dos parâmetros concentração de sólidos (vol%), concentração de óleo (vol%) e taxa de agitação (rpm) sobre a porosidade total das cerâmicas celulares desenvolvidas com óleo de soja.	107
Figura 32. Efeito dos parâmetros concentração de sólidos (vol%), concentração de óleo (vol%) e taxa de agitação (rpm) sobre a porosidade aberta das cerâmicas celulares desenvolvidas com óleo de soja.	108
Figura 33. Efeito dos parâmetros concentração de sólidos (vol%), concentração de gordura (vol%) e taxa de agitação (rpm) sobre a porosidade total das cerâmicas celulares desenvolvidas com gordura vegetal.	109
Figura 34. Efeito dos parâmetros concentração de sólidos (vol%), concentração de gordura (vol%) e taxa de agitação (rpm) sobre a	

porosidade aberta das cerâmicas celulares desenvolvidas com gordura vegetal	110
Figura 35. Comparação entre as porosidades abertas das cerâmicas celulares sinterizadas desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal.	111
Figura 36. Microtomografia de Raios X da amostra SO3 (35 vol% sólidos, 100 vol% óleo, 2000 rpm). a) Vista 3D; b,c) Vista lateral; d) Vista superior.....	113
Figura 37. Microtomografia de Raios X da amostra SO6 (40 vol% sólidos, 100 vol% óleo, 500 rpm). a) Vista 3D; b,c) Vista lateral; d) Vista superior.	115
Figura 38. Microtomografia de Raios X da amostra SO7 (50 vol% sólidos, 50 vol% óleo, 2000 rpm). a) Vista 3D; b,c) Vista lateral; d) Vista superior.	117
Figura 39. Distribuição de diâmetro de poro das amostras SO3 (35 vol% sólidos, 100 vol% óleo, 2000 rpm), SO6 (40 vol% sólidos, 100 vol% óleo, 500 rpm) e SO7 (50 vol% sólidos, 50 vol% óleo, 2000 rpm).	119
Figura 40. Microtomografia de Raios X da amostra SG3 (35 vol% sólidos, 100 vol% gordura, 2000 rpm). a) Vista 3D; b,c) Vista lateral; d) Vista superior.....	121
Figura 41. Microtomografia de Raios X da amostra SG6 (40 vol% sólidos, 100 vol% gordura, 500 rpm). a) Vista 3D; b) Vista lateral; c) Vista superior.....	123
Figura 42. Microtomografia de Raios X da amostra SG7 (50 vol% sólidos, 50 vol% gordura, 2000 rpm). a) Vista 3D; b) Vista lateral; c) Vista superior.....	124
Figura 43. Distribuição de tamanho de poro das amostras SG3 (35 vol% sólidos, 100 vol% gordura, 2000 rpm), SG6 (40 vol% sólidos, 100 vol% gordura, 500 rpm) e SG7 (50 vol% sólidos, 50 vol% gordura, 2000 rpm).	126
Figura 44. Efeito da porosidade aberta na resistência mecânica à compressão das cerâmicas celulares desenvolvidas com (a) óleo de soja e (b) gordura vegetal.	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comportamento dos tensoativos em diluição em água de acordo com sua faixa de HLB.....	55
Tabela 2. Valores de HLB requeridos para emulsão em água de alguns óleos a 20°C.....	56
Tabela 3. Principais ácidos graxos saturados encontrados em diferentes óleos e gorduras.....	60
Tabela 4. Principais ácidos graxos insaturados encontrados em diferentes óleos e gorduras.....	61
Tabela 5. Características físico-químicas de óleos vegetais e da gordura vegetal hidrogenada.....	62
Tabela 6. Principais trabalhos relatados na literatura que utilizam a espumação direta seguida ou não do gelcasting no desenvolvimento de cerâmicas celulares.....	77
Tabela 7. Variáveis de entrada e níveis utilizados no preparo das suspensões emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal hidrogenada.....	80
Tabela 8. Matriz dos experimentos para as suspensões emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal hidrogenada.....	80
Tabela 9. Valores da viscosidade a taxa de cisalhamento constante (50s^{-1}) das suspensões aquosas de alumina nas diferentes concentrações de sólidos.....	87
Tabela 10. Parâmetros da equação de Herschel-Bulkley sob taxa de cisalhamento crescente (τ_0', k', n') e taxa de cisalhamento decrescente (τ_0'', k'', n'') das suspensões emulsificadas com óleo de soja.....	93
Tabela 11. Parâmetros da equação de Herschel-Bulkley sob taxa de cisalhamento crescente (τ_0', k', n') e taxa de cisalhamento decrescente (τ_0'', k'', n'') das suspensões emulsificadas com gordura vegetal.....	93
Tabela 12. Valores da histerese e da viscosidade a taxa de cisalhamento constante (50s^{-1}) das suspensões emulsificadas com óleo de soja.....	94
Tabela 13. Valores da histerese e da viscosidade a taxa de cisalhamento constante (50s^{-1}) das suspensões emulsificadas com gordura vegetal.....	96
Tabela 14. Diâmetro médio de poro (μm) das cerâmicas celulares resultantes da emulsificação das suspensões de alumina com óleo de soja.....	100
Tabela 15. Diâmetro médio de poro (μm) das cerâmicas celulares resultantes da emulsificação das suspensões de alumina com gordura vegetal.....	105

Tabela 16. Porosidade total (x), aberta (x_o) e fechada (x_c) das cerâmicas celulares sinterizadas desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com óleo de soja.....	106
Tabela 17. Porosidade total (x), aberta (x_o) e fechada (x_c) das cerâmicas celulares sinterizadas desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com gordura vegetal.....	109
Tabela 18. Comparação entre a porosidade total estimada pelo método de Arquimedes (x) e obtida através da análise das imagens de microtomografia de raios X (x_M), resolução do equipamento e diâmetro máximo de poro das amostras SO3, SO6 e SO7.....	112
Tabela 19. Comparação entre a porosidade total estimada pelo método de Arquimedes (x) e obtida através da análise das imagens de microtomografia de raios X (x_M), resolução do equipamento e diâmetro máximo de poro das amostras SG3, SG6 e SG7.....	120
Tabela 20. Frequência (vol%) dos diâmetros de poro (μm) de acordo com a taxa de agitação das amostras desenvolvidas com óleo de soja (SO3, SO6 e SO7) e com gordura vegetal (SG3, SG6 e SG7).	127
Tabela 21. Porosidade aberta e resistência à compressão média das cerâmicas celulares sinterizadas desenvolvidas a partir das suspensões aquosas de alumina emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal.	128
Tabela 22. Porosidade e resistência à compressão de cerâmicas celulares desenvolvidas a partir de suspensões de alumina em diferentes concentrações de sólidos e emulsificadas com diferentes fases orgânicas.	131
Tabela 23. ANOVA do modelo Taguchi para as variáveis dependentes (a) histerese e (b) viscosidade das suspensões emulsificadas com óleo de soja	155
Tabela 24. ANOVA do modelo Taguchi para as variáveis dependentes (a) histerese e (b) viscosidade das suspensões emulsificadas com gordura vegetal.....	155
Tabela 25. ANOVA do modelo Taguchi para a variável dependente diâmetro médio de poro das cerâmicas sinterizadas desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com óleo de soja.	156
Tabela 26. ANOVA do modelo Taguchi para a variável dependente diâmetro médio de poro das cerâmicas sinterizadas desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com gordura vegetal.	156
Tabela 27. ANOVA do modelo Taguchi para as variáveis dependentes (a) porosidade total e (b) porosidade aberta das cerâmicas sinterizadas	

desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com óleo de soja.....	156
Tabela 28. ANOVA do modelo Taguchi para as variáveis dependentes (a) porosidade total e (b) porosidade aberta das cerâmicas sinterizadas desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com gordura vegetal.....	157
Tabela 29. ANOVA do modelo Taguchi para a variável dependente resistência à compressão das cerâmicas sinterizadas desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com (a) óleo de soja e (b) gordura vegetal.....	157

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	<i>Analysis of Variance</i>
A/O	Emulsão água em óleo
CERMAT	Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos
CMC	Concentração micelar crítica
CNNPA	Conselho Nacional de Normas e Padrões para alimentos
CTAB	<i>Cetyl trimethylammonium bromide</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency - USA</i>
ESSS	<i>Engineering Simulation and Scientific Software</i>
F	Teste F
GL	Graus de liberdade
HLB	<i>Hydrophilic lipophilic balance</i>
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
ImageJ	Software de análise de imagens
Imago	Software de análise de imagens
LASIPO	Laboratório de Sistemas Porosos
LCP	Laboratório de Controle de Processos
LMPT	Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MQ	Média quadrática
O/A	Emulsão óleo em água
OMS	Organização Mundial da Saúde
p	p-valor
PVC	Policloreto de vinila
SDS	<i>Sodium dodecyl sulfate</i>
SQ	Soma quadrática
TGA	Análise termogravimétrica
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
USDA	<i>US Department of Agriculture</i>

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

D	Diâmetro médio de poro (μm)
k	Índice de consistência ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$)
n	Índice de comportamento do fluido (adimensional)
S	Entropia do sistema (J/K)
V_D	Volume das gotículas da emulsão (mL)
V_E	Volume total da emulsão (mL)
w_1	Peso da amostra seca (g)
w_2	Peso da amostra impregnada com água sem impulsão (g)
w_3	Peso da amostra impregnada com água com impulsão (g)
W	Trabalho (J)
x	Porosidade total (%) obtida pelo método de Arquimedes
x_o	Porosidade aberta (%) obtida pelo método de Arquimedes
x_c	Porosidade fechada (%) obtida pelo método de Arquimedes
x_M	Porosidade total (%) obtida pela análise de Microtomografia de raios X
γ	Tensão interfacial (J/m^2)
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento (s^{-1})
μ	Viscosidade ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
ρ_w	Densidade da água (g/cm^3)
ρ_{th}	Densidade teórica da alumina (g/cm^3)
σ	Resistência mecânica à compressão (MPa)
τ	Tensão de cisalhamento (Pa)
τ_0	Limite de escoamento (Pa)
\emptyset	Fração volumétrica da fase dispersa (adimensional)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	31
1.1 JUSTIFICATIVA.....	31
1.2 OBJETIVOS	33
1.2.1 Objetivo Geral	33
1.2.2 Objetivos Específicos	33
2. REVISÃO DA LITERATURA	35
2.1 CERÂMICAS CELULARES	35
2.1.1 Métodos de Processamento	37
2.1.1.1 Réplica	38
2.1.1.2 Agente de Sacrifício ou Porogênico	40
2.1.1.3 Espumação Direta	42
2.1.1.4 Gelcasting	44
2.2 ESTABILIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES CERÂMICAS	46
2.2.1 Estabilização Estérica	47
2.2.2 Estabilização Eletrostática	47
2.2.3 Estabilização Eletroestérica	48
2.3 EMULSÕES.....	49
2.3.1 Formação e Estabilidade	50
2.3.2 Tensoativos ou Surfactantes	53
2.3.3 Desestabilização	56
2.3.4 Estrutura	57
2.3.5 Propriedades	58
2.4 ÓLEOS E GORDURAS	59
2.4.1 Definição	59
2.4.2 Pirólise	64
2.5 COLÁGENOS	65
2.6 REOLOGIA	68

2.6.1	Viscosidade	69
2.6.2	Comportamento Reológico de Suspensões Cerâmicas	71
2.6.3	Modelos Reológicos.....	73
2.6.3.1	Modelo de Newton	73
2.6.3.2	Modelo de Bingham	74
2.6.3.3	Modelo de Ostwald-de-Waele	74
2.6.3.4	Modelo de Herschel-Bulkley	75
2.6.3.5	Modelo de Casson	75
2.7	ESTADO DA ARTE	76
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	79
3.1	MATERIAL.....	79
3.2	MÉTODOS	79
3.2.1	Planejamento Experimental	79
3.2.2	Suspensões Emulsificadas	81
3.2.2.1	Preparo das Suspensões Emulsificadas	81
3.2.2.2	Reologia das Suspensões Emulsificadas	82
3.2.2.3	Análise Térmica dos Corpos a Verde	82
3.2.3	Caracterização das Cerâmicas Celulares	82
3.2.3.1	Caracterização Microestrutural.....	82
3.2.3.2	Porosidade	83
3.2.3.3	Microtomografia de Raios X	85
3.2.3.4	Propriedades Mecânicas	85
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
4.1	REOLOGIA DAS SUSPENSÕES EMULSIFICADAS.....	87
4.2	ANÁLISE TÉRMICA DOS CORPOS A VERDE.....	98
4.3	MICROESTRUTURA DAS CERÂMICAS CELULARES.....	100
4.4	POROSIDADE DAS CERÂMICAS CELULARES.....	106
4.5	MICROTOMOGRÁFIA DE RAIOS X DAS CERÂMICAS CELULARES	112

4.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS CERÂMICAS CELULARES	127
5 CONCLUSÕES	133
6 SUGESTÕES	135
7 REFERÊNCIAS	137
APÊNDICE A – ANOVA	155

1. INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA

O grande interesse no desenvolvimento das cerâmicas celulares deve-se às suas propriedades específicas, tais como elevada área superficial, baixa densidade relativa, baixa condutividade térmica e permeabilidade variável, sendo as estruturas de poros abertos as mais permeáveis (FU; VISKANTA; GORE, 1998). Combinando-se o processamento com os materiais cerâmicos adequados, essas estruturas também apresentam resistência mecânica elevada (SHUSTOROVICH; SHUSTOROVICH, 2003), resistência ao ataque químico e uniformidade estrutural. Essas propriedades tornam as cerâmicas celulares adequadas para uma grande variedade de aplicações (MAIRE et al., 2007; SCHEFFLER; COLOMBO, 2005; STUDART et al., 2006).

As estruturas com poros fechados são usadas como isolantes térmicos para fornos e também para aplicações aeroespaciais, materiais resistentes às chamas, revestimentos leves para fornos e para queimadores a gás (BERNARDIN et al., 2007). As aplicações mais comuns das cerâmicas com poros abertos, devido também à sua elevada permeabilidade, incluem filtros para metais fundidos e motores a diesel, suportes para catalisadores, filtros industriais para gases quentes e componentes estruturais de baixo peso, bem como implantes para substituição óssea (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005; STUDART et al., 2006).

Essas propriedades podem ser ajustadas de forma específica a cada aplicação por meio do controle da composição e da microestrutura da cerâmica porosa. Alterações na porosidade, seja aberta ou fechada, na distribuição de tamanho de poro e na morfologia dos poros podem modificar as propriedades do material. Todas essas características microestruturais são altamente influenciadas pela via de processamento utilizada para a produção do material poroso (STUDART et al., 2006).

O desenvolvimento de um método que proporcione estruturas celulares altamente porosas, mais homogêneas e com tamanho de poros reduzido pode resultar em cerâmicas celulares com propriedades termomecânicas superiores, ampliando suas possibilidades de uso (SOUSA et al., 2011).

Diferentes métodos de processamento para o desenvolvimento de cerâmicas celulares têm sido propostos: réplica, agente de sacrifício, emulsificação direta, entre outros (MONTANARO et al., 1998;

SEPULVEDA; BINNER, 1999), os quais consistem basicamente na utilização de uma suspensão cerâmica e agentes formadores de poros ou moldes para a formação dos poros. Após a conformação, a espuma cerâmica é submetida à tratamento térmico, onde ocorre a eliminação dos compostos orgânicos, seguido da sinterização para a consolidação do material, obtendo-se as cerâmicas com microestrutura e propriedades desejadas (REED, 1988). A grande variedade desses processos permite a obtenção de materiais em ampla faixa de porosidade, além de distribuição de tamanho de células e morfologia variada de poros (ORTEGA et al., 2001).

No entanto, a maioria dessas técnicas utiliza materiais derivados do petróleo em seu processamento, os quais geram compostos tóxicos durante a queima do material orgânico, como pode ser observado nos trabalhos de Barg et al. (2009), Moraes (2010) e Sanches et al. (2014). Os autores desenvolveram cerâmicas celulares a partir da emulsificação de alcanos e de parafina em suspensões aquosas de alumina.

A substituição total ou parcial desses componentes derivados do petróleo por produtos naturais e renováveis, como a emulsificação de suspensões de alumina com óleo de girassol e colágeno é uma alternativa viável e pode ser utilizada no desenvolvimento de cerâmicas celulares, tendo em vista a possibilidade da redução dos compostos tóxicos lançados no meio ambiente (SANCHES et al., 2015).

Devido às abordagens interdisciplinares provenientes de pesquisa e inovação tecnológica, é possível desenvolver materiais menos agressivos ao meio ambiente utilizando recursos renováveis e abundantes na natureza (ALAM et al., 2014). Os biopolímeros usados para tal fim, como amido, lignina, proteínas, quitosana, alginato e óleos vegetais, encontram inúmeras aplicações em diferentes indústrias e são utilizados como plastificantes, lubrificantes, embalagens biodegradáveis, tintas e na produção de biodiesel (DUTTON; SCHOLFIELD, 1963; LU; LAROCK, 2009; SANCHES et al., 2015). A escolha de matérias-primas renováveis em processos industriais agressivos é de grande importância pois determina as propriedades dos derivados produzidos e seus efeitos ecológicos.

Na queima de combustíveis fósseis, os principais poluentes atmosféricos emitidos são óxidos de carbono, de nitrogênio e de enxofre, materiais particulados, entre outros. Os óleos vegetais, por sua vez, emitem baixas concentrações de óxidos de enxofre e de nitrogênio (KHAN et al., 2009). Sua combustão incompleta, porém, pode gerar monóxido de carbono e acroleína, gases também tóxicos. Apesar disso,

alguns desses materiais combustíveis não produzem os gases causadores do efeito estufa, ou os produzem em quantidade menor, comparativamente ao caso dos combustíveis fósseis (ARBEX et al., 2004).

Com base nisso, o objetivo deste trabalho é a utilização de óleo de soja e gordura vegetal hidrogenada para a obtenção de cerâmicas celulares pelo método da emulsificação direta seguido de *gelcasting*. Essas matérias-primas são facilmente encontradas e apresentam características físicas e químicas semelhantes quando comparadas aos derivados do petróleo usualmente utilizados.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo estudar o processamento de cerâmicas celulares obtidas através da técnica de emulsificação direta seguida de *gelcasting*, utilizando óleo de soja e gordura vegetal hidrogenada como agentes formadores de poro, e gelatina como agente gelificante.

1.2.2 Objetivos Específicos

São objetivos específicos desta tese:

- desenvolver cerâmicas celulares a partir da emulsificação de óleo de soja e de gordura vegetal em suspensões aquosas de alumina;
- estudar a influência da formulação e das condições de processamento na microestrutura das cerâmicas celulares;
- correlacionar o comportamento reológico das suspensões emulsificadas com a microestrutura das cerâmicas celulares;
- caracterizar estrutural e mecanicamente os materiais cerâmicos desenvolvidos;
- avaliar os resultados das cerâmicas desenvolvidas para fins de comparação.

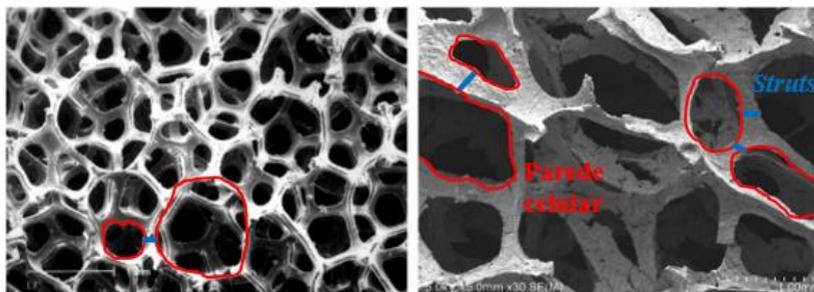
2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CERÂMICAS CELULARES

Quando o homem moderno constrói grandes estruturas para suporte de carga, ele usa sólidos densos como aço, concreto e vidro. Quando a natureza faz o mesmo, ela geralmente usa estruturas celulares: madeira, osso, coral. Pode-se afirmar que os materiais celulares permitem a simultânea otimização da rigidez, força e peso total em uma dada aplicação (ASHBY; MEDALIST, 1983).

As cerâmicas celulares são materiais que apresentam porosidade superior a 60 vol% e se caracterizam pela presença de células em sua estrutura. Essas células podem ser definidas como um espaço vazio limitado que possui faces (parede celular) e conexões sólidas (*struts*). Essa estrutura pode ser mais bem compreendida na Figura 1 (COLOMBO, 2006).

Figura 1. Identificação da estrutura (parede celular e *struts*) de uma cerâmica celular.



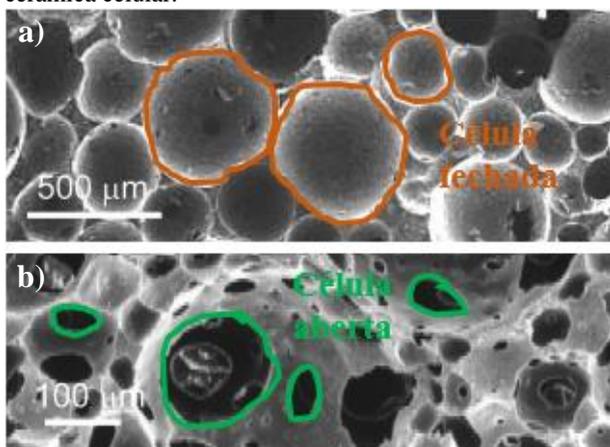
Fonte: Adaptado de PEISHENG; GUO-FENG, 2014.

As faces podem ser completamente sólidas ou vazias, originando uma célula fechada ou aberta, respectivamente, como mostra a Figura 2. Em muitos, casos o material pode apresentar morfologia mista, contendo tanto células fechadas quanto abertas (COLOMBO, 2006).

Em consequência da sua estrutura, essas cerâmicas celulares apresentam propriedades específicas que normalmente não podem ser alcançadas por seus homólogos convencionais densos (STUDART et al., 2006), tais como elevada área superficial, baixo calor específico, baixa condutividade térmica, baixa densidade, além de constante dielétrica e permeabilidade controladas (INNOCENTINI et al., 1999). Essa

combinação de propriedades torna as cerâmicas porosas adequadas para diversas aplicações tecnológicas, como em isolamento térmico, suportes para catalisadores, filtros para metais fundidos e gases quentes, revestimentos refratários para fornos e implantes porosos na área de biomateriais, dentre outras (SEPULVEDA; BINNER, 1999; STUDART et al., 2006). O desempenho dessas aplicações depende da composição e das propriedades mecânicas dos corpos porosos, bem como do tamanho e da morfologia das células (SEPULVEDA; BINNER, 1999).

Figura 2. Representação das (a) células fechadas e (b) células abertas em uma cerâmica celular.



Fonte: Adaptado de STUDART et al., 2006.

A presença de poros na estrutura cerâmica pode ter consequências positivas ou negativas dependendo da aplicação desses materiais. Sobre o comportamento mecânico, poros implicam diminuição da resistência. No entanto, uma porosidade controlada é essencial para aplicações como membranas, filtros, adsorventes, materiais isolantes, suportes para catalisadores, matrizes para incorporação de outras fases, dentre outras (REED, 1988).

Uma estrutura de células fechadas com bom isolamento térmico pode ser obtida a partir de um processo de formação de espuma, enquanto uma estrutura de células abertas interligadas, com alta porosidade, tamanho de poro grande e com aplicabilidade para filtração de metais fundidos pode ser produzida pelo processo de impregnação de espumas poliméricas (COLOMBO; HELLMANN, 2002).

Diferentes métodos para o desenvolvimento de cerâmicas celulares com microestrutura controlada têm sido propostos em resposta ao crescente número de aplicações para esses materiais (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005). Grande parte dos métodos envolve a obtenção de cerâmicas celulares a partir de polímeros sintéticos ou naturais (BELTRÃO, 2011).

As cerâmicas celulares comercialmente disponíveis são constituídas basicamente de alumina, carbetos de silício, cordierita, mulita, sílica e zircônia (SEPULVEDA; BINNER, 1999).

2.1.1 Métodos de Processamento

O método de processamento das cerâmicas celulares influencia diretamente a microestrutura e as propriedades finais do material (BARG et al., 2008). Todos os fatores que afetam a porosidade, a morfologia, o tamanho, a distribuição e interconectividade dos poros possuem grande influência sobre as propriedades do material poroso (PEISHENG; GUO-FENG, 2014).

A escolha de uma rota de processamento específica depende da microestrutura requerida e dos aspectos inerentes ao processo, tais como custo, simplicidade, versatilidade e impacto ambiental (STUDART et al., 2006). Isso faz com que uns sejam economicamente viáveis para a produção de baixo custo (p. ex. filtros para metais líquidos), enquanto outros são mais adequados para o desenvolvimento de produtos de alto valor agregado (p. ex. indústria aeroespacial). Desse modo, como cada aplicação requer materiais com determinadas propriedades, é importante selecionar o processo de fabricação de acordo com as características necessárias no produto final (COLOMBO, 2006). Assim, é possível obter uma microestrutura com diferentes tamanhos de células que podem variar de nanômetros a milímetros (ZESCHKY et al., 2003).

A primeira cerâmica celular desenvolvida foi reportada por Guzman e Poluboynarinov em 1962. A partir do óxido de berílio, os autores desenvolveram uma cerâmica porosa através do método da espumação direta, formando uma estrutura celular com poros esféricos (GUZMAN; POLUBOYNARINOV, 1962).

Desde então, cerâmicas celulares têm sido fabricadas utilizando vários métodos de processamento. Dentre os principais, destacam-se: método da réplica (SCHWARTZWALDER; SOMERS, 1963), utilização de fases de sacrifício (YU et al., 2008), espumação direta (BARG et al., 2009), *gelcasting* (JANNEY; OMATETE, 1991), entre outros.

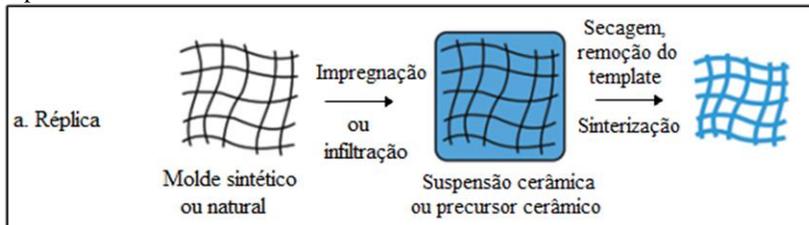
As subseções a seguir exploram um pouco de cada técnica utilizada para o desenvolvimento das cerâmicas celulares.

2.1.1.1 Réplica

Essa técnica foi patenteada por Schwartzwaldner & Somers em 1963 (SCHWARTZWALDER; SOMERS, 1963) e baseia-se na impregnação de uma espuma polimérica altamente porosa em uma suspensão até que seus poros internos sejam preenchidos, seguido pela remoção do excesso da suspensão pela compressão da espuma ou centrifugação. Procede-se à secagem e à queima para eliminação do molde polimérico e, posteriormente, o material é submetido à sinterização (COLOMBO, 2006). A cerâmica obtida exibe a mesma morfologia do molde inicial (Figura 3).

O método da réplica ou impregnação de esponja polimérica é simples e de baixo custo, tornando o processo eficiente e com muitas perspectivas de desenvolvimento (ZHU; JIANG, 2000).

Figura 3. Esquema para obtenção de cerâmicas macroporosas pelo método da réplica.



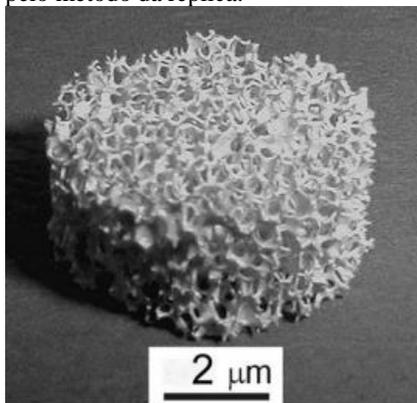
Fonte: Adaptado de STUDART et al., 2006.

Além das espumas poliméricas sintéticas, outras estruturas celulares disponíveis na natureza têm sido utilizadas como moldes para o processamento de cerâmicas celulares. O interesse nesses materiais é devido à morfologia do poro e microestrutura complexa, que pode ser difícil de produzir artificialmente (STUDART et al., 2006).

A espuma polimérica é feita normalmente de poliuretano, mas outros polímeros como PVC, poliestireno e látex também têm sido estudados. Essa espuma precisa possuir características que sejam reprodutíveis e adaptáveis, tais como a capacidade de recuperar sua forma após a compressão, tolerâncias limitadas para o tamanho de célula, além da queima completa durante a sinterização (COLOMBO, 2006).

As cerâmicas obtidas por esse método podem atingir níveis de porosidade de 70% a 95% (ZHU; JIANG, 2000) e são caracterizadas por uma estrutura reticulada com poros interconectados que podem variar geralmente entre 200 μm e 3 mm, como pode ser observado na Figura 4. A elevada interconectividade desses poros aumenta a permeabilidade de fluidos e gases através de sua estrutura (INNOCENTINI et al., 1998), tornando estes materiais adequados para filtração. Já as estruturas porosas obtidas a partir de moldes de madeira apresentam tamanho de poro menor, dentro de uma faixa de 10 a 300 μm . Essas estruturas apresentam poros abertos que podem variar de 25% a 95%, dependendo da quantidade de material impregnado no molde (STUDART et al., 2006).

Figura 4. Macroestrutura de uma espuma cerâmica de dióxido de titânio obtida pelo método da réplica.



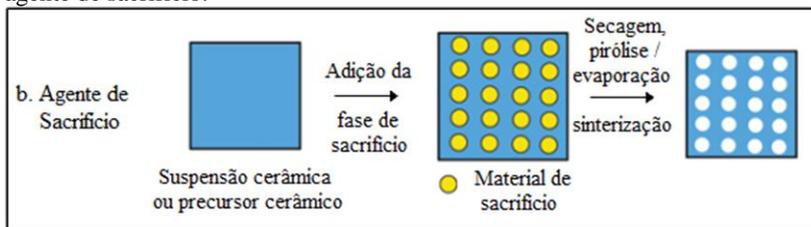
Fonte: HAUGEN et al., 2004.

Alguns pontos críticos nesse processo são a produção de um corpo verde uniforme, no qual a espuma polimérica esteja completamente recoberta com a suspensão cerâmica, e a remoção total do excesso da suspensão antes da queima, que pode levar à presença de células fechadas. Essas células fechadas podem alterar as propriedades mecânicas e a permeabilidade do produto final. Outro fator importante é a eliminação do molde polimérico, que deve ser conduzida a uma taxa de aquecimento lenta para evitar tensões e defeitos na estrutura da cerâmica porosa e que possam comprometer a resistência mecânica final do produto (COLOMBO, 2006).

2.1.1.2 Agente de Sacrifício ou Porogênico

A técnica do agente de sacrifício ou porogênico consiste na preparação de um compósito bifásico constituído de uma fase contínua de partículas cerâmicas através da qual uma fase de sacrifício é dispersa e homoganeamente distribuída. Poros com a mesma forma do material de sacrifício são produzidos dentro da microestrutura quando a fase de sacrifício é removida, de acordo com a Figura 5.

Figura 5. Esquema para obtenção de cerâmicas macroporosas pelo método do agente de sacrifício.



Fonte: Adaptado de STUDART et al., 2006.

O agente formador de poro pode ser tanto um material orgânico combustível que queima durante o aquecimento, ou um aditivo solúvel que resulta em poros por dissolução. Vários materiais de sacrifício são utilizados como formadores de poro, incluindo: sais (cloreto de sódio) (FITZGERALD; MICHAUD; MORTENSEN, 1995), metais (níquel) (HYUK et al., 2002), compostos cerâmicos (sílica) (WANG et al., 2004), líquidos (emulsões) (IMHOF; PINE, 1997; WALSH; MANN, 1997), polímeros sintéticos (PVC, poliestireno, géis poliméricos, resina, nylon) (HOTTA; ALBERIUS; BERGSTRÖM, 2003; LOPES; SEGADÃES, 1996) e naturais (gelatina, sementes, celulose, amido, dextrina, alginato) (LUYTEN et al., 2003; LYCKFELDT; FERREIRA, 1998).

As principais desvantagens da utilização de materiais orgânicos como fase de sacrifício são os longos períodos necessários para a pirólise completa dos compostos orgânicos e a extensa quantidade de subprodutos gasosos gerados durante este processo (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998). Esses inconvenientes podem ser parcialmente reduzidos pela aplicação de líquidos como formadores de poros, tais como água e óleo ou uma fase sólida que pode ser facilmente sublimada (p. ex. naftaleno) (FUKASAWA et al., 2001).

Por outro lado, algumas fases de sacrifício como sais, partículas cerâmicas e metálicas podem ser extraídas quimicamente em vez de por meios térmicos. A extração de sais é facilmente realizada através da lavagem do compósito com água (FITZGERALD; MICHAUD; MORTENSEN, 1995), enquanto as partículas cerâmicas ou metálicas requerem agentes mais agressivos e na maioria dos casos são removidos por lixiviação ácida (WANG et al., 2004).

Em todos esses processos a fase contínua deve ser parcialmente consolidada antes da remoção da fase de sacrifício para que a estrutura porosa não quebre durante o processo de extração. Quando a fase contínua é uma suspensão de partículas cerâmicas, a consolidação é geralmente obtida com a ajuda de ligantes (LINDQVIST; CARLSTRÖM, 2005).

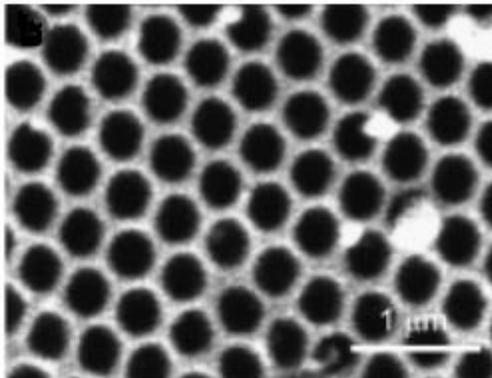
A utilização de óleos relativamente voláteis como fase de sacrifício em emulsões aquosas (IMHOF; PINE, 1999) ou não-aquosas (IMHOF; PINE, 1997), em substituição aos polímeros sintéticos, é uma alternativa para o processamento de cerâmicas celulares por esse método. As principais vantagens são: (a) a fase de sacrifício é facilmente incorporada na fase contínua por agitação; (b) tamanhos de poro muito pequenos podem ser obtidos quando se utilizam líquidos imiscíveis que exibem baixa tensão interfacial; e (c) condições suaves são requeridas para a remoção da fase de sacrifício (STUDART et al., 2006).

Além de serem utilizadas na técnica de fase de sacrifício, as emulsões e espumas também podem ser empregadas como intermediários na produção de materiais porosos via processo de espumação direta (BARG et al., 2008).

Uma das principais vantagens do método do agente de sacrifício é a possibilidade de escolher a porosidade, os tamanhos e a morfologia dos poros do componente cerâmico final através da escolha adequada do material de sacrifício. A faixa de porosidade e tamanho de poro que podem ser obtidos com esta técnica é muito ampla, 20 a 90% e 1 a 700 μm , respectivamente (STUDART et al., 2006). A Figura 6 apresenta a morfologia de uma cerâmica macroporosa com poros abertos ordenados resultantes da utilização de esferas de poliestireno como agente de sacrifício.

Visto que a estrutura cerâmica corresponde a uma réplica negativa do agente formador de poro original, a remoção lenta da fase de sacrifício não provoca falhas na estrutura, como é o caso da técnica da réplica, descrita anteriormente. Portanto, a resistência mecânica da cerâmica celular é normalmente mais elevada que a dos materiais porosos produzidos por outros métodos (STUDART et al., 2006).

Figura 6. Microestrutura de uma cerâmica macroporosa de dióxido de silício obtida utilizando esferas de poliestireno como agente de sacrifício.

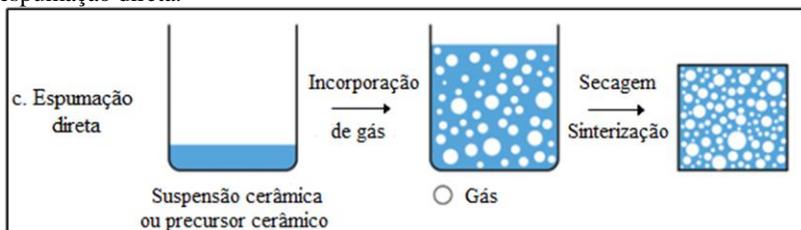


Fonte: HOTTA; ALBERIUS; BERGSTRÖM, 2003.

2.1.1.3 Espumação Direta

Na espumação direta, bolhas são incorporadas em uma suspensão cerâmica ou meio líquido para criar uma espuma que é consolidada para manter sua estrutura e, conseqüentemente, sua morfologia e porosidade quando sinterizada, como apresentado na Figura 7 (STUDART et al., 2006).

Figura 7. Esquema para obtenção de cerâmicas macroporosas pelo método da espumação direta.



Fonte: Adaptado de STUDART et al., 2006.

A porosidade total das cerâmicas celulares é proporcional à quantidade de gás incorporado na suspensão durante o processo de formação da espuma. Por outro lado, o tamanho do poro é determinado pela estabilidade da espuma líquida antes de tomar forma. Essas espumas líquidas são sistemas termodinamicamente instáveis, devido à sua elevada área interfacial gás-líquido. Para diminuir a energia livre do sistema,

ocorre a desestabilização da espuma, ou seja, a coalescência das bolhas. Esse processo aumenta significativamente o tamanho das bolhas, resultando em grandes poros na microestrutura final. Portanto, o ponto mais crítico na espumação direta é o método de estabilização das bolhas de ar na suspensão. A estabilização ocorre com uso de surfactantes ou partículas coloidais (STUDART et al., 2006).

Várias moléculas anfifílicas de cadeia longa e biomoléculas, como lipídios e proteínas, podem ser usadas como agentes tensoativos ou surfactantes, como são popularmente conhecidos, para estabilizar as espumas úmidas. Essas moléculas retardam a coalescência das bolhas, adsorvendo na superfície da bolha de ar e reduzindo a energia interfacial ar-água (GONZENBACH et al., 2006). No entanto, devido à baixa energia de adsorção dos tensoativos na interface gás-líquido, surfactantes de cadeia longa e biomoléculas não podem impedir por longo prazo a desestabilização das espumas. Espumas úmidas estabilizadas com surfactantes de cadeia longa colapsam em alguns minutos após a formação de espuma, enquanto aquelas estabilizadas por proteínas desestabilizam em algumas horas (STUDART et al., 2006).

As partículas adsorvidas na superfície da bolha impedem o mecanismo de desestabilização, responsável pela coalescência das bolhas. Elas adsorvem irreversivelmente na interface formando um impedimento estérico e uma camada protetora que não deixa as bolhas diminuir ou aumentarem de tamanho, impedindo dessa maneira a coalescência (GONZENBACH et al., 2006).

Espumas cerâmicas estabilizadas por surfactantes podem atingir tamanhos de poros variando de 35 μm até a escala milimétrica (TAN et al., 2005). Com o método das partículas coloidais, tamanhos de poros menores, entre 10 e 300 μm , e porosidade entre 40% e 93% podem ser alcançados na microestrutura final (GONZENBACH et al., 2007). Diferentemente das espumas obtidas pelo método da réplica, essa técnica permite a formação de espumas com células abertas e fechadas (COLOMBO, 2006).

Além de evitarem a coalescência das bolhas, as partículas coloidais endurecem a estrutura da espuma quando estabilizada. Essa técnica pode empregar monômeros orgânicos ou proteínas para estabilizar as espumas produzidas a partir da espumação direta (GARRN et al., 2004).

Todas as mudanças na estrutura da espuma antes da solidificação influenciam a distribuição do tamanho final da célula, espessura da parede e microestrutura. Essas mudanças possuem um papel importante na determinação das propriedades como permeabilidade e resistência. Por

exemplo, quando a película do filme que envolve a bolha permanece intacta até a solidificação, uma espuma com célula fechada é formada. As espumas de células abertas são produzidas quando esse filme se rompe parcialmente. Em casos extremos, a excessiva ruptura do filme líquido pode levar à quebra da espuma (SEPULVEDA; BINNER, 1999).

Com essa técnica é possível produzir estruturas com poros ao longo de uma direção e o processo também permite uma boa versatilidade em termos de formas finais da peça, podendo a suspensão ser moldada em diversas formas. Por outro lado, alguma anisotropia indesejada na peça final pode ser encontrada devido à expansão no sentido longitudinal contra o sentido lateral durante a formação da espuma (COLOMBO, 2006).

O método da espumação pode ser utilizado para a fabricação de espumas cerâmicas com elevadas resistência, rigidez e durabilidade termoquímica e mecânica. Essa tecnologia oferece importantes oportunidades para a fabricação de estruturas tridimensionais leves, com características térmicas, elásticas e mecânicas adaptadas, além de características eletromagnéticas para aplicações a elevadas temperaturas (COLOMBO; HELLMANN, 2002).

2.1.1.4 *Gelcasting*

A técnica de *gelcasting* foi patenteada por Janney e Omatete em 1991 e consiste em preparar uma suspensão cerâmica aquosa utilizando monômeros como agentes gelificantes. Pela ação da temperatura e/ou reações químicas, esses agentes criam um polímero de hidrogel forte que imobiliza permanentemente as partículas cerâmicas no molde desejado (JANNEY; OMATETE, 1991; YOUNG et al., 1991). Após a solidificação, a peça gelificada é removida do molde e sinterizada de forma convencional, obtendo-se, assim, cerâmicas de alta qualidade e com formatos complexos (VANDEPERRE; DE WILDE; LUYTEN, 2003).

No entanto, a maior desvantagem dessa técnica é o agente gelificante normalmente utilizado. Grande parte dos monômeros contém acrilamida como principal componente, que é altamente tóxica para o ambiente (HAN et al., 2011; KOKABI; BABALUO; BARATI, 2006; LUYTEN et al., 2009; ORTEGA et al., 2003). Esse problema tem sido parcialmente resolvido pelo desenvolvimento de monômeros menos tóxicos (JANNEY et al., 1998) e alguns sistemas gelificantes alternativos

para o *gelcasting* podem ser encontrados no trabalho de Ortega e colaboradores (2003).

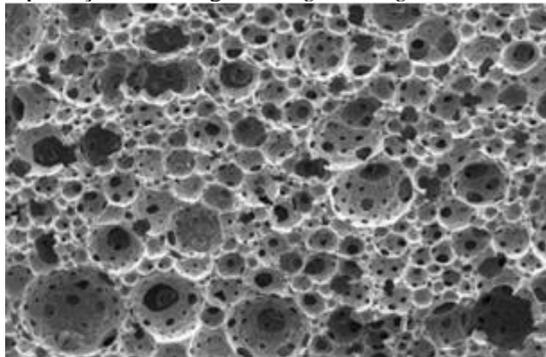
Porém, a fim de evitar totalmente a toxicidade do sistema, estudos sobre a utilização de diferentes biopolímeros como agentes gelificantes estão sendo desenvolvidos (GONZENBACH et al., 2007; HAN et al., 2011; LUYTEN et al., 2009; MAO; WANG; SHIMAI, 2008; MINATTI et al., 2009; VANDEPERRE; DE WILDE; LUYTEN, 2003; VIJAYAN; NARASIMMAN; PRABHAKARAN, 2014).

Dentre os biopolímeros gelificantes, podem-se citar a gelatina (CHEN et al., 1999; ORTEGA et al., 2003), algumas proteínas (ovalbumina e albumina do soro bovino) (DHARA; BHARGAVA, 2003; GARRN et al., 2004), ágar, agarose, carragenana (MILLÁN et al., 2002), quitosana (BENGISU; YILMAZ, 2002), alginato de sódio (JIA; KANNO; XIE, 2002) e amido (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998).

Esses biopolímeros têm a vantagem de que sua gelificação ocorre com mudanças de temperatura (por aquecimento com derivados de metilcelulose ou resfriamento, no caso da gelatina), sem a utilização de catalisadores e iniciadores, como acontece com os monômeros sintéticos (TULLIANI et al., 2013) e também não requerem controle da atmosfera durante o processo. A formação do gel tem que ser suficientemente forte para suportar a estrutura cerâmica mesmo em suspensões com baixa carga de sólidos (ORTEGA et al., 2003).

A Figura 8 apresenta a microestrutura de uma espuma cerâmica obtida por espumação direta utilizando a técnica de *gelcasting* para a consolidação da estrutura. A técnica permite a obtenção de estruturas com células abertas e fechadas.

Figura 8. Microestrutura de uma cerâmica celular obtida pelo método da espumação direta seguido de *gelcasting*.



Fonte: SEPULVEDA, 2002.

O processo de *gelcasting* também pode ser combinado com as técnicas da réplica, adição de fase de sacrifício e espumação direta no desenvolvimento de cerâmicas celulares (STUDART et al., 2006; VANDEPERRE; DE WILDE; LUYTEN, 2003; YUAN et al., 2012), obtendo-se níveis de porosidade de até 90% (SEPULVEDA; BINNER, 1999).

Visto que cada técnica possui suas próprias vantagens e desvantagens, a combinação dos métodos permite o desenvolvimento de cerâmicas celulares com características mecânica e estrutural específicas, as quais não podem ser alcançadas por cada método individualmente (LI; WANG; ZHOU, 2013).

2.2 ESTABILIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES CERÂMICAS

O óxido de alumínio é considerado um material liofóbico, ou seja, possui baixa energia de interação com a água. Assim, ao adicioná-lo à água na forma de pó, as partículas atraem-se mutuamente (ORTEGA et al., 1997b) e a colisão entre elas resulta em uma aproximação por tempo suficiente para que as forças de atração de van der Waals sejam suficientemente fortes para manter as partículas unidas, iniciando a formação de um floco. Para estabilizar a suspensão é necessário que existam forças que promovam a repulsão entre as partículas, evitando que as colisões resultem na formação dos flocos. Essas forças de repulsão devem ter intensidade e alcance suficientes para superar a atração entre as partículas (DALVIN, 2011).

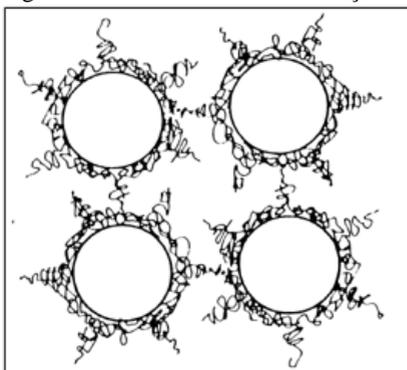
O uso de polieletrólitos para promover a estabilização de suspensões contra a floculação tem sido uma das alternativas mais utilizadas na indústria cerâmica. Esses polímeros apresentam grupos ionizáveis às cadeias (PRADIP; PREMACHANDRAN; MALGHAN, 1994), os quais adsorvem na superfície das partículas, proporcionando um efeito de repulsão eletrostática e modificam as cargas de superfície e, assim, as forças eletrostáticas (SINGH et al., 2005).

Desse modo, uma suspensão pode ser estabilizada através de três mecanismos básicos: estabilização estérica (adsorção de polímeros), estabilização eletrostática (adsorção de íons) e pela combinação das duas, estabilização eletroestérica (ORTEGA et al., 1997a).

2.2.1 Estabilização Estérica

A estabilização estérica é consequência da interação física de substâncias poliméricas de cadeia longa que são adsorvidas por partículas dispersas em uma suspensão cerâmica. Com a aproximação das partículas, as camadas adsorvidas se interpenetram e as cadeias poliméricas tendem a se ordenar paralelamente, como mostra a Figura 9. Dessa maneira, no equilíbrio termodinâmico, as partículas permanecem isoladas (HOTZA, 1997).

Figura 9. Mecanismo de estabilização estérica.



Fonte: HOTZA, 1997.

2.2.2 Estabilização Eletrostática

A estabilização eletrostática é consequência da presença de uma dupla camada de íons adsorvidos em partículas carregadas eletricamente, dispersas em um líquido polar (água ou solvente orgânico). Essa dupla camada consiste em uma camada fixa de íons de carga contrária à da superfície da partícula (camada de Stern) e de uma camada móvel de íons distribuídos de maneira difusa no meio polar (camada difusa), de acordo com a Figura 10 (SHAW, 1992).

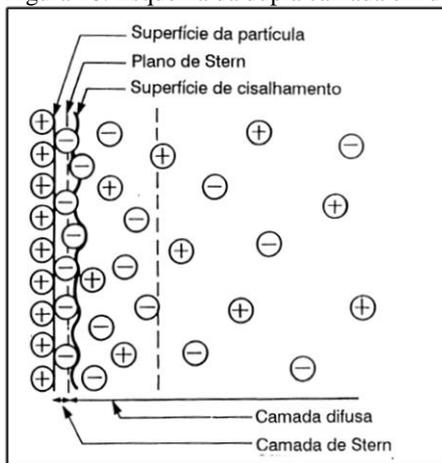
Na camada de Stern é onde ocorre o cisalhamento quando a partícula se movimenta no líquido. Experimentos baseados na mobilidade eletroforética das partículas são capazes de medir o potencial elétrico dessa camada, denominado potencial zeta, de grande utilidade para avaliar a energia de repulsão entre as partículas (DALTON, 2011).

Alguns polímeros e polieletrólitos, ao se adsorverem na superfície de partículas, modificam o perfil da dupla camada elétrica e as interações

entre as mesmas, levando a suspensão à estabilidade (CERRUTTI, 2005; ORTEGA et al., 1997a).

É importante notar que as dispersões estabilizadas eletrostaticamente são cineticamente estáveis, mas são muito sensíveis à presença de eletrólitos. Com o aumento da força iônica, a camada dupla de repulsão elétrica é reduzida causando coagulação. Por outro lado, as dispersões estabilizadas estericamente são termodinamicamente estáveis e são relativamente mais tolerantes à presença dos eletrólitos. Em dispersões estabilizadas pelos polieletrólitos (por exemplo, ácido poliacrílico), ambos os mecanismos, o eletrostático e o estérico, são importantes. Tais dispersantes são também chamados estabilizadores eletroestéricos (SUNG; PIIRMA, 1994).

Figura 10. Esquema da dupla camada em uma superfície de carga positiva.



Fonte: Adaptado de SHAW, 1992.

2.2.3 Estabilização Eletroestérica

A estabilização eletroestérica é uma combinação da repulsão eletrostática da dupla camada elétrica e da repulsão estérica, onde a variação e a magnitude de cada contribuição dependem de diversos parâmetros, tais como a quantidade de aditivo adsorvido, o grau de dissociação do polieletrólito, a densidade do conjunto de cargas na superfície e a força iônica (FLATT, 2004; KAUPPI; ANDERSSON; BERGSTRÖM, 2005). Se o aditivo adsorve em uma conformação plana, a repulsão estérica é de curto alcance e o mecanismo de estabilização é

principalmente eletrostático; para camadas de adsorção mais espessas, com cadeias de polímero projetando-se na solução, a contribuição estérica se tornará mais importante, porém existe sempre uma contribuição eletrostática, uma vez que a adsorção de um aditivo normalmente induz a um conjunto de cargas na superfície das partículas.

As forças de repulsão eletrostática são determinadas medindo-se o potencial zeta de uma suspensão diluída, enquanto as forças de repulsão estérica são calculadas subtraindo-se a força de repulsão eletrostática da força atuante entre as superfícies das partículas (UCHIKAWA; HANEHARA; SAWAKI, 1997).

2.3 EMULSÕES

Uma emulsão consiste de dois líquidos imiscíveis (geralmente óleo e água), com um dos líquidos disperso como pequenas gotículas esféricas no outro. As emulsões podem ser classificadas de acordo com a distribuição espacial relativa do óleo e da fase aquosa. Um sistema que consiste de gotas de óleo dispersas na fase aquosa é chamado emulsão óleo em água (O/A), enquanto a emulsão água em óleo (A/O) consiste em gotículas de água dispersas na fase oleosa (GARTI, 1997; LEAL-CALDERON; SCHMITT; BIBETTE, 2007). A substância que compõe as gotículas da emulsão é chamada de fase dispersa, interna ou descontínua; e a outra, fase contínua ou externa (GARTI, 1997).

É possível formar uma emulsão através da homogeneização de óleo em água, mas as duas fases separam-se rapidamente em um sistema que consiste de uma camada de óleo no topo (baixa densidade) e outra camada de água (alta densidade). Isso ocorre porque as gotículas tendem a se unir com as gotículas vizinhas, fenômeno conhecido como coalescência, onde ocorre a diminuição da energia do sistema devido ao aumento da área superficial, e que eventualmente leva à completa separação das fases. O contato entre as moléculas de água e óleo torna o sistema termodinamicamente instável. Para formar emulsões cineticamente estáveis durante um período de tempo utilizam-se tensoativos. As moléculas dos tensoativos adsorvem-se na superfície das gotículas durante a homogeneização e formam uma membrana de proteção, evitando que as gotas se aproximem o suficiente para se agregarem em conjunto (MCCLEMENTS, 2005).

2.3.1 Formação e Estabilidade

Quando dois líquidos imiscíveis são misturados, mantendo-se agitação constante, as duas fases tendem, inicialmente, a formar gotículas dispersas de um dos líquidos no interior do outro. Quando a agitação cessa, as gotículas tendem a coalescer e os líquidos separam-se novamente. Pode-se, então, definir o tempo de vida de uma emulsão como o tempo decorrido desde o momento em que os líquidos estão completamente homogeneizados até a separação total do sistema. Assim, o “tempo de vida” é maior quanto maior for a estabilidade do sistema. Nesse ponto é interessante analisar mais detalhadamente os motivos que levam à desestabilização da emulsão (OLIVEIRA et al., 2004).

O processo de emulsificação do óleo em água mediante agitação implica um grande aumento da área interfacial ($A_1 \rightarrow A_2$) e, conseqüentemente, um aumento brusco da energia livre de Gibbs de superfície ($G_1 \rightarrow G_2$). A energia livre de um sistema fechado é igual ao trabalho máximo que pode ser obtido em um dado processo:

$$dG = dW_{m\acute{a}x} \quad (1)$$

Sendo o trabalho máximo a soma das contribuições do trabalho de expansão e do aumento da área interfacial:

$$dW = -SdT + VdP + \gamma dA_i \quad (2)$$

onde S = entropia; T = temperatura; V = volume; P = pressão; γ = tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa e A_i = área interfacial. Com o sistema à pressão e temperatura constantes, o trabalho reduz-se ao trabalho de aumento da área interfacial:

$$dW = \gamma dA_i \quad (3)$$

A energia livre interfacial é a quantidade mínima de trabalho necessária para criar uma interface de área unitária. No caso de sistemas líquidos, a energia livre interfacial por unidade de área é igual à tensão interfacial entre duas fases (ROSEN; KUNJAPPU, 2012):

$$\gamma = \frac{W}{\Delta A_i} \quad (4)$$

onde W é o trabalho necessário para gerar 1 cm^2 de superfície (ΔA_i) de um filme líquido. Nas emulsões as forças de van der Waals possuem diferentes magnitudes nas moléculas da fase polar e apolar na interface. Desta forma, os valores de tensão interfacial entre as duas fases líquidas de uma emulsão encontram-se geralmente entre os valores de tensão superficial das duas fases.

O aumento da energia livre relacionada ao processo de emulsificação em condições de pressão e temperatura constantes pode ser descrito substituindo a equação (3) em (1) (GANGULI; GANGULI, 2003):

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \gamma \Delta A_i \quad (5)$$

Considerando que o aumento da área interfacial ($A_1 \rightarrow A_2$) é imprescindível do ponto de vista tecnológico, uma das alternativas para a estabilização de uma emulsão seria fornecer energia mecânica continuamente ao sistema, de modo a manter a área interfacial aumentada. Esse fator, embora necessário para a dispersão, não é suficiente, pois vence a barreira da tensão superficial apenas temporariamente, enquanto durar a agitação. Através da Equação (5) pode-se verificar que o caminho mais viável para a estabilização do sistema é a diminuição da tensão interfacial da dispersão, como forma de reduzir a energia livre derivada do aumento da área interfacial (OLIVEIRA et al., 2004).

Nesse aspecto, os agentes tensoativos são utilizados para diminuir a tensão interfacial entre o óleo e a água, retardando o processo de coalescência das gotas e a separação das fases (NETZ; ORTEGA, 2014).

A velocidade de coalescência das gotas é função da diferença de densidade entre as fases, da viscosidade da fase externa e interna e da tensão interfacial entre elas. Na presença de um agente emulsionante, a emulsão pode apresentar alguma segregação gravitacional, mas a coalescência das gotas é dificultada, mesmo quando entram em contato. Portanto, para manter uma emulsão estável por mais tempo, é necessário reduzir a tensão interfacial para que se possa diminuir o tamanho das gotículas (DALVIN, 2011).

Abaixo estão listados alguns processos físicos que contribuem para diminuir a energia livre do sistema, porém, podem levar à desestabilização e, conseqüentemente, destroem a microestrutura da emulsão (TADROS, 2004), tais como:

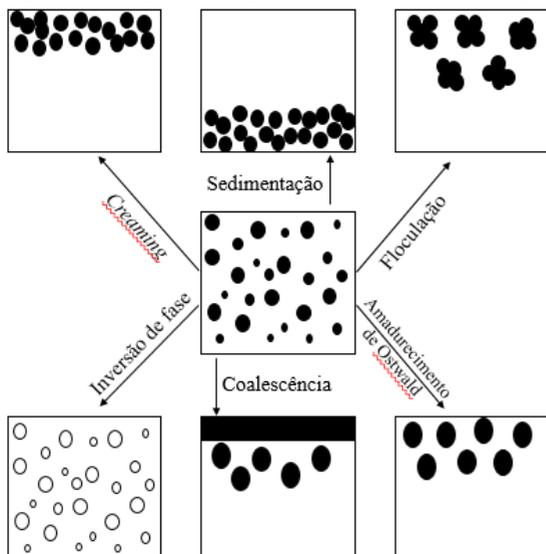
- *creaming* ou sedimentação (flotação), que ocorrem pela ação da gravidade devido à diferença de densidade entre as

fases dispersa e contínua. São fenômenos facilmente reversíveis pela aplicação de agitação moderada (DALTIM, 2011);

- floculação, que ocorre quando as gotículas se agrupam em flocos pois não há repulsão suficiente entre elas (TADROS, 2004);
- inversão de fase, que se refere ao grande aumento da fase dispersa, ordem de adição dos componentes da emulsão ou pela variação da temperatura;
- coalescência, que se refere à união de duas ou mais gotículas de óleo, através da ruptura da fina película líquida da fase contínua, para a formação de uma única gota. Essa situação ocorre em emulsões sedimentadas ou floculadas e é um processo irreversível (DAMODARAN, 2005);
- amadurecimento de Ostwald, que consiste no crescimento do raio da gotícula e na diminuição do número total das gotículas dispersas (TADROS, 2004).

A representação esquemática desses mecanismos está ilustrada na Figura 11. Esses processos físicos são bastante complexos e podem ocorrer simultaneamente ou consecutivamente (TADROS, 2004).

Figura 11. Esquema dos processos de destabilização das emulsões.



Fonte: Adaptado de TADROS, 2004.

2.3.2 Tensoativos ou Surfactantes

Um tensoativo ou surfactante apresenta em sua estrutura molecular uma extremidade apolar ou lipofílica (cadeia de hidrocarboneto que contém de 8 a 18 átomos) e uma extremidade polar ou hidrofílica (MANIASSO, 2001).

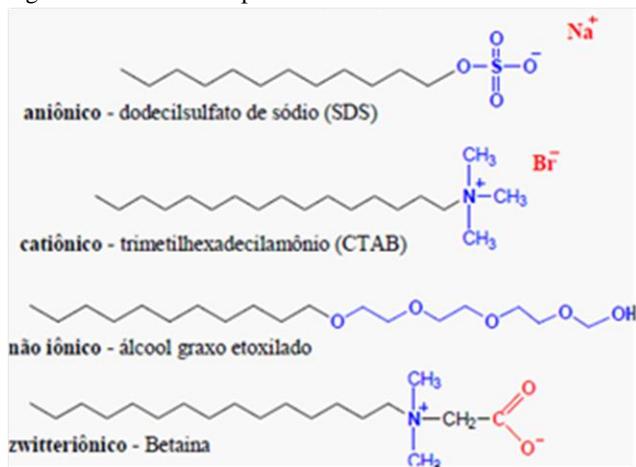
As moléculas de surfactantes, na presença de água e óleo, adsorvem-se nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido de um determinado sistema, orientando-se de maneira que o grupo polar fique voltado para a fase aquosa e o grupo apolar para a fase oleosa, formando um filme molecular ordenado que reduz as tensões interfacial e superficial (HUNTER, 1992). A formação desse filme rígido na interface entre a água e o óleo dificulta a floculação e a coalescência das gotículas (BECHER, 2001; DALTIM, 2011) e sua estabilidade depende da natureza dos grupos hidrofílicos e lipofílicos do tensoativo (HUNTER, 1992).

Os tensoativos são classificados de acordo com seu grupo polar em iônicos (aniônicos e catiônicos), não-iônicos e anfóteros (zwitteriônicos), como especificado a seguir (DALTIM, 2011; HOLMBERG, 2003; HUNTER, 1992; MANIASSO, 2001) e suas estruturas estão apresentadas na Figura 12.

- aniônicos: apresentam carga elétrica negativa. Exemplo: dodecil sulfato de sódio (SDS);
- catiônicos: apresentam carga elétrica positiva. Exemplo: brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB);
- não-iônicos: não apresentam carga iônica. Exemplo: álcool graxo etoxilado (polisorbato 80 - tween 80);
- anfóteros ou zwitteriônicos: apresentam carga positiva e negativa. Exemplo: betaína.

Uma das características comuns a todos os tensoativos é a capacidade de adsorção nas interfaces ou superfícies de um dado sistema. As propriedades dependem basicamente de sua estrutura química e estão relacionadas a fenômenos de superfície, destacando-se a redução da tensão superficial ou interfacial, a detergência, a umectância ou molhabilidade, a emulsificação, entre outras. Em geral, essas propriedades não variam significativamente, mesmo em baixas concentrações. No entanto, para uma concentração específica de tensoativo, conhecida como concentração micelar crítica (CMC), ocorre uma mudança brusca nessas propriedades (SCHOTT, 1985).

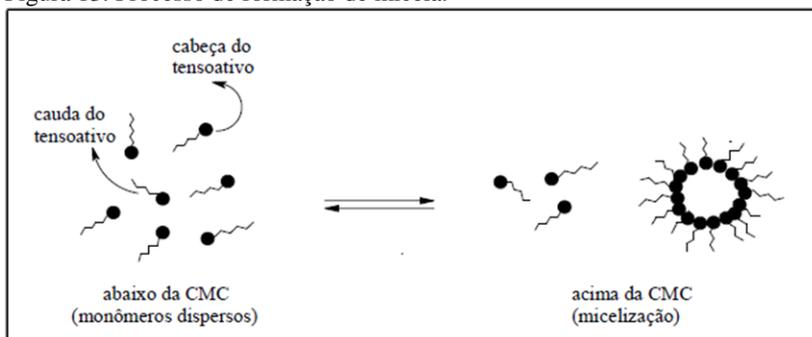
Figura 12. Diferentes tipos de tensoativos.



Fonte: ROSEN; KUNJAPPU, 2012.

Abaixo da CMC, as moléculas do tensoativo estão presentes na forma de monômeros dispersos e, acima, estão presentes na forma de agregados (micelas). Esse processo de formação é conhecido como micelização (Figura 13) (SCHOTT, 1985).

Figura 13. Processo de formação de micela.



Fonte: SCHOTT, 1985.

Em soluções diluídas, as moléculas tensoativas atuam como eletrólitos típicos na forma de monômeros, orientando-se, preferencialmente, nas interfaces, de forma a reduzir a tensão interfacial. A água atrai os grupos polares, por forças eletrostáticas, enquanto a parte hidrofóbica é repelida pela fase aquosa. As micelas, ao contrário dos

monômeros, ficam dispersas em toda a solução e não apresentam efeito sobre a tensão superficial da água (MITTAL; FENDLER, 2012).

As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis, ou seja, são destruídas pela diluição com água e, conseqüentemente, a concentração do tensoativo fica abaixo da CMC. O processo de formação dos agregados ocorre num intervalo pequeno de concentrações e pode ser detectado experimentalmente pela variação brusca produzida em determinadas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do tensoativo, tais como tensão superficial, condutância, pressão osmótica, índice de refração, condutividade, dentre outras (ELWORTHY; FLORENCE; MACFARLANE, 1968; MA et al., 1998).

A escolha de um ou mais tensoativos presentes em uma emulsão para deixá-la mais estável leva em consideração a regra básica de que tensoativos mais solúveis em água tendem a proporcionar emulsões O/A mais estáveis, e tensoativos mais solúveis em óleo são mais indicados para emulsões A/O. Para correlacionar a estrutura do tensoativo e suas propriedades como emulsificante utiliza-se o conceito de HLB (*hydrophilic/lipophilic balance*) desenvolvido por Griffin, que é um balanço quantitativo entre as características hidrofílicas e lipofílicas de uma molécula em solução. O HLB de um tensoativo pode ser determinado experimentalmente ou calculado a partir da estrutura da molécula de acordo com a Equação (6):

$$HLB = \frac{\% \text{ molar do grupo hidrofílico}}{5} \quad (6)$$

A solubilidade do tensoativo varia de acordo com o HLB calculado. Quanto maior o HLB, mais solúvel em água é o tensoativo. A Tabela 1 mostra o comportamento esperado na diluição do tensoativo em água, de acordo com sua faixa de HLB (DALTIM, 2011).

Tabela 1. Comportamento dos tensoativos em diluição em água de acordo com sua faixa de HLB.

Faixa de HLB	Solução resultante	Emulsão
1 - 4	Insolúvel	A/O
4 - 7	Dispersão instável	A/O
7 - 9	Dispersão opaca estável	-
10 - 13	Solução opaca	O/A
Acima de 13	Solução clara	O/A

Fonte: DALTIM, 2011.

Porém, devem ser consideradas as condições experimentais no desenvolvimento da emulsão, pois existem vários fatores que influenciam no valor do balanço hidrofílico-lipofílico efetivo, tais como temperatura, natureza e proporção das fases apolar e polar e a presença de co-tensoativos e outros aditivos. Dependendo de algumas dessas condições, podem ser obtidas tanto emulsões O/A quanto A/O para um mesmo tensoativo. A Tabela 2 apresenta os valores de HLB requeridos para o emulsão em água de alguns óleos a 20°C.

Tabela 2. Valores de HLB requeridos para emulsão em água de alguns óleos a 20°C.

Tipo de óleo	HLB requerido
Banha	5
Óleo de soja	6
Cera de abelha	9
Parafina	9-10
Óleo de milho	10
Óleo mineral parafínico	10-11
Cera de carnaúba	12

Fonte: DALTIM, 2011.

2.3.3 Desestabilização

Na ausência de tensoativo, a emulsão pode coalescer rapidamente. A velocidade de coalescência é função da diferença de densidade entre as fases, da viscosidade da fase externa e interna e da tensão superficial entre elas. A diferença de densidade entre a fase oleosa e a fase aquosa favorece a força motriz da separação das fases. Em uma emulsão O/A, quanto menor a densidade do óleo, mais ele tende a se direcionar para a fase superior, impulsionando as gotículas de óleo para cima. Essa ascensão das gotículas de óleo pode ser retardada aumentando-se a viscosidade da fase contínua. Quanto maior a tensão interfacial dos dois líquidos que formam a emulsão, maior a energia necessária para a formação das superfícies entre as fases dessa emulsão, já que a formação de gotículas pequenas de óleo em água somente é alcançada com o aumento da superfície da fase descontínua (DALTIM, 2011).

Na preparação de uma emulsão alguns fatores podem influenciar na sua formação, tais como (SALAGER; PEREZ-SANCHEZ; GARCIA, 1996):

- variáveis de composição, como natureza do agente emulsionante e das fases aquosa e orgânica. O estudo das

características físico-químicas (intensivas) do sistema, como HLB, solubilidade, ponto de inversão de fase, etc., permite prever como alguns tensoativos podem funcionar em determinados sistemas;

- variáveis de formulação, como proporção relativa de água e óleo e concentração do emulsificante. Essas são variáveis extensivas que podem provocar efeitos como a inversão física forçada de uma emulsão pelo excesso da fase interna;
- fatores mecânicos e de fluxo, como tipo de equipamento utilizado e intensidade de agitação (fluxo laminar ou turbulento). Esses fatores influenciam na área interfacial das emulsões, podendo estabilizar as emulsões obtidas mecanicamente.

2.3.4 Estrutura

As estruturas das emulsões contendo diferentes proporções de fase aquosa e fase oleosa podem ser classificadas em (GELBART; BEN-SHAUL, 1994):

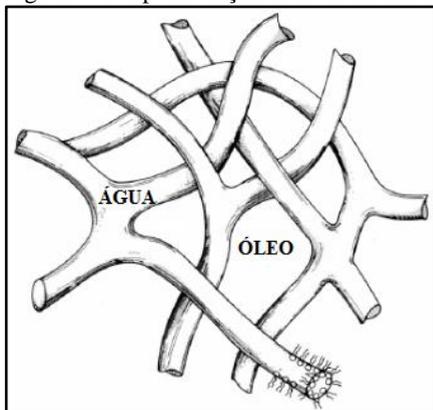
- estrutura de gotas, na qual ocorre a formação de gotas esféricas bem definidas dispersas na fase contínua em sistemas diluídos;
- estrutura intermediária, onde com o aumento da fração em volume da fase dispersa observam-se os fenômenos de agregação e reorganização do filme interfacial. O termo “intermediário” engloba todas as estruturas que ocorrem em uma concentração intermediária e que podem ser descritas como agregados de gotas (que podem fundir-se) e que eventualmente levam a estruturas próximas de cilíndricas ou lamelares. Essas estruturas intermediárias são as menos conhecidas e estudadas;
- estrutura bicontínua, na qual o óleo e a água formam dois labirintos interconectados de redes separados pelo filme de surfactantes, como mostra a Figura 14.

Essas estruturas dependem da fração volumétrica da água, do óleo e da concentração de surfactante, onde podem ser considerados os seguintes fatores:

- nas frações volumétricas (ϕ), de água ou de óleo, pequenas ou intermediárias ($\phi < 0,5$) esperam-se gotas isoladas ou agregados randômicos;

- no domínio da inversão ($\phi \approx 0,5$) espera-se uma estrutura bicontínua randômica, ou seja, a distância de correlação entre as fases está relacionada à extensão do filme de tensoativo.

Figura 14. Representação de uma estrutura bicontínua de emulsões A/O.



Fonte: CHEN et al., 1986.

2.3.5 Propriedades

A concentração de gotículas de uma emulsão é normalmente descrita em termos de fração volumétrica da fase dispersa (ϕ), que é igual ao volume de gotículas da emulsão (V_D) dividido pelo volume total da emulsão (V_E), conforme Equação (7), e tem um papel importante na determinação do seu custo, aparência e estabilidade.

$$\phi = \frac{V_D}{V_E} \quad (7)$$

A fração volumétrica da fase dispersa é geralmente conhecida, pois a concentração dos componentes utilizados para preparar a emulsão é controlada. No entanto, algumas variações da fase dispersa podem ocorrer quando as gotículas se aglomeram na parte superior ou inferior da emulsão devido à sedimentação ou *creaming*.

Quando a distribuição do tamanho de gotas na emulsão apresentar um tamanho característico, diz-se que a emulsão é monodispersa. Se essa distribuição apresentar tamanhos diferentes, a emulsão é referida como polidispersa (MCCLEMENTS, 2005).

A interface da gota consiste de uma zona estreita (normalmente alguns nanômetros de espessura) que envolve cada gotícula da emulsão e contém uma mistura de óleo, água e moléculas do surfactante (HUNTER, 1992). Essa região interfacial só apresenta uma fração significativa do volume total da emulsão quando o raio das gotículas é inferior a 1 μm . A composição e estrutura da região interfacial são determinadas pelo tipo e concentração dos tensoativos presentes no sistema antes da formação da emulsão, bem como pelos eventos que ocorrem durante e depois da formação da emulsão. A espessura da região interfacial pode influenciar a estabilidade da emulsão, causando a separação gravitacional, a coalescência ou a floculação.

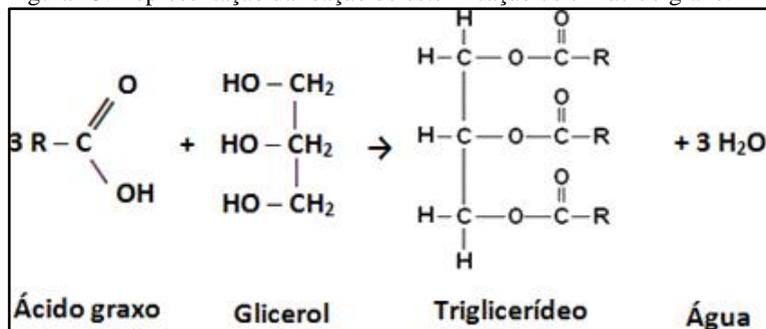
Algumas propriedades físico-químicas são afetadas pelas interações atrativas e repulsivas que atuam entre as gotículas. Há diferentes tipos de interações coloidais que podem atuar em emulsões, incluindo forças de van der Waals, eletrostáticas, estéricas e interações hidrofóbicas. Essas interações variam em tipo (atração ou repulsão), magnitude (fortes ou fracas) e alcance (longas ou curtas). As características gerais dessas interações gotículas-gotículas são determinadas pela contribuição relativa dos diferentes tipos de interações coloidais que atuam na emulsão específica, as quais dependem, principalmente, da composição da emulsão e sua microestrutura. As interações entre as gotas podem levar a grandes mudanças na estabilidade, reologia e aparência das emulsões (MCCLEMENTS, 2005).

2.4 ÓLEOS E GORDURAS

2.4.1 Definição

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água, de origem animal ou vegetal, formados, predominantemente, por ésteres de triacilgliceróis, produtos da esterificação entre o glicerol e três ácidos graxos, também conhecidos como triglicerídeos (Figura 15) (DE ESPINOSA; MEIER, 2011). Além dos triacilgliceróis, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsionantes), ácidos graxos livres, tocoferol (importante antioxidante), proteínas, esteróis e vitaminas (FARIA et al., 2002).

Figura 15. Representação da reação de esterificação de um ácido graxo.



Fonte: RIBEIRO; SERAVALLI, 2007.

Os ácidos graxos livres ocorrem em quantidades pequenas nos óleos e gorduras, podendo ser saturados ou insaturados. No entanto, participam da construção das moléculas de glicerídeos, representando até 96% da massa total dessas moléculas, o que contribui de maneira muito importante para as propriedades físicas e químicas dos diferentes óleos e gorduras. Os ácidos graxos diferem basicamente um do outro pelo comprimento da cadeia de hidrocarboneto e pelo número e posição das duplas ligações.

Os ácidos graxos saturados encontrados na maioria dos óleos e gorduras são o láurico (C12), mirístico (C14), palmítico (C16) e esteárico (C18), conforme Tabela 3. Ácidos graxos saturados de cadeia mais curta, tais como C4 a C10 são encontrados na gordura do leite, enquanto ácidos graxos saturados com mais de 24 átomos de carbono raramente ocorrem em óleos comestíveis, mas são encontrados em ceras (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

Tabela 3. Principais ácidos graxos saturados encontrados em diferentes óleos e gorduras.

Nome comum	Nome sistemático	Fórmula	Óleo ou gordura
Láurico	Dodecanóico	H ₃ C-(CH ₂) ₁₀ -COOH	Gordura do leite
Mirístico	Tetradecanóico	H ₃ C-(CH ₂) ₁₂ -COOH	Óleo de coco
Palmítico	Hexadecanóico	H ₃ C-(CH ₂) ₁₄ -COOH	Óleos de soja, algodão, milho
Esteárico	Octadecanóico	H ₃ C-(CH ₂) ₁₆ -COOH	Gordura animal

Fonte: RIBEIRO; SERAVALLI, 2007.

Os ácidos graxos insaturados são encontrados livres ou ligados ao glicerol e apresentam uma ou mais duplas ligações entre os carbonos nas suas moléculas. Eles diferem entre si quanto ao número de átomos de carbono, números de duplas ligações, localização das insaturações e configuração. Os ácidos graxos insaturados apresentam isomeria, ou seja, possuem o mesmo número de átomos de carbono, de hidrogênio e de oxigênio, porém, podem apresentar posição, disposição geométrica, arranjos linear e ramificado diferentes, resultando em propriedades físicas e químicas diferentes. Alguns ácidos graxos insaturados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Principais ácidos graxos insaturados encontrados em diferentes óleos e gorduras.

Nome comum	Nome sistemático	Fórmula	Óleo ou gordura
Miristoleico	9-tetradecenóico	$C_{13}H_{25}.COOH$	Gordura animal
Oleico	9-cis-octadecenóico	$C_{17}H_{33}.COOH$	Gorduras animal e vegetal
Linoleico	9,12-octadecadienóico	$C_{17}H_{31}.COOH$	Óleos de amendoim, girassol
Linolênico	9,12,15-octadecatrienóico	$C_{17}H_{29}.COOH$	Óleos de soja, linhaça

Fonte: RIBEIRO; SERAVALLI, 2007.

O que diferencia os óleos das gorduras é o seu estado físico. Os óleos apresentam aspecto líquido, e as gorduras, aspecto sólido, à temperatura de 20 °C, segundo resolução 20/77 do Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) (MORETTO; FETT; GONZAGA, 2002).

Os óleos vegetais possuem de uma a quatro insaturações na cadeia carbônica e são líquidos à temperatura ambiente, enquanto as gorduras animais são sólidas à temperatura ambiente e constituídas por ácidos graxos saturados de alto peso molecular (MORETTO; FETT; GONZAGA, 2002). Gorduras animais, como banha, sebo comestível e manteiga são constituídas por misturas de triacilgliceróis que contém um número de saturações maior do que o de insaturações (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

Os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos das plantas e são utilizados em produtos alimentícios e em uma variedade de produtos industriais (LIU; BROWN, 1996; TAWFIK; HUYGHEBAERT, 1999). Os lipídios, juntamente com as proteínas e

carboidratos, são fontes de energia e apresentam grande importância para a indústria na produção de ácidos graxos, glicerina, lubrificantes, biodiesel, além de inúmeras outras aplicações (COSTA, 1993).

A obtenção do óleo vegetal bruto é feita através de métodos físicos e químicos sobre as sementes de oleaginosas utilizando prensagem e solventes como extratores (GONÇALVES; BATISTA; MEIRELLES, 2002). Ainda nessa fase, o óleo contém impurezas, como ácidos graxos livres, prejudiciais à qualidade e estabilidade do produto. É necessária a remoção dessas impurezas pelos processos de refinação que envolve a remoção do solvente, o branqueamento, a desacidificação e a desodorização (BATISTA et al., 1999).

A maior parte das gorduras naturais apresenta ácidos graxos saturados e insaturados com número de carbonos variando entre 4 e 24 (GIESE, 1996). O ácido saturado mais importante é o ácido palmítico e os insaturados mais importantes são: ácido oleico, ácido linoleico e ácido linolênico. A maioria dos óleos vegetais contém uma grande quantidade de ácidos graxos mono ou poli-insaturados (KAISERSBERGER, 1989).

As propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras são determinadas pelas cadeias de ácidos graxos, isto é, através do número e localização das duplas ligações e comprimento da cadeia (MEIER; METZGER; SCHUBERT, 2007). Algumas características físico-químicas e proporções dos diferentes ácidos graxos estão apresentadas na Tabela 5. As proporções dos diferentes ácidos graxos saturados e insaturados variam para cada tipo de óleo de acordo com o cultivo, estação e condições de crescimento (LLIGADAS et al., 2010).

Tabela 5. Características físico-químicas de óleos vegetais e da gordura vegetal hidrogenada.

Determinações físico-químicas	Soja	Girassol	Milho	Gordura
Ácidos graxos livres (% em ácido oleico)	0,09	0,13	0,11	0,06
Índice de peróxidos (meq/kg)	3,21	0,99	1,00	0,50
Composição em ácidos graxos*				
16:0 (<i>palmítico</i>)	12,66	6,66	12,00	11,48
18:0 (<i>estéarico</i>)	3,96	4,32	2,90	6,91
18:1 ^{cis} (<i>oleico</i>)	23,61	21,09	32,20	39,35
18:1 ^{trans} (<i>oleico</i>)	-	-	-	26,36
18:2 ^{cis} (<i>linoleico</i>)	55,26	67,78	52,20	7,57
18:2 ^{trans} (<i>linoleico</i>)	-	-	-	7,63
18:3 (<i>linolênico</i>)	4,52	0,15	0,70	-

*número de átomos de carbono: número de duplas ligações

Fonte: JORGE et al., 2005.

Os isômeros *trans* são formados no processo de fritura dos alimentos e também na hidrogenação de óleos. O processo de transformação de óleos para gorduras realiza-se por meio da hidrogenação catalítica de duplas ligações, aumentando a ocorrência de ácidos graxos com ponto de fusão acima da temperatura ambiente, gerando gorduras com maior plasticidade e estabilidade oxidativa que os óleos originais. Entretanto, esse processo também produz ácidos graxos insaturados na forma *trans* e em grande quantidade (EMKEN, 1984; RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

A determinação da acidez fornece um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera a concentração dos íons hidrogênio. A decomposição dos glicerídios é acelerada por aquecimento e pela luz, sendo a rancidez acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. Esses são frequentemente expressos em termos de índice de acidez ou em gramas do componente ácido principal, geralmente o ácido oleico.

O índice de peróxido fornece o grau de oxidação em que o óleo se encontra. A elevação do índice de peróxido demonstra o aumento da oxidação térmica e lipídica, formando hidroperóxidos que podem comprometer o aroma, a cor e o sabor, resultando no processo de rancificação do óleo (LUTZ, 2005).

Segundo dados do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), a produção global anual dos principais óleos vegetais (palma, soja, canola, algodão, girassol, amendoim e coco) alcançou 84,6 milhões de toneladas em 1999/2000 e aumentou para 137,3 milhões de toneladas em 2009/2010, o que representa um aumento de 62% (GUNSTONE, 2008).

O Brasil é responsável por 27% da produção mundial de soja, com a safra de 2014/15 ao redor de 93 milhões de toneladas. O país é o 2º maior produtor e exportador mundial do chamado “Complexo Soja”, que reúne a cadeia produtiva de soja em grão, farelo e óleo. Atualmente, é um dos principais itens da balança comercial brasileira, que correspondeu à exportação de US\$ 31,4 bilhões em 2014. As indústrias de óleos vegetais também fabricam diversos outros produtos voltados ao mercado de alimentos, dentre os quais se pode citar as gorduras vegetais, as lecitinas, o tocoferol, as proteínas e outros. (“Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais - Abiove”).

Além de amplamente utilizados na indústria alimentícia, os óleos vegetais podem ser empregados como lubrificantes, biocombustíveis, vernizes, nas indústrias de cosméticos e farmacêutica, dentre outras. Esse grande interesse deve-se ao fato de que os óleos são provenientes de fontes renováveis, possuem disponibilidade, custo relativamente baixo e causam menor impacto ambiental (MOSIEWICKI; ARANGUREN, 2013), tornando-os um material alternativo para utilização em inúmeras aplicações industriais (ALAM et al., 2014; LLIGADAS et al., 2013; MARTÍN-ALFONSO; VALENCIA, 2015; MIAO et al., 2014; RAFIQ et al., 2015).

2.4.2 Pirólise

Durante o processo de aquecimento de óleos e gorduras ocorre a decomposição do glicerol em aldeídos, gases altamente tóxicos, como a acroleína – C_3H_4O . A acroleína ou propenal também pode ser encontrada em alimentos, bebidas e no meio ambiente, principalmente nas cidades e áreas industriais como componente da fumaça. Apresenta-se sob a forma de um líquido transparente ou amarelo, com odor penetrante e irritante. É bastante solúvel em água, muito inflamável e polimeriza com facilidade, tratando-se, portanto, de uma substância bastante reativa, o que a torna muito instável (GHILARDUCCI; TJEERDEMA, 1995).

Estudos mostram que os níveis de emissão de acroleína para a combustão do glicerol bruto estão próximos de 0,15 partes por milhão de volume (ppmv), valor abaixo do limite permitido para exposição humana à acroleína (0,03 ppmv por um período de 8 h e 0,39 ppmv por um período de 15 min), conforme padrão estabelecido pela Agência de Proteção ambiental dos Estados Unidos (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA, 2003). Em misturas com 90% de óleo proveniente de frituras e 10% de glicerina bruta, a quantidade de acroleína liberada é menor que 0,004 ppmv (STEINMETZ et al., 2011).

A acroleína é instável a temperaturas elevadas e possui temperatura de autoignição em torno de 234 °C. Sua formação pode ser atenuada com combustão completa ou temperaturas de combustão acima do seu ponto de ebulição, entre 280 e 300 °C (ARBEX et al., 2004).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) através da Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (IARC) avalia e classifica os agentes cancerígenos. Nessa classificação a acroleína pertence ao grupo 3 – Não classificados como cancerígenos para humanos (“International Agency for Research on Cancer - IARC”). No entanto, a acroleína é

tóxica por todas as vias de exposição e causa alterações no DNA, problemas respiratórios, gastrointestinais, cardiovasculares, entre outros (FAROON et al., 2008).

2.5 COLÁGENOS

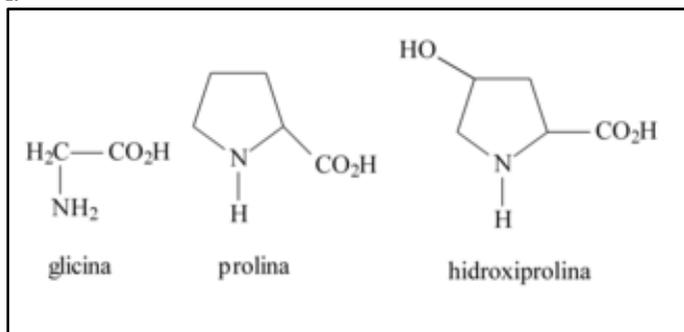
O colágeno é uma proteína de origem animal cuja função no organismo é contribuir com a integridade estrutural dos tecidos em que está presente (DA SILVA; PENNA, 2012).

Em relação aos tipos, os colágenos são formados de 19 cadeias α diferentes (cadeia α : cadeia polipeptídica que forma a tripla hélice do colágeno) que por associação 3 a 3 dão origem a pelo menos 27 tipos diferentes de colágeno. Eles são classificados em função das características da organização macromolecular da tripla hélice (GOISSIS, 2007).

Os colágenos tipo I, II e III são os mais abundantes no organismo. O tipo I, enfoque deste trabalho, está presente na pele, tendão e osso; o tipo II na cartilagem e humor vítreo; e o tipo III na pele e músculos (VARGAS; AUDÍ; CARRASCOSA, 1997).

O colágeno tipo I apresenta uma estrutura primária que corresponde a sequência de aminoácidos $(\text{Gly-X-Y})_n$ (n pode ser 337 a 343 dependendo do tipo do colágeno), onde Gly é a glicina e X e Y são comumente a prolina e a hidroxiprolina, respectivamente (Figura 16). Essa cadeia peptídica apresenta em cada uma de suas extremidades um grupo funcional carboxila ($-\text{COOH}$) e uma amina ($-\text{NH}_2$) (GOISSIS, 2007).

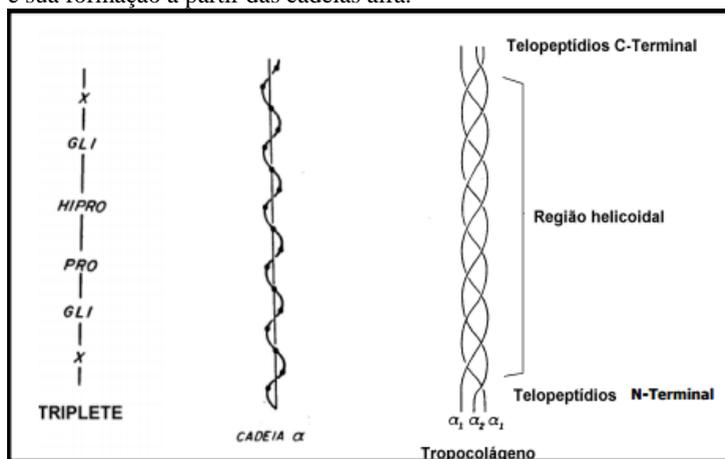
Figura 16. Estrutura dos principais aminoácidos constituintes do colágeno tipo I.



Fonte: Desenvolvida pelo autor.

A molécula de colágeno tem 280 nm de comprimento, massa molecular de 300.000 Da e é estabilizada por ligações de hidrogênio e ligações intermoleculares (LEHNINGER, 1995). A unidade fundamental do colágeno é o tropocolágeno, formada pelo entrelaçamento em tripla hélice de três cadeias polipeptídicas α , como mostra a Figura 17. Essa estrutura proteica justifica as propriedades físicas e biológicas dos colágenos: rigidez, solidez e estabilidade (VARGAS; AUDÍ; CARRASCOSA, 1997).

Figura 17. Esquema representativo das características estruturais da tripla hélice e sua formação a partir das cadeias alfa.



Fonte: GOISSIS, 2007.

No Brasil, a maior parte do colágeno é proveniente dos subprodutos da indústria de carnes em função da elevada produção de carne para exportação (DA SILVA; PENNA, 2012). Em sua forma bruta, na forma de fibras ou pó, o colágeno pode ser submetido à reação de hidrólise, que leva à produção do colágeno hidrolisado e da gelatina (WOLF; SOBRAL; TELIS, 2009).

A característica mais importante do colágeno hidrolisado é a sua composição em aminoácidos, fornecendo um alto nível de glicina e prolina, essenciais para a estabilidade e regeneração das cartilagens (DA SILVA; PENNA, 2012).

Na fabricação de gelatina, o tratamento da matéria-prima animal em solução ácida ou alcalina diluída resulta na quebra de ligações de hidrogênio e atrações de van der Waals entre resíduos prolina de diferentes cadeias, desestabilizando as regiões tripla-hélice do colágeno, levando a

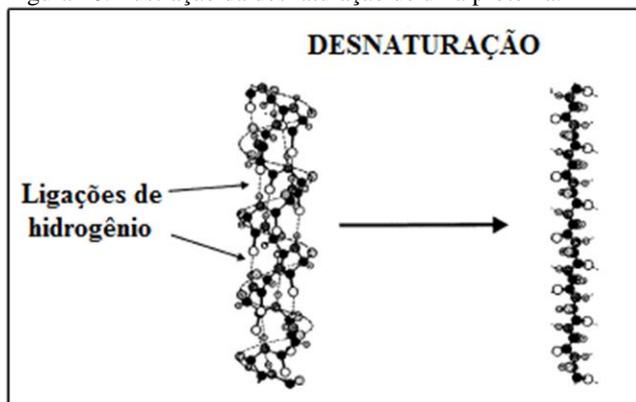
uma diminuição da ordem molecular (SEGTMAN; ISAKSSON, 2004). Dependendo do tipo e intensidade do tratamento utilizado, o colágeno pode dar origem a diferentes tipos de gelatina. A gelatina tipo A é derivada do processamento ácido do colágeno, enquanto a do tipo B é obtida por tratamento alcalino do colágeno, resultando na diferença do ponto isoelétrico, sendo 7 - 9 para gelatina do tipo A e 4 -5 para gelatina do tipo B (SAXENA et al., 2005).

A gelatina é uma proteína completamente desnaturada e, conseqüentemente, pode ser utilizada como agente emulsificante e não como fonte de fibras nutritivas. Ela ganhou popularidade devido às suas propriedades multifuncionais, na qual a capacidade de formar géis estáveis e termo reversíveis é a mais importante, sendo amplamente utilizada nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica (SEGTMAN; ISAKSSON, 2004).

Nas cerâmicas celulares, essas proteínas atuam tanto na formação de espuma como ligante/agente consolidador da suspensão cerâmica. Essas propriedades estão associadas com a capacidade das proteínas de atuarem como surfactantes, reduzindo a tensão superficial gás-líquido e estabilizando as bolhas de gás desenvolvidas dentro da suspensão (LYCKFELDT; BRANDT; LESCA, 2000).

A formação do gel em água após processo de aquecimento entre 70-80 °C seguido de resfriamento está relacionada à desnaturação das proteínas, em que ocorre a quebra das ligações de hidrogênio e modificação da sua configuração espacial (Figura 18).

Figura 18. Ilustração da desnaturação de uma proteína.

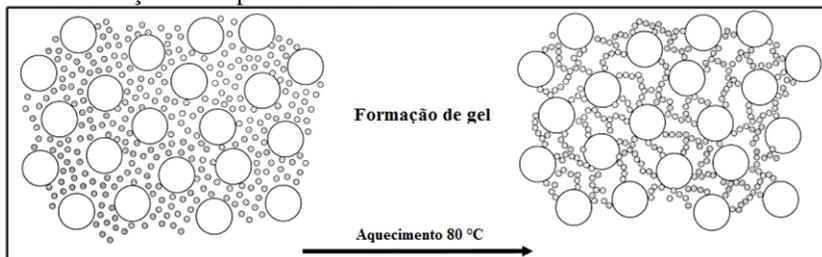


Fonte: LYCKFELDT; BRANDT; LESCA, 2000.

Esse processo de gelificação é comumente utilizado para consolidar suspensões cerâmicas em corpos rígidos, como mostra a Figura 19 (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Outra característica importante da gelatina é o índice Bloom ou força do gel, que consiste na força (expressa em gramas) requerida para que um êmbolo específico pressione a superfície de um gel padrão termostatzado por 4 mm sob condições padrão; quanto maior o índice Bloom, maior a força do gel. Na literatura, a relação entre índice Bloom, viscosidade, tripla-hélice e massa molecular pode ser encontrada. A força do gel é dependente, principalmente, da proporção de frações que contenham massa molecular de aproximadamente 100000 g/mol, enquanto a viscosidade é função, principalmente, das frações com massa molecular na faixa entre 200000 e 400000 g/mol. Por esta razão, dependendo do método de manufatura, gelatinas de mesmo Bloom podem ter viscosidades bastante diferentes (SCHRIEBER; GAREIS, 2007). Em geral, o índice Bloom é proporcional ao teor de tripla-hélice da gelatina e a viscosidade aumenta com o aumento das frações de massa molecular mais elevada (BIGI; PANZAVOLTA; RUBINI, 2004), ou seja, quanto mais alto esse índice, maior será a viscosidade do gel formado (LAI, 2009) e, conseqüentemente, melhor a consolidação da peça cerâmica.

Figura 19. Esquema do processo de gelificação da proteína após aquecimento na consolidação de suspensões cerâmicas.



Fonte: LYCKFELDT; BRANDT; LESCA, 2000.

2.6 REOLOGIA

Os estudos reológicos são parte fundamental na pesquisa e desenvolvimento de suspensões cerâmicas, utilizando-os no controle da consistência e comportamento delas para aplicação em diferentes processos de conformação (REED, 1988).

Sistemas coloidais apresentam comportamentos reológicos complicados, geralmente relativos às características das partículas

individuais e às interações partícula-partícula e partícula-solvente. As moléculas ou partículas isoladas podem unir-se por ligações químicas, por forças de atração de van der Waals ou associar-se simplesmente por emaranhamento mecânico (VAN DER WATER; MASCHMEYER, 2004).

Suspensões cerâmicas com propriedades reológicas adequadas são imprescindíveis na aplicação, adequação do processamento e otimização das propriedades finais dos produtos. A compreensão da reologia de suspensões cerâmicas é primordial para a eficiente homogeneização das matérias-primas que a compõe, uma vez que afeta diretamente o comportamento durante a mistura (OLIVEIRA et al., 2000).

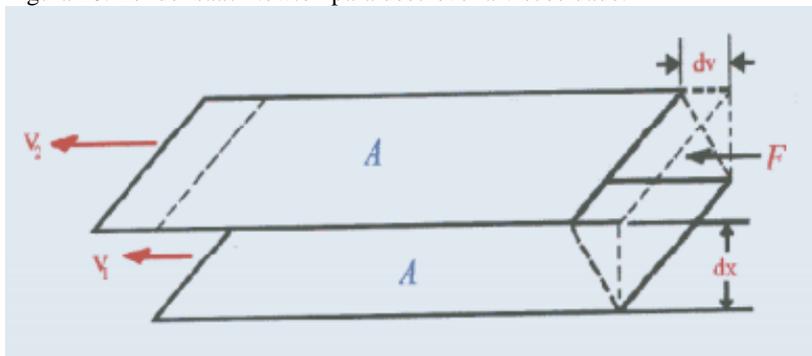
2.6.1 Viscosidade

Na descrição reológica de uma suspensão, a viscosidade é uma das principais propriedades avaliadas. A viscosidade de um fluido pode ser explicada como sendo a medida da resistência oferecida por esse ao escoamento (ORTEGA et al., 1997c). São associados a baixa viscosidade os fluidos que escoam rapidamente, enquanto alta viscosidade está associada a fluidos espessos que escoam lentamente e com maior dificuldade (DINGER, 2002).

A viscosidade também pode ser entendida como a quantificação da fricção interna entre as camadas que compõe um fluido. Quanto maior essa fricção interna, maior será a energia requerida para movimentar uma camada de fluido em relação à outra. O efeito macroscópico desse fenômeno é verificado como maior ou menor viscosidade (ORTEGA et al., 1997d). Em suspensões cerâmicas, a viscosidade varia de acordo com a fração volumétrica de sólidos. Quanto maior a fração de sólidos, maior a viscosidade da suspensão (ORTEGA et al., 1997a).

Isaac Newton descreveu uma lei fenomenológica para definir viscosidade: considerou duas placas planas de área A separadas por uma distância x . Uma dessas placas era fixa e a outra, móvel, com velocidade V . O espaço entre as placas foi preenchido por um fluido e sobre a placa móvel foi aplicada uma força tangencial, como pode ser observado na Figura 20.

Figura 20. Lei de Isaac Newton para descrever a viscosidade.



Fonte: JONES; BERARD, 1993.

Baseado nessa lei, Newton apresentou a seguinte definição para viscosidade, conforme Equação (8):

$$\frac{F}{A} = \mu \frac{dv}{dx} \quad (8)$$

onde μ é viscosidade do fluido entre as placas, F/A indica a força por unidade de área para produzir a ação de cisalhamento e o termo dv/dx corresponde a taxa de cisalhamento.

Dessa forma, a viscosidade é a razão entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento, ou seja, é a constante de proporcionalidade entre essas duas variáveis (ORTEGA et al., 1997c).

Um fluido que obedece à equação de Newton é denominado fluido newtoniano. As suspensões coloidais concentradas geralmente se afastam desse comportamento e são chamados de fluidos não-newtoniano. Para esses fluidos, o termo de viscosidade se torna aparente (η), pois a viscosidade muda dependendo da taxa de cisalhamento (fluidos dilatantes ou pseudoplásticos) e do tempo (fluidos tixotrópicos). Assim, a Equação (8) é expressa como:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (9)$$

onde τ é a tensão de cisalhamento ($\cong F/A$), η é a viscosidade aparente e $\dot{\gamma}$ representa a taxa de cisalhamento ($\cong dv/dx$).

2.6.2 Comportamento Reológico de Suspensões Cerâmicas

Os fluidos podem ser classificados em newtonianos ou não-newtonianos, dependendo do tipo de escoamento e da deformação que o sistema apresenta.

No comportamento newtoniano, o deslocamento do fluido apresenta dependência linear com a tensão aplicada, ou seja, a viscosidade é independente da taxa de cisalhamento. Pode ser verificado em líquidos puros, soluções diluídas e suspensões diluídas preparadas com líquidos newtonianos. Portanto, esses fluidos possuem um coeficiente de viscosidade determinado pela relação entre a tensão aplicada e a taxa de deformação. Assim, a viscosidade do fluido é fixa para valores de temperatura e pressão definidos (MACOSKO, 1994).

Para muitas outras soluções, dispersões líquidas ou sólidas, suspensões coloidais e emulsões, entre outros, especialmente se forem concentradas e/ou contiverem partículas assimétricas, observam-se desvios do fluxo newtoniano. Isso ocorre, principalmente, devido à formação de uma estrutura através do sistema e a orientação de partículas assimétricas provocada pelo gradiente de velocidade (SHAW, 1992). Nesses fluidos, a viscosidade depende da taxa de cisalhamento, podendo aumentar ou diminuir, ou ainda, para uma taxa de cisalhamento constante, variar com o tempo (ORTEGA et al., 1997d). Nos fluidos com comportamento não-newtoniano, a viscosidade deixa de ser um coeficiente, tornando-se uma propriedade que varia de acordo com as condições com as quais o fluido se depara, passando a ser denominada viscosidade aparente (NAVARRO, 1987).

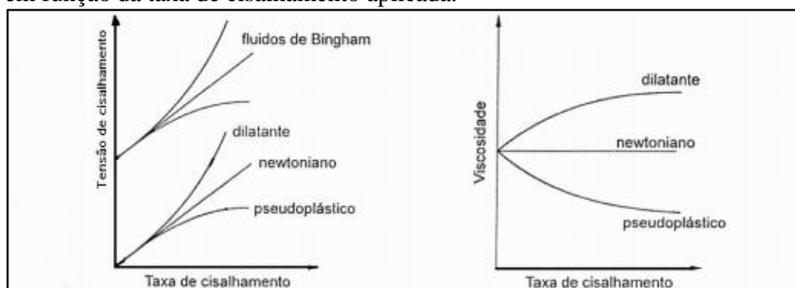
A Figura 21 descreve os tipos de comportamentos reológicos independentes do tempo observados no escoamento de fluidos. As curvas apresentadas são denominadas curvas de escoamento ou de fluxo (ORTEGA et al., 1997d).

O comportamento pseudoplástico caracteriza-se por um decréscimo na viscosidade aparente com o aumento da tensão ou taxa de cisalhamento. Isso pode ser explicado através das forças de van der Waals, que originam fracos aglomerados de partículas que são desfeitos pela tensão de cisalhamento aplicada. Em altas taxas de cisalhamento, as partículas tendem a se orientar numa mesma direção, contribuindo para o decréscimo da viscosidade da suspensão.

Já o comportamento dilatante se caracteriza pelo aumento da viscosidade aparente com o aumento da tensão ou taxa de cisalhamento. Suspensões com alto teor de sólidos possuem grande densidade de

empacotamento, já que o solvente apenas preenche alguns vazios entre as partículas. O aumento da taxa de cisalhamento quebra o empacotamento, liberando o líquido entre os vazios, permitindo que as partículas se movam, caracterizando um pequeno fluxo. Sob altas taxas de cisalhamento, ocorre um aumento do movimento das partículas, ou seja, do fluxo, e um aumento da viscosidade é observado (HAINES, 1995).

Figura 21. Comportamentos reológicos observados no escoamento de fluidos em função da taxa de cisalhamento aplicada.



Fonte: ORTEGA et al., 1997c.

Os fluidos plásticos, também conhecidos como fluidos de Bingham, possuem em repouso uma rede de forças interpartículas/intermoléculas que conferem à substância características de sólido com altíssima viscosidade. Forças externas, se pequenas quando comparadas às que formam a rede, deformam a substância elasticamente como um sólido. Quando as forças externas são grandes o suficiente para exceder as de formação da rede, diz-se que se ultrapassou a “tensão limite” e a rede entra em colapso, transformando o sólido em um líquido em fluxo (DALVIN, 2011).

Além dos fluidos não newtonianos independentes do tempo, existem os fluidos dependentes do tempo. Os fluidos com esse tipo de comportamento apresentam propriedades que variam com o tempo de aplicação da tensão para uma velocidade de cisalhamento constante. Basicamente, existem dois tipos: os tixotrópicos e os reopéticos.

Os fluidos tixotrópicos possuem sua viscosidade aparente reduzida em função do tempo durante a taxa de cisalhamento constante. Esse comportamento é comumente observado em suspensões contendo aglomerados fracos de partículas. Quando o fluido tixotrópico é cisalhado, as estruturas gelificadas são destruídas e a viscosidade aparente diminui. Se o cisalhamento é interrompido e a suspensão mantida em

repouso, a gelificação retorna e a viscosidade aparente aumenta (MORENO, 2005).

Os fluidos reopéxicos possuem sua viscosidade aparente aumentada em função do tempo em que as suspensões são submetidas a uma taxa ou tensão de cisalhamento constante. A reopexia pode ser considerada um fenômeno inverso da tixotropia e, por isso, é comumente observada em suspensões com partículas assimétricas ou aditivos ligantes (OLIVEIRA et al., 2000).

As propriedades físicas e químicas de uma suspensão, tais como concentração de sólidos, distribuição, tamanho e forma das partículas, taxa de cisalhamento, temperatura da suspensão, entre outras, modificam as propriedades reológicas da suspensão devido à alteração ou modificação nas propriedades da superfície (HE; WANG; FORSSBERG, 2004).

2.6.3 Modelos Reológicos

Nos subitens a seguir estão relacionados os modelos mais utilizados para descrever o comportamento reológico dos fluidos: Newton, Bingham, Ostwald-de Waele, Herschel-Bulkley, Casson e Mizrahi-Berk (MORENO, 2005).

2.6.3.1 Modelo de Newton

É o modelo mais simples de descrição do comportamento reológico dos fluidos. Trata-se de uma relação direta entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação (Equação 10), cuja constante de proporcionalidade é a viscosidade:

$$\tau = \mu (\dot{\gamma}) \quad (10)$$

onde:

τ : tensão de cisalhamento (Pa)

$\dot{\gamma}$: taxa de deformação (s^{-1})

μ : viscosidade (Pa·s)

Esse modelo é aplicado a fluidos que não apresentam tensão inicial e cuja viscosidade não varia, independentemente da tensão aplicada ou da taxa de deformação, a uma dada temperatura e pressão.

2.6.3.2 Modelo de Bingham

No modelo de Bingham ou plástico ideal, deve haver a aplicação de uma tensão mínima, o limite de escoamento, para que haja alguma deformação. De forma semelhante ao modelo de Newton, a viscosidade é constante a uma dada temperatura e pressão, conforme pode ser observado na Equação (11).

$$\tau = \tau_0 + \eta_P (\dot{\gamma}) \quad (11)$$

onde:

τ : tensão de cisalhamento (Pa)

τ_0 : limite de escoamento (Pa)

$\dot{\gamma}$: taxa de deformação (s^{-1})

η_P : viscosidade plástica (Pa·s)

2.6.3.3 Modelo de Ostwald-de-Waele

O modelo de Ostwald-de-Waele ou Lei da Potência é definido matematicamente conforme apresentado na Equação (12):

$$\tau = k (\dot{\gamma})^n \quad (12)$$

onde:

τ : tensão de cisalhamento (Pa)

k : índice de consistência (Pa·sⁿ)

$\dot{\gamma}$: taxa de deformação (s^{-1})

n : índice de comportamento do fluido (adimensional)

O índice de consistência, (k), representa o grau de resistência ao escoamento, ou seja, quanto maior seu valor, mais consistente será o fluido. O índice de comportamento, (n), está relacionado ao afastamento do fluido ao modelo newtoniano. Valores próximos a 1 indicam que o fluido apresenta comportamento próximo ao newtoniano; valores entre 0 e 1 indicam comportamento pseudoplástico e para valores maiores que 1, o fluido é classificado como dilatante.

2.6.3.4 Modelo de Herschel-Bulkley

Esse modelo também é conhecido como Lei da Potência generalizada e é o mais utilizado para descrever o comportamento reológico dos fluidos. A equação do modelo (Equação 13) difere da equação de Ostwald-de Waele pela existência da tensão inicial, necessária para o fluido começar a escoar.

$$\tau = \tau_0 + k (\dot{\gamma})^n \quad (13)$$

onde:

τ : tensão de cisalhamento (Pa)

τ_0 : limite de escoamento (Pa)

k : índice de consistência (Pa·sⁿ)

$\dot{\gamma}$: taxa de deformação (s⁻¹)

n : índice de comportamento do fluido (adimensional)

Semelhante a um fluido de Bingham, um fluido descrito pelo modelo de Herschel-Bulkley fluirá quando as forças externas atuando no material forem superiores às forças estruturais internas.

A viscosidade aparente é calculada de acordo com a Equação (14):

$$\eta = k (\dot{\gamma})^{n-1} + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} \quad (14)$$

2.6.3.5 Modelo de Casson

Para tensões de cisalhamento acima da tensão de escoamento, Casson propôs uma modificação do modelo de Bingham, conforme mostra a Equação (15).

$$\tau^{0,5} = \tau_0^{0,5} + k' (\dot{\gamma})^{0,5} \quad (15)$$

onde:

τ : tensão de cisalhamento (Pa)

τ_0 : limite de escoamento de Casson (Pa)

k' : viscosidade plástica de Casson (Pa·sⁿ)

$\dot{\gamma}$: taxa de deformação (s⁻¹)

2.7 ESTADO DA ARTE

Vários trabalhos são relatados na literatura com o uso da técnica da espumação direta seguida ou não do *gelcasting* no desenvolvimento de cerâmicas celulares. Os principais estudos podem ser observados na Tabela 6.

Dentre esses trabalhos, poucos utilizam matérias-primas provenientes de recursos renováveis como agentes formadores de poro na técnica da espumação direta. A maioria deles utiliza derivados do petróleo em seu processamento, o que pode gerar maior quantidade de compostos tóxicos produzidos e lançados ao meio ambiente. Esses compostos naturais apresentam algumas vantagens no desenvolvimento das cerâmicas celulares: são facilmente encontrados, podem gerar menor quantidade de poluentes durante sua queima e possuem características físico-químicas equivalentes às matérias-primas derivadas do petróleo.

Desse modo, óleo de soja e gordura vegetal hidrogenada foram escolhidos como agentes formadores de poro para avaliar se o tipo de emulsão cerâmica formada resulta em diferentes microestruturas celulares, visto que ambos possuem características químicas diferentes.

Tabela 6. Principais trabalhos relatados na literatura que utilizam a espumação direta seguida ou não do *gelcasting* no desenvolvimento de cerâmicas celulares.

Agente formador de poro	Agente gelificante	Porosidade (%)	Tamanho de poro (µm)	Referência
Monômeros orgânicos	Monômeros orgânicos	93	30 - 600	(SEPULVEDA; BINNER, 1999)
Albumina	Albumina	66	145	(DHARA; BHARGAVA, 2003)
Óleos polar e apolar	Alginato de sódio	60	10	(ROMANO; PANDOLFELLI, 2006)
Amido de trigo	Amido de trigo	67 - 77	200 - 800	(PRABHAKARAN et al., 2007)
Agarose	Agarose	86 - 90	375 - 529	(POTOCZEK, 2008)
Alcano	-	97,5	500 - 3000	(BARG et al., 2008)
Amido	Amido	46,5	5 - 50	(ZIVCOVÁ et al., 2009)
Querosene	Monômeros orgânicos	10 - 64	<10	(SOUSA et al., 2011)
Tolueno	-	-	111	(YAKIFAHMETOGLU et al. 2011)
Álcool terc-butílico/Amido	Amido	80	0,01 - 1	(LI; WANG; ZHOU, 2013)
Poliétileno	Agar	65 - 75	130 - 190	(TULLIANI et al., 2013)
Parafina	Colágeno	55 - 71	9 - 26	(SANCHES et al., 2014)
Ciclohexano	Monômeros orgânicos	63 - 80	10 - 26	(GE et al., 2014)
Óleo de girassol	Colágeno	53 - 67	6 - 13,5	(SANCHES et al., 2015)

Fonte: Desenvolvida pelo autor.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Alumina em pó (Almatis CT-3000SG; $D_{50} = 0,5 \mu\text{m}$, área superficial = $7,5 \text{ m}^2/\text{g}$ e 99,7 m% de pureza) foi utilizada para preparar suspensões aquosas em diferentes concentrações de sólidos. Esse diâmetro de partícula é o mais apropriado para o processamento das suspensões cerâmicas via emulsificação direta, visto que não foi possível o desenvolvimento de emulsões cerâmicas com tamanho médio de partícula de $2 \mu\text{m}$.

Ácido poliacrílico de baixo peso molecular (Dolapix CE 64, 320 g/mol) foi utilizado como agente dispersante para estabilizar as suspensões.

No preparo das suspensões emulsificadas, foram utilizados dois agentes formadores de poro: óleo de soja (Soya, $19,0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$) e gordura vegetal hidrogenada (Mesa, $18,6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$).

Gelatina de índice bloom 90 (Gelnex), e dodecil sulfato de sódio, HLB = 39 (Vetec) foram utilizados como ligante e surfactante, respectivamente.

Em todos os experimentos, água destilada foi utilizada no preparo das suspensões emulsificadas.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Planejamento Experimental

No planejamento fatorial completo, os fatores são variados simultaneamente em todos os níveis, resultando na realização de muitos experimentos, tornando-se inconveniente quando os fatores a serem considerados são numerosos (MONTGOMERY, 2009).

Para reduzir a necessidade do número de experimentos é utilizado o planejamento fatorial fracionário, onde esses fatores variam simultaneamente e com um número reduzido de experimentos (ROY, 2010).

Baseado nisso, foi utilizado um planejamento Taguchi contendo três variáveis de entrada e três níveis, totalizando nove experimentos. Para avaliar as características microestruturais das cerâmicas celulares obtidas optou-se por variar a concentração de sólidos da suspensão, o volume de óleo ou gordura em relação à suspensão e a taxa de agitação, conforme a

Tabela 7. A concentração de sólidos e de fase orgânica (óleo de soja e gordura vegetal) escolhida foi baseada em diferentes trabalhos encontrados na literatura. O tipo de agitação utilizada (mecânica) não permite o processamento das suspensões emulsificadas em concentrações maiores que 50 vol% de sólidos. A influência dessas variáveis nas características finais das cerâmicas celulares é relatada na literatura por diversos autores (BARG et al., 2009; SANCHES et al., 2014; VITORINO; ABRANTES; FRADE, 2013a, 2013b).

Tabela 7. Variáveis de entrada e níveis utilizados no preparo das suspensões emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal hidrogenada.

Nível	Sólidos (vol%)	Óleo/gordura (vol%)	Taxa (rpm)
1	35	50	500
2	40	75	1000
3	50	100	2000

A Tabela 8 mostra a combinação desses parâmetros baseado no planejamento Taguchi. As concentrações de gelatina e surfactante foram mantidas constantes.

Os testes foram identificados como **SO** e **SG** e referem-se às suspensões emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal, respectivamente.

Tabela 8. Matriz dos experimentos para as suspensões emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal hidrogenada.

Teste (óleo/gordura)	Sólidos (vol%)	Óleo/gordura (vol%)	Taxa (rpm)
SO1/SG1	35	50	500
SO2/SG2	35	75	1000
SO3/SG3	35	100	2000
SO4/SG4	40	50	1000
SO5/SG5	40	75	2000
SO6/SG6	40	100	500
SO7/SG7	50	50	2000
SO8/SG8	50	75	500
SO9/SG9	50	100	1000

Histerese e viscosidade das suspensões emulsificadas, porosidade total, aberta e fechada, tamanho médio de poro e resistência à compressão das cerâmicas sinterizadas foram escolhidas como variáveis resposta e analisadas através da ANOVA (Análise de Variância), utilizando o software Statistica 13. O nível de confiança estatístico adotado para todas

as análises foi de 90% ($p \leq 0,10$) e o Teste de Duncan foi aplicado aos resultados para encontrar diferenças estatisticamente significativas entre as formulações. Essas diferenças são indicadas nas Tabelas por diferentes letras sobrescritas no nível p escolhido ($p \leq 0,10$). As tabelas referentes aos resultados da análise estatística estão apresentadas no Apêndice A. As amostras SO3, SO6, SO7, SG3, SG6 e SG7 foram selecionadas para a análise de microtomografia de Raios X.

3.2.2 Suspensões Emulsificadas

3.2.2.1 Preparo das Suspensões Emulsificadas

As suspensões aquosas de alumina emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal foram preparadas de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 22.

Para estabilizar a suspensão, pó de alumina foi lentamente adicionado à água destilada contendo Dolapix (5 m% em relação à alumina), em agitação, e a homogeneização da suspensão foi realizada em agitador mecânico (Fisatom 713D) a 1000 rpm por 2 horas utilizando uma haste com hélice de quatro pás para se obter as suspensões em diferentes concentrações de sólidos (35, 40 e 50 vol%), conforme etapa 1.

A emulsificação das suspensões foi preparada de acordo com a etapa 2: óleo de soja ou gordura vegetal derretida (50, 75 e 100 vol%) foi adicionado à suspensão em agitação aproximada de 400 rpm, seguido da adição do surfactante SDS (6 vol% em relação à suspensão emulsificada, com concentração de 1 mg/cm³) e da gelatina (5 m% em relação à água), mantendo a temperatura do sistema em 80 °C. A taxa de agitação variou em 500, 1000 e 2000 rpm. O tempo de agitação para a emulsificação total dos componentes na suspensão de alumina foi em média de 5 min (metodologia adaptada de SANCHES et al., 2015).

Para a conformação das emulsões, etapa 3, as suspensões emulsificadas foram vertidas em moldes de polipropileno, resultando em amostras com 5 cm diâmetro e 2 cm de espessura. Essas amostras foram mantidas em refrigerador a 6 °C por 24 h e depois deixadas a temperatura ambiente até a desmoldagem.

A secagem do corpo a verde, após a desmoldagem, foi feita em estufa a 50 °C por 24 h para remoção da água antes da queima. A remoção dos orgânicos, baseada na curva termogravimétrica do corpo a verde, foi realizado em mufla (Jung, LF0612), em atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de 2 °C/min até 1100 °C, seguido de 2 h de patamar

isotérmico. A sinterização foi feita em forno tubular (FORTLAB, FT-1700/H/GAS) sob taxa de aquecimento de 2 °C/min até 1550 °C (HAN et al., 2013; SANCHES et al., 2014; VITORINO; ABRANTES; FRADE, 2013a), com patamar isotérmico de 2 h a fim de se obter os corpos de prova correspondentes para a realização das análises. Esse tratamento térmico está apresentado no fluxograma como etapa 4.

3.2.2.2 Reologia das Suspensões Emulsificadas

O comportamento reológico das suspensões aquosas de alumina (35, 40 e 50 vol%) resultantes da etapa 1 e das suspensões emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal (amostras resultantes da etapa 2) foi caracterizado em viscosímetro rotacional com configuração de cilindros concêntricos (Thermo Haake, VT550) com aumento da taxa de cisalhamento de 1 a 600 s⁻¹, e em seguida sob diminuição da taxa de cisalhamento, a 80 °C. As medidas reológicas foram realizadas em duplicata para a estimação dos valores de viscosidade (50 s⁻¹) e de histerese (área entre as curvas crescente e decrescente) das suspensões emulsificadas. A análise foi realizada no laboratório CERMAT do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

3.2.2.3 Análise Térmica dos Corpos a Verde

A análise termogravimétrica (TGA) dos corpos a verde SO2 e SG2 (escolhidos aleatoriamente) resultantes da etapa 3 foi avaliada em equipamento Shimadzu TGA-50. As amostras foram aquecidas a taxa de aquecimento de 2 °C/min entre 15 e 1100 °C com atmosfera controlada de ar sintético a uma taxa de fluxo de 20 mL/min. Assim, é possível identificar a temperatura de eliminação do material orgânico presente na amostra e, assim, determinar o ciclo térmico para a queima desses orgânicos. A análise foi realizada no laboratório LCP do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

3.2.3 Caracterização das Cerâmicas Celulares

3.2.3.1 Caracterização Microestrutural

As cerâmicas celulares resultantes da etapa 4 foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-HITACHI TM3030) na superfície da fratura das amostras recobertas com ouro para avaliar

aspectos microestruturais relevantes como o tamanho médio dos poros. A análise foi realizada no laboratório CERMAT do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

O tamanho médio de poro das respectivas microestruturas foi estimado por meio da análise das imagens com o software ImageJ. Para realizar as medidas dos diâmetros é preciso fornecer ao programa uma distância real que faz parte da imagem a ser estudada. Para calibrar a ferramenta de medida é necessário selecionar a função *Straight Line Selection* (Seleção de linha reta) e utilizar o *mouse* para estender a linha amarela sobre o objeto que aparece na imagem cujo comprimento é conhecido (nesse caso, a régua em μm que aparece na imagem da microestrutura). Após isso, é preciso informar ao software qual o comprimento que essa linha representa no comando *Analyze* (Analisar), função *Set Scale* (Estabelecer a escala). Para realizar as medidas dos diâmetros basta traçar a linha amarela do início ao fim do objeto de interesse e clicar em *Measure* (Medir). Para cada cerâmica celular resultante da etapa 4, foram realizadas aproximadamente dez medições dos diâmetros de poro.

3.2.3.2 Porosidade

A porosidade total (x) dos corpos de prova resultantes da etapa 4 foi estimada pelo método de Arquimedes com base na combinação das medidas de massa das amostras secas (w_1), impregnadas com água (w_2) e submersas (w_3), de acordo com a Equação (16):

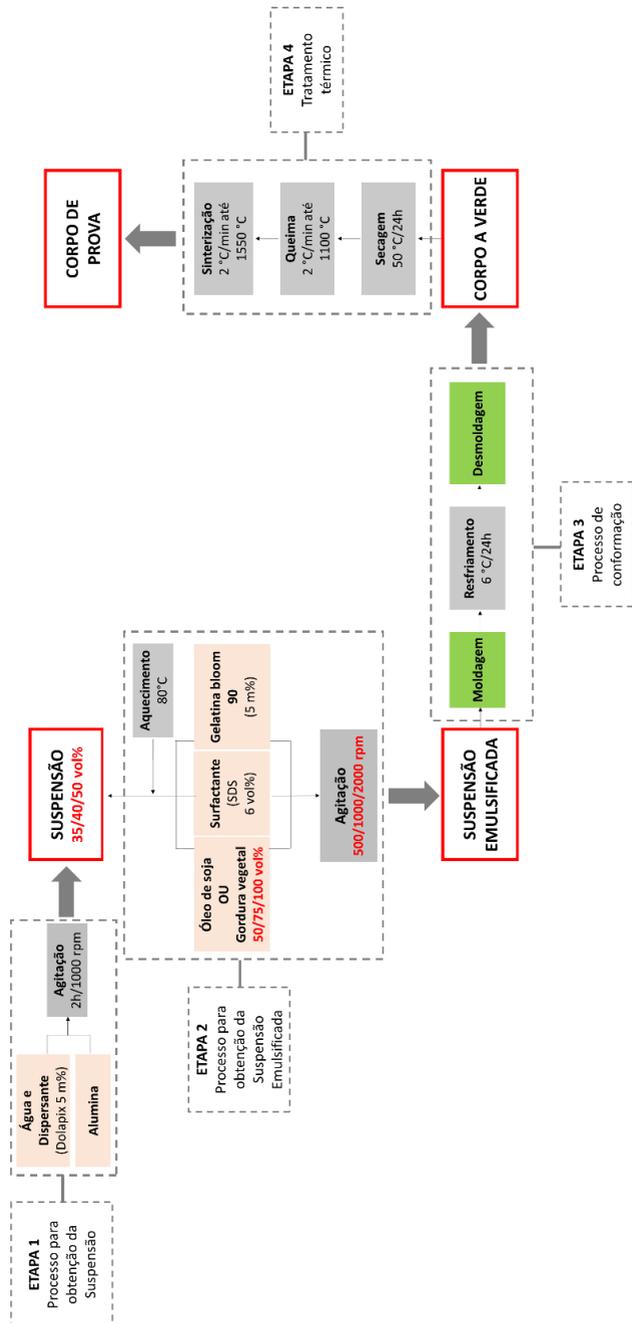
$$x = 1 - \left(\frac{\rho_w}{\rho_{th}} \right) \left(\frac{w_1}{w_2 - w_3} \right) \quad (16)$$

onde ρ_w é a densidade da água a 25 °C ($\rho_w = 0,997 \text{ g/cm}^3$) e $\rho_{th} = 3,98 \text{ g/cm}^3$ é a densidade teórica da alumina. O método também permite estimar a porosidade aberta (x_o) e fechada (x_c), como mostram as Equações 17 e 18 (ASTM 20-00, 2015). As medidas foram realizadas em triplicata em aparato montado no laboratório LASIPO do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

$$x_o = \left(\frac{w_2 - w_1}{w_2 - w_3} \right) \quad (17)$$

$$x_c = 1 - \left(\frac{\rho_w}{\rho_{th}} \right) \left(\frac{w_1}{w_2 - w_3} \right) - \left(\frac{w_2 - w_1}{w_2 - w_3} \right) \quad (18)$$

Figura 22. Fluxograma para o preparo das suspensões emulsificadas com óleo de soja ou gordura vegetal hidrogenada.



Fonte: Desenvolvida pelo autor.

3.2.3.3 Microtomografia de Raios X

As imagens de tomografia computadorizada de amostras selecionadas resultantes da etapa 4 foram obtidas empregando um scanner (Versa XRM-500 μ -CT) equipado com um tubo de microfoco de raio X e uma câmera CCD com uma resolução de 2048×2048 pixels, resultando em volumes de TC com uma resolução espacial máxima de cerca de $0,7 \mu\text{m}$. As amostras originais de 8 mm de altura e 7 mm de diâmetro foram cortadas em máquina a laser resultando em amostras cilíndricas com cerca de 2 mm de altura e $0,5 \text{ mm}$ de diâmetro. As imagens foram adquiridas com resoluções espaciais que variaram entre $0,53$ a $1,17 \mu\text{m}$ para permitir melhor visualização dos detalhes microestruturais e permitir a quantificação geométrica dos poros. As condições de operação foram: 30kV, sem filtro, lente óptica com aumento de $10\times$, ângulo de rotação da amostra de 360° com ângulo de passo de rotação de $0,225^\circ$, para ambas as resoluções, e cerca de 980 seções 2D foram obtidas. Após a exploração, os dados foram reconstruídos através de um volume de imagem 3D a partir dos radiogramas 2D com um algoritmo de retroprojeção filtrado usando os dispositivos incluídos no software de reconstrução Versa.

A caracterização do meio poroso foi realizada através do software de análise de imagens Imago, desenvolvido no Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas (LMPT) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, em parceria com a empresa brasileira *Engineering Simulation and Scientific Software* (ESSS) e Petrobras. O conjunto 2-D de fatias de amostra μ -CT foi preparado utilizando uma ferramenta de corte para selecionar uma região dentro da amostra para realizar a caracterização (determinação de uma região de interesse - ROI). As imagens resultantes cortadas foram então segmentadas em fase sólida e porosa com base numa determinação de ponto de corte manual utilizando o seu histograma de níveis de cinza. Foram selecionadas três amostras de cada formulação para a realização dessa análise.

3.2.3.4 Propriedades Mecânicas

A resistência mecânica dos corpos de prova resultantes da etapa 4 foi medida em máquina de ensaio de compressão (EMIC, DL 2000) utilizando amostras cilíndricas com relação entre altura:diâmetro de 1:1 (8 mm), velocidade de travessa de $1,3 \text{ mm/min}$ e célula de carga de 20 kN. Foram utilizadas 5 amostras de cada ensaio, de acordo com a norma ASTM C133-97 (ASTM C133-97, 2015). As medidas foram realizadas

em laboratório situado no Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 REOLOGIA DAS SUSPENSÕES EMULSIFICADAS

A Figura 23 apresenta o comportamento reológico das suspensões com 35, 40 e 50 vol% de sólidos e 5 m% de dispersante, resultantes da etapa 1 (Figura 22). As suspensões possuem comportamento pseudoplástico e a viscosidade aumenta conforme a concentração de sólidos na suspensão aumenta, como mostra a Tabela 9.

Tabela 9. Valores da viscosidade a taxa de cisalhamento constante ($50s^{-1}$) das suspensões aquosas de alumina nas diferentes concentrações de sólidos.

Suspensão (vol% sólidos)	η_{50} (Pa·s)
35	0,09
40	0,21
50	0,57

As Figuras 24 e 25 apresentam as curvas de fluxo das suspensões emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal hidrogenada, respectivamente, de acordo com os dados experimentais da Tabela 8. As suspensões emulsificadas apresentaram comportamento pseudoplástico e o modelo de Herschel-Bulkley (Equações 13 e 14) foi o melhor adaptado para os resultados encontrados. Os parâmetros de ajuste, índice de consistência (k), parâmetro de pseudoplasticidade (n) e tensão de cisalhamento inicial (τ_0) estão apresentados nas Tabelas 10 e 11, para as suspensões emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal, respectivamente.

No comportamento pseudoplástico, ($n < 1$), que ocorre na maioria das emulsões concentradas, a tensão de cisalhamento para iniciar o fluxo é maior que a necessária para mantê-lo, pois parte da energia da tensão inicial é utilizada para a organização das partículas do meio. Com essa organização, o atrito entre as camadas do material é diminuído, reduzindo a viscosidade. Cada aumento da taxa de cisalhamento representa um aumento da organização do sistema e, conseqüentemente, diminuição da viscosidade. O efeito dessa redução da viscosidade em emulsões, geralmente, é reversível. Após algum tempo, quando o cisalhamento é encerrado, as emulsões recuperam sua viscosidade inicial e as gotículas deformadas também voltam ao seu formato original (DALTIM, 2011).

Figura 23. Comportamento reológico das suspensões com 35, 40 e 50 vol% de sólidos e 5 m% de dispersante. (a) curvas de fluxo (b) curvas de viscosidade.

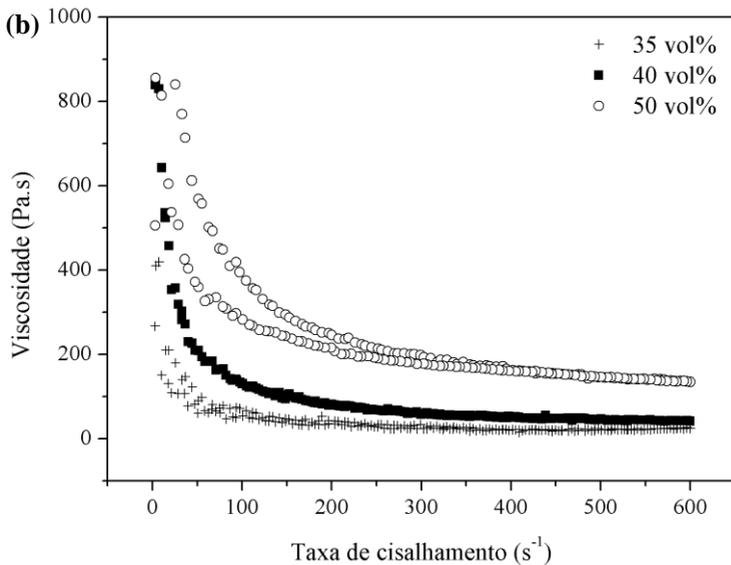
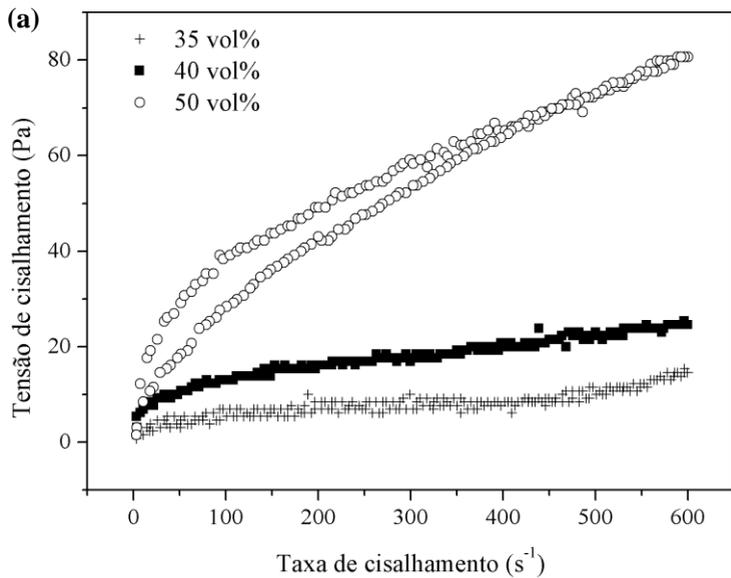
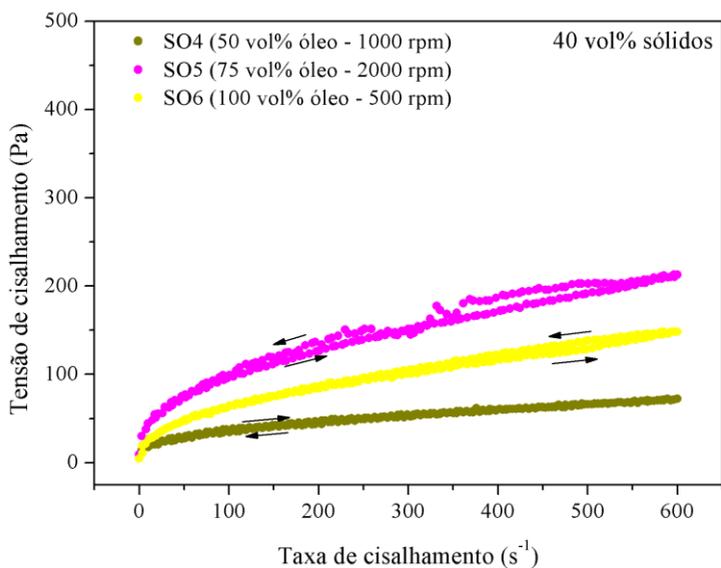
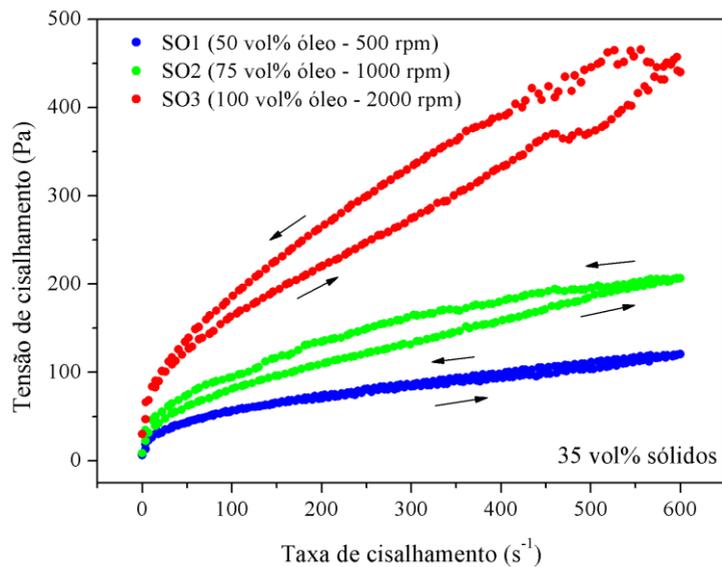


Figura 24. Curvas de fluxo das suspensões emulsificadas com óleo de soja de acordo com os dados experimentais da Tabela 8.



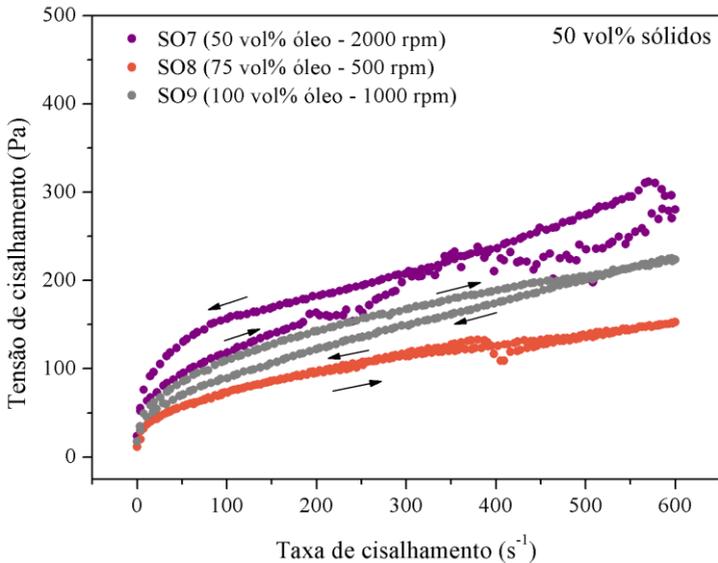
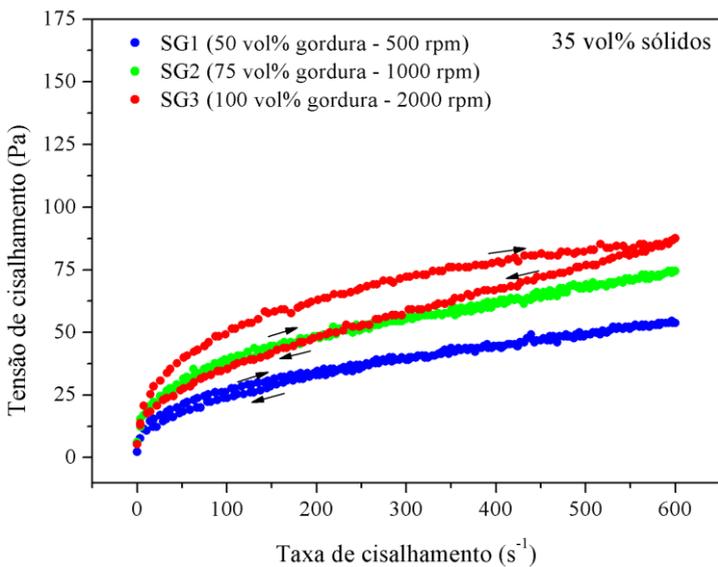
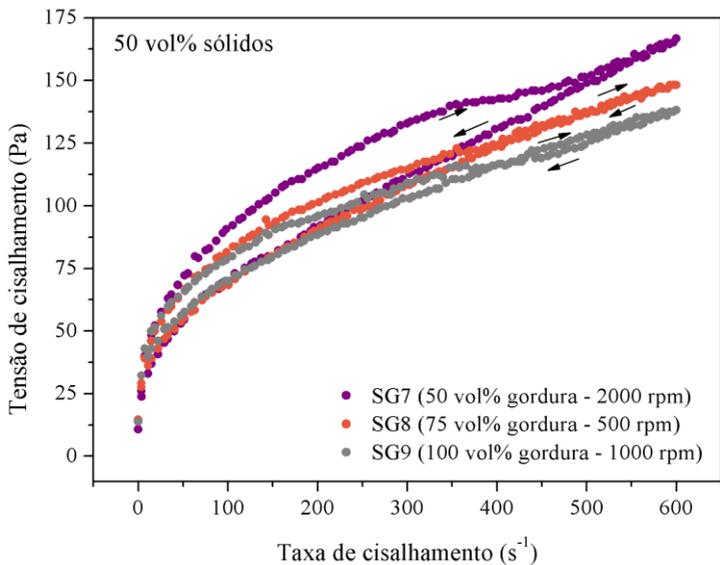
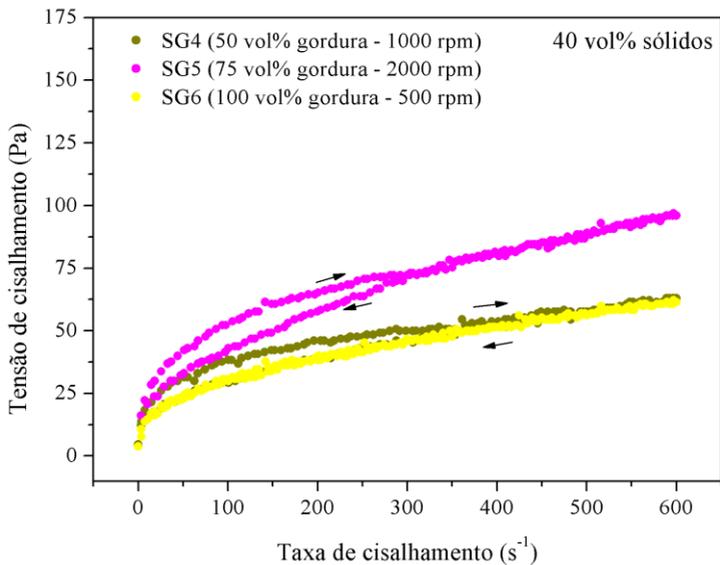


Figura 25. Curvas de fluxo das suspensões emulsificadas com gordura vegetal de acordo com os dados experimentais da Tabela 8.





Esse comportamento causado pelo aumento do cisalhamento é relatado na literatura para outras suspensões emulsificadas concentradas (SANCHES et al., 2015; VIJAYAN; NARASIMMAN; PRABHAKARAN, 2014).

O índice de consistência, (k), indica o grau de resistência do fluido ao fluir e quanto maior a diferença entre seus valores na taxa de cisalhamento crescente e decrescente, maior é a histerese encontrada.

A Tabela 10 mostra que o índice de consistência é menor na taxa de cisalhamento crescente e maior na taxa de cisalhamento decrescente nas suspensões emulsificadas com óleo de soja. Esse comportamento é típico de suspensões que têm suas propriedades reológicas dependentes do tempo, nesse caso, comportamento reopéxico. A reopexia é associada ao comportamento espessante da emulsão, pois é caracterizada pelo aumento da viscosidade aparente da emulsão em função do tempo. Esse fenômeno ocorre quando as suspensões emulsificadas contêm aditivos que contribuem para a gelificação do sistema, como a gelatina. Na prática, o aumento da taxa de cisalhamento deveria destruir as estruturas formadas, porém, isso não ocorre devido às fortes interações entre as moléculas de óleo e gelatina, resultando no aumento da viscosidade aparente (MORENO, 2005; OLIVEIRA et al., 2011).

Para as suspensões emulsificadas com gordura vegetal (Tabela 11), na mesma taxa de cisalhamento ($0 - 600 \text{ s}^{-1}$) ocorre a inversão do comportamento. Os valores do índice de consistência são maiores na taxa de cisalhamento crescente e menores na taxa de cisalhamento decrescente, indicando um comportamento tixotrópico. Nesse caso, quando a emulsão é cisalhada, as estruturas gelificadas são destruídas e a viscosidade aparente da emulsão diminui em função do tempo. Essa diminuição na viscosidade também está associada ao número de insaturações dos ácidos graxos e sua configuração (*cis* ou *trans*). Ácidos graxos insaturados e na configuração *trans* são encontrados em maior proporção na gordura vegetal hidrogenada do que no óleo de soja (EMKEN, 1984; RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

O limite de escoamento, τ_0 , representa o esforço requerido para o fluido iniciar seu movimento e é um indicador das forças de atração entre as partículas. Nas suspensões emulsificadas com óleo de soja, as forças de atração entre as partículas de alumina e as interações entre as moléculas de óleo e gelatina são mais fortes, resultando em um limite de escoamento maior na taxa de cisalhamento crescente. Nas suspensões emulsificadas com gordura vegetal, as forças de atração entre as partículas são mínimas no início do escoamento. Com o aumento da taxa

de cisalhamento ocorre a reestruturação das moléculas do meio, o que resulta em um limite de escoamento maior na taxa de cisalhamento decrescente (SHIROMA, 2012).

Os dados reológicos experimentais para as suspensões emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal foram bem representados pelo modelo de Herschel-Bulkley, com coeficiente de determinação, R^2 , maior que 0,99 para a maioria das amostras.

Tabela 10. Parâmetros da equação de Herschel-Bulkley sob taxa de cisalhamento crescente (τ'_0, k', n') e taxa de cisalhamento decrescente (τ''_0, k'', n'') das suspensões emulsificadas com óleo de soja.

Amostra	Taxa de cisalhamento crescente				Taxa de cisalhamento decrescente			
	n'	k' (Pa·s ^{n'})	τ'_0 (Pa)	R^2	n''	k'' (Pa·s ^{n''})	τ''_0 (Pa)	R^2
SO1	0,52	3,52	15,28	0,99	0,49	4,65	10,06	0,99
SO2	0,72	1,73	29,63	0,99	0,44	12,13	7,22	0,99
SO3	0,80	2,18	69,66	0,99	0,59	10,50	33,14	0,99
SO4	0,44	3,63	9,03	0,99	0,48	2,88	8,06	0,99
SO5	0,50	7,87	15,63	0,99	0,46	10,39	12,37	0,99
SO6	0,54	4,13	10,94	0,99	0,54	4,53	9,73	0,99
SO7	0,71	2,20	85,36	0,98	0,53	7,77	30,90	0,98
SO8	0,46	7,38	12,36	0,99	0,42	9,28	9,91	0,98
SO9	0,44	12,51	15,19	0,99	0,69	2,30	32,86	0,99

Tabela 11. Parâmetros da equação de Herschel-Bulkley sob taxa de cisalhamento crescente (τ'_0, k', n') e taxa de cisalhamento decrescente (τ''_0, k'', n'') das suspensões emulsificadas com gordura vegetal.

Amostra	Taxa de cisalhamento crescente				Taxa de cisalhamento decrescente			
	n'	k' (Pa·s ^{n'})	τ'_0 (Pa)	R^2	n''	k'' (Pa·s ^{n''})	τ''_0 (Pa)	R^2
SG1	0,42	4,04	4,10	0,99	0,57	1,51	6,39	0,99
SG2	0,39	5,29	5,82	0,99	0,47	3,25	8,35	0,99
SG3	0,24	22,25	17,58	0,99	0,62	1,39	10,69	0,99
SG4	0,29	9,40	3,31	0,99	0,50	2,25	7,40	0,99
SG5	0,43	3,54	4,75	0,99	0,48	2,57	5,80	0,99
SG6	0,35	9,86	1,62	0,99	0,54	2,81	9,52	0,99
SG7	0,36	11,68	18,18	0,99	0,49	4,90	21,93	0,99
SG8	0,37	12,68	11,78	0,99	0,54	3,99	20,32	0,99
SG9	0,29	27,83	13,93	0,99	0,63	2,48	22,32	0,99

A Tabela 12 apresenta os valores da histerese e da viscosidade à taxa de cisalhamento constante (50 s^{-1}) das suspensões emulsificadas com óleo de soja. A ANOVA ($p \leq 0,10$) do planejamento experimental Taguchi para essas variáveis está no Apêndice A.

Tabela 12. Valores da histerese e da viscosidade a taxa de cisalhamento constante (50 s^{-1}) das suspensões emulsificadas com óleo de soja.

Amostra	Histerese ($\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$)	η_{50} ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
SO1	104,3±6,1 ^a	0,9±0,1 ^d
SO2	168,5±0,1 ^c	1,3±0,1 ^e
SO3	372,9±21,1	2,4±0,1 ^g
SO4	62,8±1,5	0,6±0,1 ^d
SO5	181,0±3,6 ^c	1,4±0,1 ^{e,f}
SO6	122,4±4,0 ^{a,b}	0,8 ±0,1 ^d
SO7	244,2±8,9	2,2±0,3 ^g
SO8	136,5±8,1 ^b	1,2±0,1 ^e
SO9	176,6±5,8 ^c	1,6±0,1 ^f

As letras sobrescritas indicam diferença estatisticamente significativa de acordo com o Teste de Duncan ($p \leq 0,10$); letras iguais indicam sem diferença significativa; ausência de letras indica diferença significativa.

É importante observar que muitas emulsões apresentam efeitos de tempo durante o fluxo para reduzir os efeitos de *creaming* ou a sedimentação. Esse fenômeno é conhecido como histerese e indica o grau de estruturação do sistema, ou seja, como a emulsão recupera o seu valor inicial e está presente em todas as suspensões emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal.

De acordo com a ANOVA, apenas a taxa de agitação mostrou-se significativa para o aumento da histerese. A histerese (Tabela 12) ocorre devido aos aditivos orgânicos, óleo e gelatina, e, quando associados a altas taxas de agitação, nesse caso, atuam como agente espessante (comportamento reopéxico). Aqui, verificou-se sua maior influência nas amostras SO3, SO5 e SO7, nas quais a taxa de agitação é máxima (2000 rpm), e também nas amostras SO2 e SO9, que foram desenvolvidas a 1000 rpm. Porém, de acordo com o Teste de Duncan ($p \leq 0,10$), apenas a amostra SO5 não possui diferença estatisticamente significativa das amostras SO2 e SO9. Para a condição de 500 rpm, também não foi encontrada diferença significativa entre as amostras SO1, SO6 e SO8.

Quando ambos, a taxa de agitação e os aditivos orgânicos, são combinados a altas taxas de cisalhamento, a viscosidade da suspensão aumenta significativamente (MORENO, 2005). A ANOVA mostra a dependência predominante da viscosidade com o aumento da taxa de

agitação. Esse aumento na viscosidade da emulsão pode ser atribuído à diminuição do tamanho das gotas provocada pelas altas taxas de agitação. Quando o tamanho da gota diminui, a distância de separação entre elas também diminui e a viscosidade da emulsão aumenta (PAL, 2000).

Como era esperado, a concentração de sólidos também tem um efeito significativo no aumento da viscosidade das suspensões emulsificadas, assim como aumentou a viscosidade das suspensões (Figura 23b). Durante a formação da emulsão, existem três tipos possíveis de interação: entre as partículas de alumina em meio aquoso, entre as gotículas de óleo e entre as partículas de alumina no meio aquoso e as gotículas de óleo (PAL, 1996). A extensão dessas interações aumenta com o aumento da concentração das partículas e com a diminuição do tamanho das mesmas. O aumento da viscosidade aparente com o aumento da concentração de sólidos deve-se ao aumento das interações entre as partículas (VIJAYAN; NARASIMMAN; PRABHAKARAN, 2015). As amostras mais viscosas são SO3, SO5, SO7 e SO9. As três primeiras foram desenvolvidas com diferentes concentrações de sólidos (35, 40 e 50 vol%) e maior taxa de agitação (2000 rpm), enquanto a última é resultado da combinação de alta concentração de sólidos (50 vol%) e taxa de agitação média (1000 rpm). Porém, de acordo com o Teste de Duncan, não há diferença estatisticamente significativa entre as amostras SO5 e SO9. Relativamente à concentração de sólidos, as amostras com 50 vol% (SO7, SO8 e SO9) possuem viscosidade maior do que as outras com 40 vol% (SO4, SO5 e SO6) e 35 vol% (SO1, SO2 e SO3). No entanto, não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre as amostras SO2, SO5 e SO8.

A Tabela 13 apresenta os valores da histerese e da viscosidade a taxa de cisalhamento constante (50 s^{-1}) das suspensões emulsificadas com gordura vegetal. A ANOVA ($p \leq 0,10$) do planejamento experimental Taguchi para essas variáveis está no Apêndice A.

De acordo com a ANOVA, a concentração de sólidos exerce uma influência muito maior no aumento da histerese do que a taxa de agitação. Os ensaios SG7, SG8 e SG9 (50 vol% sólidos) apresentaram os maiores valores de histerese quando comparados àqueles com menor concentração de sólidos (35 e 40 vol%). No entanto, segundo o Teste de Duncan, a amostra SG1 (35 vol% sólidos) não difere estatisticamente das amostras com 40 vol% de sólidos (SG4 e SG6). As amostras desenvolvidas a altas taxas de agitação, SG3 e SG5, ambas a 2000 rpm, e SG2 (1000 rpm) também mostraram altos valores de histerese, porém, possuem diferença estatisticamente significativa entre si.

Tabela 13. Valores da histerese e da viscosidade a taxa de cisalhamento constante (50 s^{-1}) das suspensões emulsificadas com gordura vegetal.

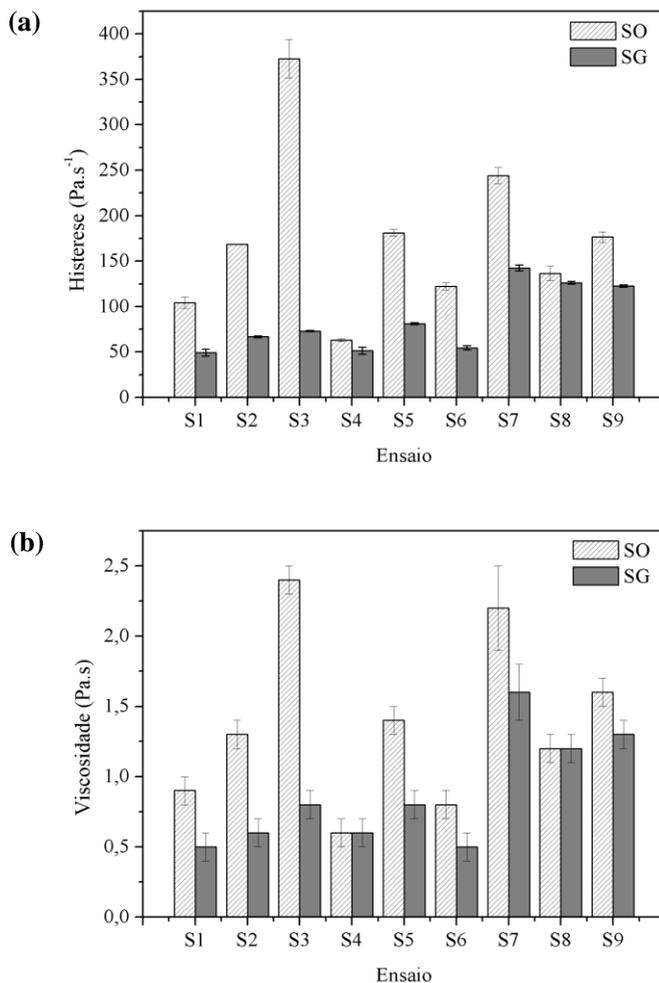
Amostra	Histerese ($\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$)	η_{50} ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
SG1	49,1±3,9 ^a	0,5±0,1 ^c
SG2	66,7±1,1	0,6±0,1 ^{c,d}
SG3	73,0±0,8	0,8±0,1 ^{d,e}
SG4	51,3±3,8 ^a	0,6±0,1 ^c
SG5	81,1±1,1	0,8±0,1 ^c
SG6	54,6±2,3 ^a	0,5±0,1 ^c
SG7	142,5±3,4	1,6±0,2
SG8	126,2±1,6 ^b	1,2±0,1 ^f
SG9	122,6±1,3 ^b	1,3±0,1 ^f

As letras sobrescritas indicam diferença estatisticamente significativa de acordo com o Teste de Duncan ($p \leq 0,10$): letras iguais indicam sem diferença significativa; ausência de letras indica diferença significativa.

A viscosidade das suspensões (Tabela 13) segue o mesmo comportamento da histerese. Novamente, a concentração de sólidos exerce maior influência no aumento da viscosidade do que a taxa de agitação. Como mostra a Figura 23b, a concentração de sólidos também aumentou a viscosidade das suspensões aquosas. Nota-se que as amostras com 50 vol% de sólidos (SG7, SG8 e SG9) possuem maior viscosidade que as outras com 35 e 40 vol% de sólidos. Entre essas, as amostras SG1 e SG2 (35 vol%) não diferem estatisticamente das amostras SG4 e SG6 (40 vol%), enquanto a amostra SG3 (35 vol%) não difere da amostra SG5 (40 vol%). Relativamente à taxa de agitação, as amostras SG3, SG5 (2000 rpm) e SG2 (1000 rpm) apresentaram maiores valores de viscosidade quando comparadas àquelas desenvolvidas a 500 rpm. No entanto, de acordo com o Teste de Duncan, a amostra SG2 não possui diferença estatisticamente significativa das amostras SG1 e SG6 (500 rpm). A amostra SG8 (500 rpm) também não difere estatisticamente da amostra SG9 (1000 rpm). Apenas a amostra SG7, que combina maior concentração de sólidos (50 vol%) e maior taxa de agitação (2000 rpm), apresentou o maior valor de histerese e de viscosidade e difere significativamente de todas as outras.

A Figura 26 apresenta a comparação entre os valores da histerese e da viscosidade a taxa de cisalhamento constante (50 s^{-1}) das suspensões emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal.

Figura 26. Comparação entre os valores de (a) histerese e de (b) viscosidade das suspensões emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal.



Através da Figura 26a é possível comparar melhor os valores de histerese das duas suspensões emulsificadas. A maioria dos ensaios apresentou valores bem distintos de histerese e o Teste de Duncan confirmou que apenas as amostras SO4 e SG4, SO8 e SG8 não possuem diferença estatisticamente significativa entre si. Observa-se também que

as suspensões emulsificadas com óleo de soja apresentaram maiores valores de histerese. A histerese está associada à reestruturação da emulsão durante o cisalhamento e quanto maior sua área, mais rapidamente ocorre a recuperação do sistema ao seu valor inicial. Nas suspensões emulsificadas com gordura vegetal, as quais apresentam um comportamento tixotrópico, as estruturas gelificadas são destruídas com as altas taxas de cisalhamento e, com isso, a reestruturação da emulsão ocorre mais lentamente, resultando em menores valores de histerese.

A Figura 26b mostra a comparação entre as viscosidades das suspensões emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal. A maioria dos ensaios apresentou valores diferentes de viscosidade, porém, conforme o Teste de Duncan, apenas as amostras SO4 e SG4, SO8 e SG8 não apresentaram diferença estatisticamente significativa entre si. As menores viscosidades obtidas nas suspensões emulsificadas com gordura vegetal devem-se ao número de insaturações dos ácidos graxos e sua configuração em *cis* ou *trans*. A viscosidade é inversamente proporcional ao número de insaturações e apresenta maior dependência da configuração da dupla ligação do que da posição das mesmas (KNOTHE; STEIDLEY, 2005).

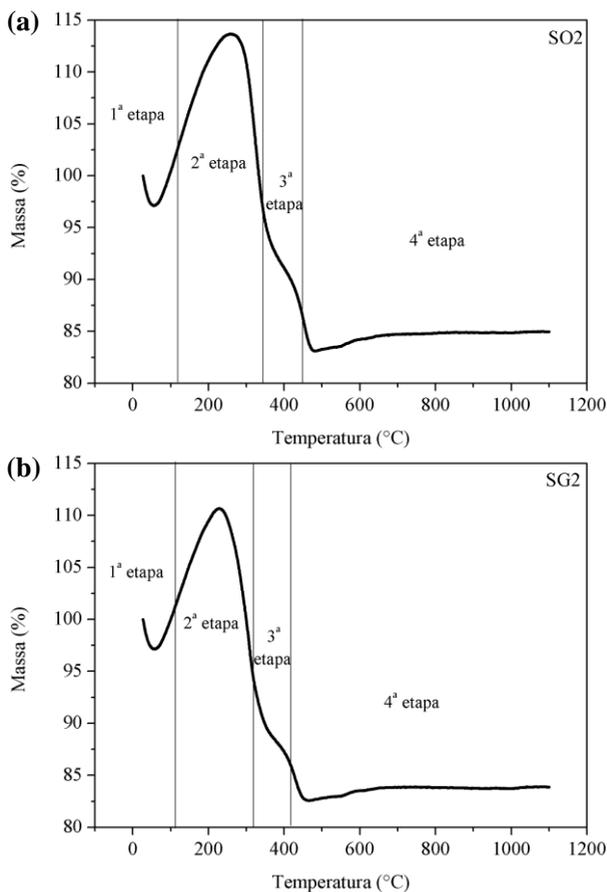
4.2 ANÁLISE TÉRMICA DOS CORPOS A VERDE

O comportamento térmico dos corpos a verde SO2 e SG2 resultantes da etapa 3 está apresentado na Figura 27. A análise termogravimétrica (TGA) fornece informações a respeito da perda de massa do material (%) em função da temperatura.

Observa-se que as duas amostras apresentaram quatro etapas de perda de massa e temperaturas de decomposição próximas. A primeira perda de massa ocorre entre 25 e 115 °C e pode ser atribuída à evaporação da água residual contida no material (LANDI et al., 2013). O aumento de massa observado entre 76 e 280 °C deve-se à adsorção do oxigênio na superfície da amostra devido à sua afinidade com superfícies de óxido de alumínio (RODRIGUEZ, 2003). A partir de 50 °C até aproximadamente 320 °C ocorre a desnaturação das proteínas, ou seja, total decomposição térmica da gelatina (WAY, 2013). Essa segunda perda de massa entre 115 e 320 °C também está relacionada com a dessorção da água retida nos poros (LANDI et al., 2013). A partir de 230 °C e as perdas de massa subsequentes, entre 380 e 600 °C, inicia-se a decomposição térmica dos ácidos graxos provenientes do material orgânico, óleo de soja e gordura vegetal hidrogenada. Os ácidos graxos saturados esteárico e palmítico

apresentam apenas uma etapa de decomposição térmica entre 220 e 260 °C. Já os ácidos graxos insaturados oleico, linoleico e linolênico, em função das insaturações presentes na cadeia longa, podem apresentar de duas a quatro etapas de degradação térmica, entre 230 e 600 °C (DE OLIVEIRA, 2010).

Figura 27. Análise termogravimétrica dos corpos a verde (a) SO2 (b) SG2.



A partir das temperaturas de decomposição do material orgânico, o tratamento térmico foi realizado a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min até 1100 °C, com patamar isotérmico de 2 horas e sem patamares

intermediários. Testes anteriores foram realizados utilizando um ciclo térmico de 2 °C/min até 400 °C, com patamar isotérmico de 2 horas, e depois 2 °C/min até 1100 °C, com patamar isotérmico de 2 horas. A sinterização dos materiais cerâmicos foi realizada com taxa de aquecimento de 2 °C/min até 1550 °C, com patamar isotérmico de 2 horas, para os dois testes. Foram realizadas algumas análises nas cerâmicas celulares sinterizadas dos dois testes e os resultados obtidos foram os mesmos, assim, optou-se por realizar o ciclo térmico sem patamar intermediário.

4.3 MICROESTRUTURA DAS CERÂMICAS CELULARES

As diferenças microestruturais obtidas pelas condições de emulsificação das suspensões de alumina com óleo de soja (Tabela 8) estão mostradas na Figura 28.

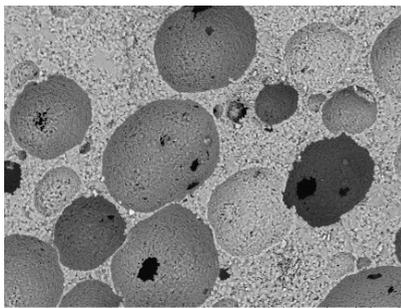
As cerâmicas celulares sinterizadas, resultantes da etapa 4, apresentaram células esféricas definidas, abertas e fechadas. As células não são monodispersas, ou seja, não possuem o mesmo tamanho e o diâmetro médio de poro, D , está apresentado na Tabela 14. A ANOVA ($p \leq 0,10$) do planejamento experimental Taguchi para essa variável está no Apêndice A.

Tabela 14. Diâmetro médio de poro (μm) das cerâmicas celulares resultantes da emulsificação das suspensões de alumina com óleo de soja.

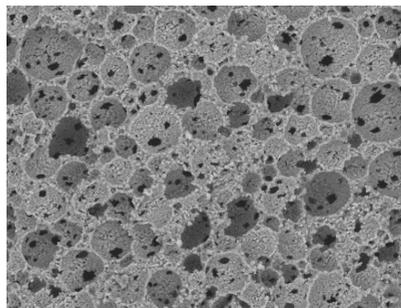
Amostra	Diâmetro médio de poro (μm)
SO1	38,7 \pm 5,2
SO2	12,9 \pm 1,9
SO3	8,4 \pm 1,2 ^a
SO4	8,8 \pm 1,5 ^a
SO5	4,3 \pm 0,6
SO6	23,8 \pm 3,4
SO7	5,3 \pm 0,4
SO8	15,6 \pm 0,8
SO9	8,8 \pm 1,1 ^a

As letras sobrescritas indicam diferença estatisticamente significativa de acordo com o Teste de Duncan ($p \leq 0,10$): letras iguais indicam sem diferença significativa; ausência de letras indica diferença significativa.

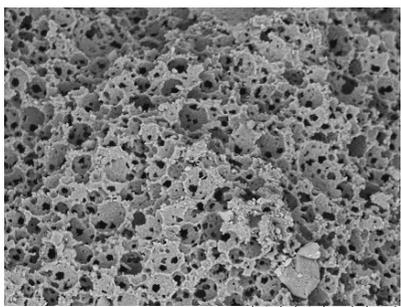
Figura 28. Microestruturas das cerâmicas de alumina sinterizadas a 1550 °C/2h obtidas com as condições da Tabela 8. SO1, SO2 e SO3 (35 vol% sólidos); SO4, SO5 e SO6 (40 vol% sólidos), SO7, SO8 e SO9 (50 vol% sólidos). Todas as amostras contêm 5 vol% de gelatina. *óleo (vol%).



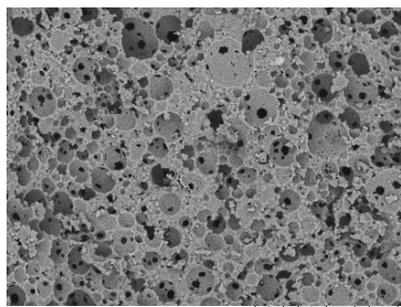
SO1 – 50*/500 rpm



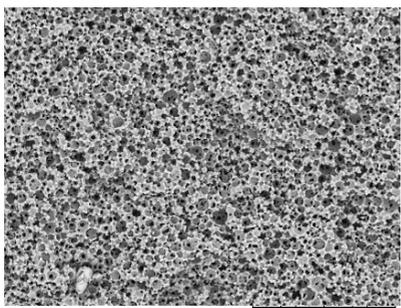
SO2 – 75*/1000 rpm



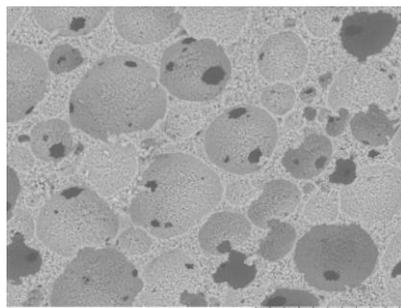
SO3 – 100*/2000 rpm



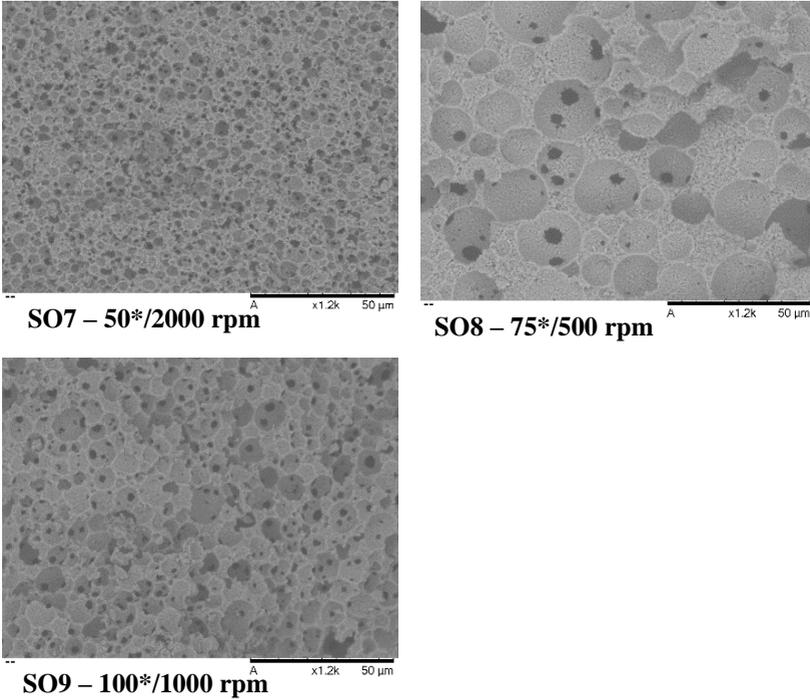
SO4 – 50*/1000 rpm



SO5 – 75*/2000 rpm



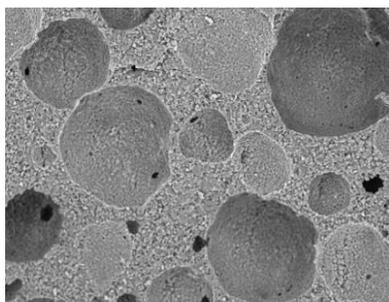
SO6 – 100*/500 rpm



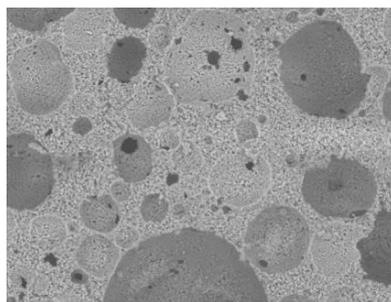
De acordo com a ANOVA, a taxa de agitação influencia significativamente no tamanho médio dos poros formados durante a emulsificação. Em altas taxas ocorre a quebra das gotículas em gotas menores. Assim, os menores diâmetros são encontrados nas amostras desenvolvidas em altas taxas de agitação (2000 rpm), SO3, SO5 e SO7; assim como em baixas taxas de agitação (500 rpm), os diâmetros das amostras SO1, SO6 e SO8 são maiores. No entanto, se for considerado um nível p maior ($p \leq 0,25$) é possível evidenciar uma pequena influência da concentração de sólidos no diâmetro médio do poro. Isso explica os menores diâmetros encontrados nas amostras SO4 e SO9, formadas com taxa de agitação média (1000 rpm) e maior concentração de sólidos, 40 e 50 vol%, respectivamente. Porém, o Teste de Duncan confirma que não há diferença significativa entre os diâmetros das amostras SO3 (2000 rpm), SO4 (1000 rpm) e SO9 (1000 rpm).

A Figura 29 apresenta as micrografias das cerâmicas celulares sinterizadas, resultantes da etapa 4, obtidas pela emulsificação das suspensões de alumina com gordura vegetal conforme a Tabela 8.

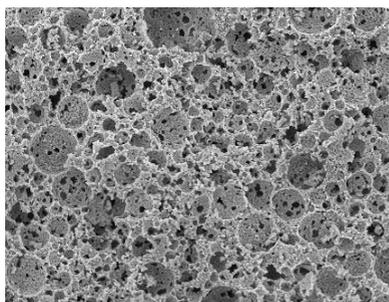
Figura 29. Microestruturas das cerâmicas de alumina sinterizadas a 1550 °C/2h obtidas com as condições da Tabela 8. SG1, SG2 e SG3 (35 vol% sólidos); SG4, SG5 e SG6 (40 vol% sólidos), SG7, SG8 e SG9 (50 vol% sólidos). Todas as amostras contêm 5 vol% de gelatina. *gordura (vol%).



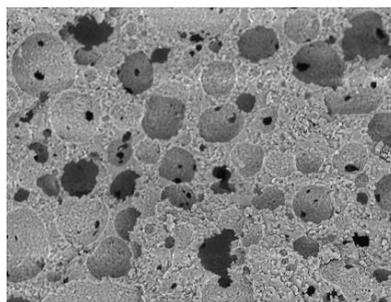
SG1 – 50*/500 rpm



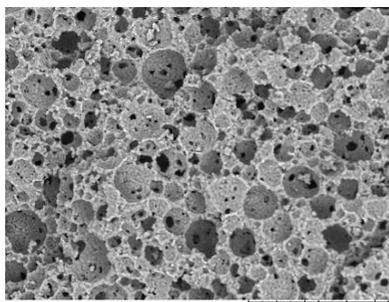
SG2 – 75*/1000 rpm



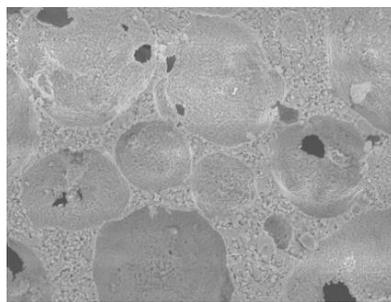
SG3 – 100*/2000 rpm



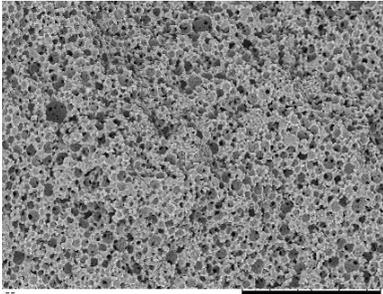
SG4 – 50*/1000 rpm



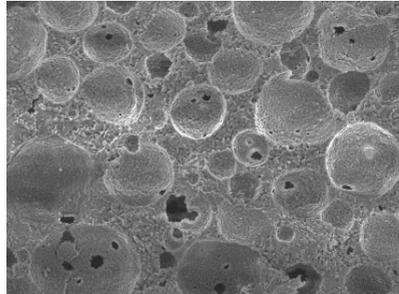
SG5 – 75*/2000 rpm



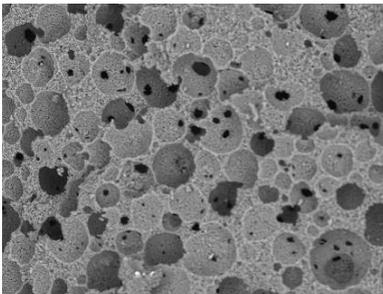
SG6 – 100*/500 rpm



SG7 – 50*/2000 rpm



SG8 – 75*/500 rpm



SG9 – 100*/1000 rpm

As microestruturas das cerâmicas celulares mostram morfologia esférica, poros abertos, fechados e polidispersos. O diâmetro médio de poro, D , pode ser visto na Tabela 15. A ANOVA ($p \leq 0,10$) do planejamento experimental Taguchi para essa variável está no Apêndice A.

Nas cerâmicas emulsificadas com gordura vegetal apenas a taxa de agitação influenciou na variação do tamanho médio de poro, assim como observado nas cerâmicas emulsificadas com óleo de soja. Novamente, um aumento da taxa de agitação quebra as gotículas de gordura em gotas menores, resultando na diminuição do tamanho de poro formado após a sinterização, como pode ser visto nas amostras SG3, SG5 e SG7 (2000 rpm). Por outro lado, em baixa taxa de agitação (500 rpm), as cerâmicas sinterizadas apresentaram maior tamanho de poro (SG1, SG6 e SG8).

No entanto, de acordo com o Teste de Duncan, apenas as amostras desenvolvidas na mesma taxa de agitação, SG3 e SG5 (2000 rpm), SG4 e SG9 (1000 rpm) não apresentaram diferença significativa entre seus diâmetros.

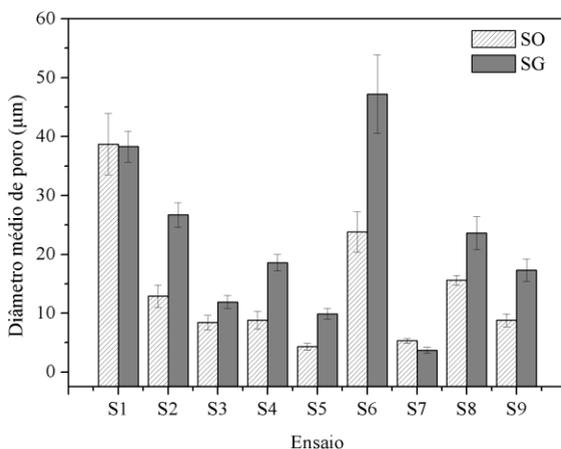
Tabela 15. Diâmetro médio de poro (μm) das cerâmicas celulares resultantes da emulsificação das suspensões de alumina com gordura vegetal.

Amostra	Diâmetro médio de poro (μm)
SG1	38,3 \pm 2,6
SG2	26,7 \pm 2,1
SG3	11,9 \pm 1,1 ^a
SG4	18,6 \pm 1,4 ^b
SG5	9,9 \pm 0,9 ^a
SG6	47,2 \pm 6,7
SG7	3,7 \pm 0,5
SG8	23,6 \pm 2,8
SG9	17,3 \pm 1,9 ^b

As letras sobrescritas indicam diferença estatisticamente significativa de acordo com o Teste de Duncan ($p \leq 0,10$): letras iguais indicam sem diferença significativa; ausência de letras indica diferença significativa.

A Figura 30 apresenta a comparação entre os diâmetros médios de poro obtidos após a sinterização das cerâmicas celulares emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal. Observa-se que a maioria dos ensaios apresentaram diâmetros médios de poro diferentes, porém, de acordo com o teste de Duncan não há diferença significativa entre os diâmetros das amostras SO1 e SG1, SO3 e SG3, SO7 e SG7.

Figura 30. Comparação entre os diâmetros médios de poro obtidos após a sinterização das cerâmicas celulares emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal.



Nota-se também que diâmetros de poro menores foram obtidos nas cerâmicas desenvolvidas com óleo de soja. Além da taxa de agitação, a tensão interfacial é um fator intrínseco que afeta o tamanho das gotas durante a formação da emulsão. Quanto maior a tensão interfacial entre as fases dispersa e contínua, menor o tamanho de gota formado. O aumento da energia interfacial da fase dispersa também afeta o comportamento reológico da emulsão, pois o grande aumento do número de gotas e a diminuição no tamanho das mesmas aumentam a viscosidade da emulsão. Isso explica também os maiores valores de viscosidade encontrados para as suspensões emulsificadas com óleo de soja (Figura 26b, p. 97).

4.4 POROSIDADE DAS CERÂMICAS CELULARES

Os valores das porosidades total, x , aberta, x_o e fechada, x_c , estimados pelo método de Arquimedes, das cerâmicas celulares sinterizadas (resultantes da etapa 4) desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com óleo de soja estão mostrados na Tabela 16. A ANOVA ($p \leq 0,10$) do planejamento experimental Taguchi para essas três variáveis está no Apêndice A.

Tabela 16. Porosidade total (x), aberta (x_o) e fechada (x_c) das cerâmicas celulares sinterizadas desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com óleo de soja.

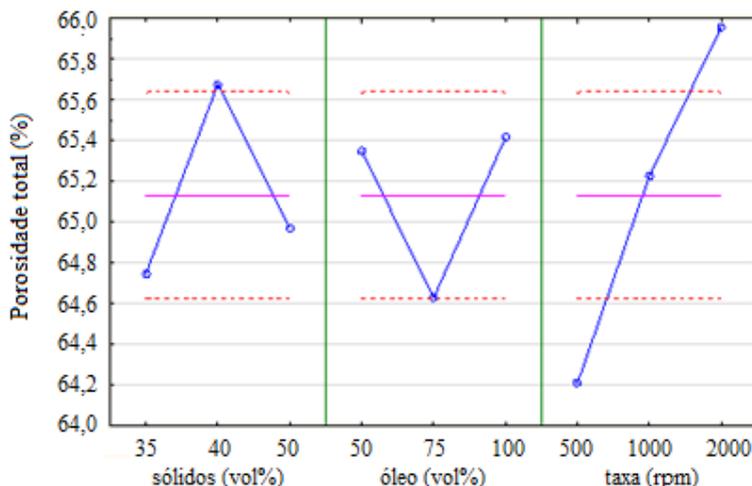
Amostra	x (%)	x_o (%)	x_c (%)
SO1	64,3±0,7 ^a	21,9±0,1 ^b	42,4±0,9 ^e
SO2	64,1±0,4 ^a	35,4±0,3 ^c	28,7±0,6 ^f
SO3	65,9±0,8 ^a	52,7±0,1	13,2±0,8
SO4	66,0±0,3 ^a	25,2±0,1 ^b	40,8±0,4 ^e
SO5	66,3±0,6 ^a	35,6±0,1 ^c	30,6±0,7 ^f
SO6	64,8±0,3 ^a	39,9±0,1 ^d	24,9±0,3 ^g
SO7	65,8±1,7 ^a	16,7±0,1	49,1±1,2
SO8	63,6±0,6 ^a	30,2±0,1 ^c	33,3±0,1 ^f
SO9	65,6±0,6 ^a	42,0±0,1 ^d	23,6±0,2 ^g

As letras sobreescritas indicam diferença estatisticamente significativa de acordo com o Teste de Duncan ($p \leq 0,10$): letras iguais indicam sem diferença significativa; ausência de letras indica diferença significativa.

De acordo com a ANOVA, a porosidade total é estatisticamente dependente da taxa de agitação e o efeito desse parâmetro pode ser observado na Figura 31. As amostras desenvolvidas a 2000 rpm (SO3, SO5 e SO7) apresentaram porosidade total média de 66,0%. Nessa

condição de agitação, maior quantidade de ar é incorporada ao sistema e a porosidade total aumenta. As amostras desenvolvidas a 500 rpm (SO1, SO6 e SO8) apresentaram 64,2%. No entanto, como os valores de porosidade são próximos entre si, variam apenas entre 63,5 e 66,3%, conforme o Teste de Duncan, as amostras não apresentaram diferença estatisticamente significativa entre si.

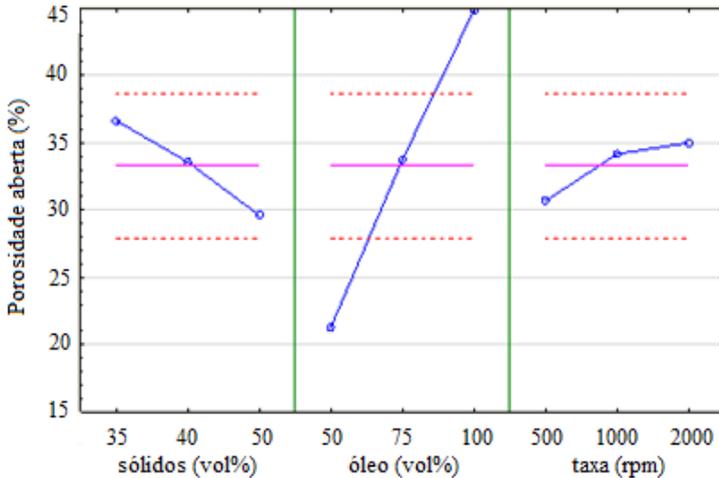
Figura 31. Efeito dos parâmetros concentração de sólidos (vol%), concentração de óleo (vol%) e taxa de agitação (rpm) sobre a porosidade total das cerâmicas celulares desenvolvidas com óleo de soja.



Por outro lado, a porosidade aberta é influenciada pela concentração de óleo. Quando uma pequena quantidade de óleo é adicionada na suspensão, a fase contínua (alumina) preenche o espaço entre as gotículas e a porosidade fechada aumenta, como pode ser observado nas amostras SO1, SO4 e SO7 (50 vol% óleo). Durante a etapa de sinterização, os poros abertos interagem com os grãos da alumina, os quais penetram nos poros, gerando poros isolados no interior dos grãos, os poros fechados. À medida que o volume da fase orgânica aumenta, as gotículas entram em contato umas com as outras, resultando em porosidade aberta maior após a sinterização. Assim, para as amostras SO3, SO6 e SO9 (100 vol% óleo) a porosidade aberta média é de 44,8%, enquanto para as amostras com 50 vol% de óleo, esse valor cai para 21,3%, como mostra a Figura 32. O Teste de Duncan confirmou que algumas amostras desenvolvidas com a mesma concentração de óleo,

SO1 e SO4 (50 vol%), SO2, SO5 e SO8 (75 vol%), SO6 e SO9 (100 vol%) não apresentaram diferença estatisticamente significativa entre si. Porém, quando se compara a porosidade aberta entre os níveis (50, 75 e 100 vol%), todas as amostras mostraram diferença estatística.

Figura 32. Efeito dos parâmetros concentração de sólidos (vol%), concentração de óleo (vol%) e taxa de agitação (rpm) sobre a porosidade aberta das cerâmicas celulares desenvolvidas com óleo de soja.



Para as cerâmicas celulares sinterizadas (resultantes da etapa 4) desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com gordura vegetal, os valores das porosidades total, x , aberta, x_o e fechada, x_c , estimados pelo método de Arquimedes, estão apresentados na Tabela 17. A ANOVA ($p \leq 0,10$) do planejamento experimental Taguchi para essas três variáveis está no Apêndice A.

A porosidade total teve influência significativa da concentração de sólidos e o efeito desse parâmetro pode ser visto na Figura 33. Observa-se que a porosidade total média atinge seu valor máximo (65,2%) nas amostras com 50 vol% de sólidos (SG7, SG8 e SG9) e valor mínimo (63,7%) nas amostras com 35 vol% de sólidos (SG1, SG2 e SG3). O esperado era que a taxa de agitação provocasse maior influência na porosidade total do que a concentração de sólidos. Isso pode ter ocorrido devido ao empacotamento das partículas de alumina em consequência dos seus diferentes tamanhos. Empacotamentos com maior porosidade podem ser obtidos se os vazios existentes entre as partículas de alumina na

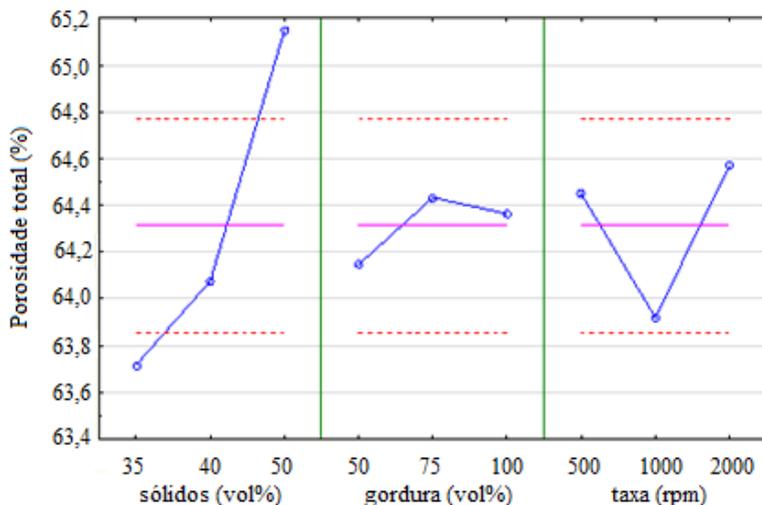
suspensão forem preenchidos por partículas maiores que esses vazios. Esses vazios provocarão o surgimento de outros novos vazios pelo deslocamento das partículas maiores de suas posições originais, o que pode levar a um aumento da porosidade total no material final (MCGEARY, 1961).

Tabela 17. Porosidade total (x), aberta (x_o) e fechada (x_c) das cerâmicas celulares sinterizadas desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com gordura vegetal.

Amostra	x (%)	x_o (%)	x_c (%)
SG1	63,8±0,2 ^a	29,2±0,1 ^b	34,6±0,3 ^e
SG2	63,6±0,6 ^a	41,8±0,1 ^c	21,7±0,8 ^f
SG3	63,8±0,4 ^a	46,3±0,1	17,4±0,5
SG4	63,3±0,4 ^a	24,6±0,1 ^d	38,7±0,6 ^g
SG5	64,6±0,4 ^a	28,6±0,1 ^b	36,0±0,5 ^e
SG6	64,4±0,4 ^a	41,6±0,1 ^c	22,8±0,5 ^f
SG7	65,4±0,3 ^a	21,7±0,1	43,7±0,3
SG8	65,1±0,4 ^a	24,2±0,1 ^d	41,0±0,5 ^g
SG9	64,9±0,5 ^a	35,3±0,1	29,6±0,6

As letras sobrescritas indicam diferença estatisticamente significativa de acordo com o Teste de Duncan ($p \leq 0,10$): letras iguais indicam sem diferença significativa; ausência de letras indica diferença significativa.

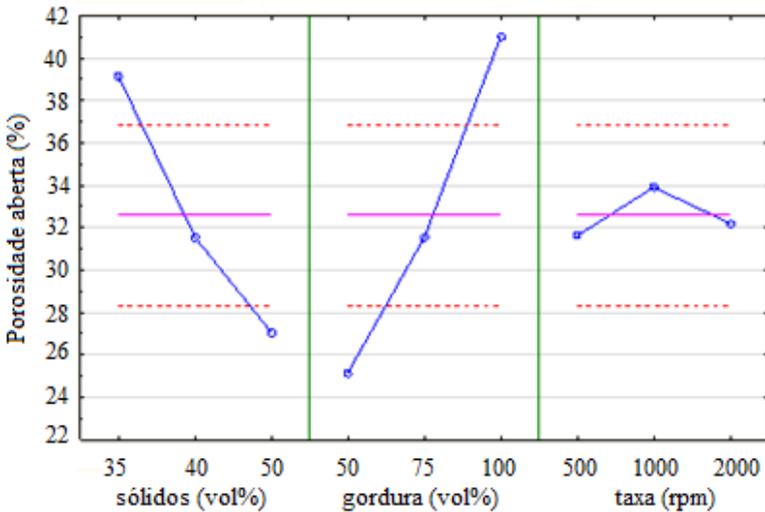
Figura 33. Efeito dos parâmetros concentração de sólidos (vol%), concentração de gordura (vol%) e taxa de agitação (rpm) sobre a porosidade total das cerâmicas celulares desenvolvidas com gordura vegetal.



No entanto, como todas as amostras possuem porosidade total semelhante (63,3 a 65,4%), de acordo com o Teste de Duncan, elas não possuem diferença estatisticamente significativa.

A Figura 34 mostra os principais efeitos para o aumento da porosidade aberta nas cerâmicas desenvolvidas com gordura vegetal. A concentração da fase orgânica é a variável mais significativa para o aumento dessa porosidade. As amostras SG3, SG6 e SG9 (100 vol% gordura) apresentaram porosidade aberta média de 41,0%, enquanto as amostras SG1, SG4 e SG7 (50 vol% gordura) possuem apenas 25,2%. No entanto, segundo o Teste de Duncan, as amostras SG1 (50 vol% gordura) e SG5 (75 vol% gordura), SG2 (75 vol% gordura) e SG6 (100 vol% gordura), SG4 (50 vol% gordura) e SG8 (75 vol% gordura) não apresentaram diferença significativa entre suas porosidades.

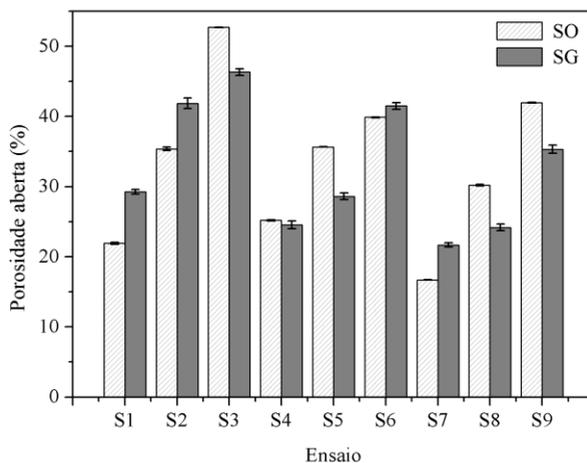
Figura 34. Efeito dos parâmetros concentração de sólidos (vol%), concentração de gordura (vol%) e taxa de agitação (rpm) sobre a porosidade aberta das cerâmicas celulares desenvolvidas com gordura vegetal.



Porém, observa-se que a diminuição da concentração de sólidos, a um nível p maior ($p \leq 0,25$), também contribuiu para o aumento da porosidade aberta. Desse modo, as amostras com 35 vol% de sólidos (SG1, SG2 e SG3) apresentaram 39,1% de porosidade aberta média, enquanto as amostras com 50 vol% de sólidos (SG7, SG8 e SG9), possuem apenas 27,0%.

A Figura 35 apresenta a comparação entre as porosidades abertas das cerâmicas celulares sinterizadas desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal. Os ensaios apresentaram porosidade aberta diferente entre si, porém, nenhum dos dois ensaios apresentou alguma tendência em aumentar ou diminuir a porosidade aberta, seja pelo tipo de fase orgânica ou pelo diâmetro médio de poro. As porosidades deveriam ser bem próximas utilizando-se a mesma concentração de fase orgânica, independente da fase orgânica utilizada. No entanto, de acordo com o Teste de Duncan, apenas as amostras SO4 e SG4 (50 vol% fase orgânica), SO6 e SG6 (100 vol% fase orgânica) não apresentaram diferença estatisticamente significativa. A porosidade aberta é difícil de ser controlada e pode ocorrer devido ao cisalhamento das gotas durante a emulsificação da mistura e também à diferença entre a tensão interfacial da fase dispersa e contínua, que podem gerar diferentes porosidades abertas para a mesma concentração de duas fases orgânicas diferentes.

Figura 35. Comparação entre as porosidades abertas das cerâmicas celulares sinterizadas desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal.



4.5 MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS X DAS CERÂMICAS CELULARES

As imagens das microtomografias 3D das cerâmicas celulares sinterizadas SO3, SO6 e SO7, resultantes da etapa 4, desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com óleo de soja estão apresentadas nas Figuras 36, 37 e 38, respectivamente.

Os poros são representados pelas regiões escuras e a parte cinza é a fase contínua, alumina. As regiões cinzas maiores são aglomerados de alumina provenientes da agitação insuficiente da suspensão. A Tabela 18 apresenta a comparação entre a porosidade total estimada pelo método de Arquimedes (x) e obtida através da análise das imagens de microtomografia de raios X (x_M) utilizando o software Imago, resolução do equipamento e diâmetro máximo de poro quantificado por essa resolução. A distribuição dos diâmetros de poro das cerâmicas celulares sinterizadas SO3, SO6 e SO7 pode ser vista na Figura 39.

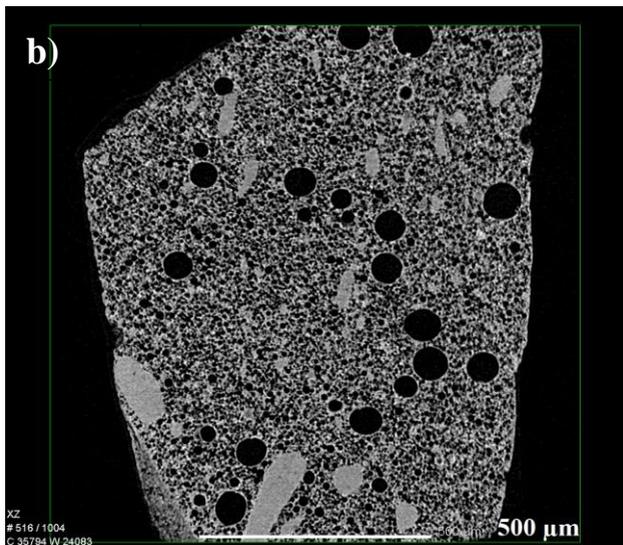
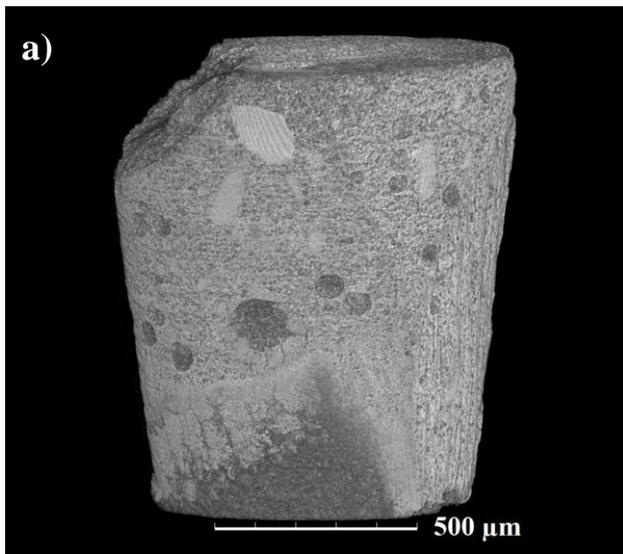
Tabela 18. Comparação entre a porosidade total estimada pelo método de Arquimedes (x) e obtida através da análise das imagens de microtomografia de raios X (x_M), resolução do equipamento e diâmetro máximo de poro das amostras SO3, SO6 e SO7.

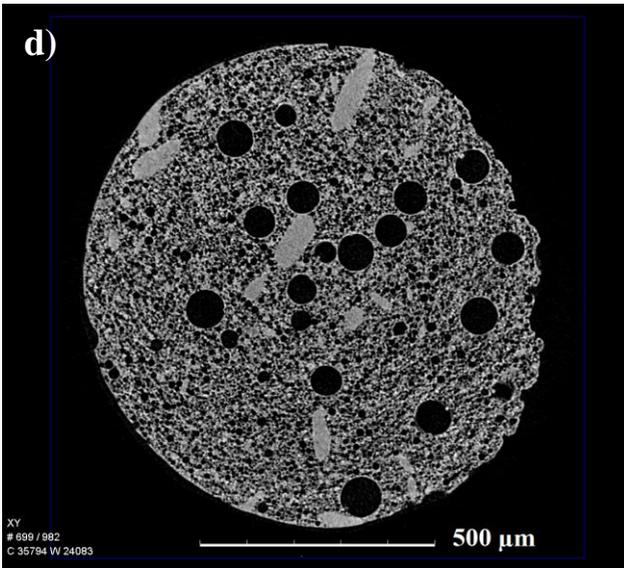
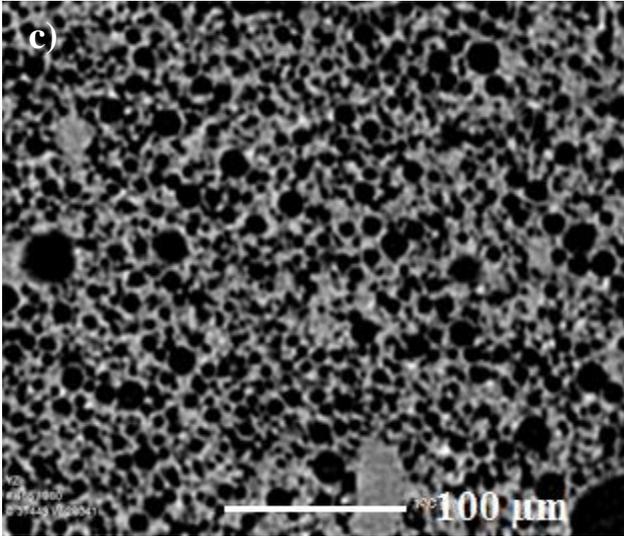
Amostra	x (%)	x_M (%)	Resolução (μm)	Diâmetro máx. poro (μm)
SO3	65,9	46,1	1,17	86,6
SO6	64,8	53,4	1,17	88,9
SO7	65,8	51,9	0,53	41,3

De acordo com a Tabela 18, observa-se uma diferença entre as porosidades obtidas pelos dois métodos. Com o método de Arquimedes é possível estimar toda a porosidade presente no material, uma vez que é capaz de detectar todos os poros de diferentes diâmetros presentes na estrutura. Por outro lado, a análise das imagens de microtomografia quantifica os poros de acordo com a resolução escolhida. Os diâmetros abaixo dessa resolução não são detectados pelo equipamento, resultando em uma porosidade menor.

A amostra SO3 (Figura 36) apresentou 73,5% de poros com tamanho entre 2,3 e 9,4 μm . Os poros intermediários (11,7 a 28 μm) representam 9,5% e os poros maiores (30,4 a 86,6 μm) constituem 17% do total, como pode ser observado na Figura 39.

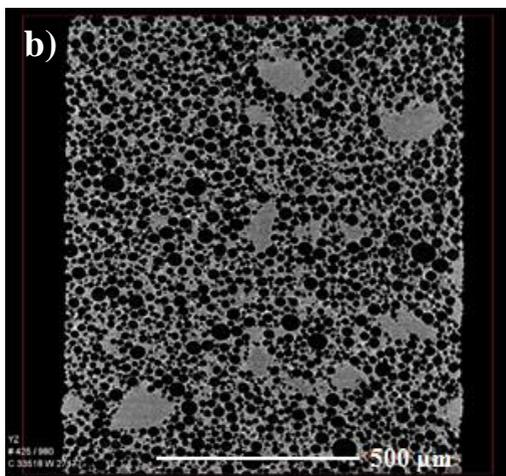
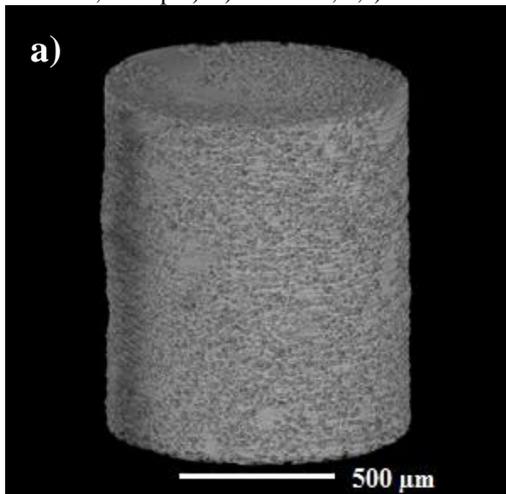
Figura 36. Microtomografia de Raios X da amostra SO3 (35 vol% sólidos, 100 vol% óleo, 2000 rpm). a) Vista 3D; b,c) Vista lateral; d) Vista superior.

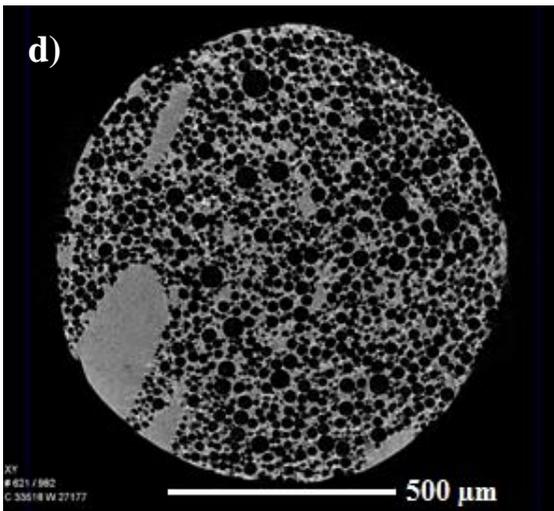
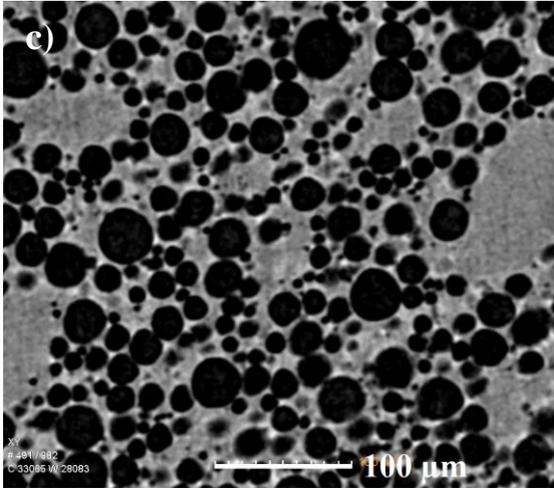




A amostra SO6 (Figura 37) também apresentou três faixas diferentes de tamanho de poro. Os poros menores variam entre 2,3 e 11,7 μm e representam 30,2%. Os diâmetros de poro entre 14 e 30 μm representam 63,8%, enquanto a fração dos poros maiores restantes está na faixa de 32,8 a 88,9 μm e corresponde apenas a 6% (Figura 39).

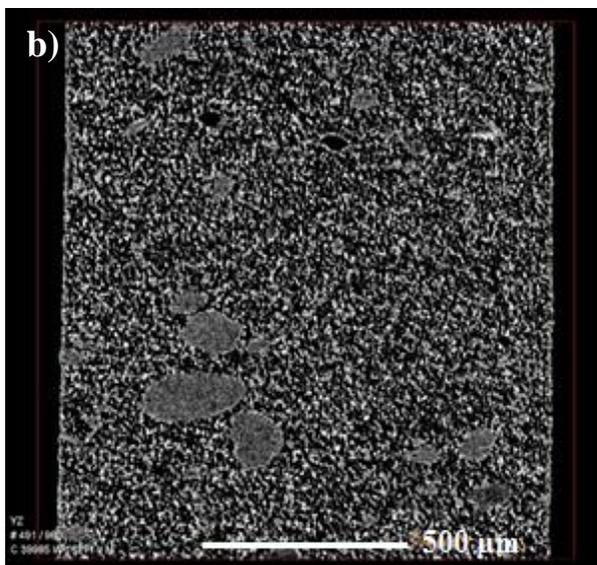
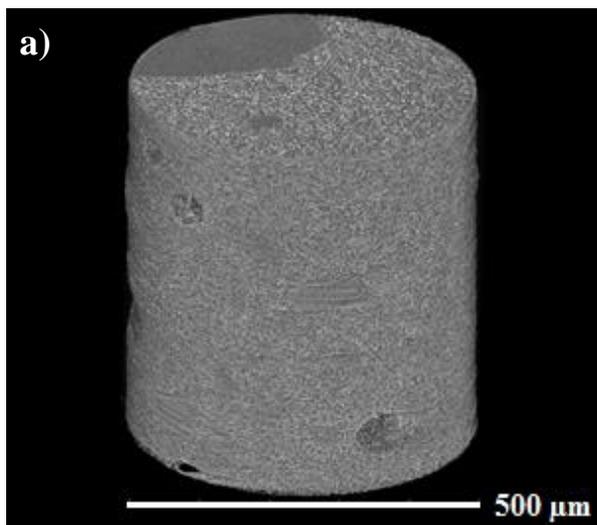
Figura 37. Microtomografia de Raios X da amostra SO6 (40 vol% sólidos, 100 vol% óleo, 500 rpm). a) Vista 3D; b,c) Vista lateral; d) Vista superior.





A amostra SO7 (Figura 38) apresentou 84,4% dos poros na faixa de 3,2 a 6,4 μm . Os poros menores variam entre 1,1 e 2,1 μm e constituem 12,4%, enquanto os poros maiores entre 7,4 e 41,3 μm totalizam apenas 3,2% do total (Figura 39). Observa-se também que os poros não são regulares e possuem uma forma mais complexa.

Figura 38. Microtomografia de Raios X da amostra SO7 (50 vol% sólidos, 50 vol% óleo, 2000 rpm). a) Vista 3D; b,c) Vista lateral; d) Vista superior.



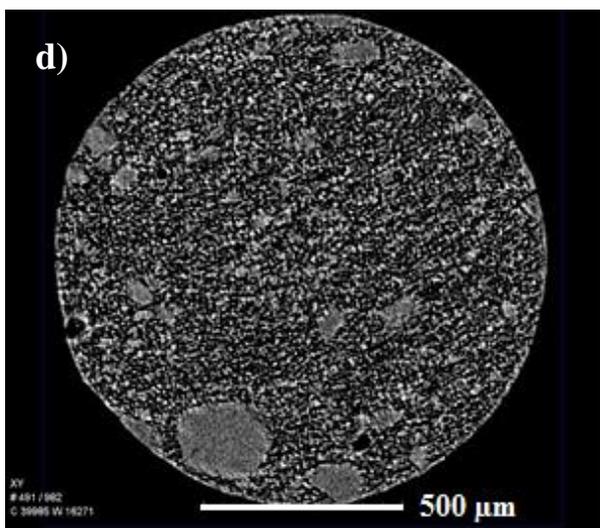
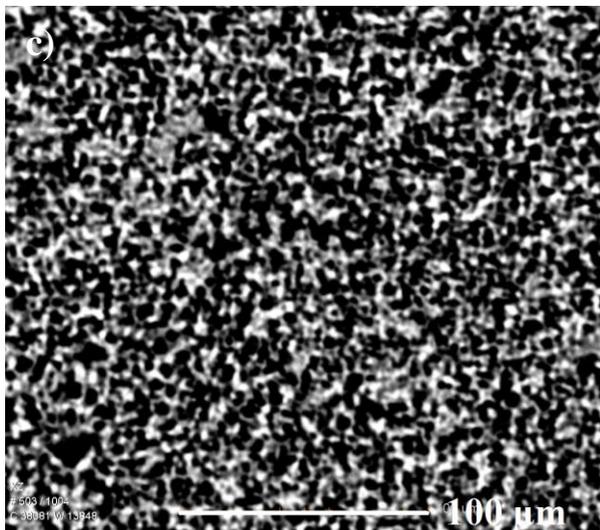
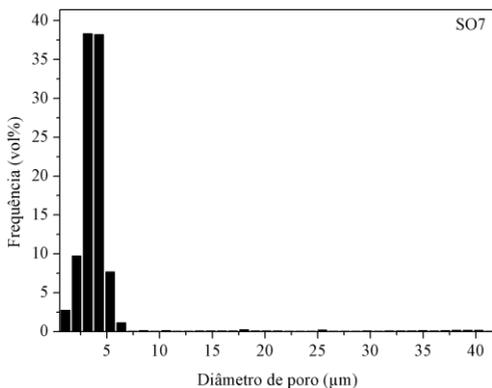
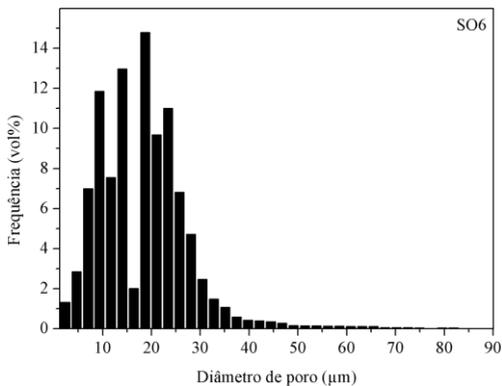
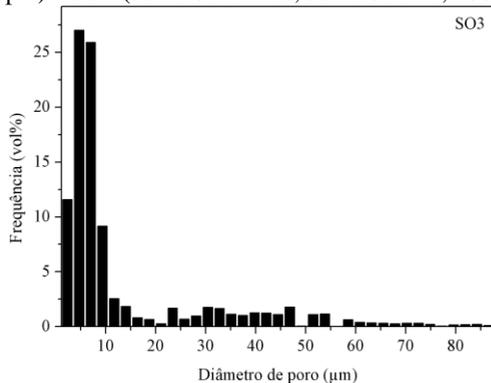


Figura 39. Distribuição de diâmetro de poro das amostras SO3 (35 vol% sólidos, 100 vol% óleo, 2000 rpm), SO6 (40 vol% sólidos, 100 vol% óleo, 500 rpm) e SO7 (50 vol% sólidos, 50 vol% óleo, 2000 rpm).



As imagens das microtomografias 3D das cerâmicas celulares sinterizadas SG3, SG6 e SG7, resultantes da etapa 4, desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com gordura vegetal estão apresentadas nas Figuras 40, 41 e 42, respectivamente.

A Tabela 19 apresenta a comparação entre a porosidade total estimada pelo método de Arquimedes (x) e obtida através da análise das imagens de microtomografia de raios X (x_M) utilizando o software Imago, resolução do equipamento e diâmetro máximo de poro quantificado por essa resolução. A distribuição dos diâmetros de poro das cerâmicas celulares sinterizadas SG3, SG6 e SG7 pode ser vista na Figura 43.

Tabela 19. Comparação entre a porosidade total estimada pelo método de Arquimedes (x) e obtida através da análise das imagens de microtomografia de raios X (x_M), resolução do equipamento e diâmetro máximo de poro das amostras SG3, SG6 e SG7.

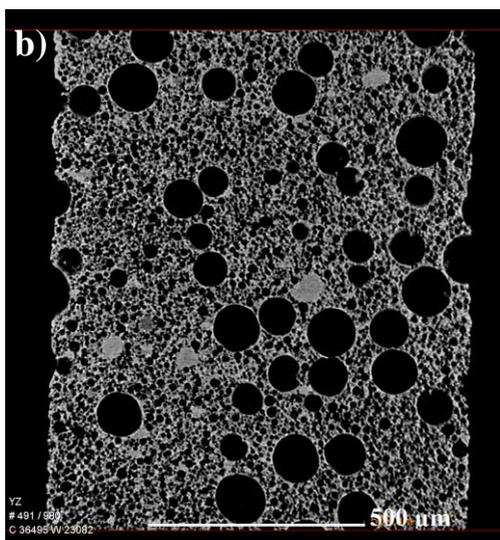
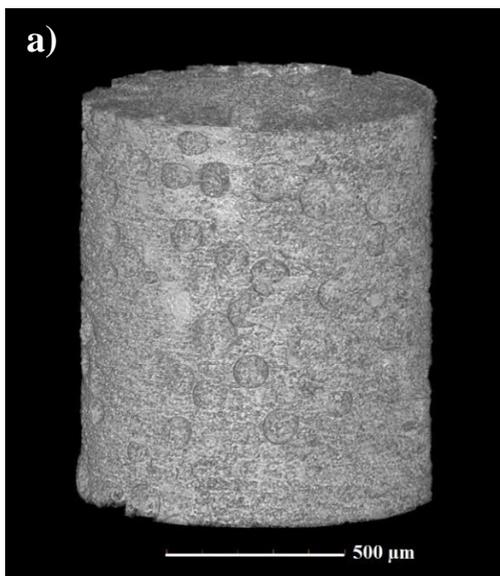
Amostra	x_M %	Resolução (μm)	Diâmetro máx. poro (μm)
SG3	55,4	1,17	107
SG6	56,3	1,17	138
SG7	42,3	0,55	13,2

A amostra SG3 (Figura 40) apresentou três faixas diferentes de tamanho de poro. Os poros menores entre 2,3 e 21 μm representam 48,9% dos poros, enquanto os poros intermediários estão distribuídos entre 23,4 e 60,8 μm e constituem 34,1% do total. Os poros maiores e facilmente visualizados, entre 63,1 e 107 μm , correspondem apenas a 17%.

A amostra SG6 (Figura 41) também apresentou três intervalos de tamanho de poro. Os poros menores representam apenas 13,2% e estão na faixa de 2,3 a 21 μm . Os poros intermediários entre 23,4 e 60,8 μm constituem 63,3% do total. Os poros maiores correspondem a 23,5% e estão na faixa de 63,2 a 138 μm .

Diferentemente das outras, a amostra SG7 (Figura 42) apresentou poros bem menores. Foram visualizados 99,8% dos poros na faixa de 1,1 a 5,5 μm e alguns poros maiores entre 6,6 a 13,2 μm , que representam apenas 0,20% do total.

Figura 40. Microtomografia de Raios X da amostra SG3 (35 vol% sólidos, 100 vol% gordura, 2000 rpm). a) Vista 3D; b,c) Vista lateral; d) Vista superior.



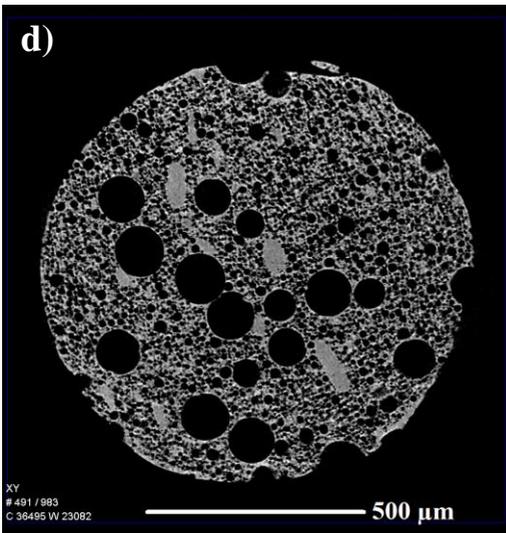
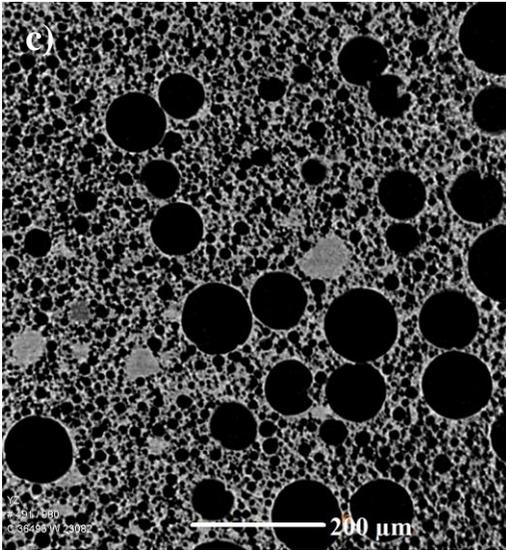
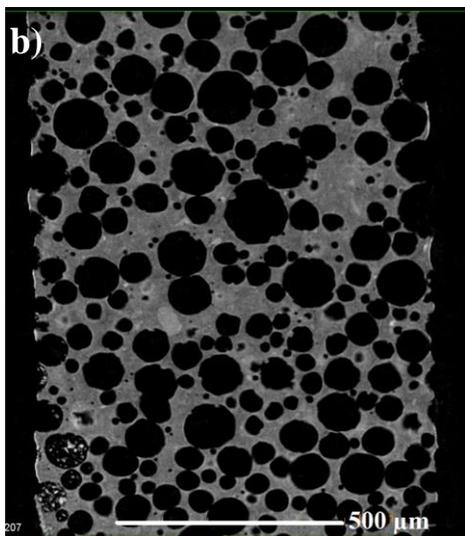
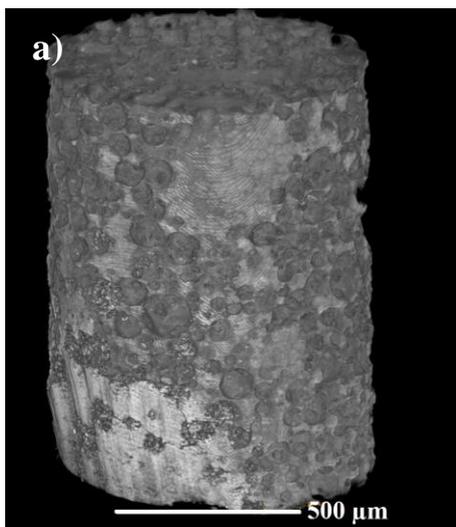


Figura 41. Microtomografia de Raios X da amostra SG6 (40 vol% sólidos, 100 vol% gordura, 500 rpm). a) Vista 3D; b) Vista lateral; c) Vista superior.



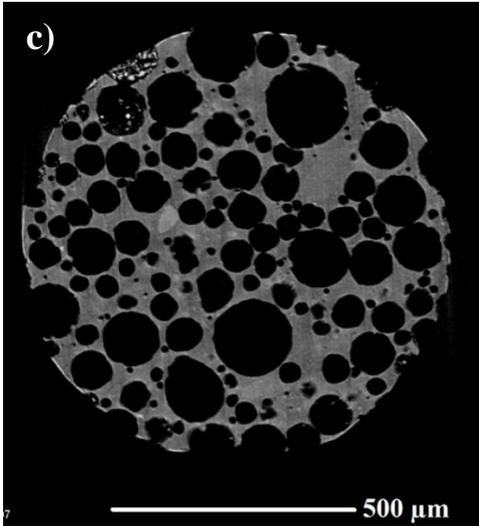
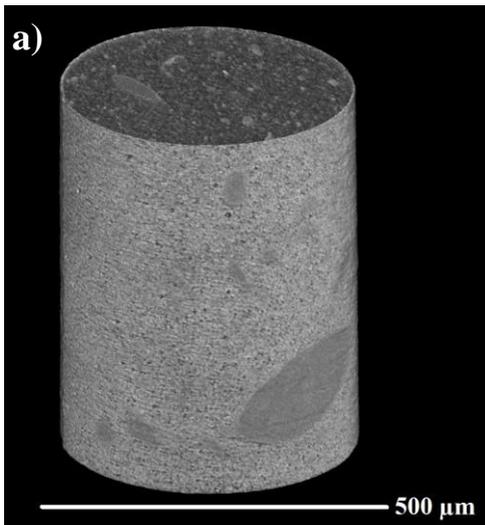


Figura 42. Microtomografia de Raios X da amostra SG7 (50 vol% sólidos, 50 vol% gordura, 2000 rpm). a) Vista 3D; b) Vista lateral; c) Vista superior.



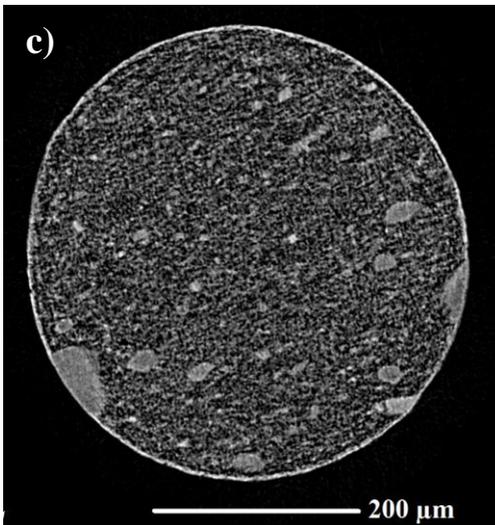
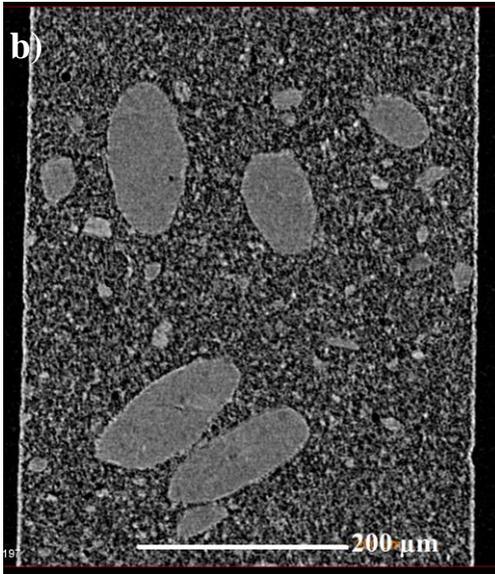
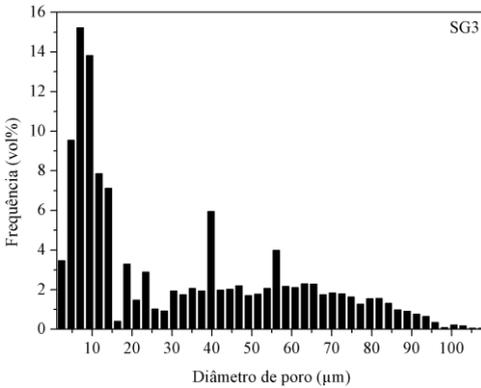
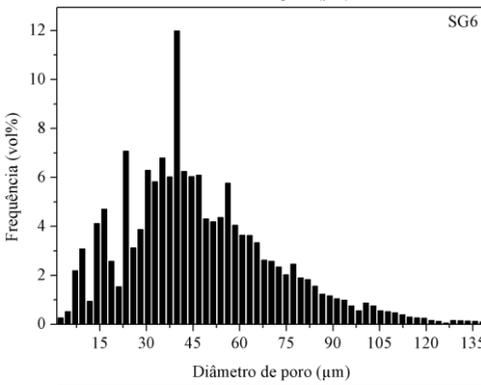


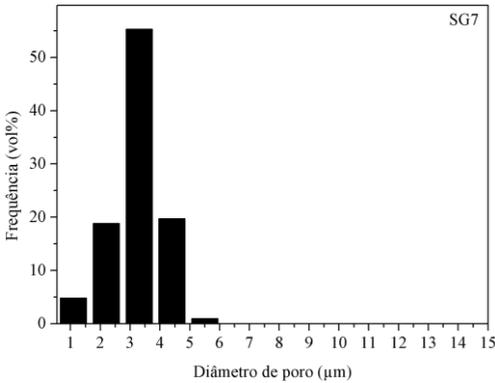
Figura 43. Distribuição de tamanho de poro das amostras SG3 (35 vol% sólidos, 100 vol% gordura, 2000 rpm), SG6 (40 vol% sólidos, 100 vol% gordura, 500 rpm) e SG7 (50 vol% sólidos, 50 vol% gordura, 2000 rpm).



35 vol% sólidos
100 vol% gordura
2000 rpm



40 vol% sólidos
100 vol% gordura
500 rpm



50 vol% sólidos
50 vol% gordura
2000 rpm

Todas as micrografias das cerâmicas celulares sinterizadas apresentaram distribuição heterogênea de poros e porosidade total menor quando comparada a porosidade estimada pelo método de Arquimedes, devido à resolução escolhida da análise de microtomografia.

A Tabela 20 mostra a frequência dos diâmetros de poro de acordo com a taxa de agitação utilizada no desenvolvimento das suspensões emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal. Observa-se que as amostras desenvolvidas a 2000 rpm (SO3, SO7, SG3 e SG7) apresentaram maior frequência de diâmetros de poros menores quando comparadas àquelas desenvolvidas a 500 rpm (SO6 e SG6), devido à quebra das gotículas em gotas menores em função do cisalhamento.

Comparando os diâmetros máximos de poro das duas formulações (Tabelas 18 e 19, pp. 112 e 120) é possível visualizar que as cerâmicas desenvolvidas com gordura vegetal apresentaram uma faixa maior de diâmetros de poro, com poros até 138 μm , mesmo que em menor quantidade. Nas cerâmicas desenvolvidas com óleo vegetal o diâmetro máximo atingido foi 89 μm . Como já discutido anteriormente, além da taxa de agitação, a tensão interfacial também afeta o tamanho das gotas durante a formação da emulsão. Nesse caso, a tensão interfacial entre as fases dispersa e contínua é menor, o que resulta em um tamanho de gota maior nas cerâmicas desenvolvidas com gordura vegetal.

Tabela 20. Frequência (vol%) dos diâmetros de poro (μm) de acordo com a taxa de agitação das amostras desenvolvidas com óleo de soja (SO3, SO6 e SO7) e com gordura vegetal (SG3, SG6 e SG7).

Amostra	Taxa (rpm)	Frequência (vol%)	Faixa de diâmetro (μm)
SO3	2000	73,5	2,3 – 9,4
SO6	500	63,8	14 – 30
SO7	2000	85,4	3,2 – 6,4
SG3	2000	48,9	2,3 – 21
SG6	500	63,3	23,4 – 60,8
SG7	2000	99,8	1,1 – 5,5

4.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS CERÂMICAS CELULARES

A resistência mecânica à compressão de sólidos macroporosos normalmente depende da porosidade, tamanho de poro, espessura da parede celular (ASHBY; MEDALIST, 1983; VERMA; MITRA; VIJAYAKUMAR, 2013) e diminui com o aumento da porosidade, como

já foi constatado para outras cerâmicas celulares (KIM et al., 2011; LIM; KIM; SONG, 2013; WU et al., 2013).

A resistência à compressão das cerâmicas celulares sinterizadas (resultantes da etapa 4) desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal está apresentada na Tabela 21. A ANOVA ($p \leq 0,10$) do planejamento experimental Taguchi para essa variável está no Apêndice A.

Neste trabalho, segundo a ANOVA, a resistência à compressão das cerâmicas celulares é dependente da concentração de sólidos e do volume da fase orgânica.

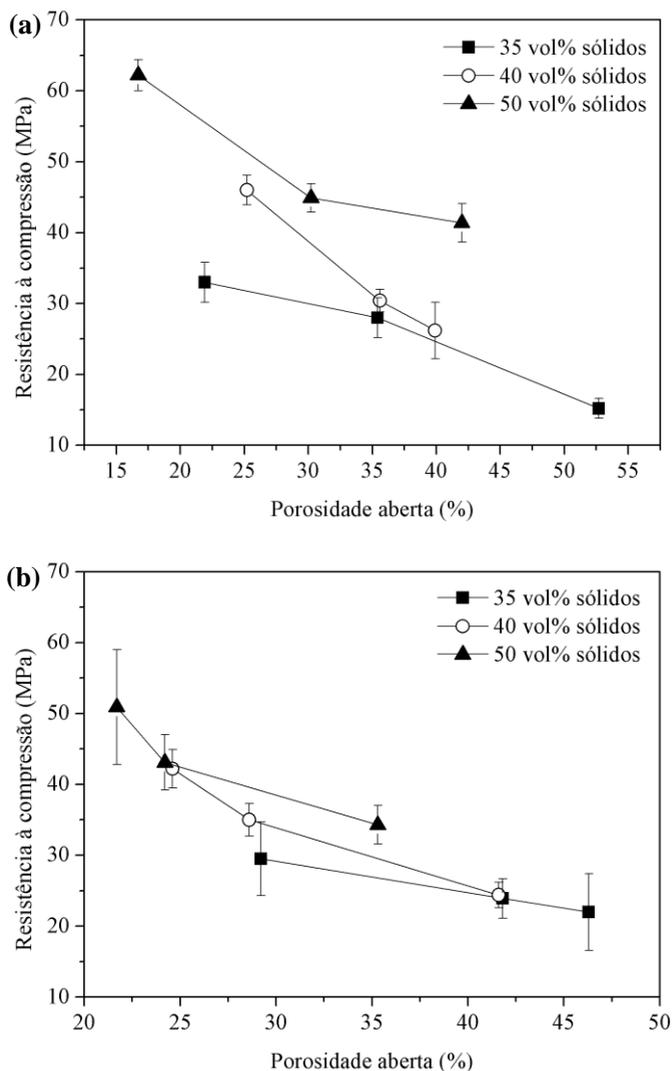
Tabela 21. Porosidade aberta e resistência à compressão média das cerâmicas celulares sinterizadas desenvolvidas a partir das suspensões aquosas de alumina emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal.

Ensaio	Óleo de soja		Gordura vegetal	
	x_o (%)	σ (MPa)	x_o (%)	σ (MPa)
S1	21,9	33,0±2,8 ^a	29,2	29,5±5,2 ^c
S2	35,4	28,0±2,8 ^{b,d}	41,8	23,9±2,8 ^f
S3	52,7	15,2±1,4	46,3	22,0±5,4 ^f
S4	25,2	46,0±2,1 ^c	24,6	42,2±2,7 ^g
S5	35,6	30,4±1,6 ^{a,b}	28,6	35,0±2,3 ^e
S6	39,9	26,2±4,0 ^{b,d}	41,6	24,4±1,8 ^{e,f}
S7	16,7	62,2±2,2	21,7	50,9±8,1
S8	30,2	44,9±2,0 ^c	24,2	43,1±3,9 ^g
S9	42,0	41,4±2,7	35,3	34,3±2,7 ^e

As letras sobrescritas indicam diferença estatisticamente significativa de acordo com o Teste de Duncan ($p \leq 0,10$): letras iguais indicam sem diferença significativa; ausência de letras indica diferença significativa.

Para as cerâmicas celulares desenvolvidas com óleo de soja a resistência à compressão (Tabela 21) diminui de 33,0 a 15,2 MPa quando a porosidade aumenta de 21,9 a 52,7% para as amostras com 35 vol% de sólidos, ou seja, à medida que a concentração de óleo aumenta. Essa diminuição da resistência mecânica também ocorre nas cerâmicas com 40 e 50 vol% de sólidos sempre que a porosidade aberta aumenta (Figura 44a). Em relação à concentração de sólidos, as amostras com 50 vol% apresentaram maior resistência mecânica (49,5 MPa) que as outras com 40 vol% (34,2 MPa) e 35 vol% de sólidos (25,4 MPa).

Figura 44. Efeito da porosidade aberta na resistência mecânica à compressão das cerâmicas celulares desenvolvidas com (a) óleo de soja e (b) gordura vegetal.



No entanto, de acordo com o Teste de Duncan não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre as amostras SO1 (50 vol% óleo/ 35 vol% sólidos) e SO5 (75 vol% óleo/ 40 vol% sólidos); SO2 (75

vol% óleo/ 35 vol% sólidos) e SO6 (100 vol% óleo/ 40 vol% sólidos); SO4 (50 vol% óleo/ 40 vol% sólidos) e SO8 (75 vol% óleo/ 50 vol% sólidos). Apenas as amostras SO3 (35 vol% sólidos), SO7 (50 vol% sólidos) e SO9 (50 vol% sólidos) mostraram diferença significativa em relação às demais.

As cerâmicas celulares desenvolvidas com gordura vegetal também seguem a mesma tendência das cerâmicas desenvolvidas com óleo vegetal. Nas amostras com 35 vol% de sólidos, a resistência à compressão diminui de 29,5 a 22,0 MPa quando a porosidade aberta aumenta de 29,2 para 46,3% (Tabela 21). O mesmo ocorre para as cerâmicas com 40 e 50 vol% de sólidos, quando a porosidade aberta aumenta, a resistência mecânica diminui (Figura 44b). Da mesma forma, à medida que a concentração de sólidos aumenta a resistência à compressão também aumenta. As amostras com 50 vol% de sólidos mostraram maior resistência mecânica (42,7 MPa) que as outras com 40 vol% (33,9 MPa) e 35 vol% (25,1 MPa). Porém, de acordo com o teste de Duncan, apenas a amostra SG7 difere estatisticamente de todas as outras. A amostra SG6 (40 vol% sólidos) não difere das amostras com 35 vol% de sólidos (SG1, SG2 e SG3). As amostras SG1 (50 vol% gordura) e SG9 (100 vol% gordura) não diferem estatisticamente da amostra SG5 (75 vol% gordura) e as amostras SG4 (50 vol% gordura) e SG8 (75 vol% gordura) também não possuem diferença significativa entre si.

Quando se comparam os dois ensaios, apenas as amostras SO3 e SG3, SO7 e SG7, SO9 e SG9 diferem estatisticamente entre si. Todas as outras amostras não possuem diferença significativa. Os valores de resistência mecânica à compressão encontrados para as cerâmicas celulares desenvolvidas com óleo de soja e gordura vegetal estão dentro da faixa relatada na literatura para outras cerâmicas celulares obtidas por emulsificação, como mostra a Tabela 22.

Tabela 22. Porosidade e resistência à compressão de cerâmicas celulares desenvolvidas a partir de suspensões de alumina em diferentes concentrações de sólidos e emulsificadas com diferentes fases orgânicas.

Sólidos (vol%)	Agente porogênico	x_o (%)	Resistência à compressão (MPa)	Referência
35	Óleo de soja	35	28	Este trabalho
35	Gordura vegetal	46	22	Este trabalho
35 - 55	Querosene	10 - 64	2 - 48	(SOUSA et al., 2011)
40 - 50	Monômeros orgânicos	93	26	(SEPULVEDA; BINNER, 1999)
40	Óleo de soja	40	26	Este trabalho
40	Gordura vegetal	25	42	Este trabalho
50	Parafina	62	24	(SANCHES et al., 2014)
50	Óleo de soja	17	62	Este trabalho
50	Gordura vegetal	22	51	Este trabalho
55	Agarose	86	8	(POTOCZEK, 2008)
55	Agarose	88	5	(POTOCZEK, 2008)
55	Agarose	90	4	(POTOCZEK, 2008)
55	Amido	58	28	(KHATTAB; WAHSH; KHALIL, 2012)
55	Amido	60	19	(KHATTAB; WAHSH; KHALIL, 2012)
60	Amido	51	29	(KHATTAB; WAHSH; KHALIL, 2012)

5 CONCLUSÕES

Cerâmicas celulares foram desenvolvidas a partir de suspensões aquosas de alumina em diferentes condições de processamento. A estrutura porosa foi consolidada através da técnica de *gelcasting* e a emulsificação dos componentes foi possível pela presença de um surfactante. Após a emulsificação, os corpos a verde foram facilmente removidos do molde devido à gelificação da gelatina. A secagem dos corpos a verde foi realizada em atmosfera de ar sem controle de umidade, e, após isso, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico.

Um planejamento experimental Taguchi avaliou os efeitos da concentração de sólidos da suspensão, da concentração da fase orgânica e da taxa de agitação sobre as características microestruturais das cerâmicas celulares. A influência desses parâmetros foi observada nos resultados como histerese e viscosidade das suspensões emulsificadas, diâmetro médio de poro, porosidades total e aberta e resistência mecânica à compressão nos corpos sinterizados.

As emulsões, de comportamento pseudoplástico, apresentaram histerese em função dos aditivos orgânicos. As suspensões emulsificadas com óleo de soja mostraram reopexia e as suspensões emulsificadas com gordura vegetal, tixotropia. A viscosidade mostrou forte dependência da concentração de sólidos e da taxa de agitação da suspensão. Os menores valores de viscosidade das suspensões emulsificadas com gordura vegetal estão relacionados ao número de insaturações dos ácidos graxos e sua configuração em *cis* ou *trans*.

As micrografias das cerâmicas celulares mostraram células esféricas, abertas e fechadas, e diâmetro médio de poro decrescente com o aumento da taxa de agitação. As cerâmicas desenvolvidas com óleo de soja possuem diâmetros menores devido à diferença de tensão interfacial entre as fases dispersa e contínua. A distribuição de poros foi heterogênea e maiores taxas de agitação apresentaram maior frequência de diâmetros de poros menores.

A porosidade total foi estatisticamente igual para todas as peças, porém, a porosidade aberta aumentou com o incremento da fase orgânica. Consequentemente, isso se refletiu negativamente sobre a resistência mecânica das peças sinterizadas. Por outro lado, o aumento da concentração de sólidos na suspensão promove um aumento da resistência mecânica.

Com base nesses resultados, pode-se concluir que as suspensões emulsificadas com óleo de soja e gordura vegetal apresentaram

comportamento reológico diferente entre si devido às características dos materiais orgânicos. A viscosidade das emulsões foi dependente da composição em ácidos graxos, resultando em microestruturas com diferentes diâmetros de poro. A porosidade aberta também variou conforme a fase orgânica utilizada, sendo maior para as cerâmicas desenvolvidas com gordura vegetal. Desse modo, foi possível desenvolver estruturas porosas diferentes através do método da emulsificação direta seguido de *gelcasting*. O método permite ajustar as características da estrutura celular formada de acordo com a escolha da fase orgânica e com os parâmetros de processamento.

6 SUGESTÕES

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- Avaliar outros tipos de agitação da suspensão, de modo que se promova melhor dispersão das partículas de alumina;
- Avaliar o efeito de diferentes tamanhos de partículas de alumina na suspensão e na formação, tamanho e interconectividades dos poros;
- Testar outros tipos de gelatina com bloom variável;
- Determinar os parâmetros das fases orgânicas, óleo de soja e gordura vegetal, que são relevantes para as diferenças microestruturais;
- Analisar a interconectividade dos poros através da análise de microtomografia 3D;
- Realizar análises de permeabilidade a gás;
- Caracterizar os poros menores presentes nas estruturas através da análise de nanotomografia 3D.

7 REFERÊNCIAS

- ALAM, M.; AKRAM, D.; SHARMIN, E.; ZAFAR, F.; AHMAD, S. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 469–479, 2014.
- ARBEX, M.; CANÇADO, J.; PEREIRA, L.; BRAGA, A.; SALDIVA, P. Queima de biomassa e efeitos sobre a saúde. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, v. 30, n. 2, p. 158–175, 2004.
- ASHBY, M. F.; MEDALIST, R. F. M. The mechanical properties of cellular solids. **Metallurgical Transactions A**, v. 14, n. 9, p. 1755–1769, 1983.
- Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais - Abiove**. Disponível em: <abiove.org.br>. Acesso em: 13 jun. 2016.
- ASTM 20-00. **Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water**, 2015.
- ASTM C133-97. **Standard methods for cold crushing strength and modulus of rupture of refractories**, 2015.
- BARG, S.; DE MORAES, E. G.; KOCH, D.; GRATHWOHL, G. New cellular ceramics from high alkane phase emulsified suspensions (HAPES). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 12, p. 2439–2446, 2009.
- BARG, S.; SOLTMANN, C.; ANDRADE, M.; KOCH, D.; GRATHWOHL, G. Cellular ceramics by direct foaming of emulsified ceramic powder suspensions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 9, p. 2823–2829, 2008.
- BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITCH, L.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid, and short-chain alcohols. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 44, n. 6, p. 1360–1364, 1999.
- BECHER, P. **Emulsions: Theory and Practice**. 3. ed. Washington, DC: American Chemical Society, 2001.

BELTRÃO, M. S. S. **Avaliação dos parâmetros morfométricos de cerâmicas celulares obtidas a partir de polímeros organometálicos.** (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

BENGISU, M.; YILMAZ, E. Gelcasting of alumina and zirconia using chitosan gels. **Ceramics International**, v. 28, n. 4, p. 431–438, 2002.

BERNARDIN, A. M.; DA SILVA, M. J.; DE CARVALHO, E. F. U.; RIELLA, H. G. Cerâmicas celulares obtidas a partir de resíduos de polimento. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 1/2, p. 31–35, 2007.

BIGI, A.; PANZAVOLTA, S.; RUBINI, K. Relationship between triple-helix content and mechanical properties of gelatin films. **Biomaterials**, v. 25, n. 25, p. 5675–5680, 2004.

CERRUTTI, B. M. **Estabilização de suspensões aquosas de alumina pela adição de taninos e quitosana quaternizada.** (Mestrado). Universidade de São Paulo, 2005.

CHEN, S. J.; EVANS, D. F.; NINHAM, B. W.; MITCHELL, D. J.; BLUM, F. D.; PICKUP, S. Curvature as a determinant of microstructure and microemulsions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 5, p. 842–847, 1986.

CHEN, Y.; XIE, Z.; YANG, J.; HUANG, Y. Alumina casting based on gelation of gelatine. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 2, p. 271–275, 1999.

COLOMBO, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 364, n. 1838, p. 109–124, 2006.

COLOMBO, P.; HELLMANN, J. Ceramic foams from preceramic polymers. **Materials Research Innovations**, v. 6, n. 5–6, p. 260–272, 2002.

COSTA, P. R. **Estudos preliminares sobre alterações e purificação do óleo de soja usado em frituras múltiplas.** (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, 1993.

DA SILVA, T. F.; PENNA, A. L. B. Colágeno: Características químicas

e propriedades funcionais. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 71, n. 3, p. 530–9, 2012.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

DAMODARAN, S. Protein Stabilization of Emulsions and Foams. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 3, p. 54–66, 2005.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. W. **Química de alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre, RS: Artmed, 2010.

DE ESPINOSA, L. M.; MEIER, M. A. R. Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?! **European Polymer Journal**, v. 47, n. 5, p. 837–852, 2011.

DE OLIVEIRA, L. E. **Análise térmica dos biodiesel obtidos por rota enzimática e suas respectivas matérias-primas**. (Mestrado). Universidade de São Paulo, 2010.

DHARA, S.; BHARGAVA, P. A simple direct casting route to ceramic foams. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 10, p. 1645–1650, 2003.

DINGER, D. R. **Rheology for ceramists**. C B Dinger, 2002.

DUTTON, H. J.; SCHOLFIELD, C. R. Recent developments in the glyceride structure of vegetable oils. **Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids**, v. 6, p. 313–339, 1963.

ELWORTHY, P. H.; FLORENCE, A. T.; MACFARLANE, C. B. **Solubilization by surface-active agents and its applications in Chemistry and Biological**. London: Chapman & Hall, 1968.

EMKEN, E. A. Nutrition and biochemistry of trans and positional fatty acid isomers in hydrogenated oils. **Annual Review of Nutrition**, v. 4, n. 1, p. 339–376, 1984.

FARIA, E. A. DE; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. O.; FILHO, N. R. A. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. **Eclética Química**, v. 27, 2002.

FAROON, O.; RONEY, N.; TAYLOR, J.; ASHIZAWA, A.; LUMPKIN, M. H.; PLEWAK, D. J. Acrolein health effects. **Toxicology and industrial health**, v. 24, n. 7, p. 447–490, 2008.

FITZGERALD, T. J.; MICHAUD, V. J.; MORTENSEN, A. Processing of microcellular SiC foams - Part II - Ceramic foam production. **Journal of Materials Science**, v. 30, n. 4, p. 1037–1045, 1995.

FLATT, R. J. Dispersion forces in cement suspensions. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 3, p. 399–408, 2004.

FU, X.; VISKANTA, R.; GORE, J. P. Prediction of effective thermal conductivity of cellular ceramics. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 25, n. 2, p. 151–160, 1998.

FUKASAWA, T.; DENG, Z.-Y.; ANDO, M.; OHJI, T.; GOTO, Y. Pore structure of porous ceramics synthesized from water-based slurry by freeze-dry process. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 10, p. 2523–2527, 2001.

GANGULI, D.; GANGULI, M. **Inorganic Particle Synthesis via Macro and Microemulsions**. New York, EUA: Kluwer Academic, 2003.

GARRN, I.; REETZ, C.; BRANDES, N.; KROH, L. W.; SCHUBERT, H. Clot-forming: The use of proteins as binders for producing ceramic foams. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 3, p. 579–587, 2004.

GARTI, N. Progress in stabilization and transport phenomena of double emulsions in food applications. **LWT-Food Science and Technology**, v. 30, n. 3, p. 222–235, 1997.

GE, H.; WANG, G.; YUAN, B.; DONG, B.; LI, H. Fabrication and microstructure of porous SiC ceramics using suspension emulsions as pore-forming agents. **Ceramics International**, v. 40, p. 11705–11711, 2014.

GELBART, W. M.; BEN-SHAUL, A. **Micelles, membranes, microemulsions and monolayers: partially ordered systems**. New York: Springer, 1994.

GHILARDUCCI, D.; TJEERDEMA, R. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**. New York, NY: Springer New York, 1995.

GIESE, J. Fats, oils and fat replacers. **Food Technology**, v. 50, p. 78–79, 1996.

GOISSIS, A. P. A. **Análise estrutural do colágeno tipo I. Correlação estrutural: atividade biológica**. (Mestrado). Universidade de São Paulo, 2007.

GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium data for the system corn oil + oleic acid + ethanol + water at 298.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 47, n. 3, p. 416–420, 2002.

GONZENBACH, U. T.; STUDART, A. R.; STEINLIN, D.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing of particle-stabilized wet foams into porous ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 11, p. 3407–3414, 2007.

GONZENBACH, U. T.; STUDART, A. R.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Stabilization of foams with inorganic colloidal particles. **Langmuir**, v. 22, n. 26, p. 10983–10988, 2006.

GUNSTONE, F. D. Imports by commodity and by country. **Lipid Technology**, v. 20, n. 11, p. 264–264, 2008.

GUZMAN, I. Y.; POLUBOYNARINOV, D. N. Some properties of porous ceramics made of beryllium oxide. **Refractories**, v. 3, n. 9, p. 347–351, 1962.

HAINES, P. J. **Thermal methods of analysis: Principles, applications and problems**. New York, EUA: Blackie Academic and Chapman and Hall, 1995.

HAN, Y.; CHOI, J.; KIM, H. S.; KIM, H.; PARK, J. Control of pore and window size of ceramic foams with tri-modal pore structure: Influence of agar concentration. **Materials Letters**, v. 110, p. 256–259, 2013.

HAN, Y.; KIM, S.; KIM, H.; PARK, J. Preparation of sizable and uniform-sized spherical ceramic foams: Drop-in-oil and agar gelation.

Journal of the American Ceramic Society, v. 94, n. 9, p. 2742–2745, 2011.

HAUGEN, H.; WILL, J.; KÖHLER, A.; HOPFNER, U.; AIGNER, J.; WINTERMANTEL, E. Ceramic TiO₂-foams: Characterisation of a potential scaffold. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 4, p. 661–668, 2004.

HE, M.; WANG, Y.; FORSSBERG, E. Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: A review. **Powder Technology**, v. 147, n. 1–3, p. 94–112, 2004.

HOLMBERG, K. Organic reactions in microemulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 8, n. 2, p. 187–196, 2003.

HOTTA, Y.; ALBERIUS, P. C. A.; BERGSTRÖM, L. Coated polystyrene particles as templates for ordered macroporous silica structures with controlled wall thickness. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 3, p. 496–501, 2003.

HOTZA, D. Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas. **Cerâmica**, v. 43, n. 283–284, p. 157–164, 1997.

HUNTER, R. J. **Introduction to Modern Colloid Science**. New York: Oxford University Press, 1992.

HYUK, K.; DA ROSA, C.; BOARO, M.; VOHS, J. M.; GORTE, R. J. Fabrication of highly porous yttria-stabilized zirconia by acid leaching nickel from a nickel-yttria-stabilized zirconia cermet. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 6, p. 1473–1476, 2002.

IMHOF, A.; PINE, D. J. Ordered macroporous materials by emulsion templating. **Nature**, v. 389, p. 948–951, 1997.

IMHOF, A.; PINE, D. J. Preparation of titania foams. **Advanced Materials**, v. 11, n. 4, p. 311–314, 1999.

INNOCENTINI, M. D. M.; SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V. C.; COURRY, J. R. The permeability of ceramic foams. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 78, n. 9, p. 78–84, 1999.

INNOCENTINI, M. D. M.; SEPULVEDA, P.; SALVINI, V. R.;

PANDOLFELLI, V. C.; COURY, J. R. Permeability and structure of cellular ceramics: a comparison between two preparation techniques. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 12, p. 3349–3352, 1998.

International Agency for Research on Cancer - IARC. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/index.php>>. Acesso em: 7 fev. 2017.

JANNEY, M. A.; OMATETE, O. O. **Method for molding ceramic powders using a water-based gel casting**, 1991.

JANNEY, M. A.; OMATETE, O. O.; WALLS, C. A.; NUNN, S. D.; OGLE, R. J. Development of low-toxicity gelcasting systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 70, p. 581–591, 1998.

JIA, Y.; KANNO, Y.; XIE, Z. P. New gel-casting process for alumina ceramics based on gelation of alginate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 12, p. 1911–1916, 2002.

JONES, J. T.; BERARD, M. F. **Ceramics: Industrial processing and testing**. Ames, Iowa: Iowa State University Press, 1993.

JORGE, N.; DAMY, P. DE C.; CORSINI, M. DA S.; DEL RÉ, P. V. Medidas da estabilidade oxidativa e compostos polares totais do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada em frituras. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 64, n. 2, p. 162–166, 2005.

KAISERSBERGER, E. DSC investigations of the thermal characterization of edible fats and oils. **Thermochimica Acta**, v. 151, p. 83–90, 1989.

KAUPPI, A.; ANDERSSON, K. M.; BERGSTRÖM, L. Probing the effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM technique. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 1, p. 133–140, 2005.

KHAN, A. A.; DE JONG, W.; JANSSENS, P. J.; SPLIETHOFF, H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 1, p. 21–50, 2009.

KHATTAB, R. M.; WAHSH, M. M. S.; KHALIL, N. M. Preparation and characterization of porous alumina ceramics through starch

consolidation casting technique. **Ceramics International**, v. 38, n. 6, p. 4723–4728, 2012.

KIM, Y.-W.; EOM, J.-H.; GUO, Y.; ZHAI, W.; PARK, C. B.; SONG, I.-H. Processing of open-cell silicon carbide foams by steam chest molding and carbothermal reduction. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 2, p. 344–347, 2011.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, v. 84, n. 9, p. 1059–1065, 2005.

KOKABI, M.; BABALUO, A. A.; BARATI, A. Gelation process in low-toxic gelcasting systems. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 15, p. 3083–3090, 2006.

LAI, J. The role of bloom index of gelatin on the interaction with retinal pigment epithelial cells. **International Journal of Molecular Science**, v. 10, n. 8, p. 3442–3456, 2009.

LANDI, E.; MEDRI, V.; PAPA, E.; DEDECEK, J.; KLEIN, P.; BENITO, P.; VACCARI, A. Alkali-bonded ceramics with hierarchical tailored porosity. **Applied Clay Science**, v. 73, n. 1, p. 56–64, 2013.

LEAL-CALDERON, F.; SCHMITT, V.; BIBETTE, J. **Emulsion Science: Basic Principles**. 2. ed. New York, EUA: Springer, 2007.

LEHNINGER, A. L. **Princípios de bioquímica**. 2. ed. São Paulo: Sarvier, 1995.

LI, S.; WANG, C.-A.; ZHOU, J. Effect of starch addition on microstructure and properties of highly porous alumina ceramics. **Ceramics International**, v. 39, n. 8, p. 8833–8839, 2013.

LIM, K.-Y.; KIM, Y.-W.; SONG, I.-H. Low-temperature processing of porous SiC ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 5, p. 1973–1979, 2013.

LINDQVIST, K. M.; CARLSTRÖM, E. Indirect solid freeform fabrication by binder assisted slip casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 16, p. 3539–3545, 2005.

LIU, K.; BROWN, E. A. Enhancing vegetable oil quality through plant breeding and genetic engineering. **Food Technology**, v. 50, p. 67, 1996.

LLIGADAS, G.; RONDA, J. C.; GALIÀ, M.; CÁDIZ, V. Plant oils as platform chemicals for polyurethane synthesis: Current state-of-the-art. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 11, p. 2825–2835, 2010.

LLIGADAS, G.; RONDA, J. C.; GALIÀ, M.; CÁDIZ, V. Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective. **Materials Today**, v. 16, n. 9, p. 337–343, 2013.

LOPES, R. A.; SEGADÃES, A. M. Microstructure, permeability and mechanical behaviour of ceramic foams. **Materials Science and Engineering A**, v. 209, p. 149–155, 1996.

LU, Y.; LAROCK, R. C. Novel polymeric materials from vegetable oils and vinyl monomers: preparation, properties, and applications. **Chemistry and Sustainability**, v. 2, n. 2, p. 136–147, 2009.

LUTZ, I. A. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3. ed. São Paulo: IMESP, 2005.

LUYTEN, J.; MULLENS, S.; COOYMANS, J.; DE WILDE, A.-M.; THIJS, I. New processing techniques of ceramic foams. **Advanced Engineering Materials**, v. 5, n. 10, p. 715–718, 2003.

LUYTEN, J.; MULLENS, S.; COOYMANS, J.; DE WILDE, A. M.; THIJS, I.; KEMPS, R. Different methods to synthesize ceramic foams. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 5, p. 829–832, 2009.

LYCKFELDT, O.; BRANDT, J.; LESCA, S. Protein forming - a novel shaping technique for ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 14–15, p. 2551–2559, 2000.

LYCKFELDT, O.; FERREIRA, J. M. F. Processing of porous ceramics by “Starch Consolidation”. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 131–140, 1998.

MA, C.; LI, G.; XU, Y.; WANG, H.; YE, X. Determination of the first and second CMCs of surfactants by adsorptive voltammetry. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 143,

n. 1, p. 89–94, 1998.

MACOSKO, C. W. **Rheology: principles, measurements, and applications**. New York: WILEY-VCH, 1994.

MAIRE, E.; COLOMBO, P.; ADRIEN, J.; BABOUT, L.; BIASETTO, L. Characterization of the morphology of cellular ceramics by 3D image processing of X-ray tomography. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 4, p. 1973–1981, 2007.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Novamica Nova**, v. 24, n. 1, p. 87–93, 2001.

MAO, X.; WANG, S.; SHIMAI, S. Porous ceramics with tri-modal pores prepared by foaming and starch consolidation. **Ceramics International**, v. 34, n. 1, p. 107–112, 2008.

MARTÍN-ALFONSO, J. E.; VALENCIA, C. Tribological, rheological, and microstructural characterization of oleogels based on EVA copolymer and vegetable oils for lubricant applications. **Tribology International**, v. 90, p. 426–434, 2015.

MCCLEMENTS, D. J. **Food Emulsions: Principles, practices and techniques**. 2. ed. London: CRC Press, 2005.

MCGEARY, R. K. Mechanical packing of spherical particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, n. 10, p. 513–522, 1961.

MEIER, M. A. R.; METZGER, J. O.; SCHUBERT, U. S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 11, p. 1788, 2007.

MIAO, S.; WANG, P.; SU, Z.; ZHANG, S. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 4, p. 1692–1704, 2014.

MILLÁN, A. J.; NIETO, M. I.; BAUDÍN, C.; MORENO, R. Thermogelling polysaccharides for aqueous gelcasting - part II: influence of gelling additives on rheological properties and gelcasting of alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 13, p. 2217–2222, 2002.

MINATTI, J. L.; SANTANA, J. G. A; FERNANDES, R. S.; CAMPOS, E. Alumina developed by pre-gelling starch consolidation (PSC). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 4, p. 661–668, 2009.

MITTAL, K. L.; FENDLER, E. J. **Solution behavior of surfactants: Theoretical and Applied Aspects**. New York, EUA: Springer Science & Business Media, 2012.

MONTANARO, L.; JORAND, Y.; FANTOZZI, G.; NEGRO, A. Ceramic foams by powder processing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 9, p. 1339–1350, 1998.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 7. ed. New York, EUA: John Wiley & Sons, 2009.

MORAES, E. G. DE. **Processamento e caracterização de cerâmicas celulares obtidas por emulsificação de alcanos em suspensões de alumina**. (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

MORENO, R. **Reología de suspensiones cerámicas**. Madrid, España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L. V. **Introdução à Ciência de Alimentos**. Florianópolis, SC: Editora da UFSC, 2002.

MOSIEWICKI, M. A.; ARANGUREN, M. I. A short review on novel biocomposites based on plant oil precursors. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1243–1256, 2013.

NAVARRO, R. F. **Fundamentos de Reologia de Polímeros**. Caxias do Sul: EDUCS, 1987.

NETZ, P. A.; ORTEGA, G. G. **Fundamentos de Físico-Química: Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas**. Porto Alegre, RS: Artmed, 2014.

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios básicos e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000.

OLIVEIRA, A. G. DE; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; FLÁVIA, L.; CERA, R. Microemulsões: Estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 131–138, 2004.

OLIVEIRA, I. R. DE; SEPULVEDA, P.; PANDOLFELLI, V. C.; LUIZ, V. W. Otimização do processamento para a fabricação de filtros no sistema Al₂O₃-SiC. **Cerâmica**, v. 47, n. 301, p. 13–18, 2011.

ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; DE SOUZA, D. P. F. Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte III: Mecanismo de estabilização eletroestérica de suspensões com alumina. **Cerâmica**, v. 43, n. 281–282, p. 112–118, 1997a.

ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SEPULVEDA, P. A. Defloculação e propriedades reológicas de suspensões de alumina estabilizadas com dispersantes poliacrílicos. **Cerâmica Internacional**, v. 2, n. 5/6, p. 34–37, 1997b.

ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SOUZA, D. P. F. Aspectos da reologia e estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte II: Mecanismos de estabilidade de suspensões cerâmicas. **Cerâmica**, v. 43, n. 280, 1997c.

ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SOUZA, D. P. F. Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte I: Fundamentos. **Cerâmica**, v. 43, n. 279, p. 5–10, 1997d.

ORTEGA, F. S.; SEPULVEDA, P.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Surfactants: A necessity for producing porous ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 80, n. 4, p. 37–42, 2001.

ORTEGA, F. S.; VALENZUELA, F. A. O.; SCURACCHIO, C. H.; PANDOLFELLI, V. C. Alternative gelling agents for the gelcasting of ceramic foams. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 1, p. 75–80, 2003.

PAL, R. Effect of droplet size on the rheology of emulsions. **AIChE Journal**, v. 42, n. 11, p. 3181–3190, 1996.

PAL, R. Shear viscosity behavior of emulsions of two immiscible

liquids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 225, n. 2, p. 359–366, 2000.

PEISHENG, L.; GUO-FENG, C. **Porous materials: Processing and Applications**. Waltham, MA: Elsevier, 2014.

POTOCZEK, M. Gelcasting of alumina foams using agarose solutions. **Ceramics International**, v. 34, n. 3, p. 661–667, 2008.

PRABHAKARAN, K.; MELKERI, A.; GOKHALE, N. M.; SHARMA, S. C. Preparation of macroporous alumina ceramics using wheat particles as gelling and pore forming agent. **Ceramics International**, v. 33, n. 1, p. 77–81, 2007.

PRADIP, R. S.; PREMACHANDRAN; MALGHAN, S. G. Electrokinetic behaviour and dispersion characteristics of ceramic powders with cationic and anionic polyelectrolytes. **Bulletin of Materials Science**, v. 17, n. 6, p. 911–920, 1994.

RAFIQ, M.; LV, Y. Z.; ZHOU, Y.; MA, K. B.; WANG, W.; LI, C. R.; WANG, Q. Use of vegetable oils as transformer oils – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 308–324, 2015.

REED, J. S. **Introduction to the principles of ceramic processing**. New York: John Wiley & Sons, 1988.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. 2. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2007.

RODRIGUEZ, R. M. H. P. **Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica**. (Doutorado). Universidade Federal do Paraná, 2003.

ROMANO, R. C. O.; PANDOLFELLI, V. C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. **Cerâmica**, v. 52, p. 213–219, 2006.

ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 4. ed. New York, EUA: WILEY-VCH, 2012.

ROY, R. K. **A primer on the Taguchi Method**. 2. ed. New York, EUA: Society of Manufacturing Engineers, 2010.

SALAGER, J.-L.; PEREZ-SANCHEZ, M.; GARCIA, Y. Physicochemical parameters influencing the emulsion drop size. **Colloid & Polymer Science**, v. 274, n. 1, p. 81–84, 1996.

SANCHES, M. F.; VITORINO, N.; ABRANTES, J. C. C.; FRADE, J. R.; RODRIGUES NETO, J. B.; HOTZA, D. Effects of processing parameters on cellular ceramics obtained by paraffin emulsified suspensions. **Ceramics International**, v. 40, p. 9045–9053, 2014.

SANCHES, M. F.; VITORINO, N.; FREITAS, C.; ABRANTES, J. C. C.; FRADE, J. R.; RODRIGUES NETO, J. B.; HOTZA, D. Cellular ceramics by gelatin gelcasting of emulsified suspensions with sunflower oil. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 9, p. 2577–2585, 2015.

SAXENA, A.; SACHIN, K.; BOHIDAR, H. B.; VERMA, A. K. Effect of molecular weight heterogeneity on drug encapsulation efficiency of gelatin nano-particles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 45, n. 1, p. 42–48, 2005.

SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, manufacturing, properties and applications**. New York, EUA: WILEY-VCH, 2005.

SCHOTT, H. Surfactant systems: Their chemistry, pharmacy and biology. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 74, n. 10, p. 1140–1141, 1985.

SCHRIEBER, R.; GAREIS, H. **Gelatine Handbook: Theory and Industrial Practice**. New York, EUA: WILEY-VCH, 2007.

SCHWARTZWALDER, K.; SOMERS, A. V. **Method of making porous ceramic articles**. USA, 1963.

SEGTMAN, V. H.; ISAKSSON, T. Temperature, sample and time dependent structural characteristics of gelatine gels studied by near infrared spectroscopy. **Food Hydrocolloids**, v. 18, n. 1, p. 1–11, 2004.

SEPULVEDA, P. In vivo evaluation of hydroxyapatite foams. **Materials Research**, v. 5, n. 3, p. 253–256, 2002.

SEPULVEDA, P.; BINNER, J. G. . Processing of cellular ceramics by

foaming and in situ polymerisation of organic monomers. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 12, p. 2059–2066, 1999.

SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4. ed. London: Butherworth-Heinemann, 1992.

SHIROMA, P. H. **Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e CMC: Influência da concentração do NaCl**. (Mestrado). Universidade de São Paulo, 2012.

SHUSTOROVICH, V.; SHUSTOROVICH, E. Actual relationship between load and deflection for cellular ceramic substrates: Effective moduli of substrates and materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 10, p. 1715–1722, 2003.

SINGH, B. P.; MENCHAVEZ, R.; TAKAI, C.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M. Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, n. 1, p. 181–186, 2005.

SOUSA, E. DE; JUNIOR, M. D.; PANDOLFELLI, V. C.; ORTEGA, F. S. Produção de cerâmicas celulares por emulsão seguida de gelificação. **Cerâmica**, v. 57, p. 38–44, 2011.

STEINMETZ, S. A.; HERRINGTON, J. S.; WINTERROWD, C.; JANEK, D.; ROBERTS, W. L.; WENDT, J. O. L.; LINAK, W. P. Acrolein and other volatile organic emissions from the combustion of crude glycerol. **Environmental Protection**, v. 34, p. 2749–2757, 2011.

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.

SUNG, A.-M.; PIIRMA, I. Electrosteric stabilization of polymer colloids. **Langmuir**, v. 10, n. 5, p. 1393–1398, 1994.

TADROS, T. Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 108–109, p. 227–258, 2004.

TAN, S. N.; FORNASIERO, D.; SEDEV, R.; RALSTON, J. The role of

surfactant structure on foam behaviour. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 263, p. 233–238, 2005.

TAWFIK, M. S.; HUYGHEBAERT, A. Interaction of packaging materials and vegetable oils: oil stability. **Food Chemistry**, v. 64, p. 451–459, 1999.

TULLIANI, J. M.; LOMBARDI, M.; PALMERO, P.; FORNABAIO, M.; GIBSON, L. J. Development and mechanical characterization of novel ceramic foams fabricated by gel-casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 9, p. 1567–1576, 2013.

UCHIKAWA, H.; HANEHARA, S.; SAWAKI, D. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 1, p. 37–50, 1997.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA.
Toxicological review of acrolein Review Literature And Arts Of The Americas, 2003. Disponível em: <<https://www.epa.gov/iris>>

VAKIFAHMETOGLU, C.; BALLIANA, M.; COLOMBO, P. Ceramic foams and micro-beads from emulsions of a preceramic polymer. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 8, p. 1481–1490, 2011.

VAN DER WATER, L. G. A.; MASCHMEYER, T. Mesoporous membranes - a brief overview of recent developments. **Topics in Catalysis**, v. 29, n. 1–2, p. 67–77, 2004.

VANDEPERRE, L. J.; DE WILDE, A. M.; LUYTEN, J. Gelatin gelcasting of ceramic components. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 135, p. 312–316, 2003.

VARGAS, D. M.; AUDÍ, L.; CARRASCOSA, A. Peptídeos derivados do colágeno: novos marcadores bioquímicos do metabolismo ósseo. **Revista da Associação Médica Brasileira**, v. 43, n. 4, p. 367–370, 1997.

VERMA, J.; MITRA, R.; VIJAYAKUMAR, M. Processing of silica foam using steam heating and its characterization. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 5, p. 943–951, 2013.

VIJAYAN, S.; NARASIMMAN, R.; PRABHAKARAN, K. Freeze gelcasting of hydrogenated vegetable oil-in-aqueous alumina slurry emulsions for the preparation of macroporous ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, p. 4347–4354, 2014.

VIJAYAN, S.; NARASIMMAN, R.; PRABHAKARAN, K. Effect of emulsion composition on gel strength and porosity in the preparation of macroporous alumina ceramics by freeze gelcasting. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 3, n. 3, p. 279–286, 2015.

VITORINO, N.; ABRANTES, J. C. C.; FRADE, J. R. Cellular ceramics processed by paraffin emulsified suspensions with collagen consolidation. **Materials Letters**, v. 98, p. 120–123, 2013a.

VITORINO, N.; ABRANTES, J. C. C.; FRADE, J. R. Cellular PCM/graphite composites with improved thermal and electrical response. **Materials Letters**, v. 92, p. 100–103, 2013b.

WALSH, D.; MANN, S. Synthesis of cellular inorganic films from self-organized media. **Advanced Materials**, v. 9, n. 8, p. 658–662, 1997.

WANG, H.; SUNG, I.; XIAODONG, L. I.; KIM, D. Fabrication of porous SiC ceramics with special morphologies by sacrificing template method. **Journal of Porous Materials**, v. 11, n. 4, p. 265–271, 2004.

WAY, D. V. **Estudo da reação de produção de partículas de gelatina para aplicação na liberação controlada de doxiciclina.** (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

WOLF, K. L.; SOBRAL, P. J. A.; TELIS, V. R. N. Physicochemical characterization of collagen fibers and collagen powder for self-composite film production. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 7, p. 1886–1894, 2009.

WU, X.; MA, H.; CHEN, X.; LI, Z.; LI, J. Thermal conductivity and microstructure properties of porous SiC ceramic derived from silicon carbide powder. **New Journal of Glass and Ceramics**, v. 3, n. 1, p. 43–47, 2013.

YOUNG, A. C.; OMATETE, O. O.; JANNEY, M. A.; MENCHHOFER, P. A. Gelcasting of Alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 3, p. 612–618, 1991.

YU, J.; SUN, X.; LI, Q.; LI, X. Preparation of Al₂O₃ and Al₂O₃-ZrO₂ ceramic foams with adjustable cell structure by centrifugal slip casting. **Materials Science and Engineering A**, v. 476, n. 1–2, p. 274–280, 2008.

YUAN, B.; WU, H.; SUN, X.; WANG, G.; LI, H. Fabrication of porous alumina green bodies from suspension emulsions by gelcasting. **Materials Letters**, v. 81, p. 151–154, 2012.

ZESCHKY, J.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J.; LO, S. H. J.; KUMMER, B.; SCHEFFLER, M.; GREIL, P. Pre-ceramic polymer derived cellular ceramics. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 16, p. 2361–2370, 2003.

ZHU, X. W.; JIANG, D. L. The polymeric sponge impregnation process - A type of economic and suitable process for preparing porous ceramics. **Bulletin of the Chinese Ceramic Society**, v. 3, p. 45–51, 2000.

ŽIVCOVÁ, Z.; GREGOROVÁ, E.; PABST, W.; SMITH, D. S.; MICHOT, A.; POULIER, C. Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 3, p. 347–353, 2009.

APÊNDICE A – ANOVA

A seguir estão apresentadas as Tabelas referentes à ANOVA do modelo Taguchi para as variáveis dependentes histerese, viscosidade, diâmetro médio de poro, porosidade total, porosidade aberta e resistência mecânica à compressão.

Tabela 23. ANOVA do modelo Taguchi para as variáveis dependentes (a) histerese e (b) viscosidade das suspensões emulsificadas com óleo de soja.

(a) Histerese

Efeito	Média = 174,3 Desvio padrão = 90,74				
	SQ	GL	MQ	F	p
(1) sólidos (vol%)	1307	2	6803	6,49	0,133
(2) óleo (vol%)	12015	2	6007	5,73	0,149
(3) taxa (rpm)	38156	2	19078	18,2	0,052
Resíduo	2096	2	1048		

(b) Viscosidade

Efeito	Média = 1,42 Desvio padrão = 0,68				
	SQ	GL	MQ	F	p
(1) sólidos (vol%)	0,99	2	0,49	10,83	0,084
(2) óleo (vol%)	0,31	2	0,15	3,36	0,229
(3) taxa (rpm)	2,36	2	2,36	25,85	0,037
Resíduo	0,09	2	0,05		

Tabela 24. ANOVA do modelo Taguchi para as variáveis dependentes (a) histerese e (b) viscosidade das suspensões emulsificadas com gordura vegetal.

(a) Histerese

Efeito	Média = 85,24 Desvio padrão = 35,82				
	SQ	GL	MQ	F	p
(1) sólidos (vol%)	9199	2	4599	270,7	0,004
(2) gordura (vol%)	177,5	2	88,74	5,22	0,160
(3) taxa (rpm)	851,6	2	425,8	25,06	0,038
Resíduo	33,98	2	425,8		

(b) Viscosidade

Efeito	Média = 0,87 Desvio padrão = 0,41				
	SQ	GL	MQ	F	p
(1) sólidos (vol%)	1,12	2	0,56	293	0,003
(2) gordura (vol%)	0,01	2	0,01	2,26	0,307
(3) taxa (rpm)	0,18	2	0,09	47,17	0,021
Resíduo	0,01	2	0,01		

Tabela 25. ANOVA do modelo Taguchi para a variável dependente diâmetro médio de poro das cerâmicas sinterizadas desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com óleo de soja.

Efeito	Média = 13,52 Desvio padrão = 11,13				
	SQ	GL	MQ	F	p
(1) sólidos (vol%)	212	2	106,1	3,49	0,222
(2) óleo (vol%)	87,30	2	43,65	1,44	0,409
(3) taxa (rpm)	631,4	2	315,7	10,4	0,087
Resíduo	60,59	2	30,29		

Tabela 26. ANOVA do modelo Taguchi para a variável dependente diâmetro médio de poro das cerâmicas sinterizadas desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com gordura vegetal.

Efeito	Média = 21,90 Desvio padrão = 13,88				
	SQ	GL	MQ	F	p
(1) sólidos (vol%)	223,6	2	111,8	2,47	0,289
(2) gordura (vol%)	57,31	2	28,66	0,63	0,613
(3) taxa (rpm)	1170	2	585,3	12,9	0,072
Resíduo	90,74	2	45,37		

Tabela 27. ANOVA do modelo Taguchi para as variáveis dependentes (a) porosidade total e (b) porosidade aberta das cerâmicas sinterizadas desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com óleo de soja.

(a) Porosidade total

Efeito	Média = 65,13 Desvio padrão = 0,976				
	SQ	GL	MQ	F	p
(1) sólidos (vol%)	1,414	2	0,707	3,67	0,214
(2) óleo (vol%)	1,152	2	0,575	2,99	0,251
(3) taxa (rpm)	4,652	2	2,326	12,1	0,076
Resíduo	0,385	2	0,193		

(b) Porosidade aberta

Efeito	Média = 33,28 Desvio padrão = 11,09				
	SQ	GL	MQ	F	p
(1) sólidos (vol%)	74,57	2	37,28	1,71	0,369
(2) óleo (vol%)	834,7	2	417,4	19,1	0,049
(3) taxa (rpm)	31,86	2	15,93	0,73	0,578
Resíduo	43,63	2	21,82		

Tabela 28. ANOVA do modelo Taguchi para as variáveis dependentes (a) porosidade total e (b) porosidade aberta das cerâmicas sinterizadas desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com gordura vegetal.

(a) Porosidade total

Efeito	Média = 64,32 Desvio padrão = 0,751				
	SQ	GL	MQ	F	p
(1) sólidos (vol%)	3,327	2	1,663	10,4	0,088
(2) gordura (vol%)	0,136	2	0,068	0,42	0,702
(3) taxa (rpm)	0,728	2	0,364	2,27	0,305
Resíduo	0,320	2	0,160		

(b) Porosidade aberta

Efeito	Média = 32,59 Desvio padrão = 8,97				
	SQ	GL	MQ	F	p
(1) sólidos (vol%)	223,3	2	111,7	8,10	0,110
(2) gordura (vol%)	384,8	2	192,4	13,9	0,066
(3) taxa (rpm)	8,24	2	4,120	0,30	0,770
Resíduo	27,54	2	13,77		

Tabela 29. ANOVA do modelo Taguchi para a variável dependente resistência à compressão das cerâmicas sinterizadas desenvolvidas a partir das suspensões de alumina emulsificadas com (a) óleo de soja e (b) gordura vegetal.

(a) Resistência mecânica à compressão

Efeito	Média = 36,22 Desvio padrão = 13,84				
	SQ	GL	MQ	F	p
(1) sólidos (vol%)	886,2	2	443,1	32,2	0,030
(2) óleo (vol%)	596,2	2	298,1	21,6	0,044
(3) taxa (rpm)	21,55	2	10,78	0,78	0,561
Resíduo	27,55	2	13,78		

(b) Resistência mecânica à compressão

Efeito	Média = 33,92 Desvio padrão = 9,97				
	SQ	GL	MQ	F	p
(1) sólidos (vol%)	464,8	2	232,4	29,9	0,032
(2) gordura (vol%)	293,6	2	146,8	18,9	0,050
(3) taxa (rpm)	20,96	2	10,48	1,35	0,426
Resíduo	15,54	2	7,769		