

Clara Mariana Barros Calado

**CERÂMICAS CELULARES OBTIDAS A PARTIR DA  
EMULSIFICAÇÃO DE SUSPENSÕES DE ALUMINA COM  
ÓLEO DE GIRASSOL, AMIDO E GELATINA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, Área de concentração Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mara G. N. Quadri

Coorientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

Florianópolis  
2017

Calado, Clara Mariana Barros

Cerâmicas celulares obtidas a partir da emulsificação de suspensões de alumina com óleo de girassol, amido e gelatina / Clara Mariana Barros Calado ; orientadora, Mara Gabriela Novy Quadri, coorientador, Dachamir Hotza, 2017.

131 p.

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

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Cerâmica celular. 3. Sinterização. 4. Consolidação por amido. 5. Porosidade. I. Quadri, Mara Gabriela Novy . II. Hotza, Dachamir. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Clara Mariana Barros Calado

**Cerâmicas celulares obtidas a partir da emulsificação de suspensões de alumina com óleo de girassol, amido e gelatina**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre 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.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares  
Coordenadora do Programa

**Banca Examinadora:**

<hr/> <p>Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mara G. N. Quadri Orientadora/UFSC</p>	<hr/> <p>Prof. Dr. Dachamir Hotza Coorientador/UFSC</p>
<hr/> <p>Prof. Dr. Bruno A. M. Carciofi UFSC</p>	<hr/> <p>Dr.<sup>a</sup> Mariana F. Sanches UFSC</p>
<hr/> <p>Prof. Dr. Murilo D. M. Innocentini UNAERP</p>	<hr/> <p>Dr. Vanderlei C. de Souza UFSC</p>



Aos meus pais, Laura e Paulo, por todo amor e dedicação durante toda minha vida. Aos meus irmãos, Paulo Henrique e Leonardo Augusto, meus grandes amigos. Obrigada por fazer da nossa casa um lar amoroso e por serem uma família maravilhosa.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus que sempre me fortaleceu a cada dia, conferindo saúde física e mental e discernimento para todos os acontecimentos em minha vida.

Aos meus pais, Laura e Paulo, por proporcionarem a oportunidade de estudar fora, por se fazerem tão presentes mesmo com toda distância. Por cuidarem de mim, brigando, incentivando, apoiando e, principalmente, por todo amor incondicional. Obrigada por serem meu porto seguro.

Aos meus irmãos Paulo Henrique e Leonardo Augusto, por serem meus grandes amigos, sempre me incentivando com palavras de apoio e conforto e por inúmeros momentos de descontração.

À minha vó Lala, a todos os tios e primos pelo incentivo.

Ao Leonardo Fioravante, por sempre ajudar independentemente do horário ou lugar, pelos momentos de descontração, além de suportar minhas mudanças de humor.

Aos meus orientadores, professora doutora Mara Gabriela Novy Quadri e professor doutor Dachamir Hotza, pela oportunidade, confiança e pela contribuição para o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos membros da banca examinadora, por aceitarem o convite e contribuírem para a melhoria desse trabalho.

À Almatís Brasil, por ceder a alumina utilizada no desenvolvimento desse trabalho.

Ao Professor doutor Celso Peres Fernandes e ao pós-doutorando Vanderlei Souza do LMPT, pela análise de microtomografia.

Ao José Edson Basto, responsável técnico de laboratório, pela análise de resistência mecânica.

À Universidade Federal de Santa Catarina, especialmente ao programa de Pós-Graduação de Engenharia Química.

Ao secretário da Pós-Graduação, Edevilson Silva, por sua disposição em ajudar.

À CAPES pelo apoio financeiro.

A todos do Laboratório de Sistemas Porosos (LASIPO), em especial ao Marcelo, Rafael, Valdir.

À Vivian Colonetti, por sua generosidade em dividir seu conhecimento, pela disponibilidade em ajudar e pela amizade construída ao longo desses dois anos.

À Josimária, Indryd e José Luiz, amigos que tenho a sorte de ter graças ao mestrado.

À professora doutora Vanusia França, exemplo de mulher e de profissional, a quem tive a sorte e honra de ser orientada durante a graduação e por se tornar uma grande amiga. Obrigada por sempre se importar e contribuir para meu crescimento.

À professora doutora Lígia Maria, dedicada professora de tantas conversas e cafés, pelo incentivo e contribuição ao longo da minha vida acadêmica.

À toda equipe do laboratório CERMAT.

Aos amigos de infância, João Paulo, Pedro, Jéssica Arcoverde, Natália, Luana e Simone Albuquerque.

A todos, o meu muito obrigada.

## RESUMO

O desenvolvimento de cerâmicas celulares foi realizado através da emulsificação de óleo de girassol em suspensões aquosas de alumina utilizando gelatina bloom 90 como agente gelificante, dodecil sulfato de sódio como surfactante e amido nativo de mandioca como agentes gelificante e porogênico. Um planejamento Fatorial Fracionado com ponto central foi utilizado para avaliar quatro fatores, concentração de sólidos, razão óleo/água (v/v), concentração de gelatina e de amido, que poderiam causar impactos nas características microestruturais dos corpos cerâmicos sinterizados em duas temperaturas distintas. A curva de defloculação foi realizada para determinar a melhor concentração de defloculante a ser utilizada para cada concentração de sólido (40, 45 e 50 vol%). Foi realizada a curva de TGA até 1100 °C para analisar o comportamento térmico do corpo a verde. Foi observado que até 600 °C todos os compostos orgânicos foram eliminados. Em mufla, foi realizada a remoção dos compostos orgânicos com taxa de aquecimento de 2 °C·min<sup>-1</sup> até 1100 °C, seguido de um patamar isotérmico de 2 h. Em seguida, foi realizada a sinterização em forno tubular sob taxa de aquecimento de 2 °C/min até 1400 ou 1550 °C, com um patamar final de 2 h, para obter as correspondentes cerâmicas porosas. As análises reológicas mostraram um comportamento pseudoplástico com tixotropia para todas as amostras. A equação de Herschel-Bulkley foi a utilizada para descrever esse comportamento, o qual foi avaliado por meio de curvas de fluxo e cálculo da histerese. As microestruturas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e as imagens analisadas pelo software ImageJ para dimensionar o diâmetro médio das amostras. As porosidades total, aberta e fechada foram determinadas pelo método de Arquimedes e os corpos cerâmicos produzidos apresentaram porosidade total na faixa de 64,29-66,66% quando sinterizados a 1400 °C e 64,85-66,29% a 1550 °C. A resistência à compressão variou entre amostras em função da temperatura de sinterização. Maiores temperaturas resultaram em valores superiores em relação àquelas sinterizadas a uma temperatura menor. Por meio de microtomografia fez-se comparação das medidas de porosidade total e tamanho médio do diâmetro do poro com valores determinados pela metodologia de Arquimedes e análise das imagens obtidas por MEV, respectivamente.

**Palavras-chave:** Cerâmicas porosas. Alumina. Emulsificação. Consolidação por amido. *Gelcasting*. Porosidade. Sinterização.

## ABSTRACT

The development of cellular ceramics was accomplished by emulsification of sunflower oil in aqueous aluminum suspensions using gelatin bloom 90 as gelling agent, dodecyl sodium sulfate as surfactant and native cassava starch as gelling and porogenic agent. A fractional factorial plan with central point was used to evaluate 4 factors, concentration of solids, oil/water ratio (v/v), concentration of gelatin and starch and their impact on the microstructural characteristics of the sintered ceramic bodies at two different temperatures. The deflocculation curve was performed to determine the best deflocculant concentration to be used for each concentration of solid (40, 45 and 50 vol%). The TGA curve was performed up to 1100°C to analyze the thermal behavior of the green body. It was observed that up to 600°C all the organic compounds were eliminated. In a muffle, the organic compounds were removed with a heating rate of 2°C/min up to 1100°C, followed by a 2h isothermal plateau. Then, sintering was carried out in a tubular furnace at a heating rate of 2°C/min to 1400°C or 1550°C with a final 2h plateau to obtain the corresponding porous ceramics. The rheological analyzes showed a pseudoplastic behavior with thixotropy for all samples. The Herschel-Bulkley equation was used to describe this behavior. The rheological behavior was evaluated by means of flow curves and hysteresis calculation. The microstructures were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), and the images analyzed by ImageJ software to estimate the average diameter of the samples. The total, open and closed porosities were determined by the Archimedes method and the ceramic bodies produced had total porosity in the range of 64.29-66.66% when sintered at 1400°C and 64.85-66.29% at 1550°C. The compressive strength varied between samples with the sintering temperature, higher temperatures resulted in values higher than sintering at a lower temperature. By means of microtomography, the analysis of the porosity and average pore diameter measurements were performed with values determined by the Archimedes methodology and analysis of the images obtained by SEM, respectively.

**Keywords:** Porous ceramics. Alumina. Emulsification. Starch consolidation. Gelcasting. Porosity. Sintering.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de obtenção de cerâmicas macroporosas pelo método da réplica. ....	27
Figura 2. Micrografia de uma cerâmica porosa obtida pelo método da réplica. Detalhes destacam os struts ocós e triangulares. ....	28
Figura 3. Esquema para obtenção de cerâmicas macroporosas pelo método do agente de sacrifício. ....	29
Figura 4. Cerâmica macroporosa obtida utilizando esferas de PMMA como modelo. ....	30
Figura 5. Esquema para obtenção de cerâmicas macroporosas pelo método da espumação direta. ....	30
Figura 6. Cerâmica macroporosa obtida utilizando a técnica de espumação com alcanos. ....	31
Figura 7. Microscopia de uma cerâmica porosa obtida pelo método da espumação direta por gelcasting. ....	33
Figura 8. Mecanismo de estabilização eletrostática. ....	36
Figura 9. Mecanismo de estabilização estérica. ....	36
Figura 10. Os três domínios de aproximação de superfícies estabilizadas estericamente. ....	37
Figura 11. Classificação do comportamento reológico de diferentes tipos de suspensões. ....	40
Figura 12. Comportamento de diferentes tipos de suspensões dependentes com o tempo. (a) tixotrópico e (b) reopéxico. ....	40
Figura 13. Esquema dos processos de desestabilização das emulsões. .	46
Figura 14. (A) Esquema genérico de uma molécula de tensoativo. (B) Estrutura molecular do surfactante dodecil sulfato de sódio. ....	47
Figura 15. Orientação dos tensoativos nas micelas. (A) Emulsão óleo/água; (B) Emulsão água/óleo. ....	49
Figura 16. Esquema do comportamento do tensoativo na superfície do líquido até atingir a CMC. ....	50
Figura 17. Estrutura química da amilose. ....	52
Figura 18. Estrutura química da amilopectina. ....	53
Figura 19. Representação do gel de amido de milho dent (esquerda) e de amido de mandioca (Direita). ....	54
Figura 20. Representação química de um ácido graxo. ....	57
Figura 21. Representação das moléculas cis e trans do ácido graxo insaturado. ....	58
Figura 22. Estrutura em tríplice hélice do colágeno. ....	59
Figura 23. Etapas para a preparação das peças cerâmicas celulares. ....	72

Figura 24. Viscosidade aparente das suspensões em função da concentração de defloculante (m% de alumina) para diferentes concentrações de sólidos (vol%). (a) 40% (b) 45% (c) 50%.....	76
Figura 25. Curva de deflocação das suspensões em função da concentração de defloculante (m% de alumina) para diferentes concentrações de sólidos (vol%). (a) 40% (b) 45% (c) 50% com taxa constante de 400 s <sup>-1</sup> .....	78
Figura 26. Curvas de fluxo das suspensões emulsificadas com óleo de soja para suspensões com diferentes concentrações de sólidos (vol%): (a) 40%; (b) 45%; (c) 50%. Dados entre parênteses são óleo:água (v/v), gelatina (m%), amido (m%)......	80
Figura 27. Gráficos de Pareto obtido para a suspensão de alumina emulsificada: (a) histerese e (b) viscosidade.....	86
Figura 28. Gráfico dos efeitos obtidos para as suspensões emulsificadas: (a) concentração de sólidos (vol%) e (b) concentração de gelatina (m%) sobre a histerese e (c) da concentração de sólidos (vol%) sobre a viscosidade.....	87
Figura 29. Análise termogravimétrica do corpo a verde A11.....	89
Figura 30. Microestruturas das cerâmicas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sinterizadas a 1400 °C/2h obtidas com as condições da Tabela 8, S1, S3, S5 e S7 (40 vol% sólidos); S2, S4, S6 e S8 (50 vol% sólidos), S9, S10 e S11 (45 vol% sólidos). *razão óleo:água (v/v), m% gelatina e m% amido.....	91
Figura 31. Microestruturas das cerâmicas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sinterizadas a 1550°C/2h obtidas com as condições da Tabela 8, E1, E3, E5 e E7 (40 vol% sólidos); E2, E4, E6 e E8 (50 vol% sólidos), E9, E10 e E11 (45 vol% sólidos). *razão óleo:água (v/v), m% gelatina e m% amido.....	93
Figura 32. Gráficos de Pareto obtidos para o diâmetro médio das peças sinterizadas em duas temperaturas de sinterização: (a) 1400°C e (b) 1550°C.....	95
Figura 33. Gráficos dos efeitos da concentração de sólidos (vol%) sobre o diâmetro médio das cerâmicas celulares: (a) 1400°C; (b) 1550°C.....	96
Figura 34. Microestruturas das paredes do poro das cerâmicas celulares S11 e E11.....	97
Figura 35. Gráficos de Pareto para a porosidade total para diferentes temperaturas de sinterização: (a) 1400°C; (b) 1550°C.....	101
Figura 36. Gráfico de efeito para a porosidade total das peças sinterizadas a 1400°C: (a) da concentração de sólidos e (b) da concentração de gelatina.....	102
Figura 37. Gráficos de Pareto para a porosidade aberta para diferentes temperaturas de sinterização: (a) 1400°C; (b) 1550°C.....	104

Figura 38. Gráficos de efeito sobre as peças sinterizadas: (a) razão óleo/água sobre a porosidade aberta a temperatura de 1400°C; (b) razão óleo/água sobre a porosidade aberta a temperatura de 1550°C. ....	105
Figura 39. Gráfico de Pareto para a resistência à compressão para diferentes temperaturas de sinterização: (a) 1400°C; (b) 1550°C.....	108
Figura 40. Gráfico de efeito sobre a resistência à compressão da razão óleo/água a temperatura de 1400°C.....	109
Figura 41. Imagens da microtomografia para as peças nas duas temperaturas de sinterização: (a) vista 3D, (b) vista superior, (c) vista frontal ampliada da amostra sinterizada a 1400 °C (d) vista 3D, (e) vista superior, (f) vista frontal ampliada da amostra sinterizada a 1550 °C.	110
Figura 42. Perfil de distribuição do tamanho de poros das imagens microtomográficas: (a) 1400°C; (b) 1550°C.....	112



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Influência da massa molar dos polímeros em sua aplicação.	38
Tabela 2. Aparência da emulsão em função do tamanho da partícula da fase dispersa.	44
Tabela 3. Relação do caráter do emulsionante de acordo com o HLB.	51
Tabela 4. Valores de HLB requeridos para emulsão em água de alguns óleos a 20°C.	51
Tabela 5. Teor de amilose, amilopectina.	53
Tabela 6. Intervalos de temperatura de gelatinização de amidos de diferentes fontes botânicas.	55
Tabela 7. Principais trabalhos relatados na literatura de espumação direta e gelcasting de cerâmicas celulares.	63
Tabela 8. Variáveis de entrada e níveis utilizados no preparo das suspensões emulsificadas com óleo de girassol, gelatina e amido.	69
Tabela 9. Combinação entre os níveis segundo o planejamento fatorial fracionado com ponto central.	69
Tabela 10. Tempo necessário para emulsificação das diferentes concentrações de sólidos.	71
Tabela 11. ANOVA para histerese das suspensões emulsificadas.	79
Tabela 12. Valores de histerese das suspensões emulsificadas para cada amostra. Dados entre parênteses são concentração de sólidos (vol%), gelatina (m%), amido (m%), óleo:água (v/v).	81
Tabela 13. ANOVA para viscosidade das suspensões emulsificadas.	83
Tabela 14. Parâmetros da equação de Herschel-Bulkley sob taxa de cisalhamento crescente ( $\tau_0', k', n'$ ) e taxa de cisalhamento decrescente ( $\tau_0'', k'', n''$ ) para as suspensões emulsificadas.	84
Tabela 15. Diâmetro médio dos poros das estruturas celulares sinterizadas em duas temperaturas.	90
Tabela 16. ANOVA para diâmetro médio de poro para as diferentes temperaturas de sinterização.	90
Tabela 17. Porosidade total ( $x$ ), aberta ( $x_o$ ) e fechada ( $x_c$ ) das cerâmicas celulares obtidas nas duas temperaturas de sinterização. Dados entre parênteses são porcentagem de sólidos (vol%), gelatina (m%), amido (m%) e óleo:água (v/v).	98
Tabela 18. ANOVA para a porosidade total para as duas temperaturas de sinterização.	99
Tabela 19. ANOVA da porosidade aberta em ambas temperaturas de sinterização.	103

Tabela 20. Porosidade aberta e resistência à compressão das cerâmicas celulares nas duas temperaturas de sinterização. ....	106
Tabela 21. ANOVA da resistência à compressão para as temperaturas de sinterização. ....	107
Tabela 22. Porosidade total obtida pelo método de Arquimedes e pela microtomografia.....	111

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANOVA	<i>Analysis of Variance</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CAPEA	Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada
CMC	Concentração Micelar Crítica
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ESALQ	Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo
HLB	<i>Hydrophilic Lipophilic Balance</i>
IAPAR	Instituto Agronômico do Paraná
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PMMA	Polimetil Metacrilato
PVC	Policloreto de Vinila
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
TGA	Análise Termogravimétrica
a/o	Emulsão água em óleo
o/a	Emulsão óleo em água
$\gamma$	Taxa de Deformação
k	Índice De Consistência
n	Índice de Comportamento do Fluido/ou de Fluidez
$\eta_P$	Viscosidade plástica
$\tau$	Tensão de Cisalhamento
$\tau_0$	Limite de escoamento
$\mu$	Viscosidade



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>23</b>
1.1 JUSTIFICATIVA.....	23
1.2 OBJETIVOS .....	24
<b>1.2.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>24</b>
<b>1.2.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>24</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>25</b>
2.1 CERÂMICAS CELULARES .....	25
<b>2.1.1 Réplica.....</b>	<b>26</b>
<b>2.1.2 Agente de Sacrifício.....</b>	<b>28</b>
<b>2.1.3 Espumação Direta.....</b>	<b>30</b>
<b>2.1.4 Gelcasting.....</b>	<b>32</b>
2.2 ESTABILIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES CERÂMICAS .....	34
<b>2.2.1 Estabilização Eletrostática.....</b>	<b>35</b>
<b>2.2.2 Estabilização Estérica.....</b>	<b>36</b>
2.3 REOLOGIA .....	39
<b>2.3.1 Comportamento Reológico de Suspensões Cerâmicas.....</b>	<b>39</b>
<b>2.3.2 Modelos Reológicos.....</b>	<b>41</b>
2.4 EMULSÃO .....	43
<b>2.4.1 Formação e estabilidade de emulsões.....</b>	<b>45</b>
<b>2.4.2 Tensoativo.....</b>	<b>47</b>
2.5 AMIDO .....	51
<b>2.5.1 Solubilidade e Inchamento dos Grânulos.....</b>	<b>54</b>
<b>2.5.2 Características do amido.....</b>	<b>54</b>
2.6 ÓLEOS.....	56
<b>2.6.1 Óleo de Girassol.....</b>	<b>58</b>
2.7 COLÁGENO.....	58

2.7.1 Gelatina.....	59
2.8 CERÂMICAS CELULARES OBTIDAS POR ESPUMAÇÃO DIRETA E <i>GELCASTING</i> .....	62
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>67</b>
3.1 MATERIAL.....	67
3.2 MÉTODOS.....	67
3.2.1 Extração da Fécula.....	67
3.2.2 Planejamento Experimental.....	68
3.2.3 Curva de Defloculação.....	69
3.2.4 Preparo das Emulsões.....	70
3.2.5 Análise Reológica.....	72
3.2.6 Análise Termogravimétrica.....	72
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PEÇAS CERÂMICAS .....	73
3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	73
3.3.2 Porosidade.....	73
3.3.3 Resistência Mecânica.....	74
3.3.4 Microtomografia de Raios-X.....	74
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>75</b>
4.1 CURVA DE DEFLOCULAÇÃO .....	75
4.2 COMPORTAMENTO REOLÓGICO .....	79
4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	88
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	89
4.5 POROSIDADE .....	97
4.6 RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	105
4.7 MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS-X .....	109
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>113</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>117</b>

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 JUSTIFICATIVA

As cerâmicas altamente porosas têm recebido interesse crescente quanto ao seu estudo e desenvolvimento devido à ampla aplicação em diversas áreas, como filtros de correntes gasosas em temperaturas elevadas, suportes catalíticos, suportes ósseos, isoladores térmicos, biocerâmicas, eletrodos em células de combustível, entre outras (CORONAS; SANTAMARÍA, 1999; FAURE et al., 2011; GAUCKLER et al., 1985; MINH, 1993; ORTEGA et al., 2002; TALOU; CAMERUCCI, 2015).

Esse vasto campo de aplicação é devido a características importantes obtidas através das estruturas porosas, como , baixa densidade, alta porosidade (geralmente maior que 60%), ampla faixa de permeabilidade, baixa condutividade térmica, inércia a ataques químicos, entre outras (BELTRÃO, 2011; LUYTEN et al., 2009; ORTEGA et al., 2002).

Estas propriedades podem ser ajustadas de forma específica a cada aplicação por meio do controle da composição e da microestrutura da cerâmica porosa. Estas características são altamente influenciadas pela via de processamento utilizada para a produção do material poroso, sendo que atualmente diferentes métodos têm sido estudados (STUDART et al., 2006).

Entretanto, a maioria das técnicas para a produção da cerâmica celular, utilizam compostos tóxicos ou que liberam toxicidade ao serem queimados como esponjas poliméricas, alcanos, parafina, resina epóxi, entre outros (BARG et al., 2009; MAO et al., 2009; MORAES, 2010; SANCHES et al., 2014; STUDART et al., 2006).

Logo, a preocupação para o desenvolvimento dessas cerâmicas com a substituição total ou ao menos parcial desses componentes por produtos naturais também é crescente. Recentemente, Sanches e colaboradores (2015) obtiveram sucesso ao utilizar óleo de girassol e colágeno para a produção de cerâmicas celulares através do método de emulsão seguido de *gelcasting*.

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de mandioca com uma produção anual de 23 milhões de toneladas (SANTOS, 2016). É também o terceiro maior produtor de óleo de girassol no mundo (EMBRAPA, 2016).

Visando a escolha de matérias primas abundantes, renováveis, de baixo custo e atóxicos, foram escolhidos o amido de mandioca in natura e óleo de girassol para serem utilizados como agentes porogênicos. Adicionalmente, o amido também age como agente consolidador. Para a obtenção da cerâmica celular foi utilizado o método de emulsão seguida por *gelcasting*.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo processar e caracterizar cerâmicas celulares através da combinação da técnica de emulsificação seguida por *gelcasting*, utilizando alumina como material cerâmico, óleo de girassol e amido de mandioca nativo como agentes formadores de poros e, gelatina suína e o amido atuando como agentes gelificantes.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

São objetivos específicos deste trabalho:

- processar cerâmicas porosas a partir de suspensões aquosas de alumina com diferentes concentrações de sólidos e volume variável de fase orgânica;
- estudar a influência da formulação e das condições de operação na microestrutura das cerâmicas porosas;
- correlacionar o comportamento reológico das suspensões emulsificadas com a microestrutura das cerâmicas celulares;
- avaliar a microestrutura das cerâmicas celulares em duas temperaturas de sinterização;
- caracterizar através das análises de microscopia eletrônica de varredura, porosidade, resistência mecânica e microtomografia de raios-X os materiais cerâmicos produzidos

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 CERÂMICAS CELULARES

As cerâmicas altamente porosas têm recebido interesse crescente quanto ao seu estudo e desenvolvimento devido à ampla aplicação em diversas áreas, como filtros de correntes gasosas em temperaturas elevadas, suportes catalíticos, suportes ósseos, isoladores térmicos, biocerâmicas, eletrodos em células de combustível, entre outras (CORONAS; SANTAMARÍA, 1999; FAURE et al., 2011; GAUCKLER et al., 1985; MINH, 1993; ORTEGA et al., 2002; TALOU; CAMERUCCI, 2015).

A partir de materiais como esponjas do mar, corais, ossos, favos de mel, madeira entre outros vários exemplos de estruturas celulares encontradas na natureza, que diversos pesquisadores inspiraram-se a fim de desenvolver novas estruturas que encontram um vasto campo de aplicação em engenharia devido à características importantes, como, baixa densidade, alta porosidade (geralmente maior que 60%), ampla faixa de permeabilidade, baixa condutividade térmica, inércia a ataques químicos, entre outras (BELTRÃO, 2011; LUYTEN et al., 2009; ORTEGA et al., 2002).

A primeira cerâmica celular produzida foi patenteada por Schwartzwalder & Somers em 1963 (SCHWARTZWALDER; SOMERS, 1963). Os autores prepararam uma cerâmica porosa constituída por células abertas a partir da imersão de uma espuma polimérica flexível em uma suspensão constituída de partículas cerâmicas e um ligante.

A unidade básica de estruturas celulares é uma célula, que pode ser definida como um espaço vazio limitado que possui faces, podendo ser células abertas e/ou fechadas. As células podem ocorrer de maneira orientada ou apresentar variações aleatórias e/ou graduais no tamanho, forma e distribuição, isto gera um aumento na variação das morfologias disponíveis que os materiais celulares apresentam e das suas aplicações (GIBSON; ASHBY, 1999).

A presença dos poros nas estruturas cerâmicas pode ter consequências positivas ou negativas em relação ao desempenho desses materiais. Sobre o comportamento mecânico, a presença desses poros comumente implica na diminuição da resistência. No entanto, uma porosidade controlada é essencial para funções como membranas,

filtros, adsorventes, materiais isolantes, suportes para catalisadores, matrizes para incorporação de outras fases, dentre outras (REED, 1995).

Segundo nomenclatura da IUPAC, materiais porosos podem ser classificados como microporosos quando exibem diâmetros de poros menores que 2 nm, mesoporosos quando os diâmetros de poros estão entre 2 e 50 nm e macroporosos quando os diâmetros de poros são maiores que 50 nm (SEPULVEDA; BINNER, 1999; SING et al., 1982; STUDART et al., 2006).

O método de processamento das cerâmicas porosas influencia diretamente a microestrutura e as propriedades finais do material (BARG et al., 2008). 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). As rotas de processamento de cerâmicas macroporosas podem ser categorizadas em réplica, agente de sacrifício e métodos de espumação direta.

A seguir, apresenta-se uma breve explanação de algumas técnicas como réplica, agente de sacrifício, espumação direta e *gelcasting* para o desenvolvimento de cerâmicas celulares.

### 2.1.1 Réplica

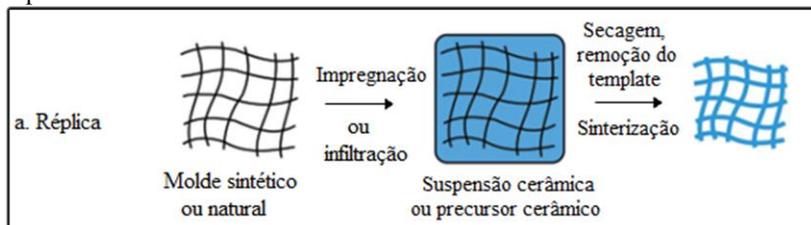
O método da réplica é provavelmente o mais utilizado na fabricação deste tipo de estrutura cerâmica. Muitas estruturas celulares sintéticas e naturais podem ser usadas como molde para fabricar cerâmicas porosas por meio deste método, sendo o exemplo mais comum o de esponjas poliméricas de poliuretano, mas outros polímeros como policloreto de vinila (PVC), poliestireno e látex também têm sido estudados com sucesso. Essa espuma precisa possuir características que sejam reproduzíveis 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; RAMBO et al., 2008).

O processo consiste na impregnação de uma espuma polimérica de sacrifício com células abertas por meio de uma suspensão cerâmica. O excesso de suspensão na espuma após a impregnação é removida, geralmente através da passagem entre rolos ou por centrifugação e, a amostra é levada a um processo de secagem, para depois se degradar termicamente a espuma, de forma lenta, geralmente inferior a 1 °C/min, para permitir a progressiva decomposição e difusão do suporte

polimérico sem causar danos à estrutura, e finalmente é sinterizado. O resultado final deste processo é uma cerâmica celular com a forma inicial da espuma polimérica (MORAES, 2010; VILLALBA, 2006).

A Figura 1 representa o esquema simplificado para a obtenção de cerâmicas macroporosas a partir do método da réplica.

Figura 1. Esquema de obtenção de cerâmicas macroporosas pelo método da réplica.



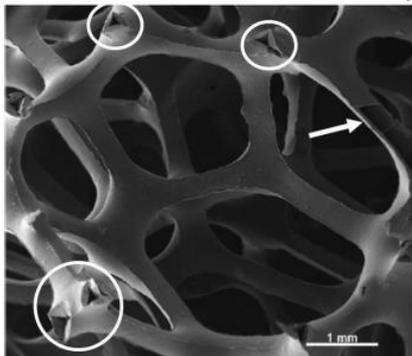
Fonte: STUDART et al., 2006.

As cerâmicas porosas obtidas pelo método da réplica apresentam porosidade entre 40% e 95% com uma estrutura reticulada e altamente interconectada, com o tamanho médio de poros podendo variar entre 200 $\mu$ m e 3mm, o que faz com que estas cerâmicas sejam adequadas para aplicações que necessitem de alta permeabilidade. Um dos problemas que pode ocorrer com a utilização deste método da réplica é o surgimento de trincas nos filamentos durante a queima da esponja, o que pode comprometer as propriedades mecânicas da cerâmica (PU et al., 2004; RAMBO et al., 2008; STUDART et al., 2006; ZHU; JIANG; TAN, 2001; ZHU et al., 2001).

Outra limitação nesse processo é a produção de um corpo verde uniforme, no qual a espuma polimérica esteja completamente recoberta e a remoção total do excesso da suspensão cerâmica antes da queima que pode levar a presença de células fechadas. Um fator a ser considerado é a taxa de aquecimento durante a eliminação do gabarito polimérico. A decomposição do polímero durante o aquecimento promove a evolução de gases e pode também gerar uma expansão na estrutura. E esses acontecimentos podem gerar tensões significantes que podem vir a danificar o recobrimento cerâmico, comprometendo a resistência mecânica da cerâmica celular. Além disso, esses gases gerados, na sua grande maioria, são tóxicos. (COLOMBO, 2006; STUDART et al., 2006).

Observa-se na Figura 2 a microestrutura de uma cerâmica porosa obtida a partir desse método. É possível visualizar os *struts*, as paredes celulares e as células abertas.

Figura 2. Micrografia de uma cerâmica porosa obtida pelo método da réplica. Detalhes destacam os *struts* ocus e triangulares.



Fonte: BELTRÃO, 2011.

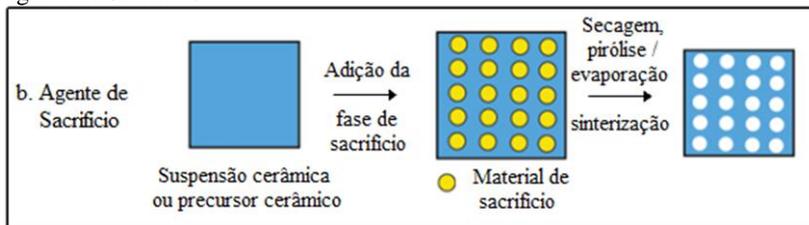
### 2.1.2 Agente de Sacrifício

A obtenção de cerâmicas celulares pode também ser realizada utilizando-se agentes formadores de poros que serão sacrificados durante o processo. Estes agentes têm sido chamados de “fase de sacrifício”, e podem ser tanto um material orgânico combustível que queima durante o aquecimento ou um aditivo solúvel que resulta em poros por dissolução. Uma grande variedade de materiais tem sido utilizada como formadores de poro, incluindo sais, esferas poliméricas, fibras, óleos e sementes, bem como: amido, cera, negro de fumo e serragem (COLOMBO, 2006; GREGOROVÁ et al., 2010; MARRERO-LOPEZ et al., 2008).

O método da fase sacrificial consiste basicamente na incorporação de um material de sacrifício a um precursor cerâmico. Durante o processo, um material de sacrifício é introduzido e distribuído homogeneamente em uma suspensão cerâmica. Então a mistura suspensão cerâmica/material de sacrifício é submetida a um processo de secagem, para a posterior eliminação do material de sacrifício durante a sinterização, se a fase de sacrifício não for solúvel. Com a eliminação da fase sacrificial, os espaços ocupados pela mesma se transformam em poros (STUDART et al., 2006). Na Figura 3 é apresentado um esquema

simplificado para a obtenção de cerâmicas macroporosas a partir do método de sacrifício.

Figura 3. Esquema para obtenção de cerâmicas macroporosas pelo método do agente de sacrifício.

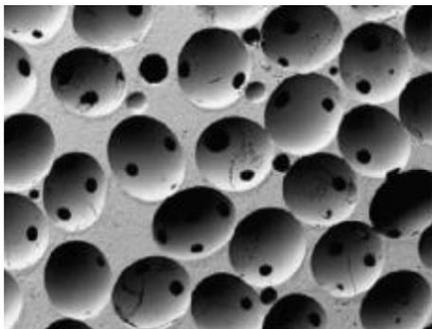


Fonte: STUDART et al., 2006.

O tamanho, a forma e a quantidade das células são determinados pelas características do agente de sacrifício. A possibilidade de controlar as características estruturais do componente cerâmico final através da seleção adequada do material de sacrifício é a principal vantagem desta técnica. Porém, é necessário um grande volume de agente de sacrifício para produzir porosidade elevada. Esse método pode produzir materiais cerâmicos com ampla faixa de porosidade, 20 a 90%, com tamanhos de células variando entre 1 e 700  $\mu\text{m}$ , exibindo uma réplica negativa do agente de sacrifício original, não ocorre trincas nos filamentos com frequência como pode ocorrer na técnica da réplica, fazendo com que essas cerâmicas porosas geralmente tenham melhores propriedades mecânicas que as produzidas por réplica (BELTRÃO, 2011; PRABHAKARAN et al., 2007; STUDART et al., 2006).

O processo de eliminação dos materiais orgânicos é semelhante ao utilizado no método da réplica: aquecimento bastante lento, com patamares em temperaturas intermediárias para que não ocorra a formação de defeitos que venham a comprometer as propriedades mecânicas do produto final. Além disso, durante a pirólise pode ser gerada uma quantidade considerável de produtos gasosos, prejudiciais à saúde e/ou ao meio ambiente, o que exige que estes produtos da pirólise sejam tratados antes de serem lançados na atmosfera (MESQUITA, 2009). A Figura 4 representa a estrutura de uma cerâmica macroporosa a partir do método de sacrifício.

Figura 4. Cerâmica macroporosa obtida utilizando esferas de PMMA como modelo.

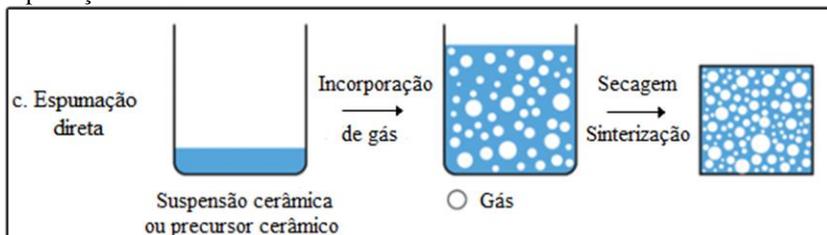


Fonte: MESQUITA, 2009.

### 2.1.3 Espumação Direta

No método de espumação direta normalmente bolhas são incorporadas em uma suspensão cerâmica para criar uma espuma que subsequentemente precisará ser consolidada de modo a manter sua porosidade e, conseqüentemente sua morfologia quando sinterizada a elevadas temperaturas (COLOMBO, 2006; STUDART et al., 2006). O agente formador de bolhas pode ser um líquido volátil, tal como solventes com baixo ponto de ebulição, ou sólido, como pó de  $\text{CaCO}_3$  que se decompõe sob aquecimento. Nesse processo de conformação, o gás pode ser desenvolvido *in situ* por reações químicas ou, pode ser adicionado à mistura líquida por agitação mecânica ou injeção de gás (MORAES, 2010). A Figura 5 representa o esquema simplificado para a obtenção de cerâmicas macroporosas a partir do método da espumação direta.

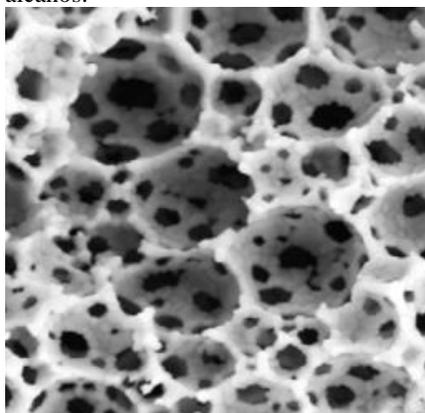
Figura 5. Esquema para obtenção de cerâmicas macroporosas pelo método da espumação direta.



Fonte: STUDART et al., 2006.

As espumas líquidas são sistemas termodinamicamente instáveis, com o decorrer do tempo a estrutura tende a ter um menor número de bolhas pequenas, ocorrendo o aumento no tamanho médio das bolhas e havendo uma maior dispersão no tamanho das células. Quando o volume de gás no sistema ainda é reduzido, as bolhas apresentam inicialmente geometria esférica. Conforme aumenta o volume de gás no sistema, a quantidade de fase líquida é insuficiente para manter as bolhas separadas e assim as bolhas adquirem geometria poliédrica (BELTRÃO, 2011). Na Figura 6 observa-se a microestrutura de uma cerâmica celular obtida através da espumação direta.

Figura 6. Cerâmica macroporosa obtida utilizando a técnica de espumação com alcanos.



Fonte: BARG et al., 2009.

A fim de manter a morfologia e no intuito de evitar o colapso da espuma, alguns aditivos costumam ser adicionados ao sistema. Algumas estratégias neste sentido incluem o uso de partículas coloidais, de tensoativos, o uso da polimerização de monômeros orgânicos junto à suspensão de pós cerâmicos (SCHMIDT, 2001), o uso de proteínas (PRADHAN; BHARGAVA, 2008), enzimas, amido, alginatos e derivados de celulose que promovem a estabilização da estrutura por meio da formação de uma rede gel (STUDART et al., 2006).

Espumas cerâmicas estabilizadas por surfactantes podem atingir tamanhos de poros variando de 35  $\mu\text{m}$  a 1,2 mm (TAN et al., 2005). Com o método das partículas coloidais, tamanhos de poros menores, entre 10 e 300  $\mu\text{m}$ , e porosidade entre 40% e 97% pode ser alcançada na microestrutura final (GONZENBACH et al., 2007). Os poros obtidos

são esféricos e podem ser tanto fechados quanto abertos dependendo dos parâmetros de processo (STUDART et al., 2006).

A porosidade total da cerâmica final está relacionada com a quantidade de gás incorporado durante o processo de espumação; já o tamanho da célula é determinado pela abordagem utilizada para estabilizar as bolhas de gás, e conseqüentemente, a sua eficácia contra os mecanismos de desestabilização (drenagem, coalescência e efeito Ostwald, discutidos na sessão 2.4 Emulsões) (GONZENBACH et al., 2007; NGUYEN, 2002).

As etapas de secagem e sinterização das espumas requerem cuidado especial, devem ser realizadas a taxas de aquecimento bem reduzidas a fim de se eliminar lentamente os agentes orgânicos para não gerar fraturas nas peças. Cerâmicas celulares obtidas por esse processo podem apresentar tanto células abertas quanto fechadas e costumam apresentar morfologia com dimensões celulares bastante variadas (STUDART et al., 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).

### 2.1.4 *Gelcasting*

O método de *gelcasting* foi originalmente desenvolvido para produção de corpos densos de geometria complexa. Consiste em uma suspensão cerâmica estável, contendo monômeros ou polímeros específicos como agentes gelificantes. A suspensão é vertida em um molde, passando então por um processo de gelificação (ou polimerização), de modo a obter um corpo rígido. A peça conformada é submetida a sucessivas etapas de secagem com posterior tratamento térmico para eliminação de orgânicos e sinterização. Variáveis de processo como as características da suspensão inicial (umidade, viscosidade, concentração de sólidos), influenciam nas características dos corpos obtidos (DHARA; BHARGAVA, 2003; MONTANARO et al., 1998; SEPULVEDA, 1997; STUDART et al., 2006).

A partir do método original de *gelcasting* foi proposta uma adaptação para a produção de cerâmicas porosas (SEPULVEDA, 1997).

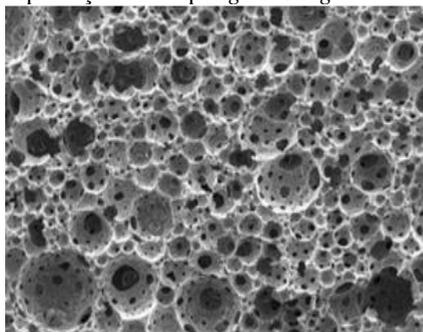
Para a produção de poros, a suspensão cerâmica passa por um processo de aeração (normalmente por agitação mecânica), sendo que a espuma obtida é vertida em um molde, passando então por processo de gelificação similar ao método original (MESQUITA, 2009).

A maior desvantagem dessa técnica é o agente gelificante, pois a maioria dos monômeros possuem acrilamida como principal componente. Essa substância quando liberada a altas temperaturas é neurotóxica e altamente tóxica para o ambiente. Assim, exige-se que a operação ocorra em atmosfera controlada (sem a presença de oxigênio) (HAN et al., 2011; KOKABI; BABALUO; BARATI, 2006; LUYTEN et al., 2009; ORTEGA et al., 2003; SEPULVEDA, 1997; YOUNG et al., 1991).

A fim de substituir essas substâncias nocivas e que não necessitem de atmosfera controlada, buscando empregar gelificantes de custo relativamente baixo, estudos estão sendo realizados para a utilização de diferentes biopolímeros como agentes gelificantes, bem como a gelatina, albumina, amido, quitosana, entre outros (DHARA; BHARGAVA, 2003; EBARETONBOFA; EVANS, 2002; GONZENBACH et al., 2007; HAN et al., 2011; KHATTAB; WAHSH; KHALIL, 2012; LUYTEN et al., 2009; MINATTI et al., 2009; PENG et al., 2000; VANDEPERRE; DE WILDE; LUYTEN, 2003; VIJAYAN; NARASIMMAN; PRABHAKARAN, 2014).

A Figura 7 mostra a imagem de uma espuma cerâmica obtida por espumação direta utilizando a técnica de *gelcasting* para a consolidação da estrutura.

Figura 7. Microscopia de uma cerâmica porosa obtida pelo método da espumação direta por *gelcasting*.



Fonte: SANCHES et al., 2014.

## 2.2 ESTABILIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES CERÂMICAS

As suspensões consistem em misturas visualmente homogêneas de um pó em um líquido, onde esse pó deve ser necessariamente insolúvel no líquido em que será disperso. As propriedades dessa mistura vão depender, principalmente das características do sólido e do líquido envolvidos. Quando se adiciona um pó fino a um líquido para formar uma suspensão coloidal, depara-se frequentemente com um problema muito comum, também observado em sistemas secos: as partículas tendem a se aglomerarem formando blocos que se sedimentam ou flutam em maior ou menor tempo e, permanecem unidas por atrações de origem eletrostática, perdendo a independência cinética. Nessa suspensão, a elevada área superficial específica do pó acentua a atuação das forças de superfícies, afetando diretamente o estado de dispersão das partículas e o comportamento reológico das suspensões aumentando a viscosidade e a tixotropia (DALTIM, 2011; OLIVEIRA et al., 2000).

Quando partículas muito pequenas estão em suspensão em um meio líquido, elas se movimentam de forma rápida e aleatória. Esse movimento ocorre em decorrência do impacto das moléculas do líquido contra as partículas do pó, esse movimento é denominado movimento browniano. Então, quanto menor o diâmetro da partícula, maior o seu movimento em decorrência do movimento Browniano, maior a probabilidade de ocorrência de choques entre duas partículas de pó pequenas. Se esses choques resultarem na união entre as partículas, a taxa de floculação será elevada. Além do tamanho da partícula, a concentração também é importante nesse cenário, pois quanto mais concentrada for uma suspensão, maior a sua tendência à floculação, já que a maior concentração provoca maior probabilidade de choque entre as partículas (DALTIM, 2011).

Para que as suspensões sejam estáveis, é preciso instaurar uma barreira energética que impeça a aglomeração de suas partículas. Para isso, é necessário criar forças de repulsão entre as partículas, evitando-se que as colisões resultem na formação de flocos. Essas forças de repulsão devem ter intensidade e alcance suficientes para superar a atração entre as partículas (forças de Van der Waals) (HUNTER, 1992). Como as forças de Van der Waals são exclusivamente de atração, a redução dessa interação ou a sua anulação pode ser conseguida pela repulsão eletrostática ou pela manutenção da distância entre as partículas, já que as forças de Van der Waals variam com o inverso do quadrado da

distância entre as partículas (DALVIN, 2011).

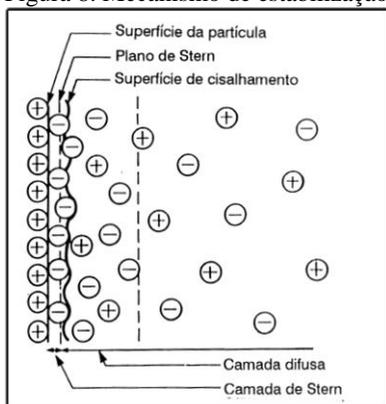
Uma suspensão pode ser estabilizada através de dois mecanismos básicos: estabilização estérica (adsorção de polímeros) e estabilização eletrostática (forças de repulsão eletrostática). Pode ocorrer ainda a combinação desses dois mecanismos, estabilização eletroestérica (ORTEGA et al., 1997a).

### 2.2.1 Estabilização Eletrostática

A maioria das superfícies de partículas pequenas adquire carga na superfície tornando-se eletricamente carregada quando em contato com um meio polar (aquoso, solventes orgânicos). Essa carga influencia a distribuição espacial dos íons próximos à superfície, atraindo íons de carga oposta e repelindo íons de mesma carga. Esse efeito, somado aos efeitos de movimento browniano, leva à formação da dupla camada elétrica que consiste no mecanismo de estabilização eletrostática (DALVIN, 2011; DELAVI, 2010).

Durante a estabilização eletrostática forma-se uma nuvem de íons ao redor de cada partícula, conhecida como dupla camada elétrica ou dupla camada de Stern, limitada pelo plano de Stern, após esse plano se localizam os outros íons de modo difuso e em concentração decrescente com o aumento da distância desse plano (Fig.8). Há, portanto uma diferença de potencial decrescente entre a superfície da partícula e a solução, à medida que aumenta a distância da superfície. Se a partícula coloidal se mover por ação de um campo elétrico ou por agitação, a camada de Stern, além de certa quantidade do solvente, se moverá solidária com a partícula. Então à medida que a partícula se movimenta, a nuvem de íons é arrastada junto com ela e a repulsão eletrostática entre essas nuvens tende a manter as partículas afastadas (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

Figura 8. Mecanismo de estabilização eletrostática.

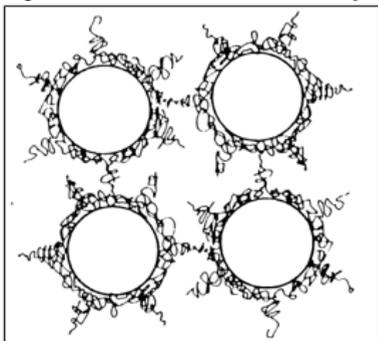


Fonte: REED, 1995.

### 2.2.2 Estabilização Estérica

Na estabilização estérica ocorre a adsorção de moléculas sobre a superfície das partículas do pó, formando uma espécie de capa protetora ao redor delas. Assim, as partículas são mecanicamente impedidas de se aproximarem suficientemente para que entrem no campo de atuação das forças de Van der Waals, evitando a floculação. É dessa forma que atuam os tensoativos não iônicos e os polímeros em suspensões que possuem cadeias longas e que estão radialmente na superfície das partículas (Fig. 9) (DALTIM, 2011; HOTZA, 1997; OLIVEIRA et al., 2000; ORTEGA et al., 1997b).

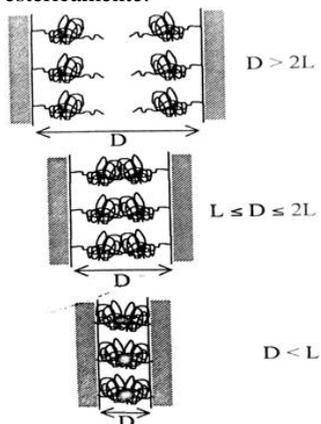
Figura 9. Mecanismo de estabilização estérica.



Fonte: HOTZA, 1997.

Segundo MORENO (2005), a estabilidade estérica se produz quando as partículas que possuem camadas de polímeros adsorvidas se aproximam. De acordo com o autor, existem domínios de aproximação determinadas pela separação relativa das camadas de polímeros adsorvidos ( $L$ ) e a distância de separação entre as partículas ( $D$ ). Assim é possível distinguir os três domínios (Fig. 10).

Figura 10. Os três domínios de aproximação de superfícies estabilizadas estericamente.



Fonte: MORENO, 2005.

- O domínio em que não se produz interação, quando  $D > 2L$ ;
- O domínio interpenetracional, quando  $L \leq D \leq 2L$ . Essa região se produz interpenetração entre as camadas de polímeros adsorvidos;
- Domínio interpenetracional-mais-compressão. Quando  $D < L$ . À medida que as partículas se aproximam a distância perto do contato, em consequência, o termo elástico é sempre repulsivo.

A estabilidade estérica apresenta algumas vantagens práticas em relação à estabilidade eletrostática, como a pouca sensibilidade à presença de eletrólitos, exceto em concentrações elevadas, nas quais interfere na solubilidade das macromoléculas ou tensoativos utilizados, pouca sensibilidade a variação de pH, não apresentando um ponto isoelétrico e a estabilização de suspensões tanto em meio aquoso como não aquoso, desde que para o sistema solvente-partícula seja selecionado o polímero adequado (DALTIM, 2011).

### 2.2.3 Estabilização eletroestérica

A estabilização eletroestérica é a associação dos mecanismos de estabilização estérica e eletrostática. A magnitude de cada contribuição depende 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). O uso de polieletrólitos para promover a estabilidade de suspensões contra a floculação tem sido uma das alternativas mais utilizadas. Idealmente, a utilização desses compostos é mais favorável e, de fato, é o que mais tem repulsão na prática, pois essa classe de polímeros caracteriza-se por apresentar grupos ionizáveis associados às cadeias poliméricas, proporcionando um efeito de repulsão eletrostática (cargas se repelem) que se soma à barreira estérica (cadeia polimérica envolve as partículas) oferecida por moléculas poliméricas. Entre os polieletrólitos mais utilizados estão poliacrilatos, polimetacrilatos, naftalenossulfonatos e lignossulfonatos, normalmente obtidos na forma ácida (DALVIN, 2011; MORENO, 2005).

Porém, polímeros de cadeia excessivamente longa podem proporcionar a formação de pontes poliméricas entre as partículas dispersas, neutralizando completamente o efeito defloculante dessas substâncias. O mesmo fenômeno acontece para polímeros de cadeia curta, se esses forem adicionados de modo excessivo. Desse modo, a massa molecular e a concentração do polímero controlam a eficiência deste tipo de estabilização (DIZ; RAND, 1990; OTSUBO; WATANABE, 1989).

Na Tabela 1 estão representadas as aplicações dos polímeros quanto à sua massa molar.

Tabela 1. Influência da massa molar dos polímeros em sua aplicação.

<b>Unidades monoméricas</b>	<b>Massa molar (g/mol)</b>	<b>Aplicação</b>
<b>Até 50</b>	3.600	Defloculantes/dispersantes
<b>50 – 1.000</b>	72.000	Espessantes
<b>1.000 – 5.000</b>	360.000	Espessantes/floculantes
<b>5.000 – 50.000</b>	3.600.000	Floculantes para flotação
<b>50.000 – 500.000</b>	36.000.000	Floculantes para decantação

Fonte: MARTINS, 2001.

## 2.3 REOLOGIA

Os estudos reológicos são parte fundamental na pesquisa e desenvolvimento de suspensões cerâmicas, pois são utilizados no controle da consistência e comportamento dessas suspensões para aplicação em diferentes processos de conformação. As suspensões cerâmicas são sistemas de dois ou mais componentes altamente complexos (MACOSKO, 1994; REED, 1995).

A reologia descreve a deformação de um corpo sob a influência de uma tensão. Os corpos em questão podem ser sólidos ou fluidos. Os sólidos ideais se deformam reversivelmente, retornando à sua forma original quando a tensão é retirada (comportamento elástico). Os fluidos ideais deformam-se irreversivelmente, provocando o fluxo. A energia de deformação é dissipada no fluido, na forma de calor, e não pode ser recuperada com a retirada da tensão (comportamento viscoso). A vasta maioria dos líquidos apresenta comportamento reológico intermediário entre os fluidos e os sólidos, apresentando, em variadas extensões, ambos os comportamentos elástico e viscoso (comportamento viscoelástico) (DALVIN, 2011).

Quando o fluido apresenta uma viscosidade constante se submetido a diferentes condições de cisalhamento, são chamados de fluidos newtonianos; os fluidos que não exibem esse comportamento são conhecidos como não newtonianos. Misturas de fluidos imiscíveis ou misturas de múltiplas fases apresentam comportamento não-newtoniano. Exemplos desse tipo de misturas são as suspensões cerâmicas, que são misturas de pó, solvente (líquido) e aditivos, resultando em mais de uma fase (DINGER, 2002).

A viscosidade da maioria das substâncias pode ver-se afetada sensivelmente por variáveis como a natureza da substância, concentração de sólidos, distribuição, tamanho e forma das partículas, temperatura, pressão, velocidade de cisalhamento, tempo de cisalhamento, inclusive a presença de campos elétricos e magnéticos (HE; WANG; FORSSBERG, 2004; MORENO, 2005).

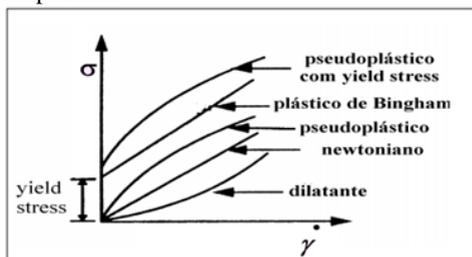
### 2.3.1 Comportamento Reológico de Suspensões Cerâmicas

Os fluidos podem se comportar de maneira independente ou dependente do tempo. Os fluidos independentes do tempo são os fluidos newtoniano e de Bingham, os pseudoplásticos ou fluidificantes e os

dilatantes ou espessantes. Os fluxos dependentes do tempo são os tixotrópicos e reopéxicos.

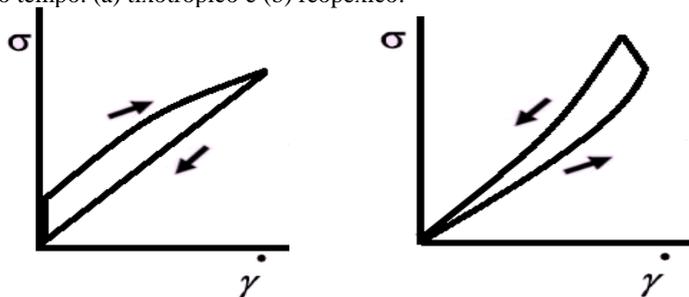
O comportamento de fluxo de um fluido é definido pelos parâmetros reológicos. Esses são determinados considerando um modelo matemático particular, o qual influencia diretamente no cálculo das perdas de carga na tubulação e velocidade de transporte dos cascalhos. Os modelos mais usuais são o de Newton, de Bingham ou plástico ideal, de Ostwald de Waale ou de potência e o de Herschel-Bulkley ou potência modificado (MACHADO, 2002). A Figura 11 mostra as curvas de fluxo características para cada tipo de fluidos independentes do tempo com e sem ponto de fluxo, enquanto que a Figura 12 mostra as curvas de fluxo características de fluidos dependentes do tempo.

Figura 11. Classificação do comportamento reológico de diferentes tipos de suspensões.



Fonte: KAWATRA; BAKSHI, 1996.

Figura 12. Comportamento de diferentes tipos de suspensões dependentes com o tempo. (a) tixotrópico e (b) reopéxico.



(a) Tixotrópico

(b) Reopéxico

Fonte: Adaptado de MORENO, 2005.

## 2.3.2 Modelos Reológicos

A seguir, apresentam-se os modelos mais utilizados para descrever o comportamento reológico dos fluidos, de acordo com MORENO (2005).

### 2.3.2.1 Modelo de Newton

Esse é o modelo mais simples de descrição do comportamento reológico dos fluidos. Trata-se de uma relação entre a tensão de cisalhamento (força de cisalhamento x área) e o gradiente local de velocidade definida através de uma relação linear, sendo a constante de proporcionalidade, a viscosidade do fluido, descrita pela Equação 1:

$$\tau = \mu (\gamma) \quad (1)$$

onde:

$\tau$ : tensão de cisalhamento (Pa)

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

$\mu$ : viscosidade (Pa·s)

Esse modelo é aplicado a fluidos que não apresentam tensão inicial, chamados de fluidos newtonianos, aqueles para os quais a viscosidade dinâmica é independente da taxa de deformação (gradiente de velocidade), isto é, a viscosidade é uma constante para cada fluido newtoniano, a uma dada pressão e temperatura.

### 2.3.2.2 Modelo de Bingham

O modelo de Bingham, plástico de Bingham ou plástico ideal, foi a primeira equação não-newtoniana largamente usada. Nesse caso, deve haver a aplicação de uma tensão mínima para que ocorra alguma deformação, ou seja, a tensão aplicada deve superar o limite de escoamento. É utilizado para caracterizar muitos materiais fluidificantes, mas só é válido para baixas velocidades de cisalhamento. Esse modelo se assemelha ao de Newton quanto à viscosidade, pois a uma dada temperatura e pressão a viscosidade é constante, conforme pode ser observado na Equação (2), válida somente para escoamento laminar.

$$\tau = \tau_0 + \eta_p (\gamma) \quad (2)$$

onde:

$\tau$ : tensão de cisalhamento (Pa)

$\tau_0$ : limite de escoamento (Pa)

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

$\eta_p$ : viscosidade plástica (Pa·s)

### 2.3.2.3 Modelo de Ostwald-de-Waele

O modelo de Ostwald-de-Waele ou lei da potência, permite ajustar o comportamento de fluidos fluidificantes, espessantes e newtoniano segundo o valor de índice de fluidez ( $n$ ). Se  $n$  for menor que 1, o comportamento é pseudoplástico ou fluidificante; se  $n$  for maior que 1, o comportamento é dilatante ou espessante; se  $n$  for igual a 1, o fluido é newtoniano. Esse modelo não leva em consideração o ponto de fluxo. É definido matematicamente conforme apresentado na Equação (3):

$$\tau = k (\gamma)^n \quad (3)$$

onde:

$\tau$ : tensão de cisalhamento (Pa)

$k$ : índice de consistência (Pa·s <sup>$n$</sup> )

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

$n$ : índice de comportamento do fluido/ou de fluidez (adimensional)

### 2.3.2.4 Modelo de Herschel-Bulkley

Esse modelo é um dos modelos mais utilizados para descrever o comportamento reológico dos fluidos. É uma modificação do modelo de Ostwald de Waale, ao qual se adicionou o parâmetro  $\tau_0$  (limite de escoamento real). É chamado também de fluido de potência com limite de escoamento ou fluido de potência modificado e tem três parâmetros reológicos a serem levados em consideração. A equação do modelo (Equação 4) difere da equação de Ostwald-de Waele pela existência da tensão inicial, necessária para o fluido começar a escoar.

$$\tau = \tau_0 + k (\gamma)^n \quad (4)$$

onde:

$\tau$ : tensão de cisalhamento (Pa)

- $\tau_0$ : limite de escoamento (Pa)  
 $k$ : índice de consistência (Pa·s<sup>n</sup>)  
 $\gamma$ : taxa de deformação (s<sup>-1</sup>)  
 $n$ : índice de comportamento do fluido (adimensional)

### 2.3.2.5 Modelo de Casson

Para tensões de cisalhamento acima da tensão de escoamento, Casson propôs uma modificação do modelo de Bingham, relacionando linearmente a raiz quadrada da taxa de cisalhamento com a raiz quadrada da tensão de cisalhamento, conforme mostra a Equação (5).

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

onde:

- $\tau$ : tensão de cisalhamento (Pa)  
 $\tau_0$ : limite de escoamento de Casson (Pa)  
 $k$ : viscosidade plástica de Casson (Pa·s)  
 $\gamma$ : taxa de deformação (s<sup>-1</sup>)

## 2.4 EMULSÃO

Uma emulsão é um sistema heterogêneo, consistindo de pelo menos um líquido imiscível disperso em outro em forma de gotas (ARAÚJO, 1995). A dispersão é promovida por agitação do sistema e como geralmente são termodinamicamente instáveis, pode ocorrer a separação de fase assim que cessar a agitação, sendo necessária a adição de tensoativos ou emulsificantes, que atuam como redutor da velocidade de quebra da emulsão e diminuem a tensão interfacial (DALVIN, 2011; SHAW, 1992).

O líquido que contém as gotas dispersas é denominado de fase contínua ou fase externa, e a outra fase é chamada de fase descontínua, fase interna ou fase dispersa. Como tradicionalmente os componentes das emulsões são água e óleo, tornou-se usual denominar a ambas como emulsões água em óleo e emulsões óleo em água, mesmo que não sejam esses as substâncias utilizadas (SILVA; FERREIRA; OLIVEIRA, 2012). São usualmente referidas como sistemas óleo/água (o/a) quando a fase contínua é a água, quando a água é a fase dispersa, o sistema é denominado água/óleo (a/o), ficando claro que nesta linguagem considera-se “óleo” praticamente todos os líquidos hidrofóbicos não

polares e “água” os líquidos hidrofílicos altamente polares (DALTIM, 2011).

A viscosidade da emulsão e sua aparência são controladas em parte pelo tamanho das partículas da fase dispersa e a proporção entre as fases internas e externas. Se as partículas são maiores do que 1  $\mu\text{m}$  a emulsão é branco leitoso, quando o tamanho das partículas da fase dispersa diminui, a emulsão muda de um branco leitoso para transparente (Tab. 2), essa impressão visual é devida ao espalhamento de luz consequência dos diferentes índices de refração do meio dispersado e o dispersante (fase contínua) (DALTIM, 2011).

Tabela 2. Aparência da emulsão em função do tamanho da partícula da fase dispersa.

<b>Tamanho da partícula (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Aparência</b>
<b>&gt;1</b>	Branco
<b>0,1 -1</b>	Azul- esbranquiçado
<b>0,05 – 0,1</b>	Semitransparente
<b>&lt;0,05</b>	Transparente

Fonte: SILVA; FERREIRA; OLIVEIRA (2012)

As emulsões podem ser divididas em 3 classes baseadas na porcentagem de volume da fase interna. Segundo SILVA; FERREIRA; OLIVEIRA (2012), as emulsões com menos de 30% de volume de fase interna as esferas individuais não interferem umas nas outras e a propriedade do sistema é determinado primariamente pelas propriedades da fase externa. À medida que a porcentagem de volume de fase interna aumenta, as gotas começam a colidir mais frequentemente e a interferir umas nas outras. Isso causa um aumento aparente, que é lento, na viscosidade de todo o sistema. A partir de 52% tem-se esferas uniformes. Acima dessa concentração, as partículas são obrigadas a um contato mais próximo e a formulação apresenta viscosidade relativamente. A partir de 68%, outro empacotamento é alcançado. Geralmente não é estável, a não ser com a utilização de sistemas emulsificantes especiais. A maioria dos sistemas emulsificantes perde eficácia e a partir desse ponto ocorre inversão da emulsão.

### 2.4.1 Formação e estabilidade de emulsões

Para o processo de formação de emulsão de dois líquidos imiscíveis é necessária a aplicação de uma agitação mecânica. Assim, os líquidos antes separados em duas fases, agora correspondem a um dos líquidos disperso na forma de gotículas apresentando apenas uma única fase. Quando a agitação mecânica é interrompida, as gotículas dispersas tendem a se aproximarem e acabam se fundindo umas às outras até total separação de fases novamente (DALTIM, 2011; OLIVEIRA et al., 2004). Quanto mais próximas entre si forem as densidades das fases, mais fácil será a sua mistura e homogeneização e mais lentamente ocorrerá a separação de fases aumentando o tempo de estabilidade da emulsão (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

A formação da emulsão, seja o/a ou a/o, com a aplicação da agitação mecânica faz com que gotículas encontram-se dispersas no meio contínuo. Isso gera um aumento da área interfacial, quanto menor essas gotículas, maior é a área interfacial.

Para obter a estabilidade faz-se necessária a adição de agentes tensoativos de superfície em quantidade suficiente para envolver cada gota da fase dispersa, que servem para diminuir a tensão interfacial, favorecendo a formação da emulsão e evitando a coalescência entre as gotas, uma vez obtida a emulsão (ARAÚJO, 1995; NETZ; ORTEGA, 2002).

Quando a energia de interface é muito elevada pode ocorrer a quebra da emulsão ou separação das fases por diversos processos físicos que contribuem para diminuir a energia livre do sistema (TADROS, 2004), tais como:

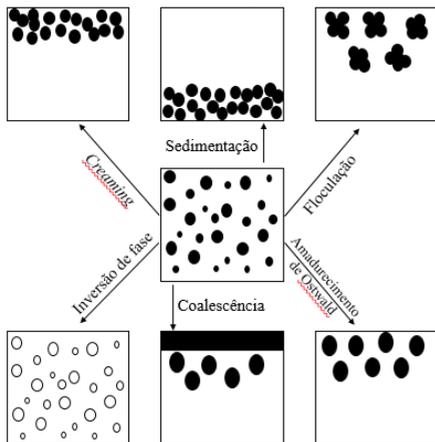
- *Creaming* e sedimentação (flotação), que ocorrem pela ação da gravidade devido à diferença de densidade entre as fases interna e contínua. O *creaming* (ascensão) é mais comum que a sedimentação, pois a grande maioria das emulsões é do tipo óleo em água, em que o óleo tende a ser o fluido de menor densidade (DALTIM, 2011);
- Flocculação, que ocorre quando as gotículas se agrupam em flocos pois não há repulsão suficiente entre elas. Porém, as gotas não chegam a se romperem, continuando com o mesmo volume cada gota. Mediante a flocculação, aumenta-se o tamanho aparente das gotas e, portanto, a velocidade de sedimentação ou *creaming*

(DALTIM, 2011; SILVA; FERREIRA; OLIVEIRA, 2012; TADROS, 2004);

- Inversão de fase, que pode ocorrer pelo grande aumento da fase dispersa, pela ordem de adição dos componentes da emulsão ou mesmo pela variação da temperatura (GANGULI; GANGULI, 2003);
- Coalescência, que é um processo pelo qual as gotículas colidem e se unem para formar uma gota maior, através da ruptura da fina película líquida da fase contínua, podendo-se chegar à separação das duas fases. Essa situação ocorre em emulsões sedimentadas ou floculadas e é um processo irreversível e provoca a desestabilização da emulsão (DALTIM, 2011; DAMODARAN, 2005);
- Amadurecimento de Ostwald, no qual pequenas gotículas que apresentam grande área interfacial e são pouco solúveis, tendem a se dissolver no armazenamento e se depositam nas gotas maiores que podem sofrer sedimentação ou *creaming* (DALTIM, 2011).

As representações esquemáticas desses mecanismos estão ilustradas na Figura 13.

Figura 13. Esquema dos processos de desestabilização das emulsões.



Fonte: Adaptado de TADROS, 2004.

Os fatores que podem influenciar a estabilidade das emulsões são a natureza física do filme interfacial, barreira elétrica e/ou estérica,

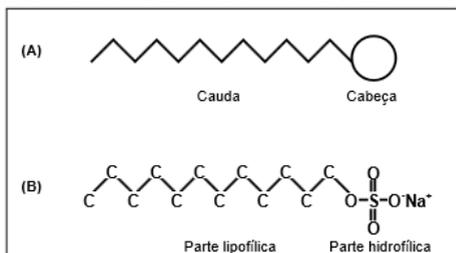
viscosidade da fase contínua, distribuição do tamanho das gotas, razão de volume de fase, temperatura e pH.

### 2.4.2 Tensoativo

De forma geral, emulsões são estabilizadas por tensoativos, que têm duas funções básicas: diminuir a tensão interfacial, favorecendo a formação da emulsão; e evitar a coalescência entre as gotas uma vez obtida a emulsão (CASTELLAN, 2001).

Os tensoativos, também chamados de surfactantes, hipotensores ou emulsificantes, são compostos anfifílicos, orgânicos ou organometálicos que formam colóides ou micelas em solução. Em sua forma mais comum, o surfactante é composto de um hidrocarboneto contendo de 8-18 átomos (parte não-polar) e uma parte polar ou iônica. A parte de hidrocarboneto é usualmente denominada de cauda, que é a parte hidrofóbica e a parte iônica de cabeça, é a parte hidrofílica da molécula (BOBBIO; BOBBIO, 2001; ROSEN; KUNJAPPU, 2012). A molécula de tensoativo está representada na Figura 14 de forma genérica (A) e uma molécula de SDS (B).

Figura 14. (A) Esquema genérico de uma molécula de tensoativo. (B) Estrutura molecular do surfactante dodecil sulfato de sódio.



Fonte: SILVA; FERREIRA; OLIVEIRA (2012).

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

- Tensoativos aniônicos, quando o tensoativo apresenta carga negativa na região polar, com alta polaridade e alta solubilidade em água. Consistem na maior classe de tensoativos e a mais utilizada pela indústria em geral (DALTIM, 2011);

- Tensoativos catiônicos, cuja a parte polar apresenta carga positiva, é menos solúvel em água do que o tensoativo aniônico. São os tensoativos que apresentam mais alta capacidade de aderirem às superfícies sólidas, sendo utilizados como aditivos de lubrificantes, amaciantes e anticorrosivos (DALTIM, 2011);
- Tensoativos não iônicos, que constituem a segunda classe mais utilizada no mercado, são normalmente compatíveis com todas as classes de tensoativos. Não apresentam moléculas dissociadas em solução aquosa (DALTIM, 2011);
- Tensoativos anfóteros, que constituem a classe menos utilizada no mercado por causa do alto custo. São aqueles que se comportam como aniônico, catiônico ou neutro dependendo do pH do meio (KURZ, 1962);
- Tensoativos zwitteriônicos, que apresentam grupos aniônicos e catiônicos simultaneamente na molécula (DALTIM, 2011).

Na emulsão, o surfactante se localiza na interface dos líquidos, com a porção polar direcionada para a água e a porção apolar direcionada ao óleo. Quanto maior a quantidade de surfactante adsorvido maior será a estabilidade da emulsão. O surfactante atua como um agente ativo atuando na tensão superficial da emulsão (NETZ; ORTEGA, 2002).

A tensão superficial é o não balanceamento da força de atração das moléculas da superfície. Essas moléculas sempre possuem uma força de atração atuando para baixo, o que não ocorre com as moléculas do interior do líquido. E essas são atraídas por moléculas vizinhas e resulta numa força de atração nula, visto que todas as moléculas aplicam a mesma força de atração (SANTOS et al., 2007).

A tensão superficial é reduzida quanto mais moléculas de tensoativos estiverem localizadas na superfície, separando as moléculas de água e “perfurando” a superfície líquida. Enquanto houver espaço na superfície líquido-ar, o aumento da concentração de tensoativo proporciona maior preenchimento dessa superfície, continuando a diminuir a tensão superficial da solução. Quando a superfície líquido-ar estiver totalmente preenchida, a maior concentração de tensoativo não mais se reflete na redução da tensão superficial, pois não há como novas moléculas de tensoativo ocuparem a superfície (DALTIM, 2011).

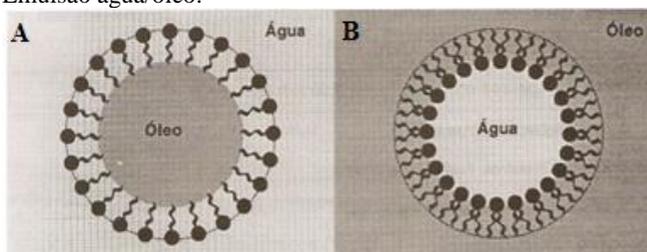
A partir dessa concentração, as moléculas do tensoativo passam a se localizar distribuídas no meio da solução, estando à disposição para o início da organização de micelas dentro da solução. A partir desse

momento, quanto maior a concentração de tensoativo, maior é o número de micelas da solução, até que sejam limitadas pela solubilidade em água (LISB; LOH, [s.d.]; OLIVEIRA, 2011; SILVA; FERREIRA; OLIVEIRA, 2012).

A formação de micelas ocorre quando a concentração de tensoativos passa da Concentração Micelar Crítica (CMC). Pode-se dizer que a adição de surfactante acima da CMC resulta na formação de um número maior de micelas e relativamente nenhuma mudança na concentração de monômeros na superfície e interface. Se o solvente for água, as micelas são formadas com a parte lipofílica (caudas) dirigida para dentro e a parte hidrofílica (cabeças) para fora (SILVA; FERREIRA; OLIVEIRA, 2012).

A Figura 15 representa como os tensoativos se orientam quando estão em concentração superior a CMC na emulsão o/a e na emulsão a/o.

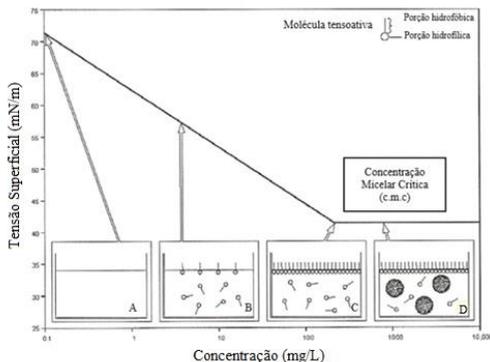
Figura 15. Orientação dos tensoativos nas micelas. (A) Emulsão óleo/água; (B) Emulsão água/óleo.



Fonte: ARAÚJO, 1995.

A CMC dos tensoativos pode ser determinada através de mudanças bruscas no comportamento de algumas de suas propriedades físicas em solução, tais como, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos. A Figura 16 mostra um esquema do comportamento do tensoativo na superfície do líquido e no seio da solução, em função da tensão superficial. A adição de tensoativos à água tende a saturar todas as interfaces (situação B e C) de modo que a partir da CMC, tem-se a saturação do meio e a formação de micelas (situação D). A micela é a configuração das moléculas de tensoativo com melhor estabilidade na solução, com as cadeias hidrofóbicas agrupadas e a parte hidrofílica das moléculas voltada para a água (SANTOS et al., 2007).

Figura 16. Esquema do comportamento do tensoativo na superfície do líquido até atingir a CMC.



Fonte: adaptada de SANTOS et al., 2007.

Para a determinação da escolha do tensoativo a ser utilizado uma regra básica da tecnologia de emulsões é que tensoativos mais solúveis em água tendem a proporcionar emulsões o/a mais estáveis, e que tensoativos mais solúveis em óleo são mais indicados para emulsões a/o. Esse conceito ficou conhecido como regra de Bancroft e é totalmente qualitativa (DALTIM, 2011).

A primeira tentativa para a determinação quantitativa do uso de tensoativo foi sugerida por Griffin, que introduziu uma modificação a regra de Bancroft com o intuito de torná-la mais funcional. A partir disso, surgiu o conceito de HLB (*hydrophilic lipophilic balance*) dos tensoativos, que é um balanço quantitativo entre as características hidrofílicas e lipofílicas de uma molécula em solução. Em seu sistema, Griff propôs calcular o número HLB de um surfactante a partir de sua estrutura química de acordo com a equação 1 (DALTIM, 2011; LISB; LOH, [s.d.]).

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

A solubilidade do tensoativo varia de acordo com o HLB calculado. Quanto maior o HLB, mais solúvel em água é o tensoativo, como pode ser visto na Tabela 3 e alguns valores típicos de HLB para temperatura de 20°C estão listados na Tabela 4.

Tabela 3. Relação do caráter do emulsionante de acordo com o HLB.

<b>Valor do HLB</b>	<b>Caráter do Emulsificante</b>
Menos que 9	Lipofílico, pouco solúvel em água
Entre 9 – 11	Intermediário
Acima de 11	Hidrofílico, muito solúvel em água

Fonte: BOBBIO; BOBBIO, 2001.

Tabela 4. Valores de HLB requeridos para emulsão em água de alguns óleos a 20°C.

<b>Tipo de óleo</b>	<b>HLB requerido</b>
Banha	5
Óleo de soja	6
Vaselina líquida	9
Óleo de mamona	10
Óleo de girassol	14
Ácido láurico	16
Ácido oleico	17

Fonte: FARIAS, 2009 e DALTIM, 2011.

## 2.5 AMIDO

De acordo com a origem botânica desse polissacarídeo, são empregados os termos técnicos amido e fécula. Quando proveniente das partes superiores das plantas, como os grãos, é denominado amido, e fécula se for proveniente de partes subterrâneas, como raízes ou tubérculos (LEONEL; CEREDA, 2002).

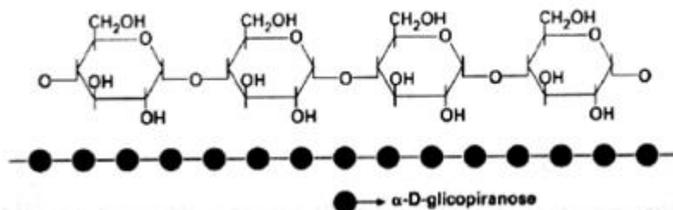
O amido está disponível em abundância na natureza; o único outro componente orgânico que ocorre naturalmente em quantidade maior é a celulose. O amido é um polissacarídeo constituído apenas de  $\alpha$ -D-glicose. Seus grânulos são misturas heterogêneas de duas macromoléculas, amilose e amilopectina, que diferem no tamanho molecular e grau de ramificação (MIZUKAMI; TAKEDA; HIZUKIRI, 1999). Dentro das inúmeras aplicações, apresenta propriedades favoráveis decorrentes da segurança fisiológica, biodegradabilidade e que, pela própria abundância, já possui um papel comercial importante, é a principal substância de reserva em plantas, encontrado em todas as formas de vegetais de folhas verdes, seja nas suas raízes, caules,

sementes ou frutas, sendo responsável por 70-80% da energia calórica consumida mundialmente (WEBER; QUEIROZ; CHANG, 2009).

É geralmente obtido de sementes como milho, trigo, arroz, de tubérculos e raízes, particularmente de batata, batata-doce e mandioca. O amido pode ser natural (nativo) ou modificado, ambos têm várias aplicações em produtos alimentares como agentes adesivos, ligantes e formadores de filmes, além de atuarem como gelificantes, espessantes, retentores de umidade e retardadores da retrogradação de alguns alimentos (FRANCO; DEMIATE; ROCHA, 2008; FREITAS et al., 2003; ZOBEL; STEPHEN, 1995).

O grânulo do amido é constituído por amilose e amilopectina. A amilose é um polissacarídeo formado por unidades de glicoses ligadas entre si por ligações do tipo  $\alpha$ -1,4. Embora a amilose seja definida como linear, atualmente se admite que algumas de suas moléculas possuem ramificações, semelhantes à amilopectina. Pode conter de 250 a 300 unidades de glicose em sua estrutura, apresenta uma estrutura helicoidal, alfa-hélice, formada por pontes de hidrogênio entre os radicais hidroxilas das moléculas de glicose (Dglicopirranose de D-glicopirranose). A Figura 17 representa a estrutura química da amilose (BOBBIO; BOBBIO, 2001; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; QUIROGA, 2015; RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

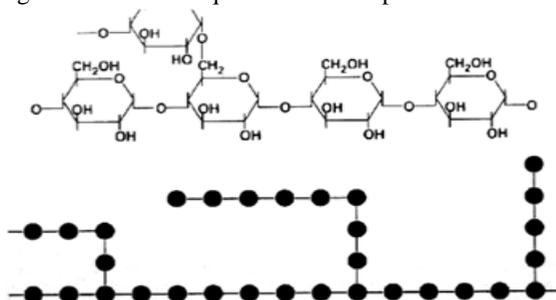
Figura 17. Estrutura química da amilose.



Fonte: RIBEIRO; SERAVALLI, 2007.

A amilopectina, é uma macromolécula, menos hidrossolúvel que a amilose, constituída de aproximadamente 1400 resíduos de  $\alpha$ -glicose ligadas por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4, ocorrendo também ligações  $\alpha$ -1,6, que dão a ela uma estrutura ramificada. A estrutura química da amilopectina está representada na Figura 18 (BOBBIO; BOBBIO, 2001; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; FANI, 2013; RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

Figura 18. Estrutura química da amilopectina.



Fonte: RIBEIRO; SERAVALLI, 2007.

As proporções da amilose e da amilopectina na composição do amido variam de acordo com sua origem e estão representados na Tabela 5. O teor de amilose nos grânulos de amido varia de acordo com a fonte vegetal de origem, mas, geralmente, encontra-se nos intervalos de 20-30% em amidos nativos de cereais. Em geral, o amido de mandioca é constituído por 18% de amilose e 82% de amilopectina (WEBER; QUEIROZ; CHANG, 2009).

Tabela 5. Teor de amilose e amilopectina de diversas fontes.

Fonte	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Arroz	25-30	70-75
Batata	18-23	77-82
Mandioca	16-24	76-84
Milho	25-28	72-75
Trigo	20-24	76-80

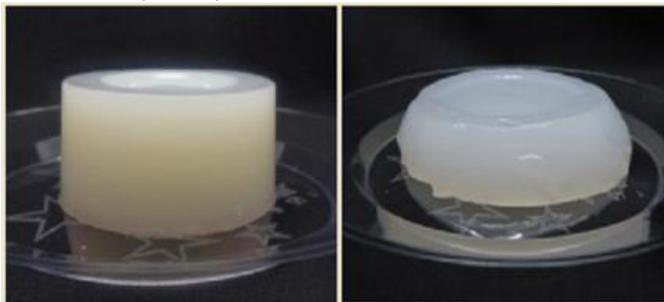
Fonte: Adaptado de HOOVER (2001) e BOBBIO; BOBBIO (2001).

A capacidade e o tipo de formação de gel estão também diretamente relacionados ao teor destas moléculas no amido. As pastas de amidos de milho, trigo ou arroz, que contêm teores relativamente elevados de amilose se tornam opacas e formam géis durante o resfriamento. Pastas obtidas de féculas de batata ou de mandioca, por outro lado, geralmente permanecem mais claras (menos opacas) e, embora ao resfriarem apresentem um certo aumento de viscosidade, não chegam a formar géis opacos (WURZBURG, 1986).

É possível visualizar na Figura 19 a diferença entre os géis formados nas mesmas condições, porém de fontes diferentes. A imagem da esquerda é o gel formado pelo amido de milho *dent*, enquanto que a

direita o gel é formado por amido de mandioca. O gel formado pelo amido de milho *dent*, é o que representa maior característica de corte, firmeza e sinérese. Isso ocorre em virtude do maior teor de amilose presente neste amido, cuja estrutura linear, permite que as moléculas de amilose se aproximem com maior facilidade, enquanto que o amido de mandioca possui uma quantidade intermediária de amilose e, portanto, o gel apresenta uma característica mais suave (QUIROGA, 2015).

Figura 19. Representação do gel de amido de milho *dent* (esquerda) e de amido de mandioca (Direita).



Fonte: QUIROGA, 2015.

### 2.5.1 Solubilidade e Inchamento dos Grânulos

Quando os grânulos de amido intactos são colocados em água fria não se solubilizam, mas podem reter pequenas quantidades de água, causando um pequeno inchamento reversível (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; HOSENEY, 1986). No entanto, quando o amido é aquecido em excesso de água, acima da temperatura de gelatinização, a estrutura cristalina é rompida devido ao relaxamento das ligações de hidrogênio e as moléculas de água interagem com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina. Isso causa um aumento do tamanho do grânulo devido ao inchamento, com solubilização parcial (HOOVER, 2001). Características que também variam com a fonte.

### 2.5.2 Características do amido

#### 2.5.2.1 Gelatinização

O termo gelatinização é utilizado para descrever a expansão e hidratação dos grânulos de amido quando estes são aquecidos na

presença de água (SOARES, 2003). Como mencionado anteriormente, o amido é insolúvel em água fria, entretanto, quando aquecidas, as moléculas iniciam um processo vibratório intenso, ocorrendo quebra das pontes de hidrogênio e destruição da ordem molecular, liberando a amilose para a fase aquosa e iniciando a gelatinização (MACGREGOR; FINCHER, 1993). Durante esse processo o grânulo intumescce e a viscosidade aumenta.

Grânulos menores gelatinizam primeiro, por esse motivo utiliza-se uma faixa de temperatura de gelatinização. Cada fonte de amido possui uma faixa de temperatura de gelatinização diferente, sendo que a das raízes e tubérculos, essa temperatura é geralmente menor (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007). Na Tabela 6 são apresentados intervalos de gelatinização para alguns tipos de amido segundo BOBBIO; BOBBIO (2001).

Tabela 6. Intervalos de temperatura de gelatinização de amidos de diferentes fontes botânicas.

<b>Amido</b>	<b>Intervalo de Temperatura de Gelificação (°C)</b>
Arroz	61 – 77
Batata	56 – 66
Mandioca	58 – 70
Milho	62 – 72
Milho Ceroso	63 – 72
Sorgo	68 – 75
Trigo	52 – 63

Fonte: BOBBIO; BOBBIO, 2001.

Se o amido gelatinizado for resfriado, a viscosidade vai aumentar com o decréscimo de temperatura, pontes de hidrogênio serão formadas e será formado um gel. Fatores como natureza e concentração de amido, pH, açúcares, gorduras e sais presentes afetam a formação e as características do gel (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

#### *2.5.2.2 Retrogradação*

É um fenômeno decorrente da reaproximação das moléculas pela redução de temperatura durante o resfriamento do gel, ocorrendo formação de pontes de hidrogênio intermoleculares e liberação de água

existente entre as moléculas (sinérese). O processo de retrogradação tem maior propensão de ocorrer em amidos com altos teores de amilose, é um fenômeno irreversível, que resulta em redução de volume do grânulo, aumento da firmeza do gel, aumento da opacidade gel e sinérese (SINGH et al., 2003; WHISTLER; BEMILLER, 1997).

A retrogradação pode ser afetada por fatores como o tipo de amido, concentração, temperatura, tempo de armazenamento, pH, processo de resfriamento, presença de outros compostos e da massa molecular dos polímeros envolvidos, sendo maior em cadeias de tamanho médio e grande; as cadeias menores desenvolvem movimento browniano, impedindo a formação de associações duráveis (AMANTE, 1986).

O amido quando retrogradado é insolúvel em água. Vale ressaltar que a retrogradação é irreversível, pois para as moléculas de amilose a formação do gel é irreversível, porém para as moléculas de amilopectina o gel formado é reversível a partir do seu aquecimento (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

O amido de mandioca foi o escolhido para a realização dessa pesquisa devido sua temperatura inicial de gelatinização, que em média, está em torno de 60 °C, além do gel apresentar baixa tendência a retrogradação (CHAI SAWANG; SUPHANTHARIKA, 2005; HOOVER, 2001; LACERDA, 2006).

## 2.6 ÓLEOS

Os lipídios definem um conjunto de substâncias químicas que, ao contrário das outras classes de compostos orgânicos, não são caracterizadas por algum grupo funcional comum, e sim pela sua alta solubilidade em solventes orgânicos e insolubilidade em água (DANTAS, 2006; JORGE, 2009). Os lipídios recebem as denominações de óleos, quando líquidos à temperatura ambiente, ou gorduras, quando sólidos à mesma temperatura (20°C). A diferença entre óleos e gorduras, à temperatura ambiente, reside na proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triacilgliceróis (JORGE, 2009).

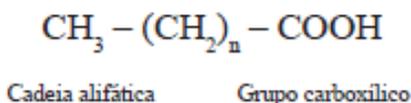
Os ácidos graxos, constituintes dos triacilglicerídeos, mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono, embora ácidos com menor ou maior número de átomos de carbono possam ser encontrados em vários óleos e gorduras (GARCIA, 2006).

Os triacilgliceróis são constituídos fundamentalmente de três ácidos unidos por ligações éster a uma molécula de glicerol. As

propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras dependem dos tipos e proporções dos ácidos graxos que os constituem, bem como do modo em que se distribuem na molécula de glicerol (BOBBIO; BOBBIO, 2001; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; JORGE, 2009).

Os ácidos graxos predominantes são cadeias alifáticas saturadas que contêm somente ligações carbono-carbono simples, que são denominadas saturadas e são os menos reativos quimicamente (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010) ou insaturadas que apresentam uma ou mais duplas ligações entre os carbonos nas suas moléculas, com um número par de átomos de carbono e um grupo carboxílico, conforme o esquema apresentado na Figura 20 (JORGE, 2009).

Figura 20. Representação química de um ácido graxo



Fonte: JORGE, 2009.

As propriedades físicas dos ácidos graxos e dos compostos que os contêm são largamente determinadas pelo comprimento e pelo grau de instauração da cadeia hidrocarbônica dos mesmos. O ponto de fusão dos ácidos graxos é fortemente influenciado pela presença de ligações duplas. Quando em configuração *cis* farão com que o ácido graxo se organize em uma configuração curvada, ocorrendo mais no estado líquido, a temperatura ambiente. Quanto mais ligações duplas forem adicionadas, mais curvada se tornará a molécula e menor ponto de fusão. Os ácidos graxos com ligações duplas na configuração *trans* são mais lineares, resultando em empacotamento mais forte das moléculas e em pontos de fusão mais elevados (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; JORGE, 2009; LEHNINGER; NELSON; COX, 1995; SOLOMONS, 2002).

A Figura 21 exemplifica a curvatura das moléculas *cis* e a sua ausência nas moléculas *trans* dos ácidos graxos insaturados.

Figura 21. Representação das moléculas cis e trans do ácido graxo insaturado



Fonte: DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010.

### 2.6.1 Óleo de Girassol

O girassol (*Helianthus annuus* L.) começou a ter seu uso como oleaginosa no fim da Primeira Guerra Mundial, atingindo importância a partir da Segunda Guerra. Na Europa, a antiga União Soviética foi por muito tempo a grande produtora mundial, principalmente na Ucrânia (CEAPAR, 2007).

A cultura do girassol vem sendo utilizada como opção de rotação e sucessão de culturas nas regiões produtoras de grãos, principalmente após a soja na região Centro-Oeste. É um cultivo rústico e econômico que não requer maquinário especializado. A maior tolerância à seca, a menor incidência de pragas e de doenças, além da ciclagem de nutrientes, são alguns fatores que possibilita sua expansão e consolidação como cultura técnica e economicamente viável (CEAPAR, 2007; EMBRAPA, 2016).

Considerando as principais culturas produtoras de óleo (culturas anuais e perenes), o girassol responde por 9%, logo após a palma de óleo (dendê) com 35%, a soja com 26% e a canola com 15% (EMBRAPA, 2016).

O óleo extraído do girassol tem boa aceitação no mercado, principalmente em virtude de seus atributos físico-químicos que permitem utilizá-lo, por exemplo, para produção de biodiesel e de óleo de cozinha, este rico em nutrientes (FREITAS, 2011). De maneira geral, a semente de girassol possui aproximadamente 24% de proteínas e 47,3% de matéria graxa em sua composição (JORGE, 2009).

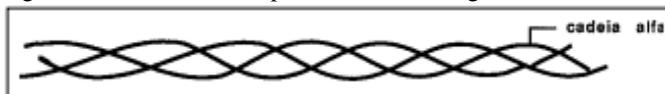
### 2.7 COLÁGENO

O termo “colágeno” é atualmente utilizado para denominar uma família de pelo menos 27 isoformas de proteínas encontradas em tecidos conjuntivos ao longo do corpo, como ossos, tendões, cartilagem, veias,

pele, dentes, bem como nos músculos (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; DEMAN, 1999; SADER, 2010). O colágeno é a maior classe de proteína fibrosa insolúvel encontrada na matriz extracelular e nos tecidos conectivos e está relacionado à função estrutural. Os colágenos tipo I, II e III são os mais abundantes do organismo. O tipo I está presente na pele, tendões, ligamentos e ossos; o tipo II, em cartilagem e humor vítreo; e o tipo III, em pele e músculos (VARGAS; AUDÍ; CARRASCOSA, 1997).

O colágeno tipo I (colágeno nativo ou tropocolágeno) é o mais abundante no reino animal e assim como em nosso corpo, constitui mais de 30% do total das proteínas. O colágeno tem uma sequência única e distinta de aminoácidos, e contém como característica em média 14% de hidroxiprolina, 16% de prolina e 26% de glicina (QUIROGA, 2013a). Cada molécula de colágeno é um bastão pequeno e rígido formado pelo entrelaçamento em tríplice hélice de três cadeias polipeptídicas, representada pela Figura 22, chamadas cadeias alfa (VARGAS; AUDÍ; CARRASCOSA, 1997).

Figura 22. Estrutura em tríplice hélice do colágeno.



Fonte: VARGAS; AUDÍ; CARRASCOSA, 1997.

A partir do colágeno tipo I são comumente obtidos o colágeno parcialmente hidrolisado (gelatina) e o colágeno hidrolisado. Para fins de produção industrial, a gelatina é obtida do colágeno através da hidrólise ácida ou alcalina (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; DEMAN, 1999; SOUZA, 2004).

### 2.7.1 Gelatina

A gelatina é um polímero natural que consiste em um pó quebradiço, translúcido, incolor ou amarelado e quase sem sabor, que se apresenta em folhas, escamas, fragmentos, pó fino ou grosso. É composta basicamente de 50,5% de carbono, 6,8% de hidrogênio, 17% de nitrogênio e 25,2% de oxigênio. É amplamente utilizado como um agente de gelificação em alimentos, produtos farmacêuticos, e indústria de cosméticos, pois constitui uma matéria prima de fácil aplicação e alta disponibilidade (EBNESAJJAD, 2012; NUR HANANI; ROOS;

KERRY, 2014). Suas principais funções são como agente gelificante, estabilizante, emulsificante, aerador, formador de filmes, espessante, para prevenção de sinérese e para dar cremosidade aos mais diferentes produtos (QUIROGA, 2013b).

A gelatina apresenta propriedades ambifílicas, isto é, apresenta grupos de aminoácidos hidrofílicos e hidrofóbicos na sua estrutura, na qual tanto as partes hidrofílicas quanto hidrofóbicas tendem a migrar para a superfície, reduzindo assim a tensão superficial de soluções aquosas. Isso faz com que a gelatina tenha várias propriedades aplicáveis na estabilização de espumas e emulsões (SCHRIEBER; GAREIS, 2007).

A gelatina é essencialmente colágeno desnaturado, onde ocorre a perda da estrutura tridimensional, e pode ser proveniente de processos químicos, enzimáticos ou térmicos. Os principais agentes de desnaturação são a mudança no pH, mudanças na concentração do sal e mudanças na temperatura (SENA, 2004).

Tem a capacidade de estabilizar superfícies através da formação de filme, uma característica muito importante para proteger uma fase dispersa em um determinado meio. Esses efeitos são muito úteis para a produção e estabilização de espumas e emulsões. A tensão superficial de sistemas aquosos pode ser reduzida com a ajuda da gelatina (INSUMOS, 2009).

Existem diferentes processos de fabricação da gelatina para os diferentes tipos de matérias-primas. Os mais usuais são o processo ácido e o processo alcalino, os quais se diferenciam no método empregado para separar as ligações de colágeno (INSUMOS, 2009; QUIROGA, 2013b).

A gelatina do tipo A é obtida, normalmente, da pele suína através do processo ácido, pois os suínos são abatidos em idade relativamente jovem, e sua pele não possui tantas ligações químicas, não havendo necessidade de um pré-tratamento alcalino intensivo e longo. Assim, um dia de tratamento ácido é suficiente para que o colágeno da pele suína possa ser diluído em água quente (INSUMOS, 2009).

Já no processo alcalino, a gelatina do tipo B é produzida a partir da osseína (osso triturado) pré-tratada ou da pele bovina lavada e picada. Nesse processo, as matérias primas são tratadas durante um período de três meses com hidróxido de cálcio saturado ou com hidróxido de sódio durante um período de uma a duas semanas. Após esses processos, a matéria prima é lavada e neutralizada através da adição de ácido. O sal

residual é eliminado através de intensiva lavagem com água (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

As diferenças básicas entre os tipos de gelatinas encontram-se no ponto isoelétrico obtido, que possui comportamento anfotérico, podendo apresentar carga positiva ou negativa dependendo do pH do sistema. A gelatina tipo A, normalmente apresenta ponto isoelétrico na faixa de pH de 7,0-9,0 ao passo que as gelatinas tipo B, entre pH 4,8-5,2 (BOBBIO; BOBBIO, 2001; PRESTES et al., 2013).

Já o colágeno hidrolisado é obtido por hidrólise química e enzimática sob condições controladas (SCHRIEBER; GAREIS, 2007). Depois do reaquecimento, processo que também destrói qualquer enzima residual, as soluções concentradas são geralmente secadas em *spray driers*. O pó resultante é solúvel em água fria (INSUMOS, 2009).

### *2.7.1.2 Força de Gel*

A força de gel da gelatina é expressa em Bloom. Os produtos comerciais podem variar desde baixo (<150), médio (150-220) até alto Bloom (>220). O Bloom da gelatina irá determinar a concentração necessária para que a dureza de gel desejada sejam atingidas, quanto mais alta a força do gel, menor a concentração necessária de gelatina para a formação deste gel (QUIROGA, 2013a).

### *2.7.1.3 Formação de Gel e Termorreversibilidade*

A gelatina é relativamente insolúvel em água fria, apenas intumescendo seus grânulos, que absorvem de 5 a 10 vezes seu peso em água. Aumentando a temperatura acima de 30-35°C, as partículas de gelatina intumescidas dissolvem-se, formando uma solução. Ao resfriar a solução até seu ponto de solidificação, a estrutura gelatinosa forma-se novamente (INSUMOS, 2009). A rigidez alcançada deve-se à desnaturação das proteínas, em que ocorre a quebra das ligações de hidrogênio modificando a estrutura espacial.

No início do resfriamento ocorre aumento de viscosidade, até que o gel esteja completamente formado. A rigidez do gel aumenta com o tempo, até chegar a um ponto de equilíbrio, o qual ocorre após cerca de 18 h de maturação (QUIROGA, 2013b).

Existem muitos fatores que afetam a temperatura na qual a gelificação ocorre e também como o gel atinge sua força máxima. Podem-se citar alguns destes fatores como componentes de alto peso

molecular, presença de sais, açúcares e polióis, compatibilidade com outros componentes, viscosidade, temperatura e tempo (QUIROGA, 2013a).

Tendo como referência, o uso da gelatina na indústria alimentícia, foi determinado a escolha da gelatina de Bloom 90 para a realização desse trabalho, pois gelatina de baixo poder de gelificação tem capacidade de incorporar ar e formar espumas estáveis (QUIROGA, 2013b).

## 2.8 CERÂMICAS CELULARES OBTIDAS POR ESPUMAÇÃO DIRETA E *GELCASTING*

Vários trabalhos são relatados na literatura com o uso da técnica da espumação direta seguida ou não do *gelcasting*, ou consolidação por amido. A Tabela 7 apresenta os principais trabalhos relatados na literatura com o uso dessas técnicas.

Tabela 7. Principais trabalhos relatados na literatura de espumação direta e *gelcasting* de cerâmicas celulares.

<b>Técnica</b>	<b>Agente porogênico</b>	<b>Agente gelificante</b>	<b>Referência</b>
Espumação direta/ Gelcasting/ Consolidação por amido	Amido de batata	Amido de batata	(LYCKFELDT ; FERREIRA, 1998)
Espumação direta/Gelcasting	–	Ágar	(OLHERO et al., 2000)
Espumação direta/Gelcasting	Ovalbumina	Ovalbumina	(DHARA; BHARGAVA, 2003)
Espumação direta/ Gelcasting/ Consolidação por amido	Amido de trigo	Amido de trigo	(PRABHAKA RAN et al., 2007)
Espumação direta/ Gelcasting/ Consolidação por amido	Amido de mandioca	Amido de mandioca	(MAO; WANG; SHIMAI, 2008)
Espumação direta/ Gelcasting	Agarose	Agarose	(POTOCZEK, 2008)
Espumação direta	–	Alcano	(BARG et al., 2009; MORAES, 2010)
Espumação direta/Gelcasting/pH	–	Quitosana	(BRANDI et al., 2011)
Espumação direta/ Gelcasting	Parafina	Colágeno	(SANCHES et al., 2014)
Espumação direta/ Gelcasting	Óleo de girassol	Colágeno	(SANCHES et al., 2015)

Fonte: Desenvolvida pelo autor

Lyckfeldt e Ferreira, (1998) testaram um método de consolidação da cerâmica porosa a partir do uso de amido de batata nativo e modificado como agente gelificante e formador de poros. Após o processamento, foram obtidas peças com porosidades finais entre 23 e 70%. Esse trabalho avaliou se o método *gelcasting* seguido de conformação por amido poderia ser utilizada no fabrico de várias cerâmicas porosas para aplicações de isolamento térmico, como filtros /

membranas e queimadores a gás, ou como biocerâmicas. Os autores mencionaram como principais vantagens a simplicidade do processo, as possibilidades de obter formas complexas usando vários materiais de molde e os equipamentos e materiais de processamento de baixo custo.

Olhero e colaboradores (2000) estudaram o efeito sinérgico de misturas de ágar e galactomanana para a consolidação de suspensões cerâmicas concentradas de alumina por gelcasting. Os autores não observaram se os agentes gelificantes também exercia função de agentes porogênicos.

Dhara e Bhargava, (2003) utilizaram suspensões aquosas à base de ovalbumina para a fabricação de espumas cerâmicas e metálicas com utilização de ácido nítrico e sacarose, obtendo porosidade superior a 95%.

Prabhakaran e colaboradores (2007) descreveram a preparação de cerâmicas macroporosas de alumina, utilizando partículas de trigo como agente gelificante e formador de poros, que por meio de aquecimento forma um gel forte. Após a sinterização, as peças cerâmicas apresentaram porosidade entre 67 e 76,7% com tamanho de poro variável.

Mao, Wang e Shimai, (2008) utilizaram o método de espumação direta com posterior conformação por amido de mandioca para a produção de cerâmicas porosas a partir da barbotina de sílica. Foram obtidos poros polidispersos com células maiores que 50  $\mu\text{m}$ .

Potoczek (2008) utilizou o biopolímero agarose como agente gelificante para o processamento de cerâmicas celulares por espumação direta seguida de gelcasting. O autor relatou que a alta viscosidade da solução de agarose dificulta o processo, porém obtiveram peças com alta porosidade, entre 86 e 90%.

A produção de cerâmicas porosas por espumação direta estabilizada por surfactante também foi feita a partir da aeração por agitação da fase alcano. Nesse caso, foram obtidas cerâmicas com elevado desempenho com porosidades até 90% (BARG et al., 2009).

Moraes (2010) também utilizou espumação direta de alcanos por agitação, sendo o alcano o agente porogênico. Em alguns de seus testes, utilizou amido para melhorar as características estruturais da cerâmica. Foram obtidas membranas de alumina com alta porosidade, variando de 74 a 84%.

Brandi e colaboradores (2011) utilizaram a gelificação da quitosana através das mudanças de pH, o que possibilitou a utilização de uma menor quantidade de material orgânico não sendo necessário a

utilização de agentes de reticulação. Através da combinação da técnica de gelcasting com variação de pH, os autores produziram peças cerâmicas com porosidade aparente maior que 65% para as peças sinterizadas à 1100°C e valores menores de porosidade com o aumento da temperatura de sinterização.

Sanches e colaboradores (2014) obtiveram cerâmicas celulares altamente porosas através de suspensões de alumina com parafina líquida e colágeno, com função gelificantes, porogênicos e de consolidação cerâmica. Os autores obtiveram cerâmicas com porosidade total entre 55 e 75%.

Sanches e colaboradores (2015) desenvolveram cerâmicas celulares com alta porosidade à base de alumina através da emulsificação do óleo de girassol usando colágeno como agente gelificante. A porosidade total variou entre 53 e 67%.

Diversos autores trabalharam com consolidação por amido, algumas diferenças estão na fonte do amido, nativos ou modificados, precedidos ou não por alguma outra técnica como gelcasting, emulsificação, espumação direta, além de diferentes materiais cerâmicos, alumina, sílica, mulita, entre outros. Alguns utilizaram o amido apenas para melhorar as características estruturais, outros como agente formador de poros, no geral, as peças cerâmicas obtidas possuíam alta porosidade (ČERNÝ et al., 2015; KHATTAB; WAHSH; KHALIL, 2012; LI; WANG; ZHOU, 2013; TALOU; CAMERUCCI, 2015; ŽIVCOVÁ et al., 2009).

A proposta desse trabalho é utilizar em conjunto a gelatina suína de baixo bloom, o amido de mandioca e o óleo de girassol para obter cerâmicas celulares a base de alumina realizando o estudo reológico das emulsões e a caracterização das peças cerâmicas.



### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAL

Foi utilizada na produção das suspensões a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) comercial (CT-3000SG, Almatís) com diâmetro médio de partícula ( $D_{50}$ ) de 0,5  $\mu\text{m}$ , área superficial de 7,5  $\text{m}^2/\text{g}$  e 99,7% de pureza.

Um ácido poliacrílico [ $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Na})$ ] (Dolapix CE 64, Zschimmer & Schwarz) de baixo peso molecular (320 g/mol) foi utilizado como agente dispersante para conferir estabilidade às suspensões, evitando a sedimentação das partículas de alumina dispersas em água destilada. O volume utilizado variou de acordo com a concentração de sólidos.

No preparo das amostras cerâmicas as suspensões foram emulsificadas, utilizando como agente porogênico óleo de girassol (marca Liza) com densidade de 0,92  $\text{g}/\text{cm}^3$  a 20 °C, além do amido extraído da mandioca no Laboratório de Sistemas Porosos (LASIPO/UFSC). A mandioca foi adquirida em mercado local de Florianópolis, SC, para posterior extração do amido, também utilizado como agente gelificante.

Foi utilizada gelatina suína de índice Bloom 90 (marca Gelnex) como ligante e agente gelificante para auxiliar na consolidação das amostras.

Como tensoativo aniônico e emulsificante, foi utilizado o dodecil sulfato de sódio (SDS) na concentração de 1 g/L (marca Vetec, em proporção de 6% (v/v) em relação ao volume de emulsão.

#### 3.2 MÉTODOS

##### 3.2.1 Extração da Fécula

Foram adquiridos 5,50 kg de mandioca in natura, os quais foram lavados em água corrente para retirada da areia e demais sujidades. Após este processo, a mandioca foi descascada, obtendo-se 4,47 kg, novamente lavada em água corrente, fragmentada e triturada em liquidificador comum numa proporção de 200 g de mandioca para 1 L de água até homogeneização. O material moído foi passado através de peneira de 150 mesh (0,105 mm) para separação das fibras. Em seguida foi mantido em repouso por aproximadamente 12 h à temperatura ambiente, para decantação do amido. O sobrenadante foi descartado e o

amido foi lavada mais quatro vezes com água destilada, com intervalos de 3 h entre cada lavagem, e seco em estufa com circulação forçada de ar a 30°C por 48 h. O amido seco foi peneirado para retirada de possíveis aglomerados e pesado, o que resultou em 1,30 kg e rendimento de 29,08%. Esses resultados são compatíveis com a literatura pois, segundo LACERDA (2006), este tubérculo contém de 25 a 30% de amido em sua constituição.

### 3.2.2 Planejamento Experimental

A execução de um planejamento de experimento tem por finalidade fornecer informações sobre o relacionamento de diferentes fatores, ou seja, explicitar quais são os impactos de cada fator na resposta analisada e como eles se relacionam em nível de interação entre fatores. Sendo assim, o planejamento de experimentos é uma abordagem utilizada para montagem e organização de um experimento, definindo a priori quais são os fatores e os níveis das variáveis envolvidas, a fim de avaliar como esses fatores influenciam nas respostas do processo. É, portanto, uma técnica de extrema importância para a indústria, pois seu correto emprego permite identificar o comportamento de diversos fatores conjuntamente, e como estes podem influenciar os resultados.

Planejamentos fatoriais fracionados têm um número de experimentos dado por  $2^{k-p} + C$ , onde  $k$  é o número de variáveis,  $C$  é o número de réplica no ponto central e  $p$  é um número inteiro que indica o quão fracionado será o planejamento experimental (BRUNS; SCARMINIO; NETO, 1995).

Para o presente estudo, foi elaborado um planejamento Fatorial Fracionado com Pontos Centrais, contendo quatro variáveis de entrada, três níveis e três repetições no ponto central, totalizando onze experimentos, explicitados na Tabela 9 mantendo a quantidade de surfactante e agitação constantes. Foram determinadas como variáveis de entrada a concentração de sólidos na suspensão (v/v), a razão de gelatina em relação à água, a razão de fécula em relação à água e a razão óleo em água, conforme Tabela 8, visto que essas variáveis influenciam as características finais das cerâmicas celulares, como é relatado por diversos autores (BARG et al., 2009; SANCHES et al., 2014; VITORINO; ABRANTES; FRADE, 2013a, 2013b).

Tabela 8. Variáveis de entrada e níveis utilizados no preparo das suspensões emulsificadas com óleo de girassol, gelatina e amido.

Níveis	Concentração de sólidos (vol%)	Gelatina (m%)	Amido (m%)	Óleo/água (v/v)
-1	40	1	1	1,0
0	45	2	2	1,5
+1	50	3	3	2,0

Tabela 9. Combinação entre os níveis segundo o planejamento fatorial fracionado com ponto central.

Experimento	Concentração de sólidos (vol%)	Gelatina (m%)	Amido (m%)	Óleo/água (v/v)
<b>A1</b>	40	1	1	1,0
<b>A2</b>	50	1	1	2,0
<b>A3</b>	40	3	1	2,0
<b>A4</b>	50	3	1	1,0
<b>A5</b>	40	1	3	2,0
<b>A6</b>	50	1	3	1,0
<b>A7</b>	40	3	3	1,0
<b>A8</b>	50	3	3	2,0
<b>A9</b>	45	2	2	1,5
<b>A10</b>	45	2	2	1,5
<b>A11</b>	45	2	2	1,5

Foram obtidas como variáveis de resposta a porosidade total, porosidade aberta, porosidade fechada, tamanho médio de poro, viscosidade e resistência à compressão.

### 3.2.3 Curva de Defloculação

O óxido de alumínio é tido como um material liofóbico, ou seja, é um material que possui baixa energia de interação com a água (HIEMENZ, 1986). Assim, ao adicioná-lo na forma de pó à água, as partículas atraem-se mutuamente, resultando em uma suspensão floculada que ocorre devido às forças de van der Waals (HORN, 1990).

Com o objetivo de eliminar esses efeitos, são utilizadas substâncias que buscam neutralizar essa interação entre as partículas. Tais substâncias, denominadas defloculantes ou dispersantes (ORTEGA et al., 1997c), devem eliminar os aglomerados, buscando sempre

suspensões dispersas que, além disso, apresentam menor viscosidade para maiores concentrações de sólidos no processo (OLIVEIRA et al., 2000).

A eficiência dos defloculantes é comumente analisada em laboratório através de curvas de defloculação. A curva de defloculação é uma representação gráfica do comportamento reológico de uma suspensão, onde é possível analisar a variação da viscosidade ou tempo de escoamento com o objetivo de determinar a concentração ideal de defloculante necessário para conduzir a suspensão a seus menores valores de viscosidade aparente (DELAVI, 2010).

Curvas de defloculação foram elaboradas para avaliar o efeito do dispersante sobre as suspensões cerâmicas através de medidas da viscosidade da suspensão com diferentes concentrações de sólido em função do teor de dispersante adicionado.

Para a realização dos ensaios, foram preparadas suspensões de alumina com as concentrações utilizadas na realização desse trabalho (40, 45 e 50 vol%). A essas suspensões foram adicionadas alíquotas do dispersante Dolapix CE 64, variando de 0,4 a 1,0% em relação à massa de alumina. Também foi utilizado 0,74 m% de dispersante, com base na literatura (CONEJO, 2012; MORAES, 2010).

As suspensões foram preparadas em água destilada sob agitação de 500 rpm em agitador mecânico (Fisatom, modelo 713D) e adicionou-se o dispersante, deixando em agitação por cerca de 5 min para melhor homogeneização. Ainda sob agitação, foi adicionado lentamente o pó de alumina e elevada a agitação para 1500 rpm por 60 min. Para melhor dispersão, as suspensões foram agitadas em ultrassom por 1 min.

A viscosidade foi medida através do viscosímetro rotacional com configuração de cilindros concêntricos (Thermo Haake, VT550) com aumento da taxa de cisalhamento de 1 a 600 s<sup>-1</sup>, e em seguida sob taxa decrescente de cisalhamento, a 70 °C, temperatura utilizada durante a gelificação das emulsões. A curva de defloculação foi obtida através do gráfico da curva de viscosidade para cada quantidade de defloculante adicionado.

### 3.2.4 Preparo das Emulsões

Após a medida da curva de defloculação foram preparadas suspensões aquosas de alumina com concentrações de 40, 45 e 50% em volume de suspensão e diferentes concentrações de dispersante em relação ao volume de suspensão de alumina (1,0, 1,0 e 0,6% em relação

à massa de alumina, respectivamente). Primeiramente, colocou-se água destilada sob agitação de 500 rpm em agitador mecânico e adicionou-se dispersante, deixando em agitação por cerca de 5 min para garantir melhor homogeneização. Ainda sob agitação, foi adicionado lentamente o pó de alumina e elevada a agitação para 1500 rpm por 60 min.

Para a preparação das emulsões cerâmicas, foi utilizado óleo de girassol na proporção (v/v) de 1:1, 1:1,5 e 1:2 (água/óleo). O óleo foi adicionado lentamente à suspensão em agitação de 800 rpm, aquecida em banho maria à 70 °C, seguido da adição do surfactante dodecil sulfato de sódio (6 vol% em relação ao volume total da suspensão emulsificada com concentração de 1 mg/cm<sup>3</sup>), da gelatina e do amido, ambos variando entre 1, 2 e 3% em relação a massa de água, de acordo com o planejamento experimental. A taxa de agitação foi aumentada para 1000 rpm e mantida por diferentes tempos para cada concentração de sólidos. Os tempos para emulsificação dos componentes de cada emulsão foi determinado experimentalmente e estão apresentados na Tabela 10. Os detalhes dos experimentos podem ser visualizados na Tabela 9, no tópico sobre planejamento experimental.

Tabela 10. Tempo necessário para emulsificação das diferentes concentrações de sólidos.

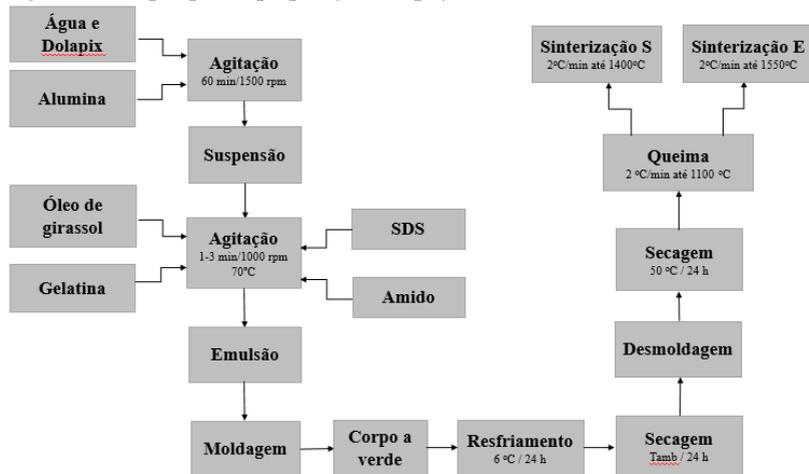
<b>Concentração de Sólidos (vol%)</b>	<b>Tempo para Emulsificação (min)</b>
40	2,5
45	3
50	1

Ao fim do processo, a emulsão foi vertida em moldes de polipropileno, e estes levados à geladeira por 24 h para completar a gelificação. Posteriormente, foram mantidas à temperatura ambiente na capela por mais 24 h para auxiliar na secagem e rigidez dos corpos a verde. As peças foram retiradas dos moldes e colocadas na estufa à 50 °C para auxiliar na remoção da água livre antes da eliminação dos orgânicos.

A remoção dos orgânicos foi realizada em uma mufla (Jung, LF0612), com taxa de aquecimento de 2 °C/min até 1100 °C com 2 h de patamar. A sinterização foi realizada em duas temperaturas (1400 e 1550 °C) em forno tubular (Fortlab, FT-1700/H/GAS) sob taxa de

aquecimento de 2 °C/min com patamar de 2 h na temperatura final. Todas as etapas da preparação das peças cerâmicas podem ser visualizadas no fluxograma da Figura 23.

Figura 23. Etapas para a preparação das peças cerâmicas celulares.



Fonte: Desenvolvida pelo autor

### 3.2.5 Análise Reológica

O comportamento reológico de uma substância é determinado pela resposta que oferece a uma tensão externa ou deformação (MORENO, 2005). O comportamento reológico das suspensões emulsificadas 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 70 °C.

### 3.2.6 Análise Termogravimétrica

É uma técnica termoanalítica que acompanha a variação (perda e/ou ganho) da massa da amostra, em função do tempo ou da temperatura através de uma termobalança (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

A análise termogravimétrica (Shimadzu TGA-50) foi realizada em taxa de aquecimento de 2 °C/min na faixa de 15 a 1100 °C com

atmosfera controlada de ar sintético a uma taxa de fluxo de 20 mL/min em corpo a verde pelo equipamento.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PEÇAS CERÂMICAS

#### 3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento de tungstênio mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 3,0 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons (UFOP, 2016).

Através do MEV (SEM-HITACHI TM3030), foi realizada a caracterização das microestruturas das cerâmicas celulares. As amostras foram fraturadas e recobertas com ouro. A imagem de cada amostra foi analisada por meio do software ImageJ para determinar a média do diâmetros dos poros, para isso, foram realizadas 12 medidas aleatórias em cada imagem.

#### 3.3.2 Porosidade

O método de Arquimedes foi utilizado para determinar a porosidade total ( $x$ ) por ser um método bem aceito na literatura ( LI; WU; ZHU, 2013; SANCHES et al., 2014;).

Foram feitas as medidas de massa das amostras secas ( $w_1$ ), e impregnadas com água, não imersas ( $w_2$ ) e imersas ( $w_3$ ), de acordo com a Equação (2):

$$x = 1 - \left( \frac{\rho_w}{\rho_{th}} \right) \left( \frac{w_1}{w_2 - w_3} \right) \quad (7)$$

onde  $\rho_w$  é a massa específica da água a 25 °C 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 3 e 4 (ASTM C20-00, 2015).

$$x_o = \left( \frac{w_2 - w_1}{w_2 - w_3} \right) \quad (8)$$

$$x_c = 1 - \left( \frac{\rho_w}{\rho_{th}} \right) \left( \frac{w_1}{w_2 - w_3} \right) - \left( \frac{w_2 - w_1}{w_2 - w_3} \right) \quad (9)$$

### 3.3.3 Resistência Mecânica

As propriedades mecânicas aparecem quando o material está sujeito a esforços de natureza mecânica. Isso quer dizer que essas propriedades determinam a maior ou menor capacidade que o material tem para transmitir ou resistir aos esforços que lhe são aplicados (MARINHO, 2000).

O ensaio de resistência mecânica foi realizada de acordo com a norma ASTM C133-97 (ASTM C133-97, 2015). Foram produzidas 5 peças cerâmicas cilíndricas para cada formulação com dimensões 1,0:1,0 cm de comprimento e largura. O ensaio aplicado foi de compressão por meio de uma máquina universal de ensaios (EMIC, DL 2000) com velocidade de travessa de 1,3 mm/min e célula de carga de 20 kN.

### 3.3.4 Microtomografia de Raios-X

A microtomografia computadorizada de raios-X ( $\mu$ CT) é uma técnica relativamente recente que permite a obtenção de imagens 3-D da microestrutura de materiais com resolução de até 0,7  $\mu$ m (LMPT, 2016).

A  $\mu$ CT é uma técnica não-destrutiva. Fundamenta-se na atenuação de feixes de raios X que, ao atravessar um objeto em análise em diversos ângulos, possibilita a reconstrução da sua estrutura interna (STEPPE et al., 2004; WERNERSSON; BRUN; HENDRIKS, 2009).

As imagens de tomografia computadorizada foram obtidas utilizando um scanner (Versa XRM-500  $\mu$ -CT) equipado com um tubo de microfoco de raios-X e uma câmera CCD com uma resolução de 2048  $\times$  2048 pixels. Foram analisadas amostras cilíndricas com cerca de 2 mm de altura e 0,5 mm de diâmetro.

A caracterização do meio poroso foi realizada através do software de análise de imagens Imago, desenvolvido no Laboratório de Materiais Porosos e Propriedades Termofísicas (LMPT/UFSC), em parceria com a empresa brasileira de Software ESSS (Engineering Simulation and Scientific Software) e Petrobras.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CURVA DE DEFLOCULAÇÃO

A Figura 24 apresenta o comportamento reológico das suspensões de alumina com a variação da concentração de defloculante. É possível observar a diminuição da viscosidade aparente em todas as concentrações de sólidos e a evidente presença da histerese nas curvas com 0,40 m% de dispersante das suspensões com 40 e 45 vol% de sólidos (Figs. 24a e 24b).

As curvas de viscosidade obtidas com a menor concentração de dispersante e a que obteve melhor resultado quanto à diminuição da viscosidade e/ou menor histerese são comparadas na parte superior da Figura 24 para cada concentração de sólidos.

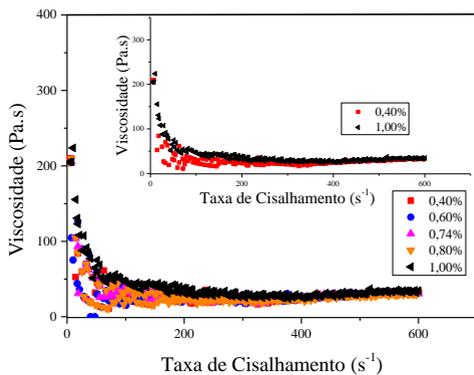
Na Figura 24a, observa-se que as curvas de viscosidade, para os valores escolhidos de defloculante, têm comportamentos semelhantes quase se sobrepondo umas às outras. Porém, nota-se que no início de cada das curvas com concentrações de dispersante entre 0,40 e 0,80 m% há maior histerese quando comparada à curva com 1,00 m%.

As curvas obtidas para 45 vol% de sólidos, a concentração de 0,40 m% de dispersante não é eficiente para deflocular esta suspensão. As demais quantidades de defloculantes tiveram comportamento semelhantes entre si, praticamente se sobrepondo umas às outras, porém a concentração com 1,00 m% de dispersante obteve menor viscosidade.

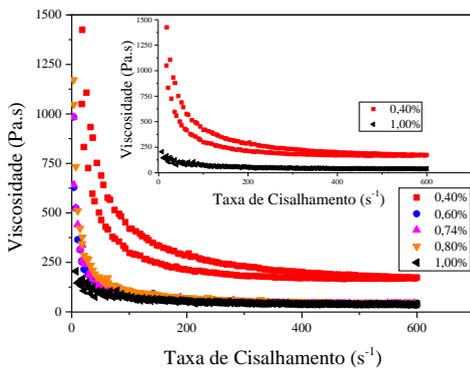
Na Figura 24c, com 50 vol% de sólidos, não é possível observar presença de histerese. As concentrações entre 0,60 e 0,80 m% são bem próximas, se sobrepondo quase que inteiramente umas às outras. Para concentrações com 0,40 e 1,00 m% apesar de não haver histerese, os valores de viscosidade foram maiores.

A presença da histerese está relacionada com o estado de defloculação (estabilidade) da suspensão. Segundo os autores Horn, (1990) e Ortega e colaboradores (1997) enquanto a suspensão não atinge o estado defloculado, apresenta alto grau de tixotropia, a qual desaparece à medida que a defloculação acontece. É um comportamento esperado, visto que a análise objetiva determinar qual a melhor concentração de dispersante para estabilizar a suspensão. Portanto, a presença de tixotropia ressalta a instabilidade da suspensão, sendo um comportamento típico de suspensões floculadas. Quando aplicada uma taxa de cisalhamento capaz de romper os flocos, a água aprisionada no seu interior é liberada, diminuindo a viscosidade do sistema.

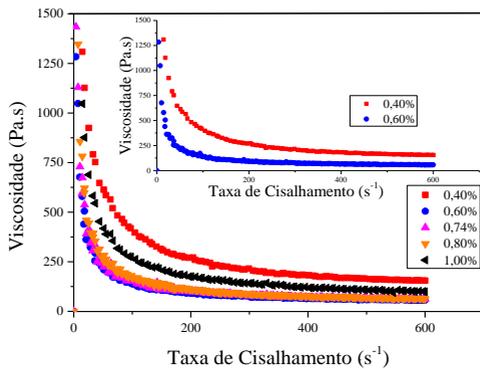
Figura 24. Viscosidade aparente das suspensões em função da concentração de defloculante (m% de alumina) para diferentes concentrações de sólidos (vol%). (a) 40% (b) 45% (c) 50%.



(a) 40%



(b) 45%



(c) 50%

No entanto, nas suspensões floculadas, a recuperação da estrutura não é imediata, demandando um certo período de tempo, o que caracteriza o comportamento tixotrópico e a presença da histerese. Quando a suspensão se encontra no seu estado defloculado, a recuperação da estrutura ocorre de forma imediata. Logo, não há presença de histerese (curva de histerese igual a zero), caracterizando um comportamento reológico pseudoplástico.

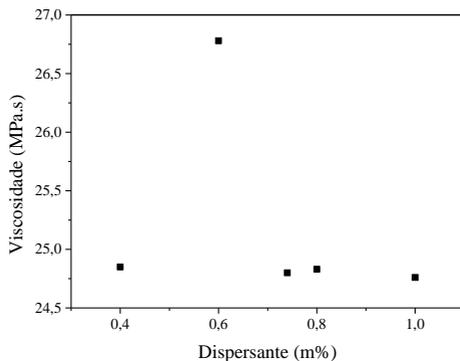
Tem-se a ideia generalizada de que a adição de defloculante sempre aumenta a estabilidade e reduz a viscosidade de uma suspensão. Entretanto, esta não é uma regra geral, como mostra a Figura 24.

A suspensão com 45 vol% de sólidos contendo 0,60, 0,74, 0,80 e 1,00 m% de dispersante apresentaram valores próximos de viscosidade e ausência de histerese (Fig. 24b). A concentração ótima de dispersante escolhida para essa carga de sólidos foi 1,00 m% de dispersante, pois os valores de viscosidade na taxa de cisalhamento crescente e decrescente são menores que para as demais concentrações.

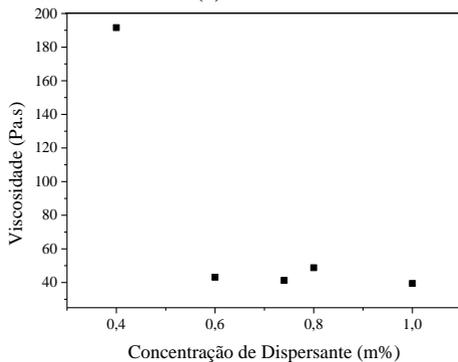
Para a suspensão com 50 vol% de sólidos, as curvas de viscosidade são bem semelhantes nas concentrações 0,60, 0,74 e 0,80 m% de dispersante. Nessas condições, essas curvas praticamente se sobrepõem. Com isso, optou-se pela curva que utiliza menor concentração de defloculante, 0,60 m%.

Na Figura 25 é possível visualizar de forma mais clara os menores valores de viscosidade quando uma taxa de cisalhamento é fixada em  $400 \text{ s}^{-1}$ , taxa em que as curvas atingem o equilíbrio.

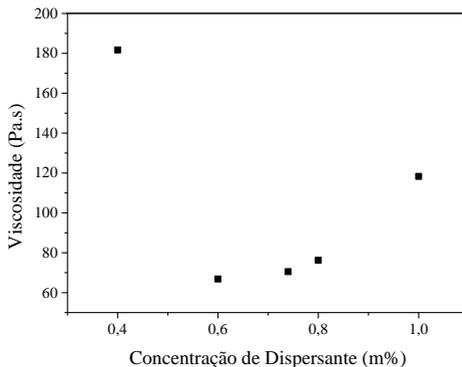
Figura 25. Curva de defloculação das suspensões em função da concentração de defloculante (m% de alumina) para diferentes concentrações de sólidos (vol%). (a) 40% (b) 45% (c) 50% com taxa constante de  $400 \text{ s}^{-1}$ .



(a) 40%



(b) 45%



(c) 50%

## 4.2 COMPORTAMENTO REOLÓGICO

A Figura 26 mostra as curvas de fluxo das suspensões emulsificadas com óleo de girassol, amido e gelatina. Observa-se que todas as curvas apresentam comportamento pseudoplástico, visto que todos os valores de  $n$  são menores que 1, com tensão de escoamento inicial diferente de zero, comportamento típico de emulsões, suspensões coloidais e/ou concentradas (DALVIN, 2011; SANCHES et al., 2015).

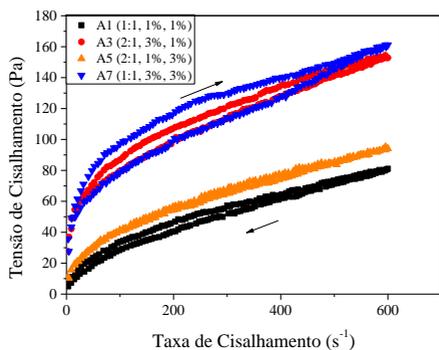
O comportamento pseudoplástico caracteriza-se por um decréscimo na viscosidade aparente com o aumento da tensão ou taxa de cisalhamento. Isso pode ser explicado através das forças de van der Waals, que originam fracos aglomerados de partículas que são desfeitos pela tensão de cisalhamento aplicada. Em altas taxas de cisalhamento, as partículas tendem a se orientar numa mesma direção, contribuindo para o decréscimo da viscosidade da suspensão. Com a diminuição da tensão de cisalhamento, pode ocorrer a formação dos aglomerados, o que volta a aumentar a viscosidade (DALVIN, 2011).

Observa-se através da ANOVA, Tabela 11, que a histerese é influenciada, de forma significativa, pela concentração de sólidos e pela porcentagem de gelatina adicionada. Nota-se que os valores de histerese para as amostras com a mesma concentração de gelatina são maiores nas suspensões com 50 vol% de sólidos do que nas com 40 vol% de sólidos. As suspensões com 45 vol% de sólidos são repetições do ponto central e apresentam valores intermediários de histerese. Porém, de acordo com o Teste de Duncan ( $p \leq 0.05$ ), as amostras com 50 vol% de sólidos, A2 (1 m% gelatina) e A8 (3 m% gelatina) não apresentaram diferença estatisticamente significativa, assim como as amostras A4 e A8, ambas com 3 m% de gelatina. As amostras com 40 vol% de sólidos e 3 m% de gelatina, A3 e A7, também não possuem diferença significativa.

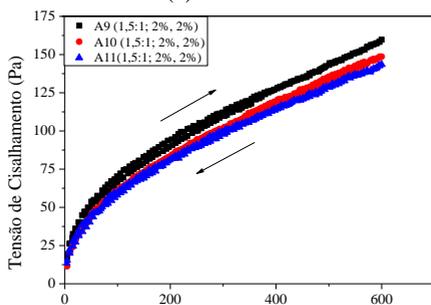
Tabela 11. ANOVA para histerese das suspensões emulsificadas

Efeito	ANOVA				
	SS	Df	MS	F	P
<b>Sólidos (vol%)</b>	13498	1	13498	26,920	0,002
<b>Gelatina (m%)</b>	4958,1	1	4958,1	9,890	0,020
<b>Amido (m%)</b>	69,150	1	69,150	0,140	0,723
<b>Óleo:água</b>	305,79	1	305,79	0,610	0,464
<b>Erro</b>	3008,5	6	501,42		
<b>Total SS</b>	21840	10			

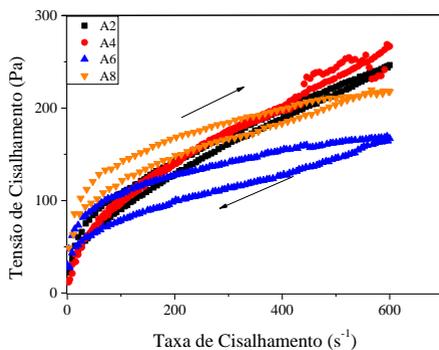
Figura 26. Curvas de fluxo das suspensões emulsificadas com óleo de soja para suspensões com diferentes concentrações de sólidos (vol%): (a) 40%; (b) 45%; (c) 50%. Dados entre parênteses são óleo:água (v/v), gelatina (m%), amido (m%).



(a) 40 vol%



(b) 45 vol%



(c) 50 vol%

Nas emulsões com 40 vol% de sólidos, os valores de histerese são menores para as amostras com menor concentração de gelatina (A1 e A5) e maiores para as amostras A3 e A7, que possuem 3 m% de gelatina. O mesmo ocorre para as amostras com 50 vol% de sólidos. As amostras com 1 m% de gelatina (A2 e A6) apresentam menores valores de histerese quando comparadas às outras com 3 m% (A4 e A8). Porém, de acordo com Teste de Duncan, não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre as amostras A2 (191,4 MPa/s) e A8 (200,2 MPa/s), 1 e 3 m% de gelatina, respectivamente (Tab. 12).

De acordo com os valores obtidos através da área das curvas de fluxo para ponto central (A9, A10 e A11), observou-se boa reprodutibilidade dos experimentos em relação à histerese (valor médio  $117 \pm 5$  MPa/s), podendo ser melhor visualizado na Fig. 26b. Na Tabela 12, estão os valores de histerese com desvio padrão para cada amostra e o teste de Duncan.

Tabela 12. Valores de histerese das suspensões emulsificadas para cada amostra. Dados entre parênteses são concentração de sólidos (vol%), gelatina (m%), amido (m%), óleo:água (v/v).

<b>Amostra</b>	<b>Histerese (MPa/s)</b>
<b>A1 (40%, 1%, 1%, 1:1)</b>	61,8 ± 2,1
<b>A2 (50%, 1%, 1%, 2:1)</b>	191,4 <sup>a</sup> ± 3,2
<b>A3 (40%, 3%, 1%, 2:1)</b>	135,8 <sup>b</sup> ± 3,7
<b>A4 (50%, 3%, 1%, 1:1)</b>	201,4 <sup>c</sup> ± 2,1
<b>A5 (40%, 1%, 3%, 2:1)</b>	75,9 ± 1,5
<b>A6 (50%, 1%, 3%, 1:1)</b>	149,9 ± 0,1
<b>A7 (40%, 3%, 3%, 1:1)</b>	140,8 <sup>b</sup> ± 3,2
<b>A8 (50%, 3%, 3%, 2:1)</b>	200,2 <sup>a,c</sup> ± 2,5
<b>A9 (45%, 2%, 2%, 1,5:1)</b>	123,2 <sup>d</sup> ± 1,7
<b>A10(45%, 2%, 2%, 1,5:1)</b>	117,0 <sup>d</sup> ± 2,0
<b>A11(45%, 2%, 2%, 1,5:1)</b>	113,0 <sup>d</sup> ± 1,21

As letras superescritas significam diferença estatística significativa ( $p \leq 0,05$ ) para o teste de Duncan; as letras iguais indicam que não há diferença.

Para as emulsões com 40 vol% de sólidos os valores de histerese, expostos na Tabela 12, variam entre 61,8 MPa/s para a amostra A1, que possui a combinação de fatores de nível baixo (-1), e 140,8 MPa/s para a amostra A7 que possui nível alto (+1) para quantidade de gelatina. Para as amostras da concentração de 50 vol% de sólidos, varia de 149,9 MPa/s para a amostra A6 que possui nível -1 de gelatina, e 201,4 MPa/s

para a amostra A4 que possui nível +1 para gelatina. As emulsões com 45 vol% de sólidos possuem valores medianos, o que se explica por serem repetições do ponto central. Os valores são próximos entre as três amostras, variando entre 113,0 e 123,2 MPa/s. Pode-se afirmar que a concentração de sólidos e porcentagem de gelatina contribuem de forma positiva para o aumento da histerese.

A histerese representada nesse caso mostra o comportamento tixotrópico da suspensão emulsificada, devido à característica de que os valores de tensão de cisalhamento obtidos na curva crescente são maiores que os valores obtidos na curva decrescente. Esse é um comportamento descrito por diversos autores para suspensões cerâmicas (HOTZA et al., 1998; LEAL et al., 2007; ROCHA, 2007; SANCHES et al., 2015). Além disso, com o cisalhamento, as partículas tendem a se orientar na direção do fluxo, diminuindo a viscosidade. Mas existem outros possíveis efeitos derivados do cisalhamento, como o estiramento, em dissoluções de polímeros de cadeia comprida, a deformação ou a desaglomeração (MORENO, 2005).

De acordo com a ANOVA apresentada na Tabela 13, a concentração de sólidos interfere significativamente para o aumento da viscosidade. Como pode ser visto na Tabela 14, as amostras A2, A4, A6 e A8 (50 vol% de sólidos) apresentam maior viscosidade (554 mPa·s em média) que as amostras com 40 vol% de sólidos (292 mPa·s em média). As amostras com 45 vol% de sólidos apresentaram viscosidade de 349 mPa·s. No entanto, de acordo com o teste de Duncan, as amostras com 40 vol% de sólidos (A3, A5 e A7) não diferem estatisticamente das amostras do ponto central (A9, A10 e A11).

O modelo de Herschel-Bulkley foi o mais bem adaptado aos resultados encontrados. Os parâmetros de ajuste foram índice de consistência ( $k$ ), a constante de pseudoplasticidade ( $n$ ), a qual indica o desvio do comportamento plástico ideal ou de Bingham (quando  $n=1$ ), tensão de cisalhamento inicial ( $\tau_0$ ) e viscosidade com o desvio padrão e o teste de Duncan que são apresentados na Tabela 14.

Tabela 13. ANOVA para viscosidade das suspensões emulsificadas.

<b>Efeito</b>	<b>ANOVA</b>				
	<b>SS</b>	<b>Df</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
<b>Sólidos (vol%)</b>	0,137	1	0,137	34,387	0,001
<b>Gelatina (m%)</b>	0,022	1	0,022	5,507	0,057
<b>Amido (m%)</b>	0,001	1	0,001	0,001	0,979
<b>Óleo:água</b>	0,001	1	0,001	0,001	0,979
<b>Erro</b>	0,024	6	0,004		
<b>Total SS</b>	0,184	10			

-

Tabela 14. Parâmetros da equação de Herschel-Bulkley sob taxa de cisalhamento crescente ( $\tau'_0, k', n'$ ) e taxa de cisalhamento decrescente ( $\tau''_0, k'', n''$ ) para as suspensões emulsificadas.

Amostra	Taxa de Cisalhamento Crescente				Taxa de Cisalhamento Decrescente				
	* $n_{50}$ (Pa.s)	$\tau'_0$ (Pa)	$k'$ (Pa.s <sup>b</sup> )	$n'$	R <sup>2</sup>	$\tau''_0$ (Pa)	$k''$ (Pa.s <sup>b</sup> )	$n''$	R <sup>2</sup>
<b>A1</b>	0,19 <sup>a</sup> ±0,01	3,65	4,07	0,55	0,99	2,98	10,44	0,51	0,99
<b>A2</b>	0,54 <sup>b</sup> ±0,08	9,60	1,30	0,74	0,99	2,49	3,40	0,66	0,99
<b>A3</b>	0,38 <sup>c</sup> ±0,11	39,27	1,64	0,53	0,99	3,77	21,44	0,34	0,99
<b>A4</b>	0,59 <sup>b,d</sup> ±0,11	22,46	3,00	0,64	0,99	10,71	92,52	0,21	0,99
<b>A5</b>	0,22 <sup>a,e</sup> ±0,03	9,85	1,67	0,46	0,99	6,01	40,84	0,40	0,98
<b>A6</b>	0,54 <sup>a,e,f</sup> ±0,01	13,93	0,58	0,65	0,99	2,52	53,50	0,24	0,99
<b>A7</b>	0,38 <sup>c,g</sup> ±0,07	61,99	10,84	0,39	0,99	9,87	55,84	0,19	0,99
<b>A8</b>	0,60 <sup>b,d</sup> ±0,06	30,90	2,35	0,53	0,99	10,41	45,34	0,24	0,99
<b>A9</b>	0,29 <sup>c,e,f,g</sup> ±0,01	8,35	1,92	0,49	0,99	2,92	4,93	0,42	0,99
<b>A10</b>	0,34 <sup>c,e,f,g</sup> ±0,01	6,18	2,29	0,75	0,99	3,21	2,44	0,70	0,99
<b>A11</b>	0,41 <sup>c,e,f,g</sup> ±0,03	5,75	2,64	0,70	0,99	4,68	5,05	0,47	0,99

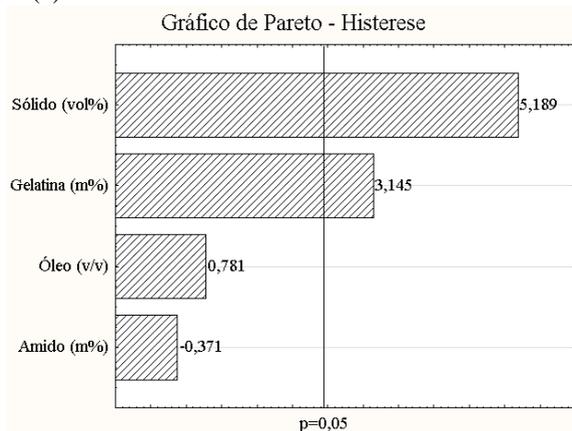
As letras sobrescritas significam diferença estatística significativa ( $p \leq 0,05$ ) para o teste de Duncan; as letras iguais indicam que não há diferença.

O índice de consistência ( $k$ ) indica o grau de resistência do fluido ao fluir, ou seja, quanto maior a diferença entre os dois valores de  $k$ , maior é a histerese encontrada. O limite de escoamento,  $\tau_0$ , representa o esforço requerido para o fluido iniciar seu movimento e é um indicador das forças de atração entre as partículas. (SHIROMA, 2012).

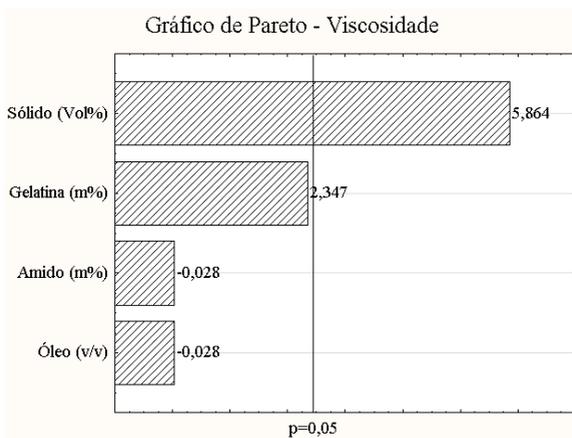
Na Figura 27, observa-se através do gráfico de Pareto, a influência de cada fator para a histerese (Fig, 26a) e para a viscosidade (Fig, 26b).

Na Figura 28, a inclinação da reta indica se a influência do fator atua de forma positiva (crescente) ou negativa (decrecente) para a resposta analisada. Nota-se na Figura 28a e 28b, que a influência de ambos os fatores significativos são positivos, ou seja, tanto a concentração de sólidos como a concentração de gelatina atuam no aumento da histerese, Na Figura 28c, o aumento da concentração de sólidos também contribui para o aumento da viscosidade.

Figura 27. Gráficos de Pareto obtido para a suspensão de alumina emulsificada: (a) histerese e (b) viscosidade.



(a) Histerese



(b) Viscosidade

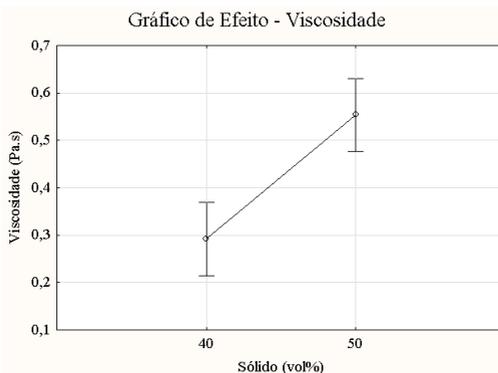
Figura 28. Gráfico dos efeitos obtidos para as suspensões emulsificadas: (a) concentração de sólidos (vol%) e (b) concentração de gelatina (m%) sobre a histerese e (c) da concentração de sólidos (vol%) sobre a viscosidade.



(a) Concentração de Sólidos - Histerese



(b) Concentração de gelatina - Histerese



(c) Concentração de sólidos - Viscosidade

### 4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

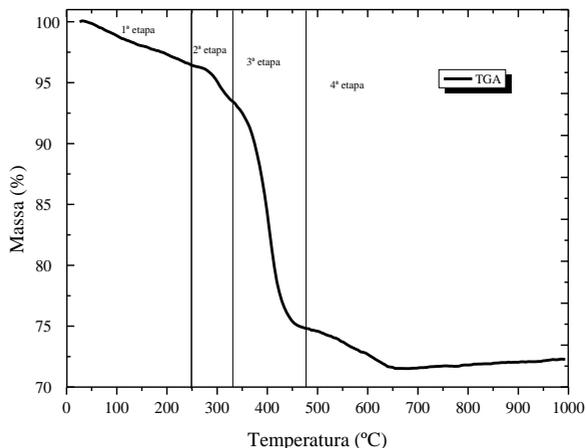
É possível observar na Figura 29 que o corpo a verde apresenta 4 etapas de perda de massa através da variação da temperatura em atmosfera de ar sintético. A primeira fase ocorre entre 22 e 252 °C o que equivale a uma perda aproximada de 4% em massa, que está relacionada com retirada da água livre e adsorvida fisicamente na superfície dos grãos do amido (MAHDIEH et al., 2016). Nesta mesma etapa, próximo a 50 °C, começa a desnaturação das proteínas que segue até aproximadamente 370 °C onde ocorre a total decomposição térmica da gelatina (WAY, 2013).

A segunda etapa ocorre entre 252 e 340 °C, correspondendo à perda de aproximadamente 3% de massa. Nessa etapa, começa a decomposição térmica do amido e continua na terceira e quarta etapa com a decomposição oxidativa. A degradação total do amido ocorre na faixa de temperatura de 250 a 550 °C (TALOU; CAMERUCCI, 2015).

A terceira etapa 340 a 478 °C, corresponde a 18% de perda de massa o que pode ser atribuído à degradação do óleo de girassol, pois segundo Rampazzo (2015) a degradação térmica do óleo de girassol começa a ocorrer na temperatura de 401,86 °C podendo ir até 600°C.

A quarta etapa 478 a 665 °C, equivale a 3%, atribuída à decomposição de cadeias de ácidos graxos saturados do óleo de girassol, Santos e colaboradores, (2002) estudaram o comportamento de alguns óleos vegetais comerciais e verificaram que a degradação térmica dos óleos ocorre em três estágios. A primeira perda de massa ocorre na faixa de temperatura de 200-380 °C que corresponde à perda de massa de ácidos graxos polinsaturados. Os ácidos graxos monoinsaturados degradam em uma faixa de 380 a 480 °C e os ácidos graxos saturados entre 480-600 °C. Ao final da análise, obteve-se uma perda total de 28% de massa.

Figura 29. Análise termogravimétrica do corpo a verde A11.



#### 4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As Figuras 30 e 31 apresentam as microestruturas obtidas após tratamento a diferentes temperaturas de sinterização. Através das imagens, é possível observar que as cerâmicas celulares possuem poros abertos e fechados com formato esférico bem definido, pouco interconectados e de tamanhos variados. Isso corrobora com os dados da Tabela 15, onde estão os valores obtidos através do software ImageJ para os diâmetros médio de poros com o desvio padrão e o teste de Duncan para cada amostra.

Alguns autores associam o tamanho da gota com a velocidade de agitação (VIJAYAN; NARASIMMAN; PRABHAKARAN, 2014), porém a taxa de agitação foi mantida constante para todas as formulações.

Pela ANOVA, representada na Tabela 16, o fator que mais influencia o tamanho médio do poro é a concentração de sólidos para as duas temperaturas de sinterização. Logo, a fração de sólidos influencia o tamanho de gota, comportamento também encontrado na literatura (HIEMENZ, 1986; ORTEGA et al., 1997a). Observa-se que os maiores valores de diâmetro médio são para as amostras com 40 vol%, diminuindo com o aumento da porcentagem de sólidos, assim, as amostras com 50 vol% de sólidos possuem os menores diâmetros médios, essa relação pode ser vista através das imagens das microestruturas.

Tabela 15. Diâmetro médio dos poros das estruturas celulares sinterizadas em duas temperaturas.

Amostras	Sinterização a	Sinterização a
	1400°C	1550°C
	<i>D</i> (µm)	<i>D</i> (µm)
A1	21,7 <sup>a</sup> ±0,8	17,2 <sup>a</sup> ±0,6
A2	10,5 ±0,5	07,5 <sup>b</sup> ±0,7
A3	21,5 <sup>a,b</sup> ±0,7	12,2 ±0,7
A4	09,5 ±0,7	07,6 ±0,4
A5	21,2 <sup>a,b</sup> ±0,6	15,4 <sup>a</sup> ±0,3
A6	07,4 ±0,3	05,8 ±0,6
A7	16,7 ±0,6	10,8 ±0,8
A8	14,5 ±0,4	11,4 ±0,8
A9	11,3 ±0,8	08,5 <sup>b</sup> ±0,5
A10	11,1 ±0,6	08,6 <sup>b</sup> ±0,6
A11	11,1 ±0,7	08,3 <sup>b</sup> ±0,4

As letras sobrescritas significam diferença estatística significativa ( $p \leq 0,05$ ) para o teste de Duncan; as letras iguais indicam que não há diferença.

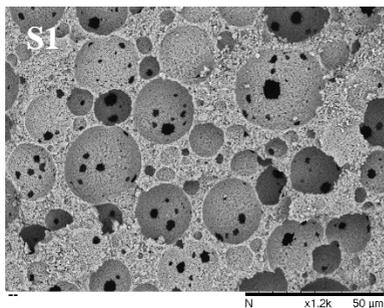
Tabela 16. ANOVA para diâmetro médio de poro para as diferentes temperaturas de sinterização.

Efeito	ANOVA				
	1400°C	SS	Df	MS	F
Sólidos (vol%)	191,375	1	191,375	18,652	0,005
Gelatina (m%)	0,251	1	0,251	0,024	0,881
Amido (m%)	1,448	1	1,448	0,141	0,720
Óleo:água	18,979	1	18,979	1,850	0,223
Erro	61,562	6	10,260		
Total SS	273,616	10			

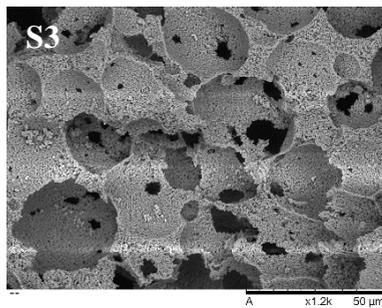
  

Efeito	ANOVA				
	1550°C	SS	Df	MS	F
Sólidos (vol%)	67,570	1	67,570	8,062	0,030
Gelatina (m%)	1,837	1	1,837	0,219	0,656
Amido (m%)	0,141	1	0,141	0,017	0,901
Óleo:água	3,175	1	3,175	0,379	0,561
Erro	50,287	6	8,381		
Total SS	123,012	10			

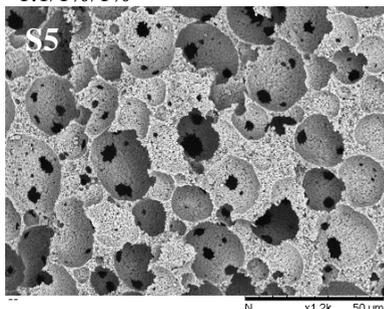
Figura 30. Microestruturas das cerâmicas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizadas a  $1400\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$  obtidas com as condições da Tabela 8, S1, S3, S5 e S7 (40 vol% sólidos); S2, S4, S6 e S8 (50 vol% sólidos), S9, S10 e S11 (45 vol% sólidos). \*razão óleo:água (v/v), m% gelatina e m% amido.



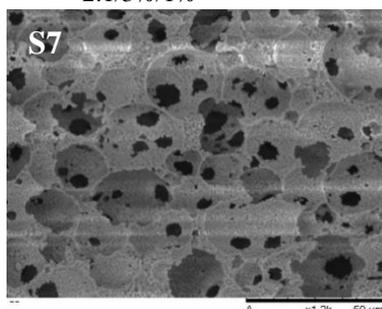
\*1:1/1%/1%



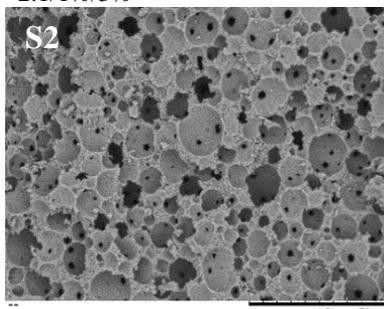
\*2:1/3%/1%



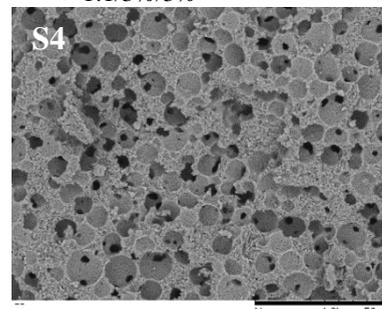
\*2:1/1%/3%



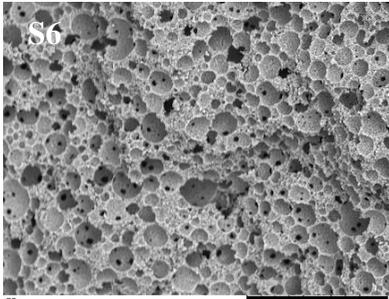
\*1:1/3%/3%



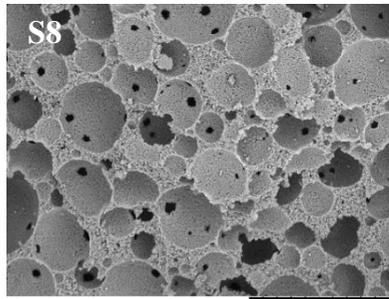
\*2:1/1%/1%



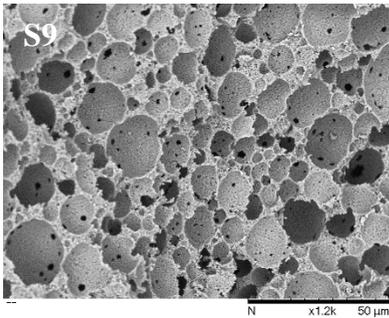
\*1:1/3%/1%



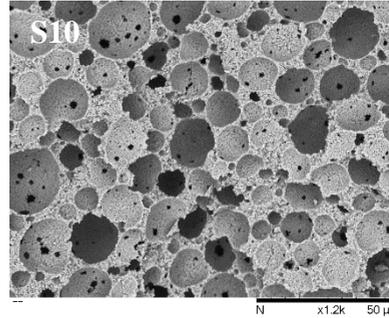
\*1:1/1%/3%



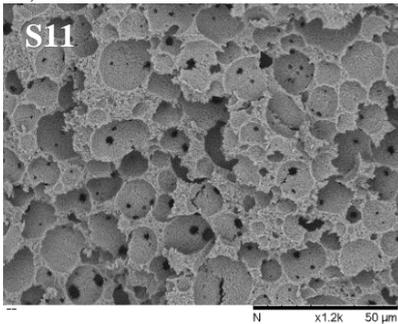
\*2:1/3%/3%



\*1,5:1/2%/2%

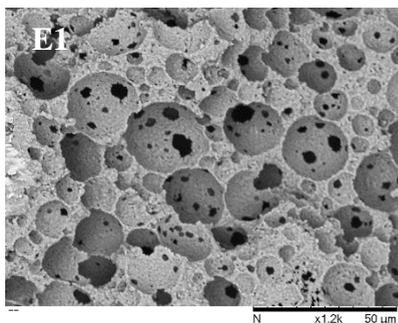


\*1,5:1/2%/2%

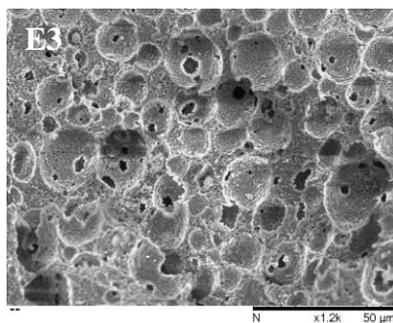


\* 1,5:1/2%/2%

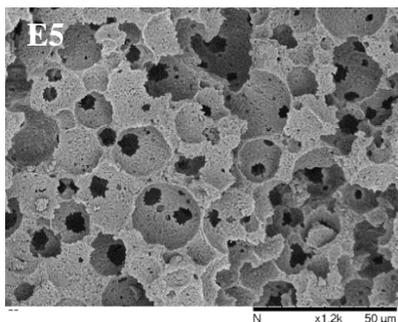
Figura 31. Microestruturas das cerâmicas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizadas a  $1550^\circ\text{C}/2\text{h}$  obtidas com as condições da Tabela 8, E1, E3, E5 e E7 (40 vol% sólidos); E2, E4, E6 e E8 (50 vol% sólidos), E9, E10 e E11 (45 vol% sólidos). \*razão óleo:água (v/v), m% gelatina e m% amido.



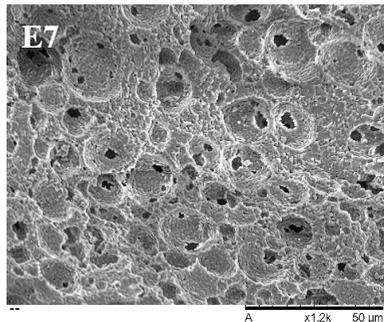
\*1:1/1%/1%



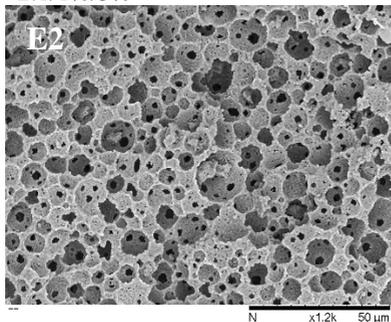
\*2:1/3%/1%



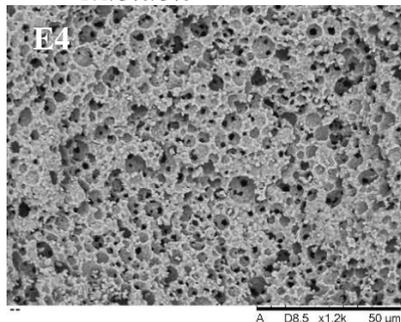
\*2:1/1%/3%



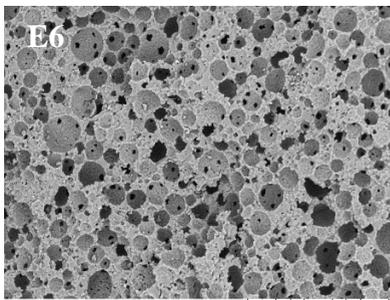
\*1:1/3%/3%



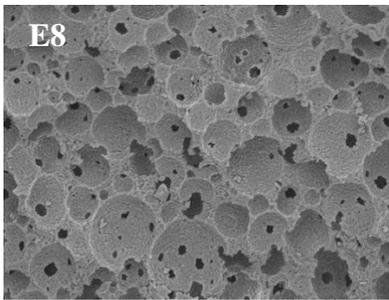
\*2:1/1%/1%



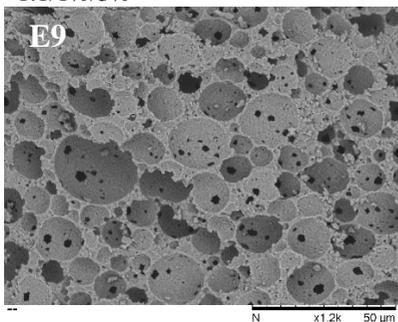
\*1:1/3%/1%



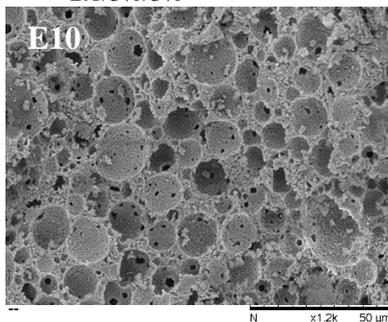
\*1:1/1%/3%



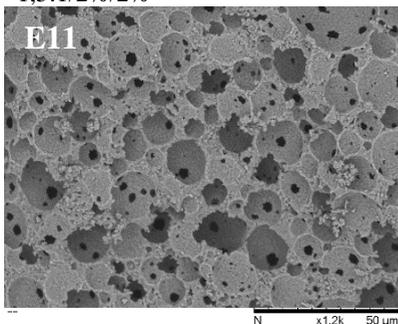
\*2:1/3%/3%



\*1,5:1/2%/2%



\*1,5:1/2%/2%

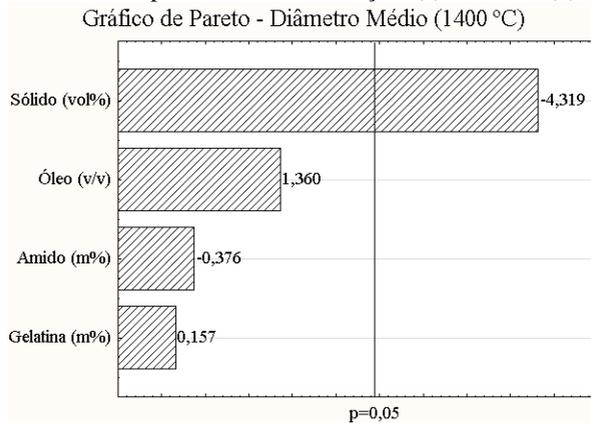


\*1,5:1/2%/2%

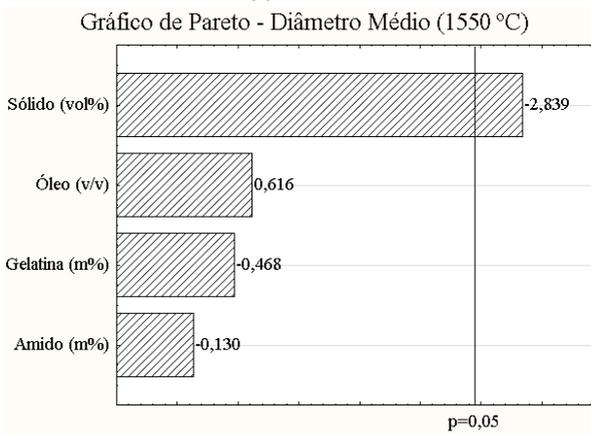
Nas Figuras 32 e 33, apresentam-se os gráficos de Pareto e os gráficos dos efeitos, respectivamente, em relação a temperatura de sinterização. Observa-se que em ambas as temperaturas, o efeito da concentração de sólidos é negativo.

Comparando os tamanhos médios de diâmetros entre as temperaturas de sinterização, todas as amostras diferem estatisticamente entre si, de acordo com o teste de Duncan.

Figura 32. Gráficos de Pareto obtidos para o diâmetro médio das peças sinterizadas em duas temperaturas de sinterização: (a) 1400°C e (b) 1550°C.

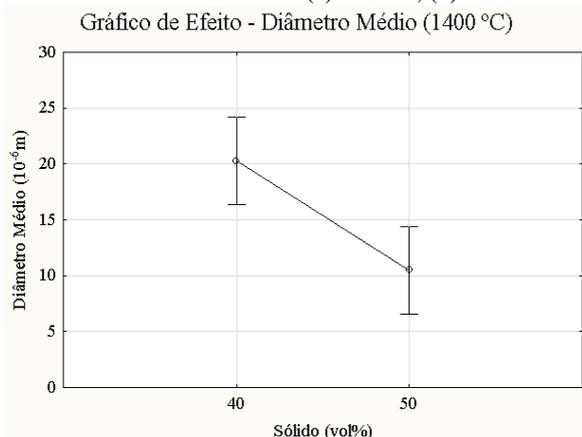


(a) 1400 °C

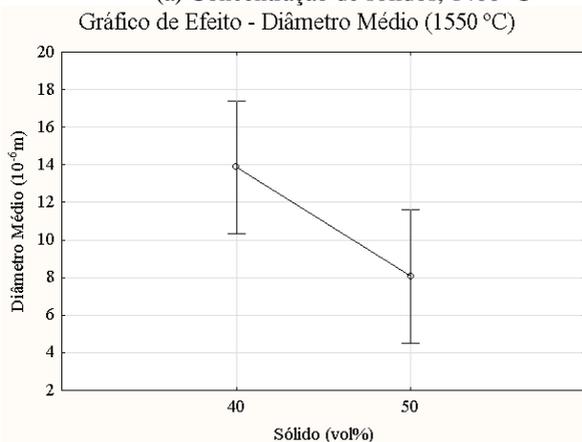


(b) 1550 °C

Figura 33. Gráficos dos efeitos da concentração de sólidos (vol%) sobre o diâmetro médio das cerâmicas celulares: (a) 1400°C; (b) 1550°C.



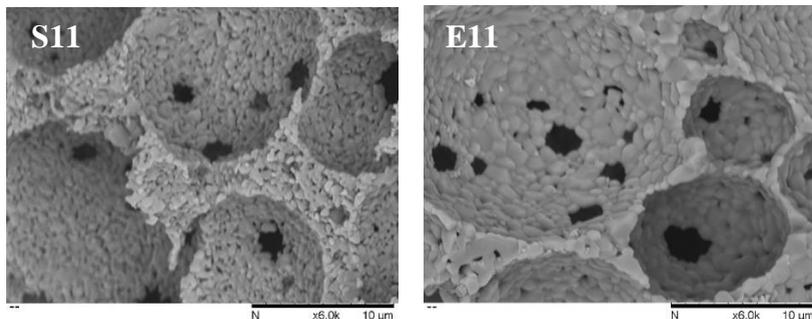
(a) Concentração de sólidos, 1400 °C



(b) Concentração de sólidos, 1550 °C

É possível observar a partir da Figura 34 que as paredes dos poros da amostra E11 são mais finas, possuindo valor médio de  $0,8 \pm 0,2 \mu m$ ; do que a amostra S11 que apresenta paredes mais largas, com valor médio de  $2,8 \pm 0,4 \mu m$ .

Figura 34. Microestruturas das paredes do poro das cerâmicas celulares S11 e E11



#### 4.5 POROSIDADE

A Tabela 17 apresenta os resultados da porosidade total ( $X$ ), porosidade aberta ( $X_o$ ) e a porosidade fechada ( $X_c$ ) para as cerâmicas celulares nas duas temperaturas de sinterização.

Observa-se que os valores de porosidade total não diferem estatisticamente entre si para todas as peças nas duas temperaturas de sinterização. O menor valor obtido foi 64% para a amostra A2 e o maior foi 67% para a amostra A3, ambos para a sinterização a 1400 °C.

O mesmo não ocorre para as porosidades aberta e fechada. Para a maioria das amostras obtidas a 1400 °C a porosidade aberta é superior a 55%. Apenas as amostras A4, A6 e A7 não seguem esse padrão, sendo a amostra A6 a que apresentou menor porosidade aberta para essa temperatura, possuindo apenas 36% de porosidade aberta. A porosidade fechada variou entre 7% e 30%, porém apenas 3 amostras apresentaram porosidade fechada maior que 15%.

Para as amostras obtidas a 1550 °C, a porosidade aberta teve uma grande redução, obtendo máxima porosidade aberta para a amostra A3 com 58% e mínima para as amostras A4 e A6, ambas com 23%. Para essa sinterização, foram obtidas porosidades abertas entre 23% e 58%. A porosidade fechada apresentou valores entre 19% e 43%.

Outros autores obtiveram resultados semelhantes, Freitas e colaboradores, (2015) estudando os efeitos da combustão em cerâmicas celulares obtidas a partir de suspensões emulsionadas fundidas em gel de gelatina, obtiveram valores semelhantes para a porosidade total com temperatura de sinterização de 1550°C (menor porosidade total 65%, maior porosidade total 67%).

Tabela 17. Porosidade total ( $x_t$ ), aberta ( $x_o$ ) e fechada ( $x_c$ ) das cerâmicas celulares obtidas nas duas temperaturas de sinterização. Dados entre parênteses são porcentagem de sólidos (vol%), gelatina (m%), amido (m%) e óleo:água (v/v)

Amostra	Sinterização 1400°C-S			Sinterização 1550°C-E		
	X (%)	X <sub>c</sub> (%)	X <sub>o</sub> (%)	X (%)	X <sub>c</sub> (%)	X <sub>o</sub> (%)
A1 (40%, 1%, 1%, 1:1)	65 <sup>a</sup> ±1,7	08 ±1,7	58 <sup>a</sup> ±0,01	66±1,6	33 ±1,7	33 <sup>a</sup> ±0,04
A2 (50%, 1%, 1%, 2:1)	64±3,7	08 ±3,7	57 <sup>ab</sup> ±0,01	66 ±1,9	19 ±1,9	47 <sup>b</sup> ±0,01
A3 (40%, 3%, 1%, 2:1)	67 ±1,7	09 ±1,7	58 <sup>ab,c</sup> ±0,01	66 ±2,3	08 ±2,3	58 ±0,02
A4 (50%, 3%, 1%, 1:1)	65 <sup>ab</sup> ±3,8	24 ±3,9	41 ±0,03	66 ±0,9	43 ±0,9	23 <sup>c</sup> ±0,03
A5 (40%, 1%, 3%, 2:1)	66 <sup>a,c,d</sup> ±2,9	11 ±3,0	55 ±0,03	66 ±1,6	23 ±1,6	43 <sup>d</sup> ±0,01
A6 (50%, 1%, 3%, 1:1)	65 <sup>ab,c,d</sup> ±5,0	29 ±5,0	36 ±0,03	65 ±2,2	42 ±2,4	23 <sup>c</sup> ±0,13
A7 (40%, 3%, 3%, 1:1)	66 <sup>a,c,d,e</sup> ±3,3	18 ±3,3	48 ±0,02	66 ±1,8	35 ±1,8	31 <sup>a</sup> ±0,01
A8 (50%, 3%, 3%, 2:1)	66 <sup>a,c,d,e,f</sup> ±1,8	07 ±1,8	59 <sup>ab,c,d</sup> ±0,01	65 ±3,5	19 ±3,5	46 <sup>b</sup> ±0,02
A9 (45%, 2%, 2%, 1,5:1)	66 <sup>c,e,f</sup> ±1,5	08 ±1,5	58 <sup>ab,c,d</sup> ±0,01	65 ±1,6	22 ±1,7	43 <sup>d</sup> ±0,01
A10(45%, 2%, 2%, 1,5:1)	66 <sup>c,e,f</sup> ±1,6	10 ±1,6	56 <sup>ab,c,d</sup> ±0,02	65 ±3,3	24 ±3,3	41 <sup>d</sup> ±0,01
A11 (45%, 2%, 2%, 1,5:1)	66 <sup>c,e,f</sup> ±1,5	07 ±1,6	59 <sup>ab,c,d</sup> ±0,03	65 ±3,0	24 ±3,0	41 <sup>d</sup> ±0,02

As letras sobrescritas significam diferença estatística significativa ( $p \leq 0,05$ ) para o teste de Duncan: as letras iguais indicam que não há diferença.

No entanto, os valores obtidos para a porosidade fechada diferiram, sendo mais próximas das obtidas para a temperatura de sinterização de 1400°C (menor 2,6% e maior 6,0%).

KHATTAB; WAHSH; KHALIL, (2012) estudaram a adição de diferentes quantidades de amido de milho e temperatura de sinterização para cerâmicas celulares. Também observaram o mesmo comportamento que foi obtido por esse estudo, ou seja, temperaturas mais elevadas de sinterização diminuem a porosidade total por aproximarem os grãos, devido ao crescimento do mesmos.

ANOVA para a porosidade total nas duas temperaturas de sinterização foi apresentada na Tabela 18. O nível de confiabilidade estatístico escolhido foi 95%, sendo considerados fatores significativos apenas aqueles que obtiveram valores para  $p \leq 0,05$ .

Observa-se que para a sinterização de 1400 °C, a concentração de sólidos e a quantidade de gelatina são significativas para a porosidade total. Sendo assim, a quantidade de amido de mandioca e a fração de óleo não influenciam de forma significativa a quantidade total de poros. Para a temperatura de 1550 °C nenhum dos fatores de entrada foi significativo.

Tabela 18. ANOVA para a porosidade total para as duas temperaturas de sinterização.

Efeito	ANOVA				
	1400°C	SQ	GL	MQ	F
Sólidos ( vol%)	2,000	1	2,000	7,765	0,032
Gelatina (m%)	2,000	1	2,000	7,765	0,032
Amido (m%)	0,500	1	0,500	1,941	0,213
Óleo:água	0,500	1	0,500	1,941	0,213
Erro	1,545	6	0,258		
Total SS	6,545	10			

Efeito	ANOVA				
	1550°C	SQ	GL	MQ	F
Sólidos (vol%)	0,500	1	0,500	1,737	0,236
Gelatina (m%)	0,000	1	0,000	0,000	1,000
Amido (m%)	0,500	1	0,500	1,737	0,236
Óleo:água	0,000	1	0,000	0,000	1,000
Erro	1,727	6			
Total SS	2,727	10			

É possível observar que os dados experimentais condizem com a análise de variância e da análise estimados dos efeitos. Para as

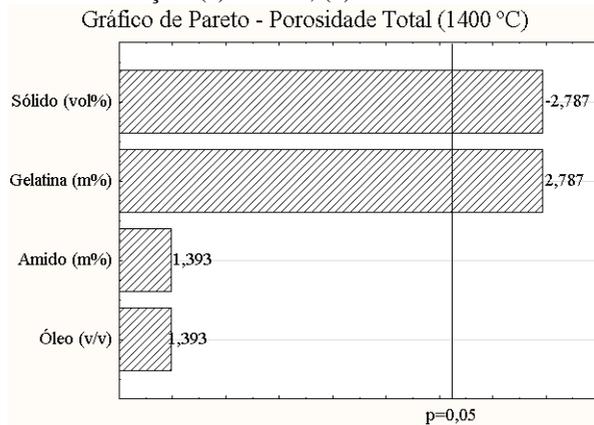
suspensões cerâmicas sinterizadas a 1400 °C, que contém 50 vol% de sólidos, amostras A2, A4, A6 e A8, a porosidade total apresenta os menores valores, tendo o mínimo para a amostra A2 com 64%. Para as suspensões contendo 45 vol%, os valores foram iguais, o que era esperado já que as amostras A9, A10 e A11 possuem a mesma formulação e mesmo processo de obtenção. As suspensões com 40 vol%, A1, A3, A5 e A7, obtiveram os maiores valores para porosidade, com máxima para a amostra A3 com 67% de porosidade total.

Na Figura 35 estão representados os gráficos de Pareto para diferentes temperaturas de sinterização. A Figura 36 apresenta o gráfico de efeito para a porosidade total das peças sinterizadas a 1400 °C. Nota-se que a concentração de sólidos influencia de maneira negativa a porosidade total, enquanto que a concentração de gelatina influencia de maneira positiva.

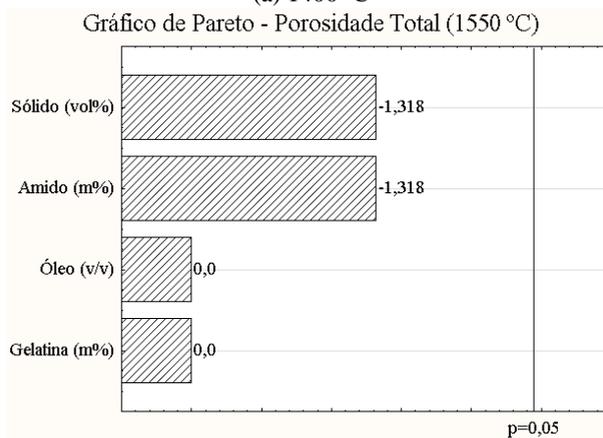
Conforme o teste de Duncan, apenas as amostras A2 e A3 possuem diferença significativa quando comparadas às demais. Para a temperatura de 1550 °C, de acordo com a ANOVA, nenhum fator foi significativo para a variação da porosidade total. O teste de Duncan também foi aplicado para comparar a porosidade total entre as temperaturas de sinterização. As amostras com formulação A2 (50% de sólidos, 1% em relação à massa de água para gelatina e amido e 2:1 v/v de água/óleo) não diferem estatisticamente quando sinterizadas a 1400 °C ou a 1550 °C, o que também ocorreu para a amostra de formulação A4 (50% de sólidos, 3 em relação à massa de água para gelatina e 1% para amido e 1:1 v/v água/óleo).

A Tabela 19 apresenta a ANOVA para a porosidade aberta para ambas as taxas de sinterização também considerando 95% de confiabilidade estatística. Nota-se que para esse parâmetro, apenas a fração de óleo é significativa em ambos os processos. Quanto maior a fração de óleo/água, maior a porosidade aberta.

Figura 35. Gráficos de Pareto para a porosidade total para diferentes temperaturas de sinterização: (a) 1400°C; (b) 1550°C.

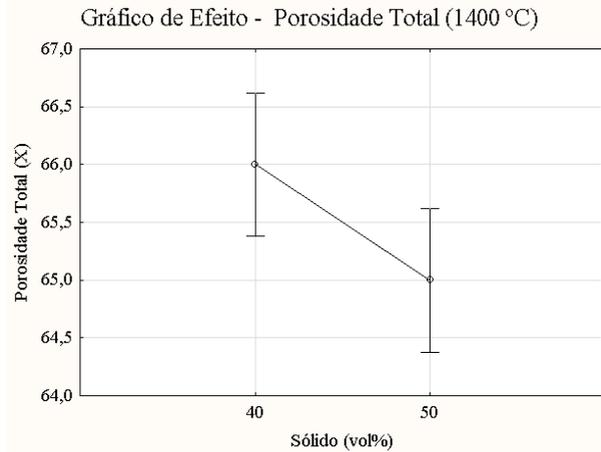


(a) 1400 °C

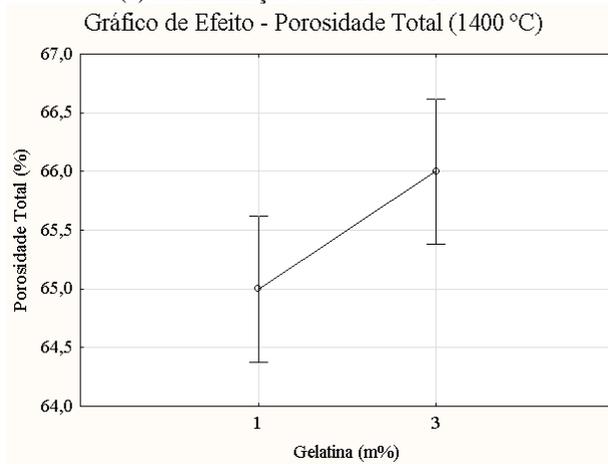


(b) 1550 °C

Figura 36. Gráfico de efeito para a porosidade total das peças sinterizadas a 1400°C: (a) da concentração de sólidos e (b) da concentração de gelatina.



(a) Concentração de sólidos – 1400 °C



(b) Concentração de gelatina – 1400 °C

Tabela 19. ANOVA da porosidade aberta em ambas temperaturas de sinterização.

<b>Efeitos</b>	<b>ANOVA</b>				
<b>1400°C</b>	<b>SS</b>	<b>Df</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
<b>Sólidos (vol%)</b>	78,125	1	78,125	1,843	0,223
<b>Gelatina (m%)</b>	0,125	1	0,125	0,003	0,958
<b>Amido (m%)</b>	36,125	1	36,125	0,852	0,392
<b>Óleo:água</b>	276,125	1	276,125	6,512	0,043
<b>Erro</b>	254,409	6	42,402		
<b>Total SS</b>	644,909	10			

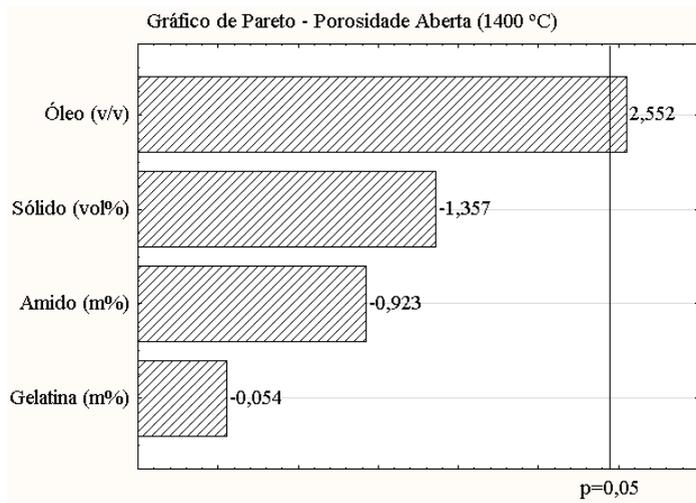
<b>Efeito</b>	<b>ANOVA</b>				
<b>1500°C</b>	<b>SS</b>	<b>Df</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
<b>Sólidos (vol%)</b>	24,500	1	24,500	1,461	0,272
<b>Gelatina (m%)</b>	2,000	1	2,000	0,119	0,742
<b>Amido (m%)</b>	8,000	1	8,000	0,477	0,516
<b>Óleo:água</b>	684,500	1	684,500	40,810	0,001
<b>Erro</b>	100,636	6	16,773		
<b>Total SS</b>	819,636	10			

Observa-se que as amostras A2, A3, A5 e A8 possuem a maior porosidade aberta. No entanto, de acordo com o teste de Duncan, as amostras A1 (1:1 óleo/água) e A9, A10, A11 (1,5:1) não diferem estatisticamente das amostras com maior concentração de óleo.

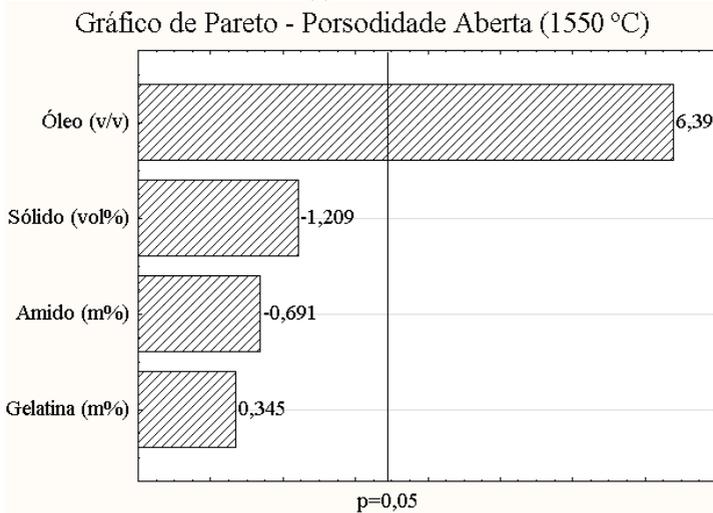
O teste de Duncan para a porosidade aberta entre as duas temperaturas de sinterização, apenas a formulação A3 (40%, 3%, 1%, 2:1) não difere significativamente entre a temperatura de 1400 °C e 1550 °C.

Nas Figuras 37 e 38, são mostrados os gráficos de Pareto e dos efeitos, para duas temperaturas de sinterização, 1400 e 1550 °C. Observa-se na Figura 37 que o efeito da razão óleo:água é mais significativa na temperatura de 1550 °C do que para 1400 °C. Na Figura 38, nota-se que essa influência ocorre de forma positiva.

Figura 37. Gráficos de Pareto para a porosidade aberta para diferentes temperaturas de sinterização: (a) 1400°C; (b) 1550°C.

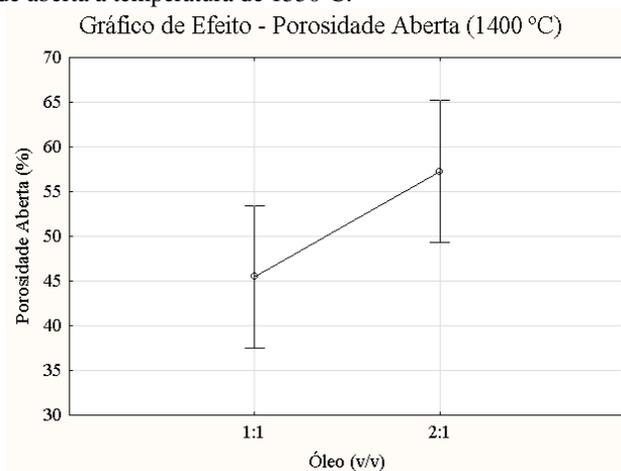


(a) 1400 °C

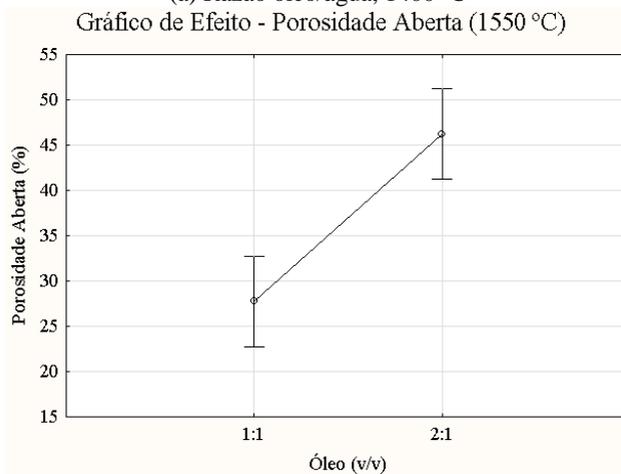


(b) 1550 °C

Figura 38. Gráficos de efeito sobre as peças sinterizadas: (a) razão óleo/água sobre a porosidade aberta a temperatura de 1400°C; (b) razão óleo/água sobre a porosidade aberta a temperatura de 1550°C.



(a) Razão óleo/água, 1400 °C



(b) Razão óleo/água, 1550 °C.

#### 4.6 RESISTÊNCIA MECÂNICA

A Tabela 20 apresenta as médias obtidas para resistência mecânica à compressão ( $\sigma$ ) e porosidade aberta ( $X_o$ ) para as amostras sinterizadas nas duas temperaturas. Observa-se que para as amostras

cuja sinterização foi 1550 °C, os valores de resistência à compressão são maiores do que aquelas apresentadas pelas peças sinterizadas a 1400 °C. Os valores da resistência à compressão variaram entre 78-40 MPa e 57-16 MPa respectivamente.

Tabela 20. Porosidade aberta e resistência à compressão das cerâmicas celulares nas duas temperaturas de sinterização.

Amostras	Sinterização 1400°C-S		Sinterização 1550°C-E	
	X <sub>o</sub> (%)	σ (MPa)	X <sub>o</sub> (%)	σ (MPa)
<b>A1</b>	58 <sup>a</sup> ±0,01	53 <sup>a</sup> ±3	33 <sup>a</sup> ±0,04	72 ±2
<b>A2</b>	57 <sup>a,b</sup> ±0,01	38 <sup>b</sup> ±4	47 <sup>b</sup> ±0,01	48 ±2
<b>A3</b>	58 <sup>a,b,c</sup> ±0,01	16 ±5	58 ±0,02	40 ±4
<b>A4</b>	41 ±0,03	46 <sup>c</sup> ±6	23 <sup>c</sup> ±0,03	71 ±2
<b>A5</b>	55 ±0,03	23 ±1	43 <sup>d</sup> ±0,01	54 ±2
<b>A6</b>	36 ±0,03	57 <sup>a</sup> ±4	23 <sup>c</sup> ±0,13	65 ±2
<b>A7</b>	48 ±0,02	30 ±4	31 <sup>a</sup> ±0,01	59 ±2
<b>A8</b>	59 <sup>a,b,c,d</sup> ±0,01	35 <sup>b</sup> ±2	46 <sup>b</sup> ±0,02	51 ±1
<b>A9</b>	58 <sup>a,b,c,d</sup> ±0,01	49 <sup>a,c</sup> ±5	43 <sup>d</sup> ±0,01	77 ±3
<b>A10</b>	56 <sup>a,b,c,d</sup> ±0,02	48 <sup>a,c</sup> ±3	41 <sup>d</sup> ±0,01	78 ±3
<b>A11</b>	59 <sup>a,b,c,d</sup> ±0,03	49 <sup>a,c</sup> ±3	41 <sup>d</sup> ±0,02	78 ±2

As letras sobrescritas significam diferença estatística significativa ( $p \leq 0,05$ ) para o teste de Duncan; as letras iguais indicam que não há diferença.

Nota-se que quanto maior a temperatura de sinterização, menor é a quantidade de poros obtidos devido ao crescimento dos grãos, o que gera uma maior resistência à compressão. Esse fenômeno já foi relatado anteriormente por vários autores. Sanches e colaboradores, (2014) em seu estudo com cerâmicas celulares obtidas por emulsão de suspensões com parafina obtém valores semelhantes (46 e 24 MPa) sendo estes valores para uma mesma formulação com diferentes taxas de sinterização. Os autores atribuíram essa diferença de resistência à compressão às diferenças microestruturais, como forma, tamanho e distribuição dos poros.

Khattab; Wahsh e Khall, (2012) estudaram cerâmica porosa consolidadas com amido de milho comercial, obtiveram 48,11 MPa para peças sinterizadas a 1700 °C e 15,47 MPa para sinterização a 1400 °C. Relataram que a diferença entre a resistência à compressão está relacionada com a diminuição da porosidade e aumento da sinterização com o crescimento do grão devido ao aumento da temperatura de

queima. Diversos outros autores relatam valores médios similares de resistência mecânica e discutem sobre essa relação entre porosidade, resistência mecânica e estrutura celular (BARG et al., 2009; DHARA et al., 2005; FREITAS et al., 2015; PENG; FAN; EVANS, 2000; POTOCZEK, 2008; SEPULVEDA; BINNER, 1999; SOUSA et al., 2011; YUAN et al., 2012).

Para ambas as temperaturas de sinterização, as peças cerâmicas com 40 vol% de sólidos apresentaram os menores valores de resistência a compressão, exceto a amostra A1 que obteve 52,86 MPa para a sinterização a 1400 °C e 71,72 MPa para a sinterização a 1550 °C. A Tabela 21 apresenta a análise de variância para a resistência a compressão, nota-se que a fração de óleo é significativa quanto à resistência para as peças sinterizadas a 1400 °C, mas para a sinterização a 1550 °C nenhum dos fatores foi significativo.

Tabela 21. ANOVA da resistência à compressão para as temperaturas de sinterização.

<b>Efeito</b>	<b>ANOVA</b>				
<b>1400°C</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
<b>Sólidos (vol%)</b>	359,924	1	359,924	5,326	0,060
<b>Gelatina (m%)</b>	245,754	1	245,754	3,636	0,105
<b>Amido (m%)</b>	6,444	1	6,444	0,095	0,768
<b>Óleo:água</b>	680,436	1	680,436	10,068	0,019
<b>Erro</b>	405,510	6	67,585		
<b>Total SQ</b>	1698,069	10			

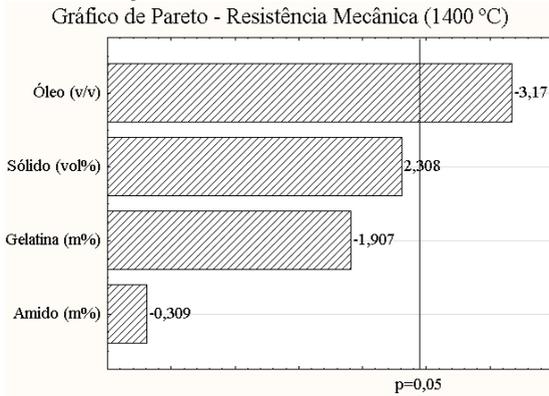
<b>Efeito</b>	<b>ANOVA</b>				
<b>1550°C</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
<b>Sólidos (vol%)</b>	13,210	1	13,210	0,0894	0,775
<b>Gelatina (m%)</b>	38,896	1	38,896	0,263	0,626
<b>Amido (m%)</b>	0,911	1	0,911	0,006	0,940
<b>Óleo:água</b>	670,878	1	670,878	4,542	0,077
<b>Erro</b>	886,285	6	147,714		
<b>Total SS</b>	1610,181	10			

Conforme o teste de Duncan, verificou-se que apenas as amostras de ponto central (A9, A10, A11) não diferiram estatisticamente da amostra A1 para a temperatura de 1400 °C. O teste não foi aplicado para a temperatura de 1550 °C, já que nessa temperatura nenhum efeito foi significativo. Os valores de resistência à compressão obtidos para as

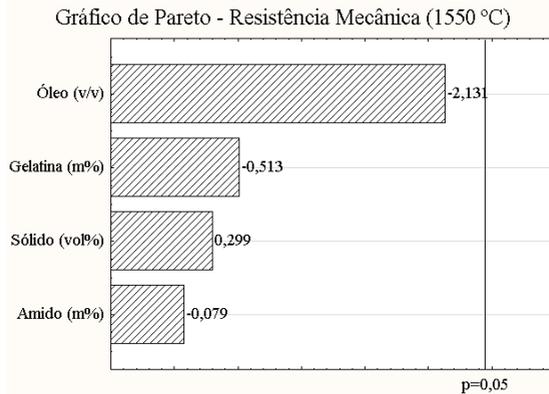
duas temperaturas também foram comparados através do teste de Duncan. Todas as amostras diferem estatisticamente entre si.

A Figura 39 mostra os gráficos de Pareto para resistência à compressão em ambas as temperaturas e a Figura 40 o gráfico de efeito apenas para a temperatura de 1400 °C, a qual apresentou o fator razão óleo:água significativa de forma negativa.

Figura 39. Gráfico de Pareto para a resistência à compressão para diferentes temperaturas de sinterização: (a) 1400°C; (b) 1550°C.

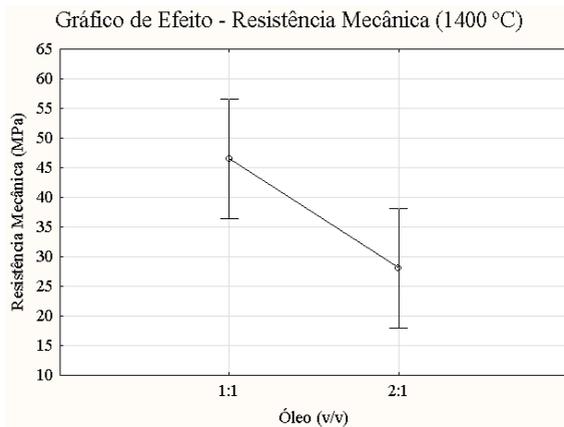


(a) 1400 °C



(b) 1550 °C

Figura 40. Gráfico de efeito sobre a resistência à compressão da razão óleo/água a temperatura de 1400°C.



(a) 1400 °C

#### 4.7 MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS-X

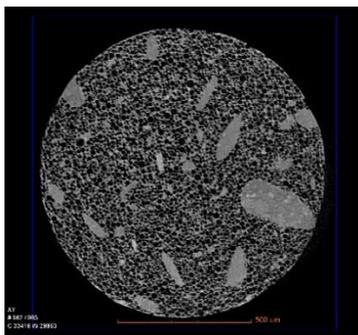
A microtomografia foi realizada para as duas peças com a formulação A11 [40 vol% de sólidos, 1,5:1 óleo:água (v/v), 2 m% de gelatina e de amido em relação à água], cada peça em uma temperatura de sinterização. Essa peça foi escolhida por apresentar alta porosidade aberta e boa resistência à compressão. A Figura 41 mostra as vistas 3D, superficial e frontal ampliada para ambas as amostras. A resolução utilizada foi 1,17  $\mu\text{m}$  (tamanho do pixel) nas duas análises. A determinação dessa resolução foi devido ao tamanho de poro. Resoluções menores não foram suficientes para quantificar os poros menores não representando bem a morfologia das amostras. Com essa resolução, não foi possível representar poros maiores que 115  $\mu\text{m}$ . A partir dessas imagens, é possível visualizar que a distribuição de poros ocorre de forma homogênea para as duas peças, apesar de não ser monodispersa, ou seja, não apresentam o mesmo tamanho (MCCLEMENTS, 2005).

É possível visualizar marcas mais escuras nos corpos de prova. Isso pode ter ocorrido por não ter sido suficiente o tempo de agitação, não dispersando de forma eficiente a alumina no preparo da suspensão.

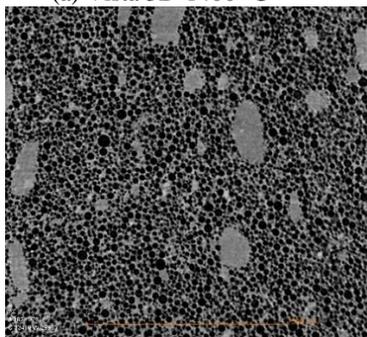
Figura 41. Imagens da microtomografia para as peças nas duas temperaturas de sinterização: (a) vista 3D, (b) vista superior, (c) vista frontal ampliada da amostra sinterizada a 1400 °C (d) vista 3D, (e) vista superior, (f) vista frontal ampliada da amostra sinterizada a 1550 °C.



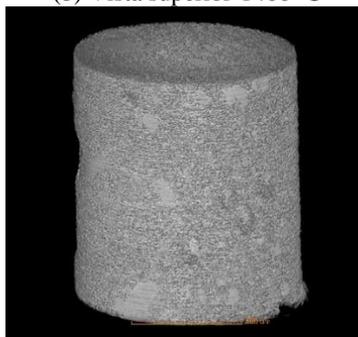
(a) Vista 3D-1400 °C



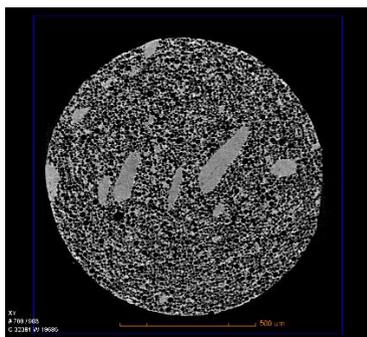
(b) Vista superior-1400 °C



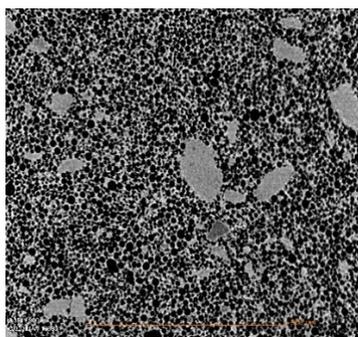
(c) Vista frontal ampliada-1400 °C



(d) Vista 3D-1550 °C



(e) Vista superior-1550 °C



(f) Vista frontal ampliada-1550 °C

A Tabela 22 traz a porosidade total obtida pelo método de Arquimedes e a partir de imagens microtomográficas utilizando o software Imago. Nota-se que as porosidades são divergentes entre si em pouco mais de 20%. Para ambas as amostras, a análise pela microtomografia obteve menor porosidade do que o método de Arquimedes. Essa diferença ocorre porque a resolução escolhida não consegue quantificar poros com diâmetros maiores de 115  $\mu\text{m}$  e nem menores que 7 e 5  $\mu\text{m}$  para as temperaturas de 1400  $^{\circ}\text{C}$  e 1550  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

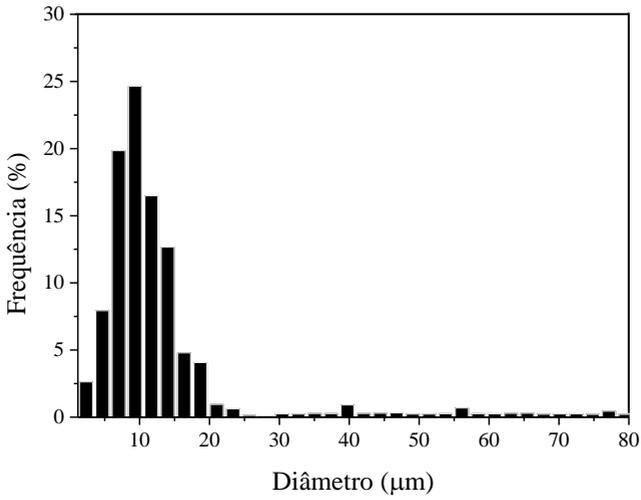
Tabela 22. Porosidade total obtida pelo método de Arquimedes e pela microtomografia.

<b>Amostra A11</b>	<b>X%</b> <b>(Arquimedes)</b>	<b>X%</b> <b>(Microtomógrafo)</b>
1400 $^{\circ}\text{C}$	66	52
1550 $^{\circ}\text{C}$	66	52

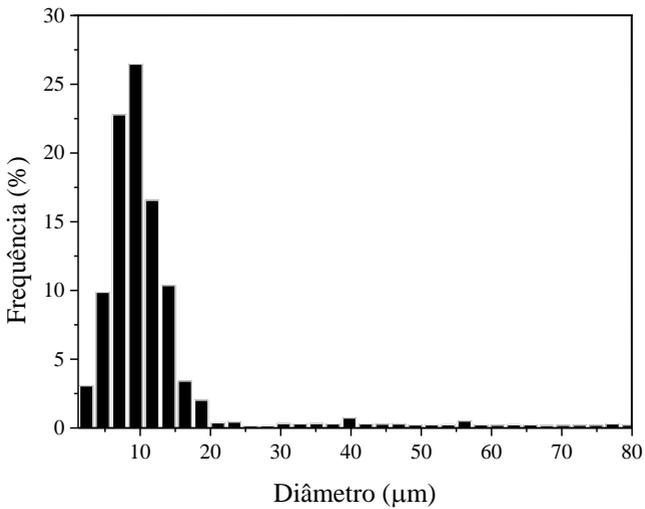
A porosidade da amostra sinterizada a 1550  $^{\circ}\text{C}$  foi maior do que para a amostra a temperatura de 1400  $^{\circ}\text{C}$  pelo método de imageamento. Através da Figura 42, é possível observar que a distribuição de poros de menor diâmetro tem maior frequência para a amostra a 1550  $^{\circ}\text{C}$ . Como mencionado na discussão da porosidade, quanto maior a temperatura de sinterização, menor o tamanho dos poros devido ao crescimento do grão de alumina. A amostra a 1400  $^{\circ}\text{C}$ , apesar de a distribuição ser parecida com a distribuição da amostra sinterizada a temperatura maior, possui menor frequência para os diâmetros menores.

Para as amostras a 1400  $^{\circ}\text{C}$ , a maior frequência ocorreu na faixa de 7 a 14  $\mu\text{m}$  de diâmetro dos poros, totalizando 74% de todos os poros para a resolução de 1,17  $\mu\text{m}$ ; foram levados em consideração apenas aqueles que obtiveram mais de 10% de frequência para determinação da faixa de distribuição. As amostras a 1550  $^{\circ}\text{C}$  obtiveram maior frequência entre 5 e 14  $\mu\text{m}$ , totalizando 86% dos poros para a mesma resolução. Para as duas amostras, a frequência para o diâmetro maior que 20  $\mu\text{m}$  é menor que 1% em cada fração.

Figura 42. Perfil de distribuição do tamanho de poros das imagens microtomográficas: (a) 1400°C; (b) 1550°C



a) 1400



b) 1550

## 5. CONCLUSÕES

Cerâmicas celulares foram desenvolvidas a partir de suspensões aquosas de alumina com diferentes concentrações de sólidos, emulsificadas com volume variável de óleo de girassol e gelificadas com gelatina e amido natural de mandioca segundo planejamento experimental fatorial fracionado e sinterizadas em duas temperaturas distintas, 1400 °C e 1550 °C. O comportamento reológico observado foi pseudoplástico, típico de suspensões cerâmicas, com presença de histerese e tixotropia.

O planejamento experimental foi utilizado para investigar a influência dos parâmetros do processo: concentração de sólidos da suspensão, a concentração de gelatina e de amido e a razão óleo em água. Através da Análise de Variância, considerando 95% de confiabilidade ( $p$ -valor $<0,05$ ), verificou-se que praticamente todos os fatores exerceram influência nas características obtidas, como a viscosidade e histerese das suspensões, porosidade total, aberta e fechada, tamanho médio dos poros e resistência à compressão das peças celulares. Além disso, houve influência do comportamento reológico das suspensões emulsificadas sobre as características microestruturais das cerâmicas porosas.

O único fator que mostrou não exercer influência significativa nas respostas obtidas foi o amido de mandioca, avaliando estatisticamente a um nível de confiabilidade de 95%.

Observou-se que o comportamento reológico das emulsões, como histerese e viscosidade, afetaram a porosidade total, aberta e conseqüentemente a fechada. As emulsões de maior viscosidade apresentaram diâmetro médio do poro menor, o que também foi observado para a temperatura de sinterização. A temperatura maior (1550 °C) reduz a porosidade aberta, o tamanho do poro, porém em contrapartida eleva a resistência à compressão.

As cerâmicas porosas analisadas pela microtomografia 3D mostraram boa homogeneidade quanto à distribuição dos poros. No entanto, notou-se a presença de alguns aglomerados atribuídos à má dispersão, que pode ter ocorrido por tempo insuficiente de agitação ou pelo método de agitação não ser adequado para homogeneizar suspensões com essa concentração de sólidos (45 % vol).

A porosidade total foi obtida pelo método de Arquimedes e pela análise das imagens da microtomografia. Ambos os métodos são representativos, apesar da diferença dos valores obtidos. O método de

Arquimedes quantifica os poros da amostra como um todo, já o método de microtomografia analisa apenas na resolução escolhida.

Mediante os resultados obtidos, o uso de matérias primas alternativas, de baixo custo, renováveis e ambientalmente amigáveis para a obtenção de cerâmica altamente porosas com boa resistência mecânica pela técnica de emulsificação seguida por *gelcasting* é adequada e satisfatória.

## 6. SUGESTÕES

Com base nos resultados obtidos com o desenvolvimento desse trabalho, são feitas as seguintes recomendações para trabalhos futuros:

- Avaliar o efeito do tipo de gelificante na formação e conectividade dos poros presentes na cerâmica sinterizada;
- Analisar mais detalhadamente a interconectividade dos poros com a realização do ensaio de permeabilidade a gás;
- Utilizar outro método para quantificar a porosidade e sua distribuição, como a porosímetria de mercúrio;
- Utilizar um tempo mais longo de agitação da suspensão, para proporcionar melhor dispersão das partículas cerâmicas.



## 7. REFERÊNCIAS

AMANTE, E. R. **Caracterização de Amidos de Variedades de Mandioca (Manihot esculenta, Crantz) e de Batata-doce (Ipomoea batatas)**. [s.l.] Universidade Federal de Viçosa, 1986.

ARAÚJO, J. **Química de alimentos: teoria e prática**. 2. ed. Viçosa: UFV, 1995.

ASTM C133-97. **Standard methods for cold crushing strength and modulus of rupture of refractories**, ASTM International West Conshohocken, PA, 2015.

ASTM C20-00. Standard Test Methods for Apparent Porosity , Water Absorption , Apparent Specific Gravity , and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water. **Astm**, v. 0, n. Reapproved 2015, p. 1–3, 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.; SOLTSMANN, 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.

BELTRÃO, M. S. DA S. **Avaliação dos parâmetros morfométricos se cerâmicas celulares obtidas a partir de polímeros organometálicos**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do Processamento de Alimentos**. 3. ed. São Paulo: Livraria Varela, 2001.

BRANDI, J.; XIMENES, J. C.; FERREIRA, M.; SALOMÃO, R. Gelcasting of alumina-chitosan beads. **Ceramics International**, v. 37, n. 4, p. 1231–1235, 2011.

BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; NETO, B. B. **Planejamento e**

**Otimização de Experimentos.** 2. ed. Campinas: Unicamp, 1995.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química.** Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001.

CEAPAR. **Girassol.** Disponível em:

<[www.ceapar.com.br/histgira.html](http://www.ceapar.com.br/histgira.html)>. Acesso em: 9 out. 2016.

ČERNÝ, M.; CHLUP, Z.; STRACHOTA, A.; SVÍTILOVÁ, J.; SCHWEIGSTILLOVÁ, J.; HALASOVÁ, M.; RÝGLOVÁ, Š. SiOC ceramic foams derived from polymethylphenylsiloxane precursor with starch as foaming agent. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 13, p. 3427–3436, 2015.

CHAIWANG, M.; SUPHANTHARIKA, M. Effects of guar gum and xanthan gum additions on physical and rheological properties of cationic tapioca starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, n. 3, p. 288–295, 2005.

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.

CONEJO, L. D. S. **Vitrocerâmicas porosas via conformação por consolidação com amido.** [s.l.] UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA, 2012.

CORONAS, J.; SANTAMARÍA, J. Catalytic reactors based on porous ceramic membranes. **Catalysis Today**, v. 51, n. 3, p. 377–389, 1999.

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. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.
- DANTAS, H. J. **Estudo termoanalítico, cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (*Gossypium hisutum*)**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba., 2006.
- DELAVI, D. G. G. **Defloculação de suspensões aquosas de argila e sua correlação com caracterizações químicas e de superfície**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.
- DEMAN, J. M. **Principles of food Chemistry**. Aspen: Maryland, 1999.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. São Carlos: [s.n.].
- DHARA, S.; BHARGAVA, P. A simple direct casting route to ceramic foams. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 50, n. 186896, p. 1645–1650, 2003.
- DHARA, S.; PRADHAN, M.; GHOSH, D.; BHARGAVA, P. Nature inspired novel processing routes for ceramic foams. **Advances in Applied Ceramics**, v. 104, n. 1, p. 9–21, 2005.
- DINGER, D. R. **Rheology for ceramists**. [s.l.] C B Dinger, 2002.
- DIZ, H. M. M.; RAND, B. The mechanism of deflocculation of kaolinite by polyanions. **British Ceramic Transaction Journal**, v. 89, p. 77–82, 1990.
- EBARETONBOFA, E.; EVANS, J. R. G. High Porosity Hydroxyapatite Foam Scaffolds for Bone Substitute. **journal of porous materials**, v. 9, n. 4, p. 257–263, 2002.
- EBNESAJJAD, S. **Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications**. [s.l.] Elsevier Science, 2012.
- EMBRAPA. **Girassol**. Disponível em: <[www.embrapa.br/soja/cultivos/girassol](http://www.embrapa.br/soja/cultivos/girassol)>. Acesso em: 9 out. 2016.

FANI, M. Amido: Fontes, tipos e propriedades. **ADITIVOS & INGREDIENTES**, p. 34–43, maio 2013.

FARIAS, I. E. G. DE. **Desenvolvimento de emulsões contendo óleos vegetais para uso cosmético**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

FAURE, R.; ROSSIGNOL, F.; CHARTIER, T.; BONHOMME, C.; MAÎTRE, A.; ETCHEGOYEN, G.; DEL GALLO, P.; GARY, D. Alumina foam catalyst supports for industrial steam reforming processes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 3, p. 303–312, 2011.

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

FRANCO, C. M. L.; DEMIATE, I. M.; ROCHA, T. S. Características estruturais e físico químicas de amidos de mandioca-salsa. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 3, n. 28, p. 620–628, 2008.

FREITAS, C.; VITORINO, N.; ABRANTES, J. C. C.; FRADE, J. R. Burnout effects on cellular ceramics obtained from gelatine gelled emulsified suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 3, 2015.

FREITAS, G. A. **Análise econômica da cultura do girassol no Nordeste** Informe rural Etene: 2011. Disponível em: <[http://200.217.154.7/content/aplicacao/clientes/planilhas\\_formularios/docs/etene-ano4\\_2.pdf](http://200.217.154.7/content/aplicacao/clientes/planilhas_formularios/docs/etene-ano4_2.pdf)>.

FREITAS, R. A.; PAULA, R. C.; FEITOSA, J. P. A.; ROCHA, S.; SIERAKOWSKI, M. R. A rheological description of mixtures of a galactoxiloglucan with high amylose and waxy corn starches. **Carbohydrate polymers**, v. 51, p. 25–32, 2003.

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

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. [s.l.]

Universidade estadual de Campinas, 2006.

GAUCKLER, L. J.; WAEBER, M. M.; CONTI, C.; JACOB-DULIERE, M. Ceramic Foam For Molten metal Filtration. **Journal of metals**, v. 37, n. 9, p. 47–50, 1985.

GIBSON, L. J.; ASHBY, M. F. **Cellular Solids: Structure and Properties**. 2. ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1999.

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.

GREGOROVÁ, E.; PABST, W.; ŽIVCOVÁ, Z.; SEDLÁŘOVÁ, I.; HOLÍKOVÁ, S. Porous alumina ceramics prepared with wheat flour. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 14, p. 2871–2880, 2010.

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.

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.

HIEMENZ, P. C. **Principles of Dispersion of Powders in Liquids**. 2. ed. Nova Iorque: Dekker, 1986.

HIEMENZ, P. C. **Principles of Colloid and Surface Chemistry**. 2. ed. New York: Dekker, 1986.

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

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 3, p. 253–267., 2001.

HORN, R. G. Surface forces and their action in ceramic materials. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p. 1117–1135., 1990.

HOSENEY, R. C. **Principles of Cereal Science and Technology**. Minesota, USA: AACC, 1986.

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

HOTZA, D.; FREDEL, M. C.; RODRIGUES NETO, J. B.; ALARCON, O. E. Influência da adição de defloculante, ligante e partículas de alumina no comportamento reológico de suspensões a base de frita e caulim. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 526–528, 1998.

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

INSUMOS. Gelatina um ingrediente alimentício com muitos benefícios para a saúde. **ADITIVOS & INGREDIENTES**, 2009.

JORGE, N. **Química e Tecnologia de Óleos Vegetais**. São Paulo: Cultura acadêmica, 2009.

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.

KAWATRA, S. K.; BAKSHI, A. K. On-line measurement of viscosity and determination of flow types for mineral suspensions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 47, p. 275–283, 1996.

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.

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.

KURZ, J. L. Effects of micellization on the kinetics of the hydrolysis of monoalkyl sulfates. **journal of physical chemistry**, v. 66, p. 2239, 1962.

LACERDA, L. G. **Uso de técnicas termoanalíticas na caracterização da hidrólise enzimática parcial de amidos de matérias-primas tropicais**. [s.l.] Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2006.

LEAL, L.; SALES, D. M.; SOUZA, A. G. DE; EDMUNDO, L.; SOLEDADE, B.; MARIA, I. Influência do pH sobre a estabilidade de suspensões de alumina estabilizadas eletrostericamente. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 70–74, 2007.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica**. 2. ed. São Paulo: Sarvier, 1995.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 1, p. 65–69, 2002.

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.

LI, X.; WU, P.; ZHU, D. Properties of porous alumina ceramics prepared by technique combining cold-drying and sintering. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 41, p. 437–441, 2013.

LISB, C. P.; LOH, W. **Físico-química de solução de polímeros e surfatantes**. São Paulo: [s.n.].

LMPT. **Estudo da microestrutura de materiais porosos**. Disponível em: <[http://www.lmpt.ufsc.br/pesquisa\\_micro\\_microtomografia.php](http://www.lmpt.ufsc.br/pesquisa_micro_microtomografia.php)>. Acesso em: 18 set. 2016.

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.; FERREIRA, J. M. F. Processing of porous ceramics by “starch consolidation”. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 2, p. 131–140, 1998.

MACGREGOR, A. W.; FINCHER, G. B. Carbohydrates of the barley grain. In: **Chemistry and Technology**. St. Paul, Minnesota- USA: AACC, 1993. p. 73–128.

MACHADO, J. C. V. **Fluido de Perfuração. Programa Trainees Petrobras**. Brasil: [s.n.].

MAHDIEH, Z.; BAGHERI, R.; ESLAMI, M.; AMIRI, M.; SHOKRGOZAR, M. A.; MEHRJOO, M. Thermoplastic starch/ethylene vinyl alcohol/forsterite nanocomposite as a candidate material for bone tissue engineering. **Materials Science and Engineering C**, v. 69, p. 301–310, 2016.

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

MAO, X.; SHIMAI, S.; WANG, S.; DONG, M.; JIN, L. Rheological characterization of a gelcasting system based on epoxy resin. **Ceramics International**, v. 35, n. 1, p. 415–420, 2009.

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.

MARINHO, F. R. **Materiais- Módulos especiais de mecânica**. São Paulo: SENAI, 2000.

MARRERO-LOPEZ, D.; MARRENO-LÓPEZ, D.; RUIZ-MORATES, J. C.; PEÑA-MARTÍNEZ, J.; CANALES-VÁZQUEZ, J.; NÚÑEZ, P. Preparation of thin layer materials with macroporous microstructure for SOFC applications. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 685–692, 2008.

MARTINS, G. J. M. **Influência da dureza da água em suspensões de esmalte cerâmico.** [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

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

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

MESQUITA, R. M. **Desenvolvimento de cerâmicas porosas à base de Nítreto de Silício.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2009.

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.

MINH, N. Q. Ceramic Fuel Cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 3, p. 563–588, 1993.

MIZUKAMI, H.; TAKEDA, Y.; HIZUKIRI, S. The structure of the hot-water soluble components in the starch granules of new Japanese rice cultivars. **Carbohydrate Polymers**, v. 38, n. 4, p. 329–335, 1999.

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

MORAES, E. G. DE. **Processamento e caracterização de cerâmicas celulares obtidas por emulsificação de alcanos em suspensões de alumina.** [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

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

NETZ, P. A.; ORTEGA, G. G. **Fundamentos de Físico-Química: Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas.** Porto Alegre, RS: Artmed, 2002.

NGUYEN, A. V. Liquid Drainage in Single Plateau Borders of Foam.

**Journal of colloid and interface science**, v. 249, p. 194–199, 2002.

NUR HANANI, Z. A.; ROOS, Y. H.; KERRY, J. P. Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 71, p. 94–102, 2014.

OLHERO, S. M.; TARÌ, G.; COIMBRA, M. A.; FERREIRA, J. M. F. Synergy of polysaccharide mixtures in gelcasting of alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 4, p. 423–429, 2000.

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, D. C. DE. **Caracterização e potencial tecnológico de amidos de diferentes cultivares de mandioca (Manihot esculenta Crantz)**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO TECNOLÓGICO, 2011.

ORTEGA, F. S.; INNOCENTINI, M. D. M.; VALENZUELA, F. A. O.; PANDOLFELLI, V. C. Efeito da técnica de aeração sobre a macroestrutura e a permeabilidade de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting”. **Cerâmica**, v. 48, n. 306, p. 79–85, 2002.

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 euspensões com alumina. **Cerâmica**, v. 43, n. 281–282, p. 113–119, 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. Artigo de revisão: 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.; 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.

OTSUBO, Y.; WATANABE, K. Rheological behavior of silica suspensions during bridging flocculation induced by shear. **Journal of Colloid and Interface Science.**, v. 133, p. 491–94, 1989.

PENG, H. X.; FAN, Z.; EVANS, J. R. G. Factors affecting the microstructure of a fine ceramic foam. **Ceramics International**, v. 26, n. 8, p. 887–895, 2000.

PENG, H. X.; FAN, Z.; EVANS, J. R. G.; BUSFIELD, J. J. C. Microstructure of ceramic foams. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 7, p. 807–813, 2000.

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.

PRADHAN, M.; BHARGAVA, P. Defect and microstructural evolution during drying of soapnut-based alumina foams. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 3049–3057, 2008.

PRESTES, R. C.; GOLUNSKI, S. M.; TONIAZZO, G.; KEMPKA, A. P.; LUCCIO, M. DI. Caracterização da fibra de colágeno, gelatina e colágeno hidrolisado. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 15, n. 4, p. 375–382, 2013.

PU, X. P.; LIU, X. J.; QIU, F. G.; HUANG, L. P. Novel method to

Optimize the Structure of Reticulated Porous Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n.7, p. 1392–1394, 2004.

QUIROGA, A. L. B. Gelatina: um agente gelificante único e natural. **Food Ingredients Brasil**, v. 27, p. 43–47, 2013a.

QUIROGA, A. L. B. Dossiê Gelificantes. **Food Ingredients Brasil**, v. 27, p. 44–66, 2013b.

QUIROGA, A. L. B. Amidos Estrutura E Fontes. **Food Ingredients Brasil**, v. 35, p. 31–56, 2015.

RAMBO, C. R.; ANDRADE, T.; FEY, T.; SIEBER, H.; MARTINELLI, A. E.; GREIL, P. Microcellular Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics from Wood for Filter Applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, p. 852–859, 2008.

RAMPAZZO, V. **Avaliação da degradação térmica de óleos vegetais por termogravimetria, cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho médio**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2015.

REED, J. S. **Introduction to the principles of ceramic processing**. New York: John Wiley & Sons, 1995.

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

ROCHA, R. R. DA. **Estudo do comportamento reológico de suspensões argilosas da formação Corumbataí**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2007.

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

SADER, M. S. **Fosfato tricálcio substituído por magnésio e composto magnésio - carbonato apatita - colágeno aniônico como potencial substituto ósseo**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

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.

SANTOS, F. K. G.; DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A D.; NETO, E. L. B. **Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo.** PDPETRO, Campinas, 2007.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; PRASAD, S.; SANTOS, A. V. Thermal stability and kinetic study on thermal decomposition of commercial edible oils by thermogravimetry. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 4, p. 1393–1398, 2002.

SANTOS, J. R. S. Mandioca - Conjuntura mensal. **CONAB**, n. 61, p. 1–10, 2016.

SCHMIDT, H. ET AL. Micro-/Macroporous Ceramics from Pre ceramic Precursors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, p. 2252–2255, 2001.

SCHRIEBER, R.; GAREIS, H. **Gelatine Handbook: Theory and Industry Practice.** [s.l.] John Wiley & Sons, 2007.

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

SENA, L. Á. **Produção e caracterização de compósitos hidroxiapatitolágeno para aplicações biomédicas.** [s.l.] Instituto Alberto Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

SEPULVEDA, P. . Porous Ceramics and the Gelcasting of Foams. **American Ceramic Society bulletin**, v. 76, n. 10, p. 61–65, 1997.

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**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2012.

SILVA, S. C.; FERREIRA, E.; OLIVEIRA, A. **Conceitos Fundamentais**. Rio de Janeiro: 2012.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. INTERNATIONAL UNION OF PURE COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY INCLUDING CATALYSIS \* REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1982.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; B.S., G. Morphological, termal and rheological properties of starches from different botanical sources. Review. **Food Chemistry**, v. 81, p. 219–231, 2003.

SOARES, R. M. . **Caracterização parcial de amido em cultivares brasileiros de cevada (*Hordeum vulgare* L.)**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina., 2003.

SOLOMONS, T. W. **Química orgânica 2**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SOUSA, E. DE; DELLÚ JR, M.; PANDOLFELLI, V. C.; ORTEGA, F. S. Produção de cerâmicas celulares por emulsão seguida de gelificação. **Cerâmica**, v. 57, n. 341, p. 38–44, 2011.

SOUZA, C. O. **Obtenção de cultura de células 3D em substrato**

**definido.** [s.l.] Universidade do Vale do Paraíba, 2004.

STEPPE, K.; CNUDDÉ, V.; GIRARD, C.; LEMEURE, R.; CNUDDÉ, J. P.; JACOBS, P. Use of X-ray computed microtomography for non-invasive determination of wood anatomical characteristics. **Journal of Structural Biology**, v. 148, n. 1, p. 11–21, 2004.

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.

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.

TALOU, M. H.; CAMERUCCI, M. A. Processing of porous mullite ceramics using novel routes by starch consolidation casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 3, p. 1021–1030, 2015.

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.

UFOP. **Laboratório de Microscopia eletrônica de varedura.**

Disponível em:

<<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>>. Acesso em: 18 set. 2016.

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.

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.

VILLALBA, A. R. **Estudio y evaluación de la morfología de las espumas poliuretano flexible para ser usadas como medio de obtención de estructuras celulares cerámicas.** [s.l.] Universidad de Los Andes, 2006.

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.

WAY, D. V. **Estudo da reação de produção de partículas de gelatina para aplicação na liberação controlada de doxiciclina.** [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

WEBER, F. H.; QUEIROZ, F. P. C.; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 748–753, 2009.

WERNERSSON, E. L. G.; BRUN, A.; HENDRIKS, C. L. L. Segmentation of Wood Fibres in 3D CT Images Using Graph Cuts. **Methods**, p. 92–102, 2009.

WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N. **Carbohydrate chemistry for food scientists.** San Diego: Academia Press, 1997.

WURZBURG, O. B. **Modified starches: properties and uses.** Boca Raton: CRC Press, 1986.

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.

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.

ZHU, X.; JIANG, D.; TAN, S. . Improvement in the strength of reticulated porous ceramics by vacuum degassing. **Materials Letters**, v. 51, n.4, p. 363–367, 2001.

ZHU, X. W.; JIANG, D. L.; TAN, S. H.; ZHANG, Z. Q. Improvement in the Strut Thickness of Reticulated Porous Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n.7, p. 1654–1656, 2001.

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.

ZOBEL, H. F.; STEPHEN, A. M. Starch: structure, analysis, and application. In: **Food polyssacharides and their application**. New York: Marcel Dekker, 1995. p. 19–66.