

"Estudo e Desenvolvimento de
Cerâmicas Porosas de Dióxido
de Titânio Aditivadas com
Proteínas de Soja"

JERUSA GOES ARAGÃO SANTANA

JERUSA GOES ARAGÃO SANTANA

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS POROSAS DE
DIÓXIDO DE TITÂNIO ADITIVADAS COM PROTEÍNAS DE SOJA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre na área de Projetos e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Elson de Campos

Co-orientador: Prof. Dr. Flávio de Paula Santos[†]

Guaratinguetá
2005

**“ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS POROSAS DE DIÓXIDO DE
TITÂNIO ADITIVADAS COM PROTEÍNAS DE SOJA”**

JERUSA GOES ARAGÃO SANTANA

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: PROJETOS E MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Júnior
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. ELSON DE CAMPOS
Orientador / Unesp-Feg

Prof. Dr. EDSON COCCHIERI BOTELHO
Unesp-Feg

Prof. Dr. OLIVÉRIO MOREIRA DE MACEDO SILVA
CTA

Julho de 2005

DADOS CURRICULARES
JERUSA GOES ARAGÃO SANTANA

NASCIMENTO 21/07/61 – ARACAJU/SE

FILIAÇÃO: Dermival Meneses Aragão
Élea Góes Meneses Aragão

1981/1986 Curso de Graduação em Engenharia Civil
Universidade Federal de Sergipe – Aracaju/SE

1993/1993 Especilização “Lato Sensu” em Informática - Análise de Sistemas
Universidade Gama Filho - RJ.

Ao amigo e co-orientador Prof. Dr. Flávio de Paula Santos, cuja existência foi abreviada de forma brusca, dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, “pela lucidez da gratidão que me permite simplesmente agradecer” a todas as pessoas que, de certa forma, compartilharam comigo momentos de imensa satisfação contribuindo, e muito, para o que sou hoje como pessoa e pesquisadora;

Ao meu marido Eliel e aos meus filhos Iasmin e Gabriel pelo companheirismo, amizade, compreensão e paciência durante a execução desse trabalho;

Aos meus familiares, principalmente D. Élea, minha mãe, que mesmo a distância compartilhou da minha alegria e entusiasmo, entendendo a falta de tempo para estar a seu lado;

Ao meu pai, Dermival, pelos ensinamentos ao longo da vida e cujo sofrimento físico e espiritual serviu de aprendizado, tornando-me uma pessoa melhor;

Ao amigo e orientador Prof. Dr. Elson de Campos, pela confiança, crença, respeito, motivação e atenção a mim dispensados, sempre acreditando no sucesso deste trabalho;

Ao amigo e co-orientador Prof. Dr. Flávio de Paula Santos, excelente pesquisador, cujo trabalho de doutorado despertou em mim a paixão pela pesquisa científica;

À BASF/Guaratinguetá, em especial aos Engenheiros e amigos José Carlos Rodrigues, Tereza Cristina de A. Figueiredo, Eliéser Borges e a todo o pessoal do laboratório pelo auxílio na realização dos ensaios reológicos;

Ao Prof. Dr. Emerson Ferreira Lucena, pela gentileza, paciência e atenção dispensadas durante a realização dos ensaios microscópicos e cujas ponderações e ensinamentos foram imprescindíveis na realização dessa etapa;

Ao técnico e braço direito Domingos Hasmann Neto pelo apoio em todas as etapas de produção das amostras cerâmicas;

Ao colega e Mestre José Luiz Minatti, pelos longos debates e explicações a respeito do comportamento dos amidos;

Aos funcionários do departamento de Materiais e Tecnologia (DMT), em especial ao técnico Manoel Francisco dos Santos pela ajuda a mim dispensada;

Ao Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo e aos funcionários do AMR, Divisão de Materiais do CTA, pelo apoio na realização do ensaio de platina aquecida;

A grande amiga e Prof^a. Márcia Rita Chini, pelo carinho, amizade e incentivo que me conduziram à descoberta da arte de pesquisar;

Ao Prof. Dr. Luís Rogério de O. Hein, pelo apoio na parte de Ceramografia;

A FEG/UNESP cujo apoio material, profissional e humano, foi determinante na realização deste trabalho, bem como no meu desenvolvimento acadêmico.

Se não houver frutos,
Valeu a beleza das flores.
Se não houver flores,
Valeu a sombra das folhas.
Se não houver folhas,
Valeu a intenção da semente.

Henfil (1944 – 1988)

Este trabalho contou com o apoio financeiro do CNPq através do processo n°. 133472/2004-3.

SANTANA, J. G. A. Estudo e Desenvolvimento de Cerâmicas Porosas de Dióxido de Titânio Aditivadas com Proteínas de Soja. 2005. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2005.

RESUMO

Este trabalho foi realizado com o objetivo de verificar a possível conformação de cerâmicas de dióxido de titânio (TiO_2) utilizando proteína vegetal (soja) como agente ligante e elemento formador de poros. Para tanto, foram confeccionados corpos cerâmicos com diferentes composições de sólidos e variações nos percentuais de proteínas (extrato e proteína texturizada de soja). Como auxiliar de defloculação, com o intuito de reduzir as viscosidades das dispersões estudadas, utilizou-se a sacarose. A escolha destes materiais, além da já conhecida propriedade bactericida do dióxido de titânio, deveu-se a características tais como: baixo custo, não toxicidade, facilidade de obtenção e, principalmente, propriedades inertes, que conferiram ao produto final condição de uso, sem prováveis danos a saúde. Para melhor entendimento do comportamento das proteínas de soja, foram estudadas algumas propriedades reológicas destes materiais, puros ou em presença da sacarose. A caracterização das peças cerâmicas constou de medidas de rugosidade superficial e densidade aparente, além da verificação por meio de microscopia óptica. Os resultados obtidos permitiram conhecer as peculiaridades e comportamento das proteínas de soja, mostrando suas capacidades de conformação, além das características distintas que concedem aos materiais utilizados diferentes possibilidades de usos; enquanto as proteínas texturizadas são mais apropriadas para filtros domésticos ou membranas, o extrato de soja apresenta características mais adequadas para o desenvolvimento de cerâmicas utilizadas como isolantes térmicos.

PALAVRAS-CHAVE: Dióxido de titânio, proteínas de soja, sacarose, conformação, cerâmicas.

SANTANA, J. G. A. **Study of the Titanium Dioxide Ceramic Paramethers Conformed with the Addition of Soya Proteins**. 2005. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2005.

ABSTRACT

The main purpose of this work was to verify the possible formation of titanium dioxide (TiO_2) ceramics by using vegetable protein (soya bean) as a binder and pore forming element. Accordingly, ceramic specimens were made from different compositions of solids as well as variations in the percentage of proteins (soya essence and texturized soya). Saccharose was used as a dispersion agent in order to reduce the viscosities. Titanium dioxide and soya protein were particularly chosen. The former was for its bactericide property; the latter was due to its low cost, no toxicity, besides being easily acquired. However, the utmost feature is its inert property responsible for the perfect condition of use, probably without any health risks. In order to understand the function of soya proteins, some of their reological behavior were studied, either pure or when in presence of saccharose. The specimens studied were characterized by superficial roughness measurements, apparent density and the verification using optical microscopy. The results obtained showed the peculiarities, as well as the behavior of soya proteins, indicating their formation capacity. Besides this, it was also verified distinct properties that allow the use of soya proteins in different ways. Whereas the texturized soya is more appropriate for residencial filters or membranes, the soya essence presents better performance to the development of ceramics used as thermal insulating.

KEY-WORDS: Titanium dioxide, soya proteins, saccharose, consolidation, ceramics.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

1	INTRODUÇÃO	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1	MATERIAIS CERÂMICOS	28
2.1.1	Cerâmica	28
2.1.2	Processamento de materiais cerâmicos	29
2.1.2.1	Mistura dos pós	30
2.1.2.2	Gelatinização	31
2.1.2.3	Secagem	31
2.1.2.4	Pré-sinterização e sinterização	32
2.1.2.4.1	Tamanho das partículas	33
2.1.2.4.2	Agregados e aglomerados	33
2.1.2.4.3	Forma das partículas	34
2.1.2.4.4	Distribuição do tamanho das partículas	34
2.1.2.4.5	Mudanças microestruturais	34
2.2	CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO	35
2.2.1	Conformação com amido	35
2.2.2	Conformação com proteínas	36
2.2.2.1	Cerâmicas porosas	36
2.2.3	Conformação de materiais com dióxido de titânio	37
2.3	PROTEÍNAS DE SOJA	39
2.3.1	Origem e produção	39
2.3.2	Processamento e uso	40
2.3.3	Proteína de soja: composição e classificação	46

2.3.4	Estrutura das proteínas	50
2.3.5	Desnaturação das proteínas	51
2.4	PROCESSAMENTO COLOIDAL DAS PROTEÍNAS DE SOJA	53
2.4.1	Classificação dos colóides	53
2.4.2	Solvatação e formação de gel	55
2.4.3	Interface ar-água	55
2.4.4	Formação de espumas	56
2.4.5	Estabilidade dos colóides	56
2.4.6	Sedimentação das partículas	57
2.5	PROPRIEDADES REOLÓGICAS	57
2.5.1	Suspensões com proteínas	57
2.5.1.1	Viscosidade dos fluidos puros	59
2.5.1.2	Viscosidade de soluções coloidais	59
2.5.1.3	Tixotropia e reopexia	60
2.5.2	Dispersões cerâmicas	61
2.5.2.1	Ação dos defloculantes	62
2.5.2.2	Auxiliar de defloculação	64
2.5.2.2.1	Sacarose	64
3	MATERIAIS E MÉTODOS	67
3.1	MATERIAIS	67
3.1.1	Dióxido de titânio	67
3.1.2	Proteínas de soja	67
3.1.3	Defloculante	68
3.1.3.1	Disperlan LA	68
3.1.4	Auxiliar de defloculação	69
3.1.4.1	Sacarose	69
3.2	ESTUDO REOLÓGICO DAS SOLUÇÕES DE PROTEÍNAS	69
3.2.1	Definição das composições	69
3.2.2	Preparação das soluções	70
3.2.3	Reologia das proteínas	71
3.2.3.1	Viscosímetro Brookfield	71

3.2.3.2	Reômetro cilíndrico	72
3.2.3.3	Medidas de pH	73
3.3	MICROSCOPIA ÓPTICA COM PLATINA AQUECIDA	75
3.4	CONFORMAÇÃO DAS CERÂMICAS DE TIO ₂ COM PROTEÍNAS	75
3.4.1	Processamento das cerâmicas	75
3.4.1.1	Definição das composições	75
3.4.1.2	Preparação da barbotina	78
3.4.1.3	Gelatinização	78
3.4.1.4	Secagem	79
3.4.1.5	Calcinação, pré-sinterização e sinterização	79
3.4.1.6	Perda de massa e contração dos corpos cerâmicos	80
3.4.2	Caracterização das cerâmicas	80
3.4.2.1	Massa específica aparente	80
3.4.2.2	Rugosidade	81
3.4.3	Caracterização por microscopia quantitativa	81
3.4.3.1	Preparação das amostras	82
3.4.3.1.1	Seccionamento	82
3.4.3.1.2	Lixamento	82
3.4.3.1.3	Polimento	82
3.4.3.1.4	Ataque térmico	83
3.4.3.2	Aquisição das imagens	83
3.4.3.3	Parâmetros microscópicos	83
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	85
4.1	REOLOGIA DAS SOLUÇÕES DE PROTEÍNAS	85
4.1.1	Análise da viscosidade utilizando viscosímetro Brookfield	85
4.1.2	Parâmetros reológicos obtidos com reômetro cilíndrico	90
4.1.3	Medição do pH	97
4.2	MICROSCOPIA ÓPTICA COM PLATINA AQUECIDA	98
4.3	CONFORMAÇÃO DAS CERÂMICAS	103
4.4	PERDA DE MASSA E CONTRAÇÃO	106
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DAS	

	CERÂMICAS	107
4.5.1	Massa específica e porosidade aparentes	107
4.5.2	Rugosidade	109
4.6	MICROSCOPIA ÓPTICA	112
4.6.1	Análise da microestrutura	112
5	CONCLUSÕES	119
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	121
	REFERÊNCIAS	123
	APÊNDICE A	135
	APÊNDICE B	137
	APÊNDICE C	143

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	- Principais etapas utilizadas no processamento de materiais cerâmicos.	30
FIGURA 2.2	- Processamento da soja.	45
FIGURA 2.3	- Estrutura química de um aminoácido.	46
FIGURA 2.4	- Ligação peptídica entre aminoácidos.	47
FIGURA 2.5	- Aminoácidos essenciais produzidos pela proteína de soja.	48
FIGURA 2.6	- Seqüência das diferentes estruturas da proteína globular.	51
FIGURA 2.7	- Desnaturação das proteínas.	52
FIGURA 2.8	- Ilustração do processo de desnaturação e coagulação das proteínas globulares.	53
FIGURA 2.9	- Gráfico apresentando comportamento reopéxo e tixotrópico de suspensões submetidas a taxa de cisalhamento constante.	61
FIGURA 2.10	- Desidratação e hidrólise de uma molécula de sacarose.	65
FIGURA 2.11	- Estrutura da sacarose apresentando seus grupos hidroxilas reagentes.	65
FIGURA 3.1	- Viscosímetro analógico Brookfield.	72
FIGURA 3.2	- Reômetro cilíndrico utilizado na medição dos parâmetros reológicos das proteínas de soja.	73
FIGURA 3.3	- Equipamento utilizado para medição de pH.	74
FIGURA 3.4	- Fluxograma apresentando as etapas de conformação das barbotinas.	77
FIGURA 3.5	- Moldes utilizados para confecção das peças cerâmicas destinadas à microscopia óptica.	81
FIGURA 3.6	- Seccionamento radial das peças destinadas à microscopia.	82

FIGURA 4.1	- Gráficos apresentando as viscosidades das soluções contendo proteína texturizada e extrato de soja, obtidas com taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} , após homogeneização.	86
FIGURA 4.2	- Gráfico apresentando a viscosidade das soluções de extrato e proteína texturizada de soja, puros e em repouso, obtidos com taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} .	87
FIGURA 4.3	- Influência da sacarose na diminuição da viscosidade de soluções contendo, respectivamente, proteína texturizada e extrato de soja.	88
FIGURA 4.4	- Viscosidades das soluções contendo, respectivamente, proteína texturizada e sacarose e extrato de soja e sacarose, após as etapas de homogeneização e repouso, obtidas com taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} .	89
FIGURA 4.5	- Curvas de tensão de cisalhamento e viscosidade das soluções de proteínas puras, obtidas com taxa de cisalhamento 10.000 s^{-1} .	91
FIGURA 4.6	- Curvas de tensão de cisalhamento e viscosidade das soluções de extrato puro e extrato contendo sacarose, obtidas com taxa de cisalhamento 10.000 s^{-1} .	92
FIGURA 4.7	- Curvas de tensão de cisalhamento e viscosidade das soluções de proteínas texturizadas pura e contendo sacarose, obtidas com taxa de cisalhamento de 10.000 s^{-1} .	93
FIGURA 4.8	- Curvas de tensão de cisalhamento e viscosidade das soluções de proteína texturizada e extrato em presença da sacarose, obtidas com taxa de cisalhamento de 10.000 s^{-1} .	94
FIGURA 4.9	- Gráfico apresentando o comportamento das soluções de proteínas puras, obtido com auxílio do viscosímetro e após 2 h de repouso.	95

FIGURA 4.10	- Gráfico apresentando o comportamento das soluções de proteínas e sacarose, obtido com auxílio do viscosímetro e após 2 h de repouso.	96
FIGURA 4.11	- Imagens da solução de extrato soja puro, quando submetida a ensaio de microscopia óptica com platina aquecida.	99
FIGURA 4.12	- Imagens da solução de extrato de soja e sacarose, quando submetida a ensaio de microscopia óptica com platina aquecida.	100
FIGURA 4.13	- Imagens da solução de proteína texturizada de soja pura, quando submetida a ensaio de microscopia óptica com platina aquecida.	101
FIGURA 4.14	- Imagens da solução de proteína texturizada de soja e sacarose, quando submetida a ensaio de microscopia óptica com platina aquecida.	102
FIGURA 4.15	- Cerâmicas de TiO ₂ conformadas com extrato e proteína texturizada de soja.	105
FIGURA 4.16	- Porosidade aparente das cerâmicas de TiO ₂ conformadas com proteína texturizada e extrato de soja.	109
FIGURA 4.17	- Rugosidade média das cerâmicas de TiO ₂ conformadas com proteína texturizada e extrato de soja.	111
FIGURA 4.18	- Imagens representativas das amostras cerâmicas de TiO ₂ conformadas com 40% de sólidos, sendo 10% de agente ligante e elemento formador de poros [60% de proteína texturizada ou extrato].	113
FIGURA 4.19	- Imagens representativas das amostras cerâmicas de TiO ₂ conformadas com 35% de sólidos, sendo 10% de agente ligante e elemento formador de poros [70% de proteína texturizada ou extrato].	113
FIGURA 4.20	- Imagens representativas das amostras cerâmicas de TiO ₂	

	conformadas com 35% de sólidos, sendo 10% de agente ligante e elemento formador de poros [80% de proteína texturizada ou extrato].	114
FIGURA 4.21	- Imagens representativas das amostras cerâmicas de TiO ₂ conformadas com 35% de sólidos, sendo 10% de agente ligante e elemento formador de poros [90% de proteína texturizada ou extrato].	114
FIGURA 4.22	- Fração porosa das cerâmicas de TiO ₂ conformadas com proteína texturizada e extrato de soja.	116
FIGURA 4.23	- Tamanho médio dos poros das cerâmicas de TiO ₂ conformadas com proteína texturizada e extrato de soja.	117
FIGURA A.1	- Tipos de reômetros comumente utilizados.	135
FIGURA B.1	- Imagens da superfície de amostras de TiO ₂ e sacarose contendo, respectivamente, extrato e proteína texturizada de soja, obtidas com estereoscópio Leica GZ6.	137
FIGURA B.2	- Histograma de amostras de TiO ₂ e sacarose contendo, respectivamente, extrato e proteína texturizada de soja.	138
FIGURA B.3	- Contraste das amostras de TiO ₂ e sacarose contendo, respectivamente, extrato e proteína texturizada de soja.	139
FIGURA B.4	- Equalização do histograma das amostras de TiO ₂ e sacarose contendo, respectivamente, extrato e proteína texturizada de soja.	139
FIGURA B.5	- Segmentação da imagem de uma amostra de TiO ₂ e sacarose, contendo, respectivamente, extrato e proteína texturizada de soja.	140
FIGURA B.6	- Limiarização da imagem de uma amostra de TiO ₂ e sacarose contendo, respectivamente, extrato e proteína texturizada de	

	soja.	140
FIGURA B.7	- Calibração da imagem de uma amostra de TiO_2 , sacarose e extrato de soja.	141
FIGURA C.1	- Imagens apresentando as cerâmicas de TiO_2 conformadas, respectivamente, com extrato de soja e sacarose e extrato puro, quando submetidas a gelatinização à temperatura de 80 °C.	144
FIGURA C.2	- Imagens apresentando as cerâmicas de TiO_2 conformadas, respectivamente, com extrato de soja e sacarose e extrato puro, quando submetidas a gelatinização à temperatura de 100 °C.	145

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1	- Principais tipos de dispersões coloidais.	54
TABELA 3.1	- Composição da proteína texturizada e do extrato de soja acordo com informação do fabricante.	68
TABELA 3.2	- Composição do Cristalçucar União fornecido pela Copersucar.	69
TABELA 3.3	- Composições utilizadas no estudo reológico da proteína texturizada de soja.	70
TABELA 3.4	- Composições utilizadas no estudo reológico do extrato de soja.	70
TABELA 3.5	- Resumo dos valores utilizados na escala de pH e pOH.	74
TABELA 4.1	- Valores das viscosidades das proteínas obtidos por intermédio do viscosímetro Brookfield.	90
TABELA 4.2	- Parâmetros reológicos das soluções de proteínas puras ou adicionadas a sacarose.	96
TABELA 4.3	- Valores de pH das soluções de proteínas, obtidas após homogeneização e repouso.	97
TABELA 4.4	- Composições cerâmicas contendo proteína texturizada de soja.	104
TABELA 4.5	- Composições cerâmicas contendo extrato de soja.	104
TABELA 4.6	- Perda de massa e contração das amostras cerâmicas compostas por proteína texturizada e extrato de soja.	106
TABELA 4.7	- Massa específica e porosidade aparentes das cerâmicas de TiO ₂ conformadas com proteína texturizada de soja.	108
TABELA 4.8	- Massa específica e porosidade aparentes das cerâmicas de TiO ₂ conformadas com extrato de soja.	108

TABELA 4.9	- Rugosidades das amostras de TiO ₂ conformadas com proteína texturizada de soja.	110
TABELA 4.10	- Rugosidades das amostras de TiO ₂ , conformadas com extrato de soja.	110
TABELA 4.11	- Parâmetros microscópicos obtidos com amostras cerâmicas de TiO ₂ , conformadas com proteína texturizada de soja.	115
TABELA 4.12	- Parâmetros microscópicos obtidos com amostras cerâmicas de TiO ₂ conformadas com extrato de soja.	115
TABELA C.1	- Resultados dos ensaios de rugosidades das cerâmicas de TiO ₂ conformadas com extrato de soja, em diferentes temperaturas de gelatinização.	143
TABELA C.2	- Resultados dos ensaios de porosidade e massa específica aparentes das cerâmicas de TiO ₂ conformadas com extrato de soja, em diferentes temperaturas de gelatinização.	144

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABC	- Associação Brasileira de Cerâmica
ACS	- AMERICAN CHEMICAL SOCIETY
ANVISA	- Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	- American Society for Testing and Materials
CONAB	- Companhia Nacional de Abastecimento
CTA	- Centro Tecnológico Aeroespacial
EMBRAPA	- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FBCI	- Food Biotech Communication Initiative
IF	- Instituto de Física
INPE	- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
PIB	- Produto Interno Bruto
UFRJ	- Universidade Federal do Rio de Janeiro

LISTA DE SÍMBOLOS

\mathbf{g}	deformação ou fluxo
$\dot{\mathbf{g}}$	taxa de cisalhamento; taxa de deformação
\mathbf{h}_{ap}	viscosidade aparente
\mathbf{h}	viscosidade
ζ_i	viscosidade inicial
ζ_f	viscosidade final
$\zeta_{mín.}$	viscosidade mínima
$\zeta_{máx.}$	viscosidade máxima
μm	micrometro = 10^{-6} m
\tilde{n}_A	massa específica aparente
\mathbf{t}	tensão
\mathbf{t}_{cis}	tensão de cisalhamento
$\hat{\sigma}_i$	tensão de cisalhamento inicial
$\hat{\sigma}_f$	tensão de cisalhamento final
$\hat{\sigma}_{mín.}$	tensão de cisalhamento mínima
$\hat{\sigma}_{máx.}$	tensão de cisalhamento máxima
$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
A_A	absorção da água
cm	centímetro
D. pad	desvio padrão
g	grama
GPa	Giga Pascal = 10^9 Pascals
H^+	ión hidrogênio
h	hora
ha	hectare
K	kelvin
M	molar

massa%	percentual em massa
min	minuto
mín.	mínimo
mL	mililitro
mm	milímetro
MPa	Mega Pascal = 10^6 Pascals
mPa	mili Pascal = 10^{-3} Pascals
nm	nanometro = 10^{-9} m
OH^-	íon hidroxila
P_A	porosidade aparente
pH	potencial de hidrogênio
R_a	rugosidade média
R_t	rugosidade total
s	segundo
Tam. médio	tamanho médio dos poros
TiO_2	dióxido de titânio
vol%	percentual em volume
W	watt

1 INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios do homem moderno é a descoberta e o desenvolvimento de materiais alternativos que substituam aqueles existentes na natureza. Aliados a isso, o fator econômico e os danos irreparáveis ao meio ambiente induzem a uma corrida incessante por novas descobertas, utilizando o conhecimento e a tecnologia de ponta. Essa tendência vem sendo observada em vários setores: na medicina, por meio da utilização de biomateriais; na engenharia, com a utilização de isolantes térmicos confeccionados com cerâmicas alternativas; na indústria farmacêutica, por meio do uso de materiais sintéticos que substituam similares naturais; dentre outros.

Seguindo tal premissa, esse trabalho foi desenvolvido com o objetivo de verificar a possível conformação de cerâmicas de dióxido de titânio (TiO_2) utilizando proteínas vegetais como agente ligante e elemento formador de poros. A metodologia adotada faz parte de uma linha de pesquisa já estabelecida na UNESP de Guaratinguetá, onde cerâmicas de TiO_2 são conformadas utilizando materiais orgânicos, por exemplo, o amido, como agente ligante.

Inicialmente, vários materiais foram adicionados às proteínas para verificação da capacidade de conformação destas. Utilizou-se com esse intuito, aluminas (A2-SG e A-1000) e dióxido de titânio com 96,5% de pureza. Diante da possibilidade de conformação, partiu-se para uma etapa posterior, onde outros materiais foram adicionados à proteína, dentre eles, o amido de batata. Todos esses materiais produziram cerâmicas com características próprias, apresentando em comum, a elevada viscosidade da dispersão.

Após várias tentativas e baseando-se em um trabalho realizado por Minatti et al. (2004) utilizando cascas de beterraba, introduziu-se a sacarose à mistura, cujos resultados positivos permitiram a conformação de peças com diferentes percentuais de proteínas.

O presente trabalho foi planejado de forma a ser executado de maneira sistemática, adotando as etapas a seguir correlacionadas. Além deste Capítulo de

Introdução outros 5 Capítulos e 3 Apêndices contêm informações necessárias para o entendimento dos assuntos abordados.

Uma descrição detalhada a respeito da soja (produção, uso, constituição, etc.), bem como as propriedades e características dos demais materiais utilizados, são apresentadas no Capítulo 2.

O Capítulo 3 faz um relato detalhado das composições cerâmicas adotadas neste trabalho, mostrando todo o processo de conformação das dispersões, os ensaios reológicos, físicos e microscópicos realizados, necessários para obtenção dos parâmetros de interesse.

O Capítulo 4 mostra os resultados obtidos a partir dos ensaios realizados e faz uma breve análise do comportamento reológico das proteínas de soja.

Os Capítulos 5 e 6 apresentam, respectivamente, as conclusões e sugestões de trabalhos futuros com os materiais empregados.

O Apêndice A faz um breve relato a respeito da utilização e tipos de reômetro. Já os Apêndices B e C exibem, respectivamente, as etapas do processamento de imagens utilizadas neste trabalho e as características físicas e microscópicas de cerâmicas gelatinizadas a diferentes temperaturas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS CERÂMICOS

2.1.1 Cerâmica

A palavra “**Cerâmica**” é proveniente do grego *keramikós*, significando “matéria-prima queimada”. Segundo Kingery; Bowen e Uhlmann (1976), cerâmica é a arte, ciência e tecnologia de fabricar e usar peças sólidas, que apresenta como componente essencial materiais inorgânicos não metálicos, sendo compostas em grande parte por eles.

Read (1968) define cerâmica como a mais simples e, ao mesmo tempo, a mais difícil de todas as artes. A mais simples, por ser a mais elementar; a mais difícil, por ser a mais abstrata. Historicamente, encontra-se entre as artes mais primitivas. Os vasos mais antigos que se conhecem eram modelados à mão em barro cru, tal qual eram extraídos da terra e secos ao Sol e ao vento. Quando o homem descobriu o fogo, aprendeu a tornar seus vasos rijos e duradouros. Quando inventou a roda e como oleiro, ele pôde acrescentar ritmo e movimento ascensional ao seu conceito de forma. Estavam presentes, pois, todos os elementos essenciais da mais abstrata de todas as formas de arte. Esta foi evoluindo até que, no século V a.C., se tornou a arte representativa da cultura grega e posteriormente da cultura chinesa (READ, 1968; RIBEIRO JUNIOR, 1997).

Os tipos perfeitos de cerâmica, representados nas artes da Grécia e da China, têm os seus equivalentes aproximados em outras regiões: no Peru e no México; na Inglaterra e na Espanha medievais; na Itália do Renascimento; na Alemanha do século XVIII (READ, 1968). No Brasil são muito conhecidas as Cerâmicas produzidas pelos índios marajoaras.

Há cinquenta anos atrás, os materiais cerâmicos mais importantes utilizavam a argila como matéria-prima e eram conhecidos como cerâmicas tradicionais. Desse grupo faziam parte os azulejos, louças, telhas e a porcelana. Com o desenvolvimento tecnológico, as cerâmicas passaram a ser pesquisadas de modo a se compreender a

natureza dos materiais que a compõem e que são responsáveis pelas suas propriedades únicas, possibilitando o surgimento de uma nova geração de materiais e o termo cerâmica passou a ter um significado mais amplo (CALLISTER, 2002).

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica, ABC (2002), a abundância de matérias-primas naturais, fontes alternativas de energia e disponibilidade de tecnologia nos equipamentos industriais foram fatores determinantes na evolução das indústrias brasileiras, permitindo-lhes a fabricação de produtos cerâmicos de qualidade.

A indústria cerâmica brasileira tem um papel importante na economia do país, tendo participação na ordem de 1,0% do PIB (Produto Interno Bruto), o que equivale a cerca de 6 bilhões de dólares. Atualmente esta indústria é muito diversificada, compreendendo os seguintes segmentos: cerâmica vermelha, materiais de revestimento, materiais refratários, louças sanitárias, isoladores elétricos de porcelana, filtros cerâmicos de água para uso doméstico, cerâmica térmica, cerâmica artística (decorativa e utilitária), louça de mesa, materiais biocompatíveis e isolantes térmicos (ABC, 2002).

2.1.2 Processamento de materiais cerâmicos

Os materiais cerâmicos são submetidos a etapas de processamento, nas quais a peça é conformada a partir de sistemas particulados (pós) (PANDOLFELLI et al., 2000). Conforme apresentado na Figura 2.1, diversas técnicas podem ser empregadas para conformar os pós-cerâmicos, tais como:

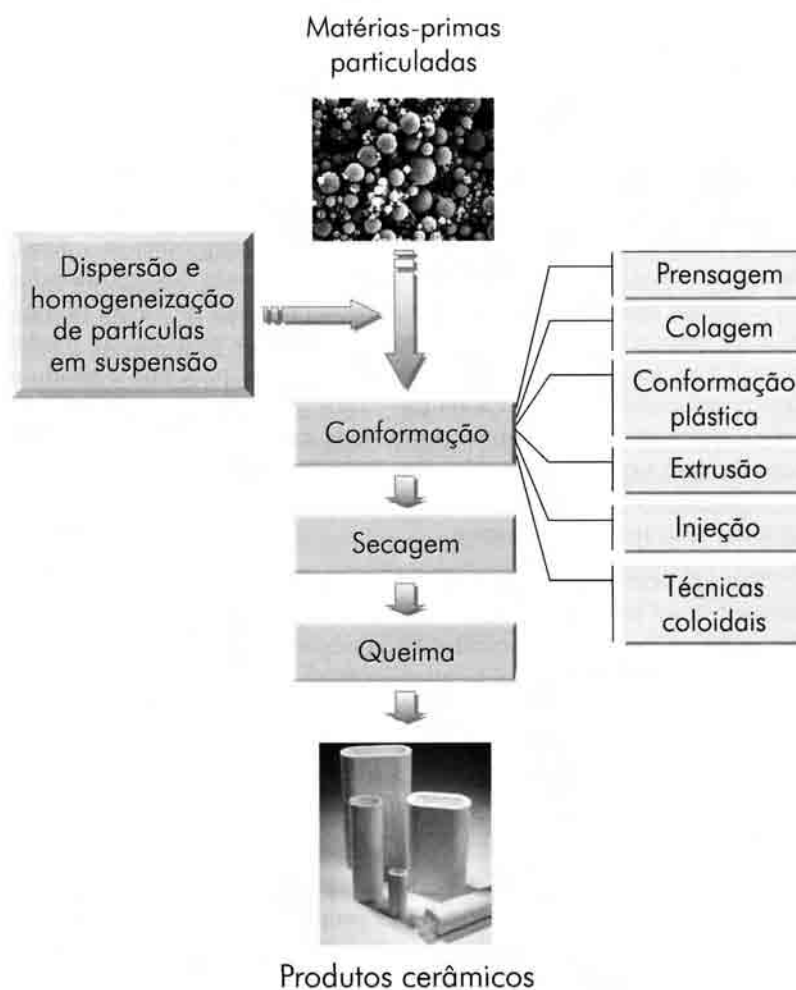


Figura 2.1 - Principais etapas utilizadas no processamento de materiais cerâmicos (PANDOLFELLI et al., 2000).

A seguir, serão abordadas as etapas que serviram de base, neste trabalho, para processamento dos materiais cerâmicos, desde a mistura dos pós até a obtenção do produto final.

2.1.2.1 Mistura dos pós

Uma técnica que envolve a dispersão do pó cerâmico em um meio líquido (barbotina) foi desenvolvida utilizando moldes impermeáveis. Isto possibilitou um melhor controle da contração durante a sinterização e das dimensões finais dos corpos-de-prova (NORTON, 1973; LYCKFELDT; FERREIRA, 1998). Essa técnica, conhecida como **conformação direta**, foi aprimorada na Universidade de Aveiro,

Portugal, em 1998. Nela, a solução cerâmica é consolidada sem compactação do pó ou remoção do líquido (LYCKFELDT; BRANDT; LESCA, 2000).

Após as etapas de mistura dos pós, homogeneização e fluidez em concordância com a técnica de conformação adotada, a dispersão resultante passou pelas seguintes etapas de processamento: gelatinização, secagem, pré-sinterização e sinterização.

2.1.2.2 Gelatinização

Na etapa de **gelatinização**, o material é deixado em estufa por tempo e temperatura determinados, até formar um gel, que confere à dispersão certa rigidez. Este processo é proveniente da quebra irreversível das ligações entre as partículas, com desenvolvimento de novas ligações entre as mesmas, e ocorre em materiais denominados hidrocolóides.

Definem-se como hidrocolóides os polímeros de cadeia longa, de alto peso molecular, extraídos de plantas marinhas, sementes, exudados de árvores e de colágeno animal. São exemplos de hidrocolóides as algas, os amidos, as proteínas de origem animal e vegetal, etc. O interesse por esses materiais está baseado no seu comportamento reológico, isto é, viscosidade, habilidade de formar gel e seus efeitos estabilizantes (PENNA, 2002).

A etapa de gelatinização será abordada mais detalhadamente, quando mencionados os processos de conformação do amido (item 2.2.1) e de desnaturação das proteínas (item 2.3.5).

2.1.2.3 Secagem

A **secagem** é uma etapa importante em processos que utilizam a dispersão dos pós em grandes quantidades de água. Nesta etapa, a água é eliminada por evaporação, devendo ser adotados temperatura e tempo corretos para se evitar problemas tais como trincas ou empenamentos provenientes da contração desigual da peça (VAN VLACK, 1973). Os problemas relacionados a trincas surgem quando as superfícies das amostras se contraem mais rapidamente que suas respectivas camadas internas. Com isso, as

tensões de tração aparecem nas zonas com secagem mais rápidas e as tensões de compressão, nas zonas de maior umidade. Se tais tensões aparecem enquanto o produto ainda está plástico, pode ocorrer empenamento (VAN VLACK, 1973).

2.1.2.4 Pré-sinterização e sinterização

Depois de secas, as amostras cerâmicas são submetidas às etapas de **pré-sinterização** e **sinterização**. A primeira, opcional, é utilizada com o objetivo de eliminar materiais orgânicos (calcinação). Já na sinterização, ocorre agregação de partículas sólidas, por aquecimento em temperatura abaixo da temperatura de fusão. Esta etapa traz alterações significativas ao produto cerâmico como, por exemplo, redução de área, redução do volume e aumento da resistência mecânica (VAN VALCK, 1973; HOTZA, 2001).

O processo de sinterização ocorre em três diferentes estágios, classificados de acordo com o contato existente entre as partículas.

O estágio inicial é caracterizado pelo rápido crescimento do pescoço ocasionado pelo processo de difusão da matéria. Nesta etapa, como a retração do corpo é pequena, os grãos apresentam tamanhos próximos aos das partículas originais (GERMAN, 1994; OLIVEIRA, 1995).

No estágio intermediário há um maior contato entre as partículas, com diminuição da porosidade e conseqüente retração da peça, bem como crescimento dos grãos (OLIVEIRA, 1995).

No estágio final da sinterização, os poros se retraem e se tornam isolados nos contornos dos grãos, podendo ser totalmente eliminados (completa densificação) ou envolvidos e aprisionados no interior dos grãos, no caso de crescimento anormal destes (PALLONE, 1995; OLIVEIRA, 1995).

Existem basicamente dois tipos de sinterização: por fase sólida e por fase líquida (subdividida, de acordo com o percentual de líquido existente, em sinterização vítrea viscosa ou sinterização compósita viscosa) (GERMAN, 1994; SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998).

Na sinterização por fase sólida os constituintes da amostra permanecem sólidos durante todo o processo. Já a sinterização por fase líquida ocorre devido à formação de líquido na estrutura, podendo este ser proveniente da fusão de um dos componentes do sistema ou decorrente da reação de, pelo menos, dois componentes do sistema (SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998). Em ambos os tipos, a força motora para a ocorrência da fase de sinterização é a diminuição da energia livre superficial das partículas, que ocorre de acordo com os estágios definidos anteriormente (VAN VLACK, 1973; SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998).

Os dois processos de sinterização acima descritos podem produzir densificação total ou parcial da estrutura. A sinterização por fase sólida permite a obtenção de estrutura com porosidade controlada, enquanto o processo de sinterização por fase líquida permite a obtenção de uma densificação total (SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998).

Neste trabalho, com o objetivo de produzir cerâmicas porosas, utilizou-se o processo de sinterização por fase sólida, razão pela qual serão abordadas mais detalhadamente as variáveis (tamanho de partículas, agregados e aglomerados, forma das partículas, distribuição do tamanho e microestrutura) que influenciam na densificação e na microestrutura das amostras conformadas.

2.1.2.4.1 Tamanho das partículas

Partículas com tamanhos reduzidos proporcionam uma densificação mais rápida do material em menores tempo e temperatura de sinterização. Essa hipótese é comprovada pela Lei de Herring aplicada a dois ou mais sistemas de partículas sólidas idênticas, porém com dimensões diferentes (YAN, 1987). No entanto, o sucesso na sinterização das partículas requer a remoção de agregados e aglomerados.

2.1.2.4.2 Agregados e aglomerados

São grupos de partículas ligados quimicamente por forças superficiais existentes, sendo mais pronunciados em pós com tamanho de partículas pequenas. Surgem em

várias etapas do processamento com os aglomerados apresentando ligações fracas, enquanto os agregados, ligações fortes (YAN, 1987).

A resistência das ligações dos agregados aumenta com a temperatura, assim como o tamanho do pescoço de sinterização. Por isso, forças mecânicas são frequentemente usadas para quebrar os agregados durante o processo de moagem. Tratamentos de desaglomeração, também são importantes, pois melhoram a sinterização do pó cerâmico. Dentre os equipamentos utilizados para esse fim, cita-se, por exemplo, o moinho de bolas (YAN, 1987).

2.1.2.4.3 Forma das partículas

A forma das partículas influencia na densificação do material. Pós com formato equiaxial (mesma medida em todos os eixos) e, portanto, com morfologia mais definida, proporcionam elevada densificação do material, com menores temperaturas de calcinação e sinterização envolvidas (YAN, 1987).

2.1.2.4.4 Distribuição do tamanho das partículas

O efeito da distribuição do tamanho das partículas sobre a densificação final pode ser observado pela análise entre as forças de arraste dos poros e a força de condução do crescimento dos grãos, em compactos com diferentes tamanhos de poros (YAN, 1987). Assim, materiais que apresentam uma estreita faixa de distribuição de partículas apresentam uma maior densificação quando comparadas àqueles que possuem uma distribuição não uniforme de partículas (YAN, 1987).

2.1.2.4.5 Mudanças microestruturais

O processo de sinterização traz mudanças na microestrutura de um material. Conforme já mencionado anteriormente, o aparecimento de poros isolados e a lenta taxa de densificação indicam o estágio final de sinterização.

A resistência de um material relaciona-se inversamente com a sua porosidade e seu tamanho de grão. Como uma queima prolongada reduz a porosidade mais aumenta o tamanho do grão, é desejável limitar a porosidade do material, através do controle dos tamanhos das partículas. Desse modo, a porosidade é minimizada sem queima excessiva (VAN VLACK, 1973).

2.2 CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO

2.2.1 Conformação com amido

O processo de conformação por consolidação, utilizando o amido como agente ligante e formador de poros (*starch consolidation*), está baseado em algumas propriedades apresentadas por este material, tais como: capacidade de formar gel quando aquecido, capacidade de espessamento, aderência e formação de filmes, baixo custo, grande disponibilidade, facilidade de armazenamento e manipulação (MARINELLI, et al., 2000; ALBERNAZ; PONTES, 2002).

As capacidades de gelificação e aderência do amido ocorrem em virtude da presença de *amilose* (polissacarídeo de cadeia linear) e *amilopectina* (polissacarídeo de cadeia ramificada) em sua constituição (SANTOS, 2002).

O amido granular é normalmente branco, denso e insolúvel em água à temperatura ambiente (CAMPOS, 2001). Quando aquecido a uma temperatura entre 55 e 80 °C (dependendo do tipo e concentração do amido), as ligações entre as moléculas são enfraquecidas e ocorre o rompimento de algumas ligações de hidrogênio, causando o intumescimento do grão e a aglomeração das partículas, com conseqüente formação do sólido cerâmico (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998; CAMPOS, 2001; SANTOS, 2002). Durante este processo ocorre um rápido e irreversível inchaço dos grãos como conseqüência da absorção da água, resultando em um acentuado aumento no seu tamanho (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998; CAMPOS, 2001).

Após a queima do amido, deixando vazios que possivelmente formarão poros, a matriz cerâmica é sinterizada sendo obtido um material com características

relacionadas ao amido utilizado na dispersão (forma, quantidade e tamanho dos poros) (CAMPOS, 2001; SANTOS, 2002).

2.2.2 Conformação com proteínas

2.2.2.1 Cerâmicas porosas

O processo de conformação com proteínas por meio da técnica da consolidação direta é relativamente novo. Em estudos recentes, utilizando proteínas globulares como albumina existente no plasma do sangue e na clara do ovo, foram obtidas cerâmicas densas (LYCKFELDT; BRANDT; LESCA, 2000).

Nesse trabalho, utilizando também a técnica da consolidação, proteínas de origem vegetal (proteína texturizada e extrato de soja) foram adicionadas com a finalidade de verificar sua capacidade de conformação e possível utilização como agente ligante e elemento formador de poros.

A presença dos poros em cerâmicas é decorrente das condições do processamento usualmente empregado e pode ter conseqüências positivas ou não em relação ao desempenho desses materiais. Em relação ao comportamento mecânico, a presença de poros comumente implica em diminuição da resistência mecânica (VASCONSELOS, 1997). No entanto, quando controlada, a porosidade é essencial para o desempenho das cerâmicas destinadas a usos como filtros, materiais isolantes, membranas, materiais para sistemas energéticos, biomateriais, materiais com funções espaciais, dentre outros (VASCONSELOS, 1997; LYCKFELDT; FERREIRA, 1998; FUJI; TAKAHASHI, 2002).

Na matriz cerâmica a estrutura dos poros está diretamente ligada à sua aplicação. Em isolantes térmicos é desejável uma porosidade fechada (ou poros isolados), pois os poros dificultam a propagação de calor. Já os filtros e membranas devem ter uma porosidade aberta (ou poros interconectados) que permitam a penetração, por exemplo, da água, no interior da peça. No caso dos materiais para uso em implantes, a porosidade deve ser adequada para promover a integração com o tecido biológico (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998; CAMPOS, 2001).

Existem vários métodos para obtenção de cerâmicas porosas, dentre os quais se destacam: esponja polimérica, “*foaming*” (adição de um agente espumante a mistura), aditivos orgânicos fugitivos e/ou interações de partículas (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998; CAMPOS, 2001). Estas técnicas normalmente envolvem dispersões do pó em líquido e a moldagem é feita por colagem, injeção ou *tape casting* (CAMPOS, 2001).

2.2.3 Conformação de materiais com dióxido de titânio

O titânio foi descoberto em 1791 por William Gregor quando investigava a areia magnética existente em Menachan Valley, Cornwall, Inglaterra, tendo denominado-o de “*menachin*” (ENCYCLOZINE, 1998; KROGT, 1999).

Três anos mais tarde, Klaproth descobriu o que supunha ser uma nova forma no rutilo. Chamou-o “titânio” (do latim *titans*, os filhos da Terra) e mostrou que era idêntico ao “*menachin*” de Gregor. O metal foi pela primeira vez isolado numa forma impura em 1825. Em 1910 o titânio puro foi preparado por meio do aquecimento do tetracloreto de titânio e sódio em uma bomba de aço (ENCYCLOZINE, 1998; KROGT, 1999).

Em termos de abundância na crosta da Terra, é o nono elemento e está quase sempre presente em rochas ígneas e em sedimentos derivados (ENCYCLOZINE, 1998; KROGT, 1999).

O dióxido de titânio puro (TiO_2) é um sólido cristalino incolor e estável. Existe em três formas fundamentais: rutilo tetragonal, anatase e brookite ortorrômbica, sendo apenas as duas primeiras comercialmente produzidas (GUERREIRO; BANNWART, 2000; SANTOS et al., 2002).

De uma maneira geral, o dióxido de titânio possui massa específica média de 4,25 g/cm^3 e limite de cisalhamento variando entre 69 e 103 MPa. Além disso, apresenta módulo de elasticidade de aproximadamente 283 GPa e condutividade térmica de 8,8 W/mK, a 400 K. Em termos de características físicas, possui ponto de fusão em torno de 1855 °C e ligações predominantemente iônicas (SANTOS, 2002).

Na configuração rutilica, possui arranjo cúbico compacto, com o número de coordenação do titânio sendo 6 e valência +4 (SANTOS, 2002). Cristalizado, o rutilo é

empregado na fabricação de pedras preciosas artificiais que imitam o diamante (INSTITUTO DE FÍSICA - IF, 2004).

O alto índice de refração dos cristais de rutilo é a principal razão para seu uso preferencial em relação aos cristais de anatase. Este é usado apenas em algumas aplicações específicas, para os quais é selecionado pela sua tonalidade azulada, sua propriedade de agir como branqueador óptico ou sua baixa abrasividade (GUERREIRO; BANNWART, 2000).

Cerca de 85% dos concentrados provenientes dos minérios de titânio são direcionados para a produção de dióxido de titânio (TiO_2). Atualmente, os consumidores de pigmentos de titânio no país encontram-se divididos nos seguintes setores: tintas e vernizes (70%), plásticos (20%), celulose e outras aplicações (10%). Os 15% restantes são utilizados na fabricação de titânio metálico, eletrodos, soldas e outros (MAIA, 2004). O Brasil possui as maiores reservas de TiO_2 na forma de **anatase** concentradas nos Estados de Minas Gerais e Goiás. Já os depósitos mais importantes de **rutilo** situam-se nos Estados da Paraíba (Mataraca), Rio de Janeiro (São Francisco de Itaboapana) e Rio Grande do Sul (São José do Norte) (MAIA, 2004).

Dentre os materiais destinados à utilização como biomaterial, o dióxido de titânio (TiO_2) é o que mais desperta interesse na comunidade científica. Isso ocorre devido a sua capacidade de esterilização quando devidamente estimulado por radiação ultravioleta, com comprimento de onda aproximadamente igual à radiação emitida pelo Sol (WEI et al., 1994; SANTOS et al., 2002).

Para assegurar que determinado material apresente características de um biomaterial, testes devem ser realizados no intuito de se verificar a sua influência quando em contato com tecidos, epiderme, etc. Com essa finalidade, Santos (2002) estudou a biocompatibilidade do dióxido de titânio (rutilo) por meio da realização de testes *in vivo* com a implantação de pinos cilíndricos em coelhos.

2.3 PROTEÍNAS DE SOJA

2.3.1 Origem e produção

A soja [(*Glycine max*), família das leguminosas, sub-família Papilionoidae] é uma das principais fontes de proteína e óleo vegetal do mundo (BERK, 1992). É rica em proteínas, isoflavonas, ácidos graxos insaturados e, segundo pesquisas na área médica, tem ação na prevenção de doenças crônico-degenerativas. Também é uma excelente fonte de minerais como ferro, potássio, fósforo, cálcio e vitaminas do complexo B (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMPRAPA, 2004).

Originada da região leste da China (século XI a.C.), foi introduzida posteriormente na Indonésia, no Japão e na Coreia. No Ocidente, surgiu a partir do século XVIII, quando sementes foram plantadas na Europa. No continente americano, o primeiro relato data de 1765, com registro de plantio na Geórgia (AGROMIL, 2004).

No Brasil, as primeiras notícias da soja datam de 1891 quando foi plantada na Estação Agronômica de Campinas, para teste como planta forrageira. Seu plantio para produção de grãos foi realizado em 1941 no Rio Grande do Sul, quando foram cultivadas 450 toneladas. No estado do Paraná, a soja foi introduzida por agricultores gaúchos que emigraram para o sudoeste e então para o oeste do Estado (AGROMIL, 2004). A expansão da soja no Brasil aconteceu nos anos 70, com o interesse crescente da indústria do óleo e a demanda do mercado internacional. Até 1975, toda a produção brasileira era realizada com cultivares e técnicas importadas dos Estados Unidos, com a produção nacional dos grãos se concentrando na Região Sul (EMBRAPA, 2004).

A revolução sócio-econômica e tecnológica protagonizada pela soja no Brasil pode ser comparada ao fenômeno ocorrido com a cana-de-açúcar no Brasil Colônia e do café no Brasil Império. Ela representa 10% do total das receitas cambiais brasileiras e seu crescimento acelerado determinou uma cadeia de mudanças sem precedentes na história do País. Entre outros benefícios, a soja foi responsável pela aceleração da mecanização das lavouras brasileiras, pela modernização do sistema de transportes, pela expansão da fronteira agrícola, pela profissionalização e incremento do comércio

internacional, pela modificação e enriquecimento da dieta alimentar dos brasileiros (AGROMIL, 2004).

Atualmente, o Brasil encontra-se entre os maiores produtores mundiais sendo superado somente pelos Estados Unidos e à frente da Argentina e China (AGROMIL, 2004).

Os principais importadores de soja em grãos e farelo brasileiros são países da Comunidade Européia (Países Baixos, Alemanha, Espanha e Itália) e Japão. Quanto ao óleo, os maiores importadores são China, Irã e Paquistão (GIORDONO, 1999).

Apesar de ser uma cultura própria de regiões de climas temperados e subtropicais, graças ao trabalho desenvolvido por pesquisadores da EMBRAPA, hoje a soja pode ser plantada em qualquer ponto do território nacional. Isto foi possível devido ao desenvolvimento de cultivares com adaptação às condições climáticas das principais regiões do País. Atualmente, existem 170 tipos de cultivares disponíveis, que correspondem a cerca de 60% do mercado brasileiro de sementes (EMBRAPA, 2004).

Dentre as culturas produtoras de grãos (por exemplo, milho, trigo, arroz), a soja, foi a que mais cresceu tanto no Brasil, quanto a nível mundial. De 1970 a 2003, o aumento da sua produção global foi da ordem de 333% (de 43,7 para 189,2 milhões de toneladas) (EMBRAPA, 2004).

Segundo a CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento, em 2004, a produção nacional de soja foi de aproximadamente 53 milhões de toneladas, sendo os maiores produtores os Estados de Mato Grosso (produção de 15 milhões de toneladas) seguido do Paraná (produção de 10 milhões de toneladas).

2.3.2 Processamento e uso

Nos países orientais a soja é usada na elaboração de pratos tradicionais, como por exemplo, *tempeh*, o *tofu*, molho de soja, dentre outros. Já no Ocidente, sua produção é destinada à fabricação do óleo, ração animal e, em menor escala, como ingrediente protéico (RENKEMA, 2001).

Aproximadamente 60% de todos os produtos alimentícios industrializados contêm ingredientes derivados de soja.

O processo de obtenção de produtos derivados de soja começa com o esmagamento dos grãos para produção do farelo e do óleo bruto. Após passar por processos de secagem, para retirada de umidade e limpeza, o grão é quebrado e prensado em pequenas lâminas, que, transformados em massa, são lavadas com solvente derivado de petróleo (hexano) (PAULA; FAVERET FILHO, 1998). Este solvente, posteriormente, é removido pelo calor e vácuo e a massa restante, após secagem, resulta no farelo.

O farelo é utilizado como suplemento rico em proteínas para criação de gado, suínos e aves domésticas. É também usado como alimento de peixes, na produção de ração para animais domésticos e como substituto de leite para bezerros (FOOD BIOTECH COMMUNICATION INITIATIVE - FBCI, 2004). Para consumo humano, ele é moído e peneirado, dando origem à farinha de soja desengordurada com baixas percentagens de gorduras e fibras (TEIXEIRA, 2004). Segundo a Bunge Alimentos (2004), a farinha de soja é a base para os três principais produtos de proteína de soja: proteína texturizada (mín. 50% de proteína), proteína concentrada (mín. 70%) e proteína isolada (mín. 90% de proteína). Ela é utilizada como agente de consistência para produtos derivados de carnes, tais como embutidos e patês, e como fonte protéica (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA, 2004).

Por apresentar fatores antinutricionais que naturalmente estão presentes na soja (inibidor de tripsina, estaquiase, rafinose, e fitato), tanto o farelo como os ingredientes protéicos originados são sempre cozidos antes do consumo (BERK, 1992; AGROMIL, 2004). Esta medida evita que os inibidores de tripsina, por exemplo, impeçam a ação de enzimas digestivas tornando a digestão da soja crua extremamente difícil (BERK, 1992).

A proteína texturizada de soja, também conhecida como proteína vegetal texturizada, é um produto protéico que pode ser obtido por “extrusão” ou “fiação”. No primeiro caso ela apresenta teores mais baixos de proteínas sendo utilizadas no preparo de hamburgers, bolinhos de carne e outros produtos derivados de carne. No segundo caso, ela apresenta elevado teor de proteína e é utilizada na fabricação de produtos

semelhantes à carne (bife), presunto, entre outros, devido à sua estrutura fibrosa mais definida (PRACIANO, 2004).

Segundo a ANVISA (2004), a proteína texturizada é obtida a partir de uma ou mais, das seguintes matérias primas: proteína concentrada de soja, proteína isolada de soja e farinha desengordurada de soja. Uma vez processadas e desidratadas, essas matérias-primas originam substâncias com textura esponjosa, que podem ou não, ser aromatizadas para maiores semelhanças com a carne.

A proteína concentrada de soja é o produto protéico produzido por remoção parcial dos carboidratos e minerais solúveis. É utilizada em rações animais e como ingrediente na elaboração de alimentos (FBCI, 2004).

Os isolados de soja, por sua vez, são produzidos por meio de um processo que utiliza extração aquosa e aquecimento mínimo, sendo praticamente livres de carboidratos e de gorduras (THE SOLAE COMPANY, 2004). São utilizados em barras de cereais, bebidas prontas, cereais e, principalmente, como emulsificante para a indústria de embutidos de carne, patês e como fonte protéica (ANVISA, 2004). Dentre os produtos protéicos, é o mais rentável, pois movimentada, anualmente, US\$ 2 bilhões em todo o mundo.

A obtenção do óleo é conseguida por meio do esmagamento dos grãos que passam por um processo de degomagem (processamento para retirada de goma) e resultam num óleo de cor amarela intensa. Este passa a ser a matéria prima para o refino que, por meio do processo de neutralização e branqueamento, resulta, após desodorização, no óleo refinado de cozinha. Caso siga o caminho da hidrogenação, o produto vai ser transformado em margarinas, cremes e gorduras também comestíveis (GIORDONO, 1999).

A lecitina, encontrada naturalmente nos grãos de soja, é obtida pela extração da goma do óleo bruto através do processo de precipitação de vapor (FBCI, 2004; THE SOLAE COMPANY, 2004). É empregada como emulsificador na produção de produtos ricos em gorduras e óleos, como o chocolate, a margarina e os produtos de panificação. Pode ser usada como agente estabilizador em banhas e como umectante para, por exemplo, cosméticos (THE SOLAE COMPANY, 2004).

Os grãos inteiros de soja podem ser assados, tostados ou ingeridos como broto de soja. Servem também para produção do leite de soja, sobremesas, iogurte, sorvete, *tofu* e molhos (THE SOLAE COMPANY, 2004).

O extrato (leite) de soja em pó é obtido pela extração aquosa da farinha de soja desengordurada e submetida a tratamento térmico para inativação de fatores antinutricionais. A fração solúvel é concentrada e, em seguida, seca. Apresenta-se na forma de pó fino, cor amarela clara e solúvel em água. É utilizado no preparo de cremes, maioneses, vitaminas, ricota, achocolatados, etc. (HIKARI, 2004).

Outra forma de obtenção do extrato é a partir de emulsão aquosa resultante da desidratação dos grãos de soja, convenientemente limpos, triturados, cozidos e filtrados. É utilizado como ingrediente na preparação de sucos, sendo adicionados a essências ou aromas disponíveis no mercado (CABRAL; CASTRO, 1994).

A casca da soja é retirada durante o descascamento inicial dos grãos e contém material fibroso. É usada como fibras dietéticas de cereais matinais e de certos lanches prontos (THE SOLAE COMPANY, 2004).

A Figura 2.2 fornece uma visão global do processamento da soja mostrando a diversidade de produtos gerados por ela.

A grande lucratividade e a facilidade de plantio das cultivares desenvolvidas foram fatores determinantes para o plantio da soja na região amazônica. Entre 1996 a 2004, a área de cultivo, nesta região, aumentou de 25.000/ha para 317.000/ha (DROS, 2004). Segundo pesquisa realizada pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), entre agosto de 2002 a agosto de 2003, o desmatamento da Floresta Amazônica foi de 25 mil quilômetros quadrados. Os responsáveis por essa agressão foram as extrações de madeiras e as queimadas para obtenção da área de pastagens e plantio de soja (DANTAS; FONTELES, 2004; DROS, 2004). Apontada por ambientalistas como responsável pelo aumento do desmatamento, o plantio de soja é vista por pesquisadores como uma solução para a recuperação de milhões de hectares desmatados na Amazônia. Isso ocorre porque, nas raízes da soja, assim como em outras plantas leguminosas, formam-se nódulos que contêm a bactéria *Rhizobium*, responsável pela fixação do nitrogênio do ar. Este, após colheita da soja, deixa

nutrientes no solo tornando-o fértil e adequado para outras lavouras (LIMA; LOPES; LEMOS, 1998; FBCI, 2004).

Nos Estados Unidos, uma em cada três pessoas consome algum alimento à base de soja. No Brasil, seu consumo é pequeno em virtude do seu sabor desagradável, ou mesmo inexistente. Essa característica peculiar é decorrente da presença de enzimas denominadas lipoxigenases que, em contato com a água fria, iniciam uma reação que produz compostos como aldeídos, cetonas e álcoois, responsáveis pelo sabor desagradável. Para evitá-lo, deve-se antes do preparo da soja, submetê-la a um choque térmico (EMBRAPA, 2004).

Até agora foram fornecidas informações gerais a respeito do uso, características particulares e de mercado da soja. Os itens 2.3.3 e 2.3.4 contêm informações sobre suas propriedades químicas e estrutura molecular, fundamentais, para o conhecimento e entendimento do seu comportamento, quando utilizada como agente ligante e elemento formador de poros.

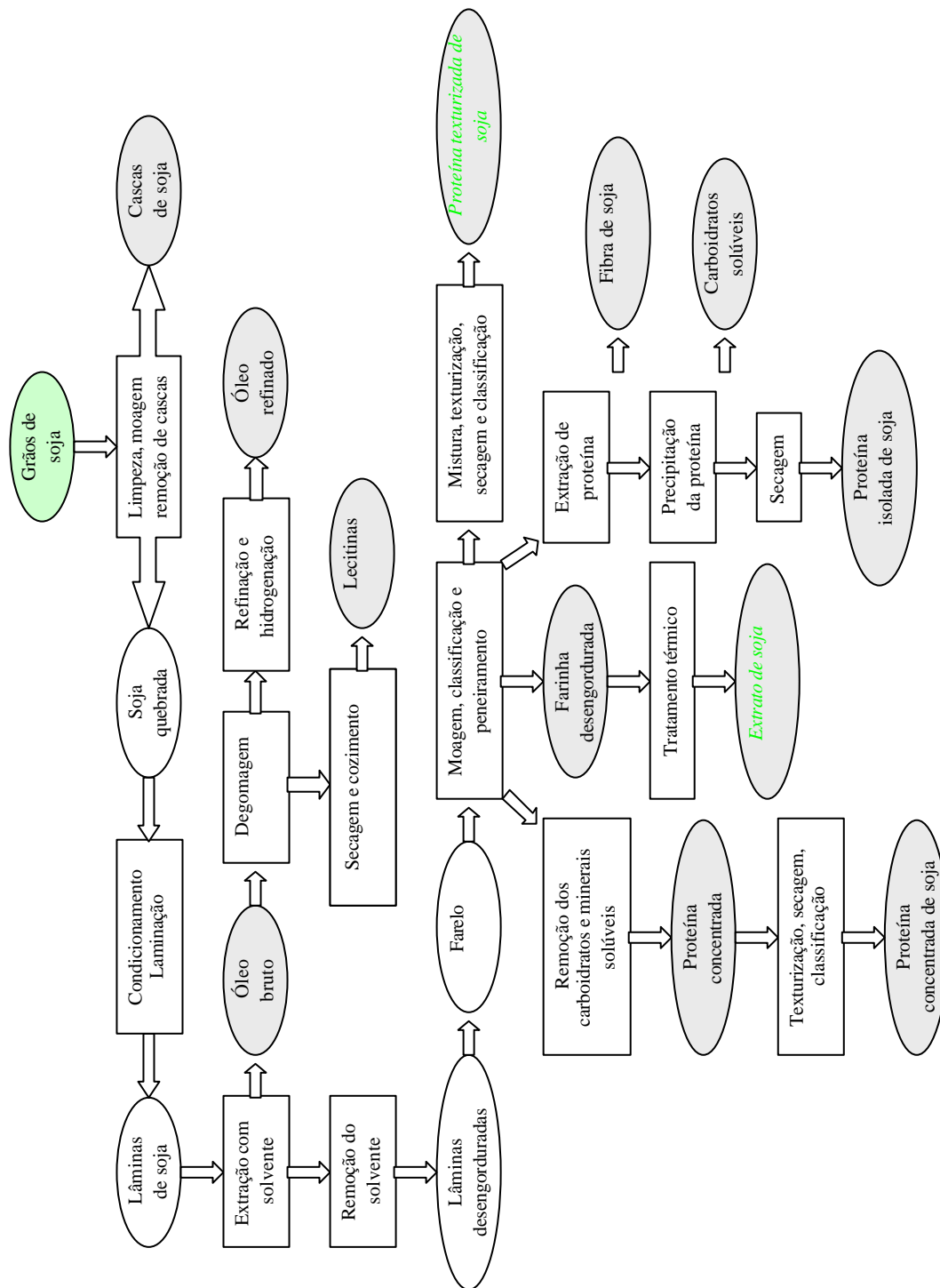


Figura 2.2 – Processamento da soja (fluxograma adaptado da THE SOLAE COMPANY, 2004)

2.3.3 Proteínas de soja: composição e classificação

Neste trabalho, foram estudadas mais detalhadamente as proteínas cujas propriedades explicam o comportamento da soja.

A palavra **proteína** provém do Grego *proteios* que significa *primeiro* ou “o mais importante” (CASTRILLO, 2004; GALLO, 2004). As proteínas são polímeros de alto peso molecular (hidrocolóides), que podem ser dissolvidas ou dispersadas em água quente ou fria e desempenham funções como espessantes, gelificantes, emulsificantes, estabilizantes e formadoras de filmes (PENNA, 2002). São formadas basicamente por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio; algumas podem conter, também, enxofre, fósforo e, em menor proporção, ferro, cobre, magnésio e iodo. Esses elementos químicos se agrupam para formar unidades estruturais chamadas aminoácidos (CASTRILLO, 2004). Os aminoácidos são unidades elementares que formam a proteína e se caracterizam por possuir um grupo carboxílico (-COOH), um grupo amino (-NH₂) e um átomo de hidrogênio, ligados a um carbono central. As cadeias laterais ou grupo “R” dão aos aminoácidos características próprias diferindo-os uns dos outros (GALLO, 2004).

A Figura 2.3 mostra a estrutura química de um aminoácido.

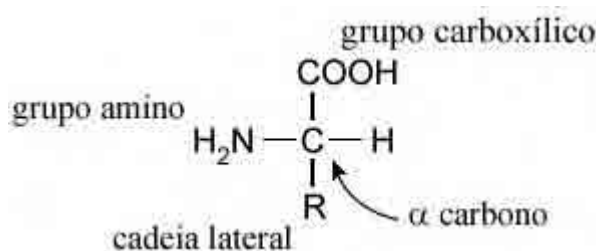


Figura 2.3 - Estrutura química de um aminoácido (GALLO, 2004).

A ligação -CO-NH- (amida) que se forma entre aminoácidos é conhecida como *ligação peptídica* ou *laço peptídico* (SOLOMONS, 2002). Ela é decorrente da reação existente entre o grupo carboxílico de um aminoácido com o grupo amino de outro, havendo perda de uma molécula de água e formação da ligação covalente amida (GALLO, 2004). Assim, para formar peptídeos, os aminoácidos se entrelaçam, formando cadeias com tamanho e seqüência variável (CASTRILLO, 2004). As

propriedades de uma proteína são determinadas pelo número e espécie de resíduos de aminoácidos, bem como pela seqüência desses compostos na molécula (BOBBIO; BOBBIO, 1989).

As cadeias de aminoácidos são designadas por meio da utilização de prefixos convencionais, como dipeptídeos (cadeia com 2 aminoácidos), tripeptídeos (3 aminoácidos), oligopeptídeos (quantidade de aminoácidos menor que 10), polipeptídeos (cadeias com quantidade de aminoácidos maior que 10), etc. (BOYD; MORRISON, 1973; CASTRILLO, 2004).

Na Figura 2.4 é apresentada formação da ligação peptídica existente entre os aminoácidos.

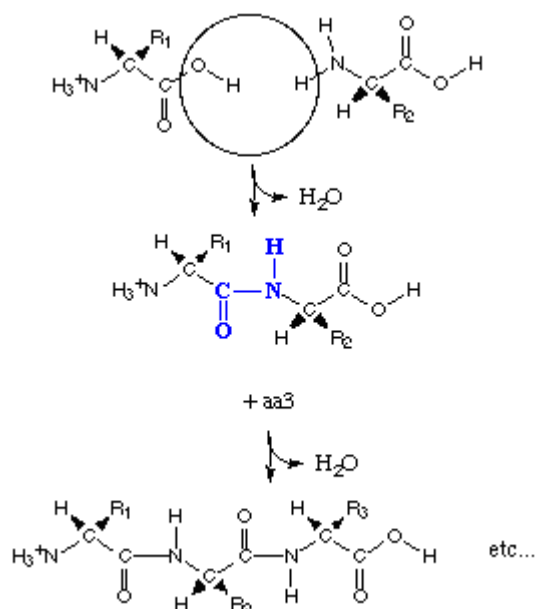


Figura 2.4 - Ligação peptídica entre aminoácidos (GALLO, 2004).

Alguns aminoácidos, chamados não essenciais ou naturais, podem ser sintetizados no organismo, como: alanina, ácido aspártico, ácido glutâmico e a asparagina. Outros, não sintetizados no organismo em quantidades suficientes, são chamados de aminoácidos essenciais e devem ser fornecidos por meio da alimentação. A proteína da soja provê esses 9 aminoácidos. São eles: valina, leucina, isoleucina, metionina, fenilalanina, triptófano, lisina, histidina e treonina (GARIB, 2002; LAJOLO; TIRAPEGUI, 2005).

Existem ainda os aminoácidos denominados condicionalmente essenciais, que são aqueles que podem ser essenciais em determinadas condições clínicas, como: glicina, prolina, tirosina, serina, cisteína e cistina, taurina, arginina, histidina e glutamina. No total, entre essenciais, não-essenciais e condicionalmente essenciais existem vinte e um aminoácidos que se unem em diversas combinações para formarem as proteínas (GARIB, 2002).

Na Figura 2.5 são apresentados os aminoácidos essenciais encontrados na proteína de soja.

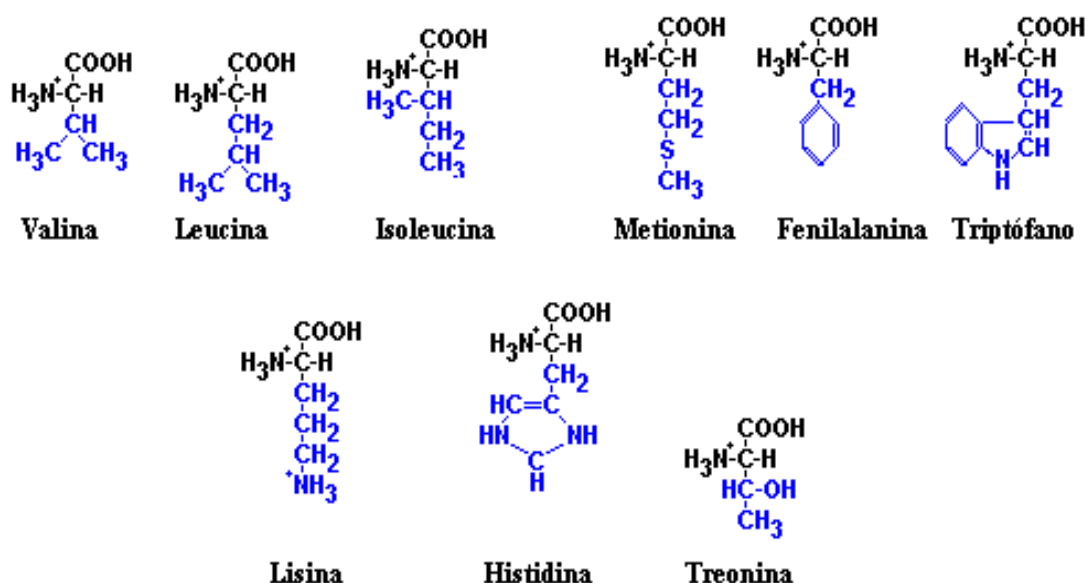


Figura 2.5 - Aminoácidos essenciais produzidos pela proteína de soja, em que se observa a parte variável (em tom azul) e a parte em comum (em preto) dos mesmos (CASTRILLO, 2004).

Os aminoácidos essenciais são classificados, segundo a polaridade apresentada por sua cadeia lateral, em: **não polares** (hidrofóbicos) - valina, leucina, isoleucina, metionina, fenilalanina, triptófano; **polares sem carga** (hidrofílicos) - treonina; **polares carregados positivamente** (hidrofílicos) - histidina e lisina (BOBBIO; BOBBIO, 1989; GALLO, 2004).

De extrema importância para as necessidades fisiológicas do ser humano, a soja é o único vegetal que oferece um perfil protéico completo (FERNANDES, 1996). Seus grãos possuem em sua constituição 30% de carboidrato (dos quais 15% são fibras),

18% de óleo (85% não saturado), 14% de umidade e 38% de proteína (THE SOLAE COMPANY, 2004). Albuminas (10%) e globulinas (90%) compõem as proteínas globulares do grão de soja (RENKEMA, 2001).

Quanto à forma molecular, as proteínas podem ser divididas em globulares e fibrosas. As proteínas fibrosas são insolúveis em água (BOYD; MORRISON, 1973; MAZARIEGOS, 2004). As globulares são solúveis em água ou em soluções aquosas de ácidos, bases ou sais e formam dispersões coloidais (MAZARIEGOS, 2004). Suas cadeias polipeptídicas estão fortemente enroladas em uma forma globular ou esférica (BOYD; MORRISON, 1973; GALLO, 2004).

De acordo com a sua solubilidade, as proteínas globulares se subdividem em globulinas, glutelinas, albuminas, prolaminas e histonas (BOYD; MORRISON, 1973).

As globulinas são praticamente insolúveis em água, mas solúveis em soluções de sais neutros (BOYD; MORRISON, 1973; BOBBIO; BOBBIO, 1989; GALLO, 2004). Coagulam pela ação do calor (MAZARIEGOS, 2004). A glicinina e a β -conglucina, dentre as globulinas, são as mais importantes proteínas da soja (RENKEMA, 2001).

As albuminas são solúveis em água e em soluções fracamente ácidas ou alcalinas (BOYD; MORRISON, 1973; BOBBIO; BOBBIO, 1989; GALLO, 2004). Assim como as globulinas, coagulam pela ação do calor (BOBBIO; BOBBIO, 1989; MAZARIEGOS, 2004).

Nas proteínas globulares, as cadeias laterais dos aminoácidos hidrofóbicos tendem a se agregar no interior da molécula, apartadas do meio aquoso circundante (BOYD; MORRISON, 1973). Essas interações são as principais responsáveis pela estrutura terciária das proteínas (SOLOMONS, 2002).

Os grupos hidrofílicos, encontrados frequentemente na superfície da proteína, envolvem-se quando embebidos na água (BOYD; MORRISON, 1973; GALLO, 2004). As áreas de contato entre as moléculas são pequenas e as forças intermoleculares são comparativamente fracas (BOYD; MORRISON, 1973). Alguns grupos podem ser encontrados no interior das proteínas, unidos a outros resíduos semelhantes por ligações de hidrogênio (SOLOMONS, 2002). Geralmente, os grupos carregados positivamente estão na superfície da proteína em contato com o solvente aquoso (SOLOMONS, 2002).

A solubilidade das proteínas depende do número de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos e da distribuição desses grupos nas moléculas (BOBBIO; BOBBIO, 1989).

2.3.4 Estrutura das proteínas

A estrutura de uma proteína determina a sua atividade biológica. Cada molécula de proteína tem uma forma tridimensional definida, denominada **conformação**, que se divide em quatro níveis de organização estrutural: primária, secundária, terciária e quaternária (BOYD; MORRISON, 1973; MUNIZ, 2001; MAZARIEGOS, 2004).

A estrutura primária corresponde à seqüência de aminoácidos na proteína (BOBBIO; BOBBIO, 1989; GALLO, 2004). Ela mostra a disposição da cadeia peptídica e a ordem em que os aminoácidos se encontram (GALLO, 2004).

A secundária corresponde ao modo segundo o qual as cadeias se dispõem espacialmente, com ligações de hidrogênio a unir diferentes cadeias ou diferentes partes da mesma cadeia (BOYD; MORRISON, 1973).

A estrutura terciária se refere à dobra e enrolamentos das cadeias peptídicas no espaço tridimensional, resultando em uma estrutura complexa e mais compacta para as proteínas (BOBBIO; BOBBIO, 1989; GALLO, 2004). Na maioria das proteínas, o enrolamento das cadeias acontece de modo a expor o número máximo de grupos polares (hidrofílicos) ao ambiente aquoso e acomodar o número máximo de grupos apolares (hidrofóbicos) em seu interior (SOLOMONS, 2002).

A estrutura quaternária ocorre quando a proteína é formada por duas ou mais cadeias peptídicas associadas (BOBBIO; BOBBIO, 1989).

A Figura 2.6 apresenta a seqüência das diferentes estruturas de uma proteína globular, desde a estrutura primária até sua forma final, estrutura quaternária, onde há o envolvimento de 4 cadeias polipeptídicas.

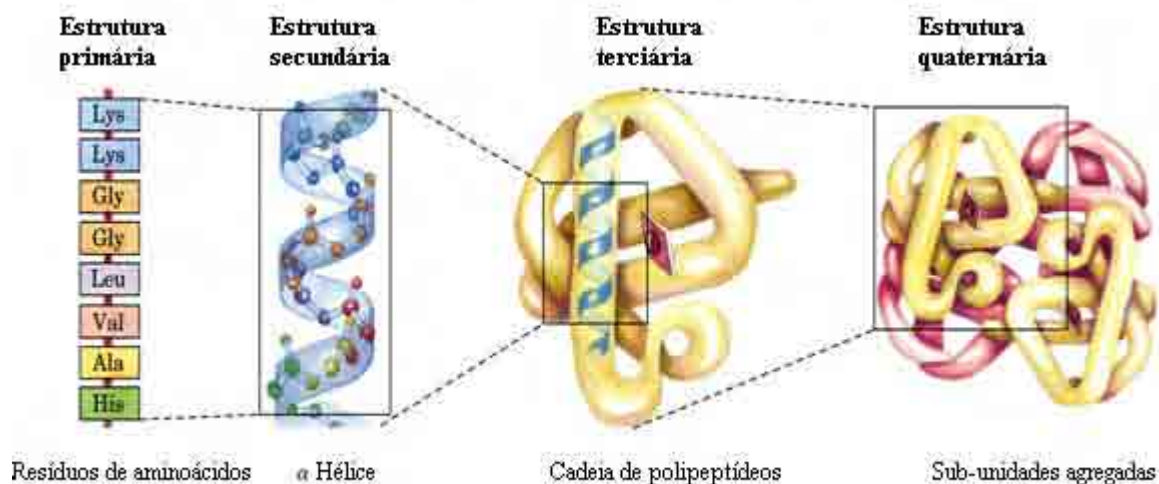


Figura 2.6 - Seqüência das diferentes estruturas da proteína globular (NELSON; COX, 2000).

2.3.5 Desnaturação das proteínas

Quando submetidas a determinadas condições (aquecimento, agitação, radiação, diferença de pH, etc.), as proteínas sofrem mudanças nas suas propriedades fisiológicas, que não afetam a seqüência dos aminoácidos, mas causam transformações na sua molécula (BOBBIO; BOBBIO, 1989). Essas mudanças, denominadas **desnaturações** (BOYD; MORRISON, 1973; LYCKFELDT; BRANDT; LESCA, 2000; RENKEMA, 2001) ou **desorganizações** (GALLO, 2004), ocorrem antes da formação do gel. Aparentemente a desnaturação tem como resultado uma mudança na conformação, rompendo ligações que a estabilizam, causando desenrolamento das cadeias peptídicas e, em conseqüência, as proteínas se tornam menos solúveis e quimicamente mais reativas (BOBBIO; BOBBIO, 1989).

A Figura 2.7 apresenta um esboço do processo de desnaturação que ocorre nas proteínas.

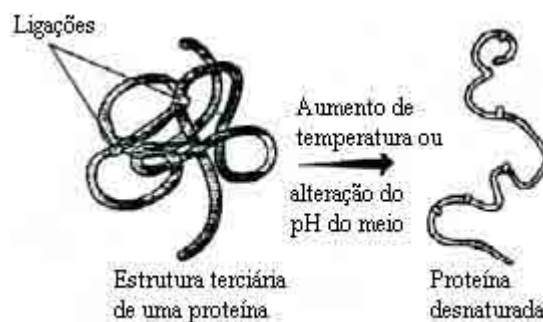


Figura 2.7 - Desnaturação das proteínas (VINÍCIUS, 2004).

O “desenrolamento” da cadeia acontece quando os grupos de cargas contrárias, que antes contribuía para a estabilização da conformação das proteínas, desaparecem e os grupos de mesma carga se repelem (BOBBIO; BOBBIO, 1989).

A desnaturação provoca um aumento dos grupos reativos que, antes inacessíveis, passam a ser mais expostos e produzem um aumento da viscosidade das proteínas (BOBBIO; BOBBIO, 1989). O aumento desses grupos ocorre devido ao desenrolamento das hélices que compõem a estrutura tridimensional das proteínas, causando uma destruição da sua forma característica e, conseqüentemente, da sua atividade biológica (BOYD; MORRISON, 1973).

A interação entre grupos reativos origina agregados que conduzem a formação de gel quando a concentração de proteínas é suficiente. Em baixas concentrações, a agregação conduz a precipitação de proteínas (RENKEMA, 2001). Durante e depois da agregação podem acontecer rearranjos na estrutura das partículas de proteínas. Neste caso, elas podem mudar de posição entre si, formando pontes com outras partículas, criando assim, agregados densos, maiores que as partículas originais (RENKEMA, 2001).

Quando a cadeia de peptídeos está estabilizada em seu estado desdobrado, inibindo qualquer reação intermolecular, diz-se que a desnaturação é *reversível*. Neste caso, a conformação nativa pode ser restabelecida quando da remoção do agente. É dita *irreversível*, quando a cadeia de peptídeos, desdobrada, está estabilizada por meio de interações com outras cadeias. Neste caso, elas formam uma rede de gel tridimensional e termo-irreversível pela formação de novas pontes de hidrogênio entre as cadeias (LYCKFELDT; BRANDT; LESCA, 2000).

A clara do ovo, quando batida em neve, é um exemplo de desnaturação reversível. Já sua coagulação, representa um exemplo de desnaturação de uma proteína, a albumina (BOYD; MORRISON, 1973). No ovo cru, esta proteína é solúvel e a clara é um fluido transparente e viscoso. Quando é aplicado calor ao ovo, a proteína altera sua forma, torna-se insolúvel e adquire uma coloração branca (PENNA, 2002).

A Figura 2.8 ilustra o processo de desnaturação e coagulação das proteínas globulares.

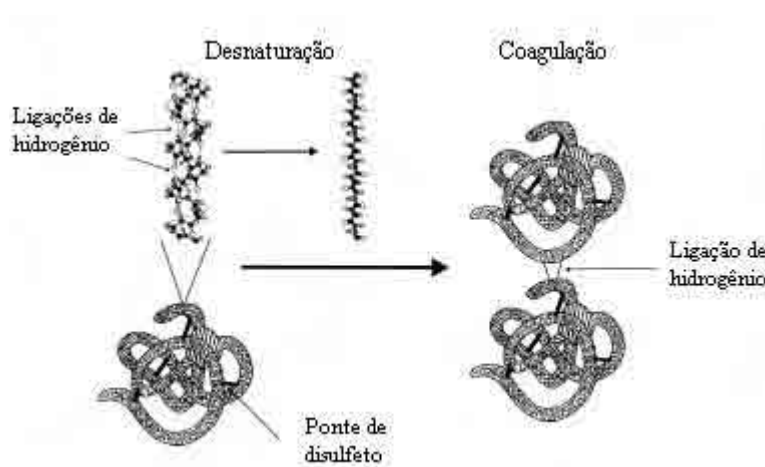


Figura 2.8 - Ilustração do processo de desnaturação e coagulação das proteínas globulares (LYCKFELDT; BRANDT; LESCA, 2000).

Em uma suspensão cerâmica uma quantidade suficiente de proteína globular vai gelificar na fase aquosa quando aquecida, transformando a suspensão em um corpo “rígido” (LYCKFELDT; BRANDT; LESCA, 2000).

2.4 PROCESSAMENTO COLOIDAL DAS PROTEÍNAS DE SOJA

2.4.1 Classificação dos colóides

A conformação com proteínas de soja, assim como acontece com o amido, é um processamento coloidal.

A ciência dos colóides se ocupa de sistemas nos quais um ou mais componentes apresentam pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo de 10^{-9} a 10^{-6} m (SHAW, 1975). Segundo Vinícius (2004), de uma forma geral, as proteínas estão incluídas nesse grupo.

As partículas de um colóide não se sedimentam, nem podem ser separadas por filtração comum (RUSSEL, 1994). Isso ocorre porque não permitem a existência de uma separação definida entre elas e o meio no qual estão dispersas. Dispersões coloidais ou simplesmente colóides são, portanto, sistemas de duas fases: dispersa (fase constituída pelas partículas) e dispersante (o meio pelo qual se distribuem as partículas) (SHAW, 1975).

A Tabela 2.1 resume os principais tipos de dispersões coloidais existentes.

Tabela 2.1 - Principais tipos de dispersões coloidais (SHAW, 1975).

Fase Dispersa	Meio de Dispersão	Nome	Exemplos
Líquido	Gás	Aerossol líquido	Névoas, sprays líquidos
Sólido	Gás	Aerossol sólido	Fumaça, poeira
Gás	Líquido	Espuma	Soluções de sabões, extintores de incêndio
Líquido	Líquido	Emulsão	Leite, maionese
Sólido	Líquido	Sol, suspensão coloidal	Pasta de dente

Um outro tipo de colóide é o *gel*, no qual ambas as fases dispersa e dispersante se distribuem uniformemente pelo sistema. No *gel*, a fase dispersa forma filamentos finos ou retículos densos que mantêm a fase dispersante em uma estrutura semi-rígida. As geléias são exemplos de *gel*. A estrutura tridimensional da fase dispersa de alguns géis pode ser temporariamente rompida por agitação ou pela ação de forças externa, transformando-o em *sol*. O gel rompido não é mais viscoso ou semi-rígido, mas pode fluir livremente (RUSSEL, 1994). Cessada a força externa ou agitação, o sistema retorna ao estado *gel*. Esse fenômeno é conhecido como *tixotropia* (RUSSEL, 1994; CAMPOS, 2001; SANTOS, 2002) e será abordado mais detalhadamente no item referente ao comportamento reológico das proteínas.

Os colóides podem ser classificados em liofóbicos (ou liófbos) e liófilos (SHAW, 1975; SANTOS, 2002). Estes termos são usados frequentemente para indicar a tendência de uma superfície ou de um grupo funcional de umedecer ou solvatar

(SHAW, 1975). Quando a água é utilizada como meio líquido, usam-se os termos hidrófilo (dispersão natural como albumina, gelatina e proteínas em geral) ou hidrófobo (SHAW, 1975; SANTOS, 2002).

2.4.2 Solvatação e formação do gel

A solvatação é a interação do soluto com o solvente; o invólucro das partículas do soluto pelas partículas do solvente (RUSSEL, 1994). As partículas coloidais são usualmente solvatadas e esse solvente, firmemente ligado à partícula, deve ser considerado parte integrante dela (SHAW, 1975).

Às vezes, quantidades maiores de solventes podem ser imobilizadas por retenção mecânica dentro de agregados de partículas. Em soluções com moléculas grandes em extensão, as cadeias de polímeros podem se interligar, por processos físicos ou químicos, e/ou se “emaranhar mecanicamente”, a tal ponto que se forma uma estrutura tridimensional contínua. Quando todo solvente é mantido e imobilizado dentro dos retículos das partículas, o sistema adquire aspecto de um sólido (SHAW, 1975).

2.4.3 Interface ar-água

A característica comum a todas as dispersões coloidais é a grande relação área/volume para as partículas envolvidas. Nas superfícies de separação (interfaces) entre fase dispersa e meio de dispersão, manifestam-se fenômenos de superfícies característicos tais como efeitos de adsorção (aderência de uma substância à superfície de um sólido) e dupla camada elétrica. Esses fenômenos são de grande importância na determinação das propriedades físicas do sistema (SHAW, 1975; RUSSEL, 1994).

Proteínas globulares exibem uma grande tendência para formação de espumas devido à atração para interfaces ar/água. Ao acrescentar uma proteína globular a uma solução cerâmica por uma operação mistura, são introduzidas bolhas de ar, e as moléculas de proteína são adsorvidas à interface entre o ar e a água por áreas hidrofóbicas (SHAW, 1975; LYCKFELDT; BRANDT; LESCA, 2000). A redução na

tensão de superfície causada por adsorção da proteína facilita a formação de novas interfaces e mais bolhas podem ser criadas (LYCKFELDT; BRANDT; LESCA, 2000).

2.4.4 Formação de espumas

Uma espuma é uma dispersão grosseira de gás em um líquido. Existem dois tipos de espumas, a saber: espumas diluídas, constituídas por bolhas com formato próximo ao esférico e separadas por filmes (películas) relativamente espessos de um líquido viscoso; espumas concentradas, essencialmente gasosa, constituída por células gasosas separadas por finas películas de líquido (SHAW, 1975).

O fenômeno de formação de espumas gera um grande problema quando a finalidade é conformar peças cerâmicas densas. Mesmo em cerâmicas porosas, seu excesso pode provocar problemas relacionados com baixa resistência mecânica, uma vez que, as bolhas de ar aprisionadas nas cerâmicas conformadas podem originar vazios. Quando submetidas a esforços mecânicos, estas cerâmicas podem fraturar facilmente, como decorrência da propagação de trincas na sua microestrutura.

Como forma de evitar ou destruir espumas são utilizadas substâncias denominadas inibidores de espumas, que tendem a ser adsorvidas mais facilmente que o agente espumante. São exemplos de agente anti-espumante: detergentes, lipídios, solventes orgânicos, etc (SHAW, 1975).

2.4.5 Estabilidade dos colóides

Uma das características mais importantes das dispersões coloidais é a tendência a formação de agregação entre as partículas. Esses mecanismos ocorrem em virtude dos freqüentes choques entre as partículas dispersas num meio líquido (SHAW, 1975).

A principal causa de agregação entre as partículas é a força de Van der Waals que se manifesta entre elas. A estabilidade da dispersão que se opõe à agregação é uma conseqüência da interação repulsiva entre duas camadas de cargas iguais e da afinidade partícula-solvente (SHAW, 1975).

A agregação provoca problemas relacionados com a homogeneidade, resistência mecânica, transporte e conformação de materiais cerâmicos. Esses dois últimos surgem como consequência do aumento da viscosidade da dispersão (PANDOLFELLI et al., 2000).

2.4.6 Sedimentação das partículas

Outro problema provocado pela agregação diz respeito à sedimentação das partículas. Em virtude da diferença de densidade existente entre elas e o meio de dispersão e sob efeito da gravidade, essas partículas tendem a se acumular no fundo do recipiente (SHAW, 1975). A sedimentação promove uma rápida separação entre as fases sólida e líquida da suspensão, prejudicando sua homogeneidade e estabilidade (PANDOLFELLI et al., 2000).

Em materiais cerâmicos conformados e sinterizados, a aglomeração das partículas afeta a densidade e a microestrutura dos mesmos (PANDOLFELLI et al., 2000). Nestes materiais, a presença de aglomerados pode originar poros durante a sinterização do material, o que é problemático se a finalidade da conformação for a obtenção de peças cerâmicas densas. Em peças cerâmicas porosas, o excesso de aglomerações pode provocar problemas relacionados com a resistência mecânica do material (SANTANA et al., 2004a).

2.5 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

2.5.1 Suspensões com proteínas

A reologia é a ciência das deformações e fluxos da matéria e seu estudo contribui para o entendimento do comportamento dos materiais, sendo muito utilizado na elucidação de sistemas coloidais e poliméricos.

O termo **reologia** é proveniente do grego **rheos** (fluir) e **logos** (estudo), e foi utilizado pela primeira vez em 1920, por Eugene Bingham para descrever o

escoamento de líquidos e a deformação de sólidos (PANDOLFELLI et al., 2000; ARAÚJO et al., 2003).

Do ponto de vista acadêmico, dois comportamentos reológicos extremos podem ser distinguidos: o de um fluido viscoso Newtoniano e o de um sólido elástico Hookeano. Os líquidos viscosos não possuem forma geométrica definida e escoam irreversivelmente quando submetidos a forças externas. Por outro lado, os sólidos elásticos apresentam forma geométrica bem definida e se deformam pela ação de forças externas, assumindo outra forma geométrica de equilíbrio (STREETER, 1974; PANDOLFELLI et al., 2000).

Um fluido é considerado Newtoniano quando a viscosidade não depende da taxa de cisalhamento. Newton foi o primeiro a estudar quantitativamente as propriedades de escoamento diretamente proporcional à tensão de cisalhamento (τ) (PANDOLFELLI et al., 2000).

Sob ação de qualquer tensão externa, os fluidos, ao contrário dos sólidos, se deformam continuamente até encontrarem alguma barreira física que impeça seu escoamento. Esta característica particular se deve à ausência de ligações primárias (metálicas, iônicas e covalentes) entre as moléculas (ou átomos) que o compõem (VAN VLACK, 1973; PANDOLFELLI et al., 2000). Em virtude disso, a caracterização reológica dos fluidos envolve a determinação não da deformação, mas da taxa de deformação do material com o tempo ($\dot{\gamma}$) (PANDOLFELLI et al., 2000).

De um modo geral, a reologia aborda o comportamento de fluidos homogêneos, dentre os quais se destacam os líquidos, suspensões de partículas e emulsões (PANDOLFELLI et al., 2000).

Segundo Pandolfelli et al. (2000), suspensões são misturas do tipo sólido/líquido formadas por um conjunto de partículas distribuídas de forma relativamente uniforme através de um meio líquido, sem que haja dissolução significativa do material particulado em função do tempo.

Emulsões, conforme já definido anteriormente, são sistemas dispersos nos quais as fases são líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis (SHAW, 1975).

2.5.1.1 Viscosidade dos fluidos puros

A viscosidade pode ser considerada a principal propriedade reológica de um fluido, pois indica sua facilidade de escoar continuamente sob ação de uma tensão de cisalhamento externa (PANDOLFELLI et al., 2000). Ela é chamada viscosidade newtoniana, quando existe uma relação direta de proporcionalidade entre a taxa de cisalhamento ($\frac{d\mathbf{g}}{dt}$) e a tensão externa aplicada, denominada tensão de cisalhamento \mathbf{t} (SHAW, 1975; PANDOLFELLI et al., 2000). A constante de proporcionalidade entre as duas variáveis é conhecida como viscosidade do fluido (\mathbf{h}), conforme descrito na equação (2.1):

$$\mathbf{t} = \mathbf{h} \frac{d\mathbf{g}}{dt} \quad (2.1)$$

Do ponto de vista físico, a viscosidade é um indicativo da coesão entre as moléculas. Portanto, fluidos mais viscosos, como mel e alcatrão, possuem maior coesão entre as moléculas, enquanto a água e o ar têm viscosidades muito pequenas, o que é um indicativo de pouca coesão entre elas (STREETER, 1974; PANDOLFELLI et al., 2000).

A maioria dos fluidos utilizados em processos reológicos não apresenta a relação de proporcionalidade entre tensão e taxa de cisalhamento como proposto por Newton. Neste caso, são então denominados fluidos não Newtonianos e a viscosidade passa a depender não somente da taxa de cisalhamento, mas também de outros fatores, como interações entre as partículas, distribuição granulométrica, etc. (SHAW, 1975; PANDOLFELLI et al., 2000).

2.5.1.2 Viscosidade de soluções coloidais

Num sistema coloidal com ocorrência de agregação de partículas, um aumento da velocidade de cisalhamento tende a provocar um fracionamento dos agregados. Isso

resulta em uma redução da quantidade de solvente imobilizado pelas partículas, provocando uma redução da viscosidade (SHAW, 1975).

A redução da viscosidade com o cisalhamento é particularmente comum em sistemas contendo partículas assimétricas. Estas partículas com orientação ao acaso e com gradientes de velocidade baixos alteram a linha de fluxo de forma mais acentuada. A interação entre partículas e a imobilização de solvente também são favorecidos quando prevalece uma orientação ao acaso (SHAW, 1975). Por outro lado, o aumento da viscosidade provocado pelo aumento da taxa de cisalhamento é observado em soluções coloidais densamente empacotadas, com líquido suficiente para preencher os espaços vazios. À medida que aumenta a velocidade de cisalhamento, esse empacotamento é fracionado, permitindo que as partículas se movam umas em relação às outras. A expansão resultante faz com que o líquido seja insuficiente para preencher os vazios (SHAW, 1975).

2.5.1.3 Tixotropia e reopexia

O fenômeno de *tixotropia* consiste na redução da viscosidade em função do tempo, em suspensões submetidas a uma taxa (ou tensão) de cisalhamento constante (SHAW, 1975; PANDOLFELLI et al., 2000). O comportamento tixotrópico tem origem quando as suspensões são mantidas a baixas taxas de cisalhamento por um longo período e, em seguida, são submetidas a taxas superiores em intervalos relativamente curtos de tempo. A aplicação de uma taxa de cisalhamento fixa favorece a destruição dos aglomerados e a redução da viscosidade aparente da suspensão (PANDOLFELLI et al., 2000).

A *reopexia* é o fenômeno reológico caracterizado pelo aumento da viscosidade aparente em função do tempo em suspensões submetidas a uma taxa (ou tensão) de cisalhamento constante. O fenômeno ocorre quando suspensões contendo aglomerados fracos são primeiramente mantidas em intenso cisalhamento por um longo intervalo e, em seguida, submetidas a baixas taxas de cisalhamento em um período relativamente curto de tempo. Com isso, uma parcela das partículas da suspensão, submetidas à baixa taxa de cisalhamento, se une gradativamente para formação de novos

aglomerados, que aumentam a viscosidade aparente da suspensão em função do tempo. Dada a sua semelhança de comportamento com a tixotropia, ela é também chamada de “tixotropia negativa” (PANDOLFELLI et al., 2000).

Na Figura 2.9 são exibidas curvas de viscosidades para suspensões submetidas à taxa (ou tensão) de cisalhamento constante.

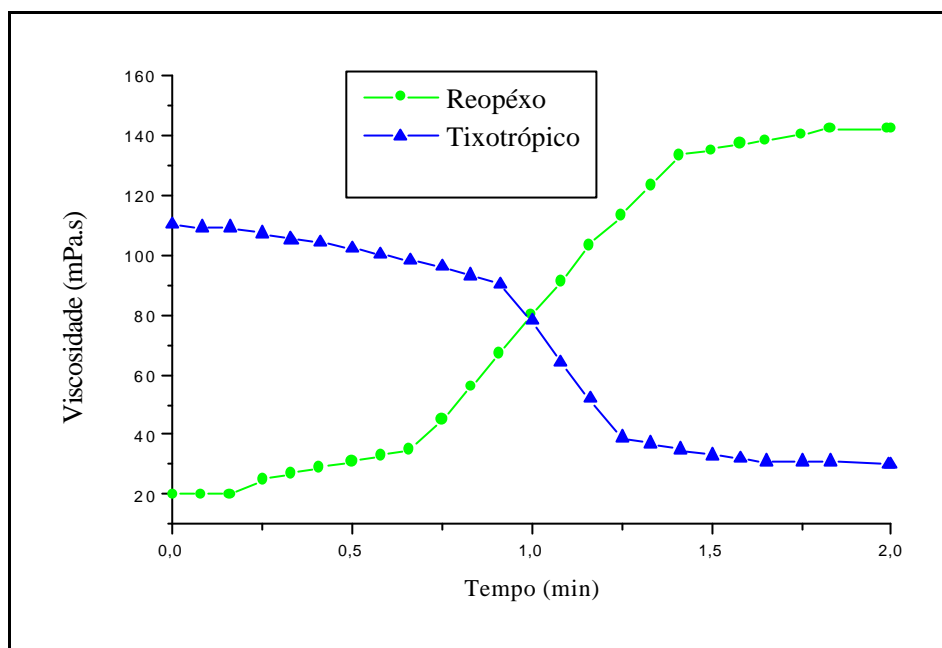


Figura 2.9 - Gráfico apresentando comportamento reopéxico e tixotrópico de suspensões submetidas à taxa de cisalhamento constante.

2.5.2 Dispersões cerâmicas

No processamento cerâmico, a dispersão das partículas é fundamental, não só para otimizar a etapa de homogeneização e a porosidade do corpo conformado, mas também para controle do comportamento reológico das suspensões (PANDOLFELLI et al., 2000). O conhecimento dos mecanismos que levam à formação de aglomerados é essencial para obtenção dessas condições.

Em suspensões dispersas, as partículas encontram-se individualizadas tendo pouca influência da ação da gravidade, permanecendo homogêneas e estáveis por um período maior. Esta individualização favorece a formação de soluções com baixa

viscosidade, reduzindo a possibilidade de problemas relacionados à eliminação de água na etapa de secagem (PANDOLFELLI et al., 2000).

Suspensões dispersas geralmente proporcionam compactos com alta densidade a verde e microestrutura homogêneas, devido a um melhor empacotamento das partículas. Este fato possibilita que os corpos cerâmicos, quando queimados, apresentem baixas retrações (PANDOLFELLI et al., 2000).

Pode-se inferir, portanto, que as partículas dispersas cujo comportamento resulte em corpos cerâmicos isentos de defeitos como os relatados acima, são ditas ideais – tanto do ponto de vista reológico quanto em relação às propriedades dos corpos conformados.

2.5.2.1 Ação dos defloculantes

Quando partículas muito pequenas estão em suspensão em um meio líquido, observa-se que elas se movem de uma maneira aleatória e com velocidade relativamente alta, em decorrência do impacto das moléculas do líquido contra a sua superfície. Essa movimentação, conhecida como movimento browniano, causa colisões entre as partículas. A estabilidade das suspensões depende de como essas partículas interagem durante o momento da colisão. Uma possibilidade é que formem aglomerados como consequência da força de Van der Waals (ligações originadas de dipolos elétricos) existente entre elas (VAN VLACK, 1973; PANDOLFELLI et al., 2000). Quando isso ocorre, as partículas decantam, depositando-se no fundo dos recipientes que contêm a dispersão. Torna-se necessária, então, a adição de compostos poliméricos denominados dispersantes ou defloculantes, que impedem a formação de aglomerados através da estabilização da suspensão (CAMPOS, 2001; SANTOS, 2002). Este mecanismo baseia-se na introdução de forças de repulsão entre as partículas, compensando as forças atrativas de Van der Walls e atenuando a tendência das partículas à aglomeração (PANDOLFELLI et al., 2000).

Tendo em vista a influência negativa dos aglomerados nas propriedades dos materiais cerâmicos e tentando-se amenizar ou eliminar sua presença nas dispersões de

TiO₂ e proteínas, utilizou-se neste trabalho, um defloculante que pertence à família dos polieletrólitos.

Define-se como polieletrólito, os compostos formados por polímeros pequenos que possuem partes hidrofílicas e hidrofóbicas quase indistinguíveis (CAMPOS, 2001; SANTOS, 2002). Estes polímeros caracterizam-se por apresentarem os fenômenos eletrostáticos e/ou estéricos que produzem a força de repulsão entre as partículas, necessária para a estabilização das suspensões cerâmicas (ORTEGA et al., 1997b; GOUVÊA; MURAD, 2001). Estas forças de repulsão podem ser originadas por meio dos seguintes fenômenos: desenvolvimento de cargas elétricas na partícula em decorrência da interação entre a sua superfície e o meio líquido, formando a dupla camada elétrica; da adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico (estérico); da adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas (eletroestérico), no qual os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico. Estes fenômenos alteram a interface partícula/líquido do sistema, promovendo a dispersão da suspensão (PANDOLFELLI et al., 2000).

De um modo geral, nos produtos vendidos comercialmente, os grupos ácidos desses polieletrólitos são neutralizados com hidróxido de sódio ou amônio, formando respectivamente o poliacrilato de sódio e o polimetacrilato de sódio ou amônio (ORTEGA et al., 1997b). Os poliacrilatos de sódio são comumente utilizados na estabilização de suspensões cerâmicas, sendo exemplo de produtos destinados a esse fim o Darvan-7s, Darvan-811D e Dow (ORTEGA et al., 1997a). Na preparação de suspensões cerâmicas deste trabalho foi utilizado um poliacrilato de amônio, o Disperlan LA.

2.5.2.2 Auxiliar de defloculação

2.5.2.2.1 Sacarose

A sacarose é o açúcar comum obtido da cana-de-açúcar ou da beterraba, embora possa também ser encontrada em todas as plantas que sofrem o processo de fotossíntese (BOBBIO; BOBBIO, 1989). Dentre os compostos orgânicos, é o que se produz em maior quantidade na forma pura (BOYD; MORRISON, 1973). Seu conhecimento data de milênios, havendo citações de sua fabricação na Índia, no ano 300 a.C. (BOBBIO; BOBBIO, 1989).

A cana-de-açúcar foi introduzida no Brasil após o seu descobrimento. Era um produto tão raro e valioso que era incluído em testamentos. Até a primeira metade do século XVII o Brasil era o maior produtor mundial de açúcar, perdendo nesta época sua posição para as colônias européias nas Antilhas. Hoje o Brasil retomou essa colocação e é novamente o maior produtor mundial, seguido por Índia e Austrália. Segundo dados da Comissão Nacional de Cana-de-Açúcar (2004), em 2002/2003 foram produzidos 315,9 milhões de toneladas. Até o final deste ano, espera-se um aumento no setor de produção na ordem de 6,9% em relação ao ano anterior.

Os açúcares, assim como os amidos, são carboidratos. Os carboidratos são compostos por carbono, hidrogênio e oxigênio. São divididos em três grupos principais com base no tamanho da molécula: monossacarídeos, dissacarídeos e polissacarídeos. Os dois primeiros são referidos como açúcares simples, enquanto os polissacarídeos são referidos como açúcares complexos (amidos) (ROCHA, 2004).

Os monossacarídeos (mono=um; sakcharon=açúcar) contêm de três a sete átomos de carbono. Os dissacarídeos (di=dois) contêm dois pequenos monossacarídeos unidos quimicamente em uma molécula maior e mais complexa. Quando dois monossacarídeos combinam-se para formar um dissacarídeo, uma molécula de água é sempre perdida, dando origem à desidratação. A glicose e a frutose são monossacarídeos que se unem para formar a sacarose (açúcar comum) (ROCHA, 2004).

Os dissacarídeos podem ser desdobrados em suas moléculas menores e mais simples pela adição de água. Esta reação química, inversa à desidratação, é chamada hidrólise (quebra pelo uso da água) (ROCHA, 2004).

Devido à quantidade e frequência com que é encontrada na natureza, assim como pela sua importância na alimentação humana, a sacarose é considerada como o dissacarídeo mais importante (BOYD; MORRISON, 1973; BOBBIO; BOBBIO, 1989).

A Figura 2.10 apresenta a síntese por desidratação e hidrólise de uma molécula de sacarose.



Figura 2.10 - Desidratação e hidrólise de uma molécula de sacarose (ROCHA, 2004).

Segundo Boscolo (2003), a sacarose é composta por oito grupos de hidroxilas reagentes; três primários (6, 1' e 6') e cinco secundários (2, 3, 4, 3' e 4'), cuja distribuição espacial é apresentada na Figura 2.11.

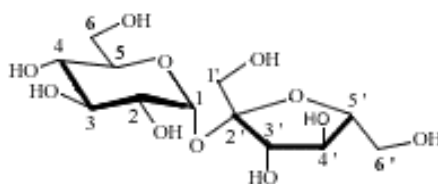


Figura 2.11 - Estrutura da sacarose apresentando seus grupos hidroxilas reagentes (BOSCOLO, 2003).

As hidroxilas primárias são as mais reativas apenas nas reações em que fatores estéricos sejam importantes. No entanto, a hidroxila da posição 2, dentre todas, é a mais ácida e, conseqüentemente, a mais reativa. Isso ocorre tanto em presença de solventes orgânicos quanto em meio aquoso, com a incorporação de uma molécula de água (BOSCOLO, 2003).

Durante a dispersão de um pó em um meio líquido, cuidados devem ser tomados para assegurar que cada grão forme uma partícula individual com a mistura. Isto irá prevenir a formação de grumos, que é o ponto crítico dos produtos solúveis a frio. A individualização pode ser obtida pela dispersão do colóide em um líquido não solvente (óleo vegetal, álcool, ou xarope de glicose quente) ou pelo uso de pré-mistura do colóide com um pó inerte como açúcar, que além da individualização dos grãos, atua como “dispersante mecânico” durante o processo de mistura (PENNA, 2002).

Na área alimentar, onde o comportamento da sacarose é estudado em decorrência de sua utilização em diversos produtos alimentícios, é comum defini-lo como um “dispersante mecânico”. Porém, quando aplicada a dispersões cerâmicas, esta definição deve ser utilizada com cautela, pois não existem estudos conclusivos a respeito das propriedades e características apresentadas pela sacarose, quando utilizada no processamento de materiais cerâmicos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Dióxido de titânio

Os corpos cerâmicos produzidos neste trabalho utilizaram o dióxido de titânio (rutilo) na forma de pó com 98,5% de pureza e comercializado pela LABSYNTH S.A. Sua massa específica, $4,23 \text{ g/cm}^3$, foi obtida por meio de picnometria por hélio. Este material foi escolhido com o intuito de dar continuidade aos trabalhos já realizados na UNESP - Guaratinguetá e baseando-se em resultados obtidos por Santos (2002).

Para a confecção da barbotina e após pesagem em balança semi-analítica, o dióxido de titânio foi peneirado (peneira 100 MESH), antes da sua utilização. Adotou-se este procedimento com a finalidade de reduzir os aglomerados por ventura surgidos em decorrência do contato entre esse material e a umidade do ar.

3.1.2 Proteínas de soja

Assim como ocorreu com o TiO_2 , as massas específicas da proteína texturizada ($1,44 \text{ g/cm}^3$) e do extrato de soja ($1,20 \text{ g/cm}^3$) foram determinadas por meio de picnometria por hélio. Estes materiais foram utilizados, respectivamente, na forma granular desidratada e na forma de pó, sendo adotada na preparação da proteína texturizada, primeiramente, moagem em almofariz mecânico MLW (modelo KM1), durante dez minutos, seguidos de peneiramento em peneira 100 MESH. O extrato na forma de pó foi utilizado sem tratamento prévio, em virtude de sua grande tendência à aglomeração.

As proteínas utilizadas foram fabricadas pela Yoki Alimentos S.A. (marca MaisVita) e suas composições são apresentadas na Tabela 3.1, onde se observa diferenças entre ambas, embora sejam derivadas da mesma matéria-prima (soja). O extrato de soja, por exemplo, além dos materiais em comum com a proteína texturizada, possui em sua composição sódio e gorduras saturadas sendo, no entanto, isento de fibra alimentar.

Tabela 3.1 - Composição da proteína texturizada e do extrato de soja de acordo com informação do fabricante.

Composição	Proteína Texturizada (porção de 100 g)	Extrato de Soja (porção de 100 g)
Carboidratos	20,00 g	26,67 g
Proteínas	48,00 g	43,33 g
Gorduras Totais	0	0
Gorduras Saturadas	0	3,33 g
Colesterol	0	0
Fibra Alimentar	20,00 g	0
Cálcio	284,00 mg	276,67 mg
Ferro	9,80 mg	5,00 mg
Sódio	0	216,67 mg

3.1.3 Defloculantes

3.1.3.1 Disperlan LA

O Disperlan LA (poliacrilato de amônio), segundo dados do fabricante (LAMBRA), é um material orgânico, cuja natureza química é de um polieletrólito sintético (polímeros pequenos que possuem partes hidrofílicas e hidrofóbicas quase indistintas). Apresenta pH entre 8 e 9 (20 °C), massa específica entre 1,13 e 1,18 g/cm³ e dosagem indicada de 0,05 a 0,50% do material seco utilizado (TARI, 1999; CAMPOS, 2001). Suas principais características são:

redução do tempo de moagem;

controle da tixotropia;

não alteração de suas características a altas temperaturas;

devido à sua composição, não interfere nas propriedades elétricas do produto.

Durante a homogeneização da dispersão coloidal, sempre que se fez necessário para resolver problemas decorrentes da elevada viscosidade apresentada, foi adicionada à suspensão Disperlan LA. Observou-se, no entanto, que à medida que os percentuais de sólidos e/ou percentuais de proteínas aumentavam na dispersão, seu uso era ineficiente, o que por vezes tornou a execução do processo de homogeneização impraticável.

3.1.4 Auxiliar de defloculação

3.1.4.1 Sacarose

Neste trabalho foi utilizado como auxiliar de defloculação o Cristalçúcar União (produzido pela Copersucar), com massa específica $1,62 \text{ g/cm}^3$ obtida por meio de picnometria por hélio. Seus percentuais nas composições variaram de 40 a 0%, em massa, com valores decrescentes ao aumento da soja.

Todo o açúcar utilizado foi moído em almofariz mecânico MLW modelo KM1, durante dez minutos, seguidos de peneiramento utilizando peneira 100 MESH.

Na Tabela 3.2 apresenta-se a composição do açúcar utilizado, segundo dados fornecidos pelo fabricante.

Tabela 3.2 - Composição do Cristalçúcar União fornecido pela Copersucar.

Composição	Quantidade
	(porção de 5 g)
Carboidratos	5 g
Proteínas	0
Gorduras Totais	0
Sódio	0

3.2 ESTUDO REOLÓGICO DAS SOLUÇÕES DE PROTEÍNAS

Após avaliação da capacidade de conformação das cerâmicas de TiO_2 utilizando proteínas e visando um maior conhecimento do comportamento destas, foram realizados ensaios reológicos em soluções contendo proteínas com e sem a adição de sacarose. Estes ensaios, cujas metodologias serão descritas a seguir, foram realizados na BASF S. A. – Guaratinguetá, 2004.

3.2.1 Definição das composições

Na determinação do comportamento reológico das soluções foram utilizados dois tipos de composições: contendo proteínas puras (100% de extrato ou proteína

texturizada de soja) e utilizando proteínas adicionadas a soluções de sacarose (respectivamente 60% e 40%, em massa, de proteína e sacarose).

As Tabelas 3.3 e 3.4 resumem os valores utilizados nas composições contendo respectivamente proteína texturizada e extrato de soja.

Tabela 3.3 - Composições utilizadas no estudo reológico da proteína texturizada de soja.

Composição	% Sólidos	V. Sól.(cm ³)	% Prot. Text	% Sacarose	Prot. Text (g)	Sacarose (g)	Água (g)
1	15	15	60	40	12,96	9,72	85
2	15	15	100	0	21,60	0	85

V. Sol. – Volume de sólidos;

Prot. Text – Proteína texturizada.

Tabela 3.4 - Composições utilizadas no estudo reológico do extrato de soja.

Composição	% Sólidos	V. Sól.(cm ³)	% Extrato	% Sacarose	Extrato (g)	Sacarose (g)	Água (g)
1	15	15	60	40	10,80	9,72	85
2	15	15	100	0	18,00	0	85

V. Sol. – Volume de sólidos.

3.2.2 Preparação das soluções

Inicialmente, os pós foram misturados obedecendo ao critério adotado quanto a confecção das soluções coloidais, ou seja, foi adicionada primeiramente água e sacarose e a solução foi colocada em homogeneizador a uma frequência de 500 rpm. Posteriormente, foi adicionada a esta solução proteína texturizada ou extrato de soja e o conjunto foi mantido a frequência de 500 rpm, durante 10 min.

As composições que utilizaram proteína texturizada pura ou extrato de soja puro foram homogeneizadas inicialmente a uma frequência de 500 rpm, até a total adição destes materiais em meio aquoso. A solução resultante permaneceu em agitação durante 10 min com frequência de 1000 rpm.

3.2.3 Reologia das proteínas

Para verificar o comportamento reológico das proteínas de soja em presença ou não da sacarose, bem como o comportamento destes materiais quando submetidos a taxas de cisalhamento distintas, foram utilizados o viscosímetro analógico Brookfield modelo RVT e o reômetro rotacional oscilatório com cilíndricos concêntricos modelo rotovisco RV-30 Haake.

3.2.3.1 Viscosímetro Brookfield

Os viscosímetros são aparatos de fácil uso, que fornecem de maneira rápida a viscosidade (FISHER SCIENTIFIC INTERNATIONAL, 2003). Têm sua utilização normatizada pela ASTM D1439-97 (QUÍMICA AMTEX, 2004).

No viscosímetro Brookfield RVT, a viscosidade é medida por meio de “agulhas” ou “*spindles*”, selecionadas de acordo com o fluido utilizado. Este modelo de viscosímetro possui no total sete agulhas, sendo a de número (1) empregada para fluido com grande viscosidade, enquanto a maior (7) é adotada para líquidos pouco viscosos como, por exemplo, a água.

Neste trabalho, as viscosidades foram determinadas em intervalos de 30 s, durante 2 min, utilizando-se taxa de cisalhamento constante de 100 s^{-1} . As medições foram efetuadas à temperatura ambiente (25 °C), imediatamente após homogeneização e repouso de 2 h, quando todo o processo de obtenção da viscosidade foi repetido.

Em trabalho realizado por Santana et al. (2004b) no Laboratório Materiais Cerâmicos (UNESP, Guaratinguetá), dispersões coloidais, após homogeneização, foram colocadas em moldes e levadas à estufa para gelatinizar durante duas horas (temperatura de 80 °C). Outros moldes em igual número e durante o mesmo período de tempo permaneceram à temperatura ambiente (25 °C), para verificação do comportamento da dispersão. Após este tempo, observou-se que, aparentemente, em ambos os casos as amostras apresentavam características de gelatinização semelhantes.

Por isso, para melhor compreensão do comportamento das proteínas, foi utilizado um intervalo de tempo idêntico ao adotado no experimento relatado.

Na Figura 3.1 é apresentada a fotografia do viscosímetro analógico Brookfield, utilizado para determinação da viscosidade do extrato e proteína texturizada de soja.



Figura 3.1 - Viscosímetro Analógico Brookfield (CATÁLOGO Viscosímetro Brookfield, 2000).

3.2.3.2 Reômetro cilíndrico

Os parâmetros reológicos das soluções, com composições especificadas nas Tabelas 3.3 e 3.4, foram obtidos com auxílio do reômetro cilíndrico após duas horas de repouso. Realizaram-se então, à temperatura ambiente (25 °C), medições das tensões de cisalhamento e viscosidades, a uma taxa de cisalhamento constante (10.000 s⁻¹). Por meio de um computador acoplado ao reômetro e utilizando um software apropriado (Haake Hot. 3.1.0), foram obtidos os reogramas que permitiram avaliar o comportamento reológico das proteínas de soja. O Apêndice A apresenta maiores detalhes a respeito desta metodologia.

A Figura 3.2 apresenta a fotografia do reômetro cilíndrico utilizado na medição dos parâmetros reológicos das proteínas de soja.



Figura 3.2 - Reômetro cilíndrico utilizado na medição dos parâmetros reológicos das proteínas de soja.

3.2.3.3 Medidas de pH

Com a finalidade de se verificar a possibilidade de alterações no comportamento das proteínas, quando em presença da sacarose, foram realizadas medições de pH utilizando o equipamento pH/Íon 450M, fabricado pela ANALYSER. Essas medidas foram determinadas imediatamente após a homogeneização das soluções e após sua permanência em repouso durante 2 h.

Na Tabela 3.5 apresenta-se um resumo dos valores adotados na escala de pH e pOH.

Tabela 3.5 – Resumo dos valores utilizados na escala de pH e pOH (RUSSEL, 1994).

	$[H^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH	
Mais ácido	10	-1	1×10^{-15}	15	Mais ácido
	1	0	1×10^{-14}	14	
	1×10^{-1}	1	1×10^{-13}	13	
	1×10^{-2}	2	1×10^{-12}	12	
	1×10^{-3}	3	1×10^{-11}	11	
	1×10^{-4}	4	1×10^{-10}	10	
	1×10^{-5}	5	1×10^{-9}	9	
Neutro	1×10^{-6}	6	1×10^{-8}	8	Neutro
Mais básico	1×10^{-7}	7	1×10^{-7}	7	Mais básico
	1×10^{-8}	8	1×10^{-6}	6	
	1×10^{-9}	9	1×10^{-5}	5	
	1×10^{-10}	10	1×10^{-4}	4	
	1×10^{-11}	11	1×10^{-3}	3	
	1×10^{-12}	12	1×10^{-2}	2	
	1×10^{-13}	13	1×10^{-1}	1	
1×10^{-14}	14	1	0		
	1×10^{-15}	15	10	-1	

A Figura 3.3 apresenta a fotografia do equipamento utilizado para medição do pH das soluções contendo proteínas de soja.



Figura 3.3 - Equipamento utilizado para medição de pH.

3.3 MICROSCOPIA ÓPTICA COM PLATINA AQUECIDA

Em trabalho realizado por Lyckfeldt, Brandt e Lesca (2000), três diferentes proteínas (albumina de soro bovino, albúmen e proteína de soro concentrado) foram utilizadas como agente ligante e elemento conformador, sendo suas respectivas gelatinizações realizadas à temperatura de 80 °C. Utilizando-o como referência, foram adotadas para as proteínas de soja temperaturas de gelatinização idênticas.

Para verificação do comportamento das proteínas de soja quando submetidas a aquecimento, foram realizados ensaios de microscopia óptica com platina aquecida, utilizando-se microscópio Leica DMLS (ampliação 200 vezes) acoplado à uma câmara digital JVC. Amostras das soluções de proteínas foram colocadas sobre placa para aquecimento (Linkam modelo TMS-94) com programador de temperatura do mesmo fabricante (modelo LNP). Adotou-se uma faixa de temperatura previamente estabelecida (25 a 120°C), utilizando nitrogênio com o objetivo de criar uma atmosfera inerte. Os ensaios descritos acima foram realizados no AMR, divisão de materiais do CTA, 2004.

3.4 CONFORMAÇÃO DAS CERÂMICAS DE TiO_2 COM PROTEÍNAS

3.4.1 Processamento das cerâmicas

3.4.1.1 Definição das composições

Na conformação dos corpos cerâmicos e para verificação do comportamento da soja na formação dos poros, foram estudadas composições de volume igual a 100 cm³, cujos percentuais de sólidos, a princípio, variavam de 35 a 60% em volume. Desses, foram utilizados 90% de dióxido de titânio, em massa e 10% com agente ligante e formador de poros (extrato ou proteína de soja e sacarose) em percentuais de soja que variaram de 60 a 100%, em massa. Os percentuais de sacarose variaram de 40 a 0%, em massa, com valores decrescentes ao aumento da soja.

Com os valores das massas específicas do TiO_2 , da sacarose, do extrato e da proteína texturizada de soja conhecidos, foram calculadas as massas utilizadas no processo de conformação das amostras, por meio das seguintes expressões:

$$V_s = \%S \cdot V_t \quad (3.1)$$

$$V_L = V_t - V_s \quad (3.2)$$

$$m_c = \%_c \cdot \tilde{n}_c \cdot V_s \quad (3.3)$$

Em que: V_s – volume total dos sólidos;

$\%S$ – porcentagem de sólidos;

V_t – volume total da barbotina;

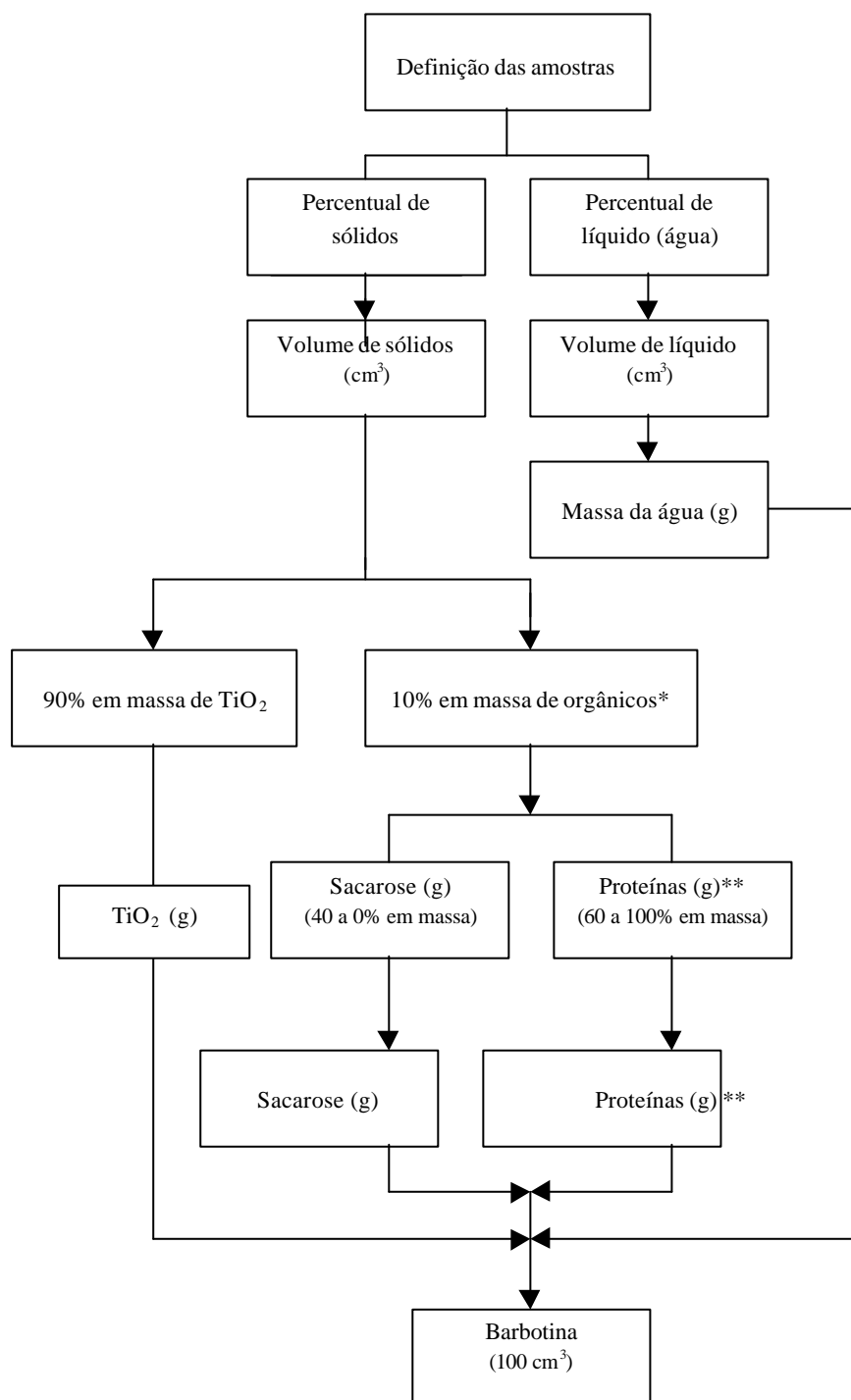
V_L – volume de líquido na dispersão;

m_c – massa do componente;

$\%_c$ – porcentagem do componente na dispersão, e

\tilde{n}_c – massa específica do componente.

A Figura 3.4 apresenta um fluxograma contendo as etapas de preparação das dispersões coloidais adotadas neste trabalho.



*Agente ligante e elemento formador de poros

** Proteínas: Proteína texturizada de soja ou extrato de soja.

Figura 3.4 - Fluxograma apresentando as etapas de conformação das barbotinas.

3.4.1.2 Preparação da barbotina

Após pesagem e peneiramento dos pós, parte da água utilizada no processo (cerca de 1/3 do valor total) foi adicionada à sacarose. À mistura, após dissolução completa, adicionava-se extrato ou proteína texturizada, e o sistema foi mantido em repouso até que parte do TiO_2 e da água restante tivessem sido utilizados. Sempre que necessário, acrescentava-se à dispersão Disperlan, para permitir uma melhor homogeneização da mistura.

Depois de realizado todo o processo de mistura dos pós em meio aquoso, a dispersão permanecia sendo agitada em homogeneizador (modelo Te 039 fabricado pela Tecnal), durante aproximadamente 20 min, quando então era vertida em moldes devidamente lubrificados com óleo de canola.

Em experiências anteriores, moldes em quantidades iguais contendo soluções cerâmicas foram lubrificados com vaselina líquida e óleo de canola, sendo verificada a influência de ambos no processo de desmoldagem das peças. Observou-se que o óleo de canola mostrou comportamento similar ao da vaselina e não apresentou características que contra-indicassem a sua utilização.

Durante a mistura dos pós e mesmo na homogeneização da dispersão, observou-se formação de espumas, e em quantidade crescente à medida que ocorria um acréscimo do percentual de proteínas.

3.4.1.3 Gelatinização

O processo de gelatinização ocorreu em estufa modelo 315 SE da FANEM, onde os moldes contendo a dispersão permaneceram durante duas horas à temperatura de 80 °C. Nessa etapa, os recipientes foram mantidos vedados para minimizar a evaporação da água, o que poderia comprometer a realização da fase seguinte. Após a execução do processo de gelatinização, as peças permaneceram durante duas horas em estufa, quando atingiram a temperatura ambiente iniciando-se, então, a etapa de secagem.

Estudos preliminares realizados no LabCera (UNESP Guaratinguetá) para verificação qualitativa da capacidade e gelatinização da soja revelaram que este

processo ocorre de forma mais acentuada para uma determinada relação entre as proteínas de soja e água ou proteínas de soja sacarose e água, mas não ocorre na presença de uma quantidade mínima de proteínas. O mesmo fenômeno foi observado por Lyckfeldt, Brandt e Lesca (2000), quando proteínas globulares de origem animal foram utilizadas.

3.4.1.4 Secagem

O processo de secagem ocorreu em estufa modelo 315 SE da FANEM, onde os recipientes foram destampados para permitir evaporação do excesso de água, permanecendo por duas horas à temperatura de 100-110 °C. Nesta fase, pelo fato dos corpos cerâmicos ainda manterem sua rede de géis em formação, tomou-se o cuidado de elevar a temperatura lentamente, evitando choques térmicos que poderiam danificar as peças. Estas, posteriormente, permaneceram no interior da estufa por um período de aproximadamente 12 h, quando foram então retiradas e desmoldadas. Ao final, procedeu-se a um exame visual nas peças com o intuito de verificar possíveis trincas ou laminações.

3.4.1.5 Calcinação, pré-sinterização e sinterização

As peças que não apresentaram problemas relacionados a trincas ou laminações foram calcinadas para retirada de material orgânico e, em seguida, pré-sinterizadas a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 3 °C/min e patamar de 60 min.

O processo de sinterização ocorreu em um forno EDG F-1700, à temperatura de 1450 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min e patamar de 60 min, onde as peças permaneceram até atingirem a temperatura ambiente.

3.4.1.6 Perda de massa e contração dos corpos cerâmicos

Com o objetivo de verificar o percentual de perda de massa e contração ocorridas nas peças cerâmicas, foi realizado um acompanhamento ao longo de todo o seu processo de conformação. Os resultados obtidos forneceram um perfil do comportamento das peças quando submetidas a tratamento térmico.

3.4.2 Caracterização das cerâmicas

3.4.2.1 Massa específica aparente

No cálculo da massa específica aparente, baseado no princípio de Arquimedes, foram determinadas as massas das amostras nas seguintes condições:

Massa seca (m_s), obtida após secagem do material em estufa a 110 °C por um período de 2 h;

Massa imersa (m_i), obtida após imersão das amostras em água destilada, fervida durante 2h e mantida em repouso por um período mínimo de 12 h;

Massa úmida (m_u), obtida após ser retirado o excesso de água contido na amostra.

Todas as medições foram efetuadas à temperatura ambiente (25 °C) com auxílio de uma balança semi-analítica. Por esse método foi possível, também, a obtenção da porosidade aparente e do nível de absorção da água, por meio das seguintes expressões:

$$P_A = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \quad (3.4)$$

$$A_A = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (3.5)$$

$$r_A = \frac{m_s}{m_u - m_i} \quad (3.6)$$

Em que; P_A = porosidade aparente (%);

A_A = nível de absorção da água (%);

r_A = massa específica aparente (g / cm^3).

3.4.2.2 Rugosidade

A determinação da rugosidade superficial foi realizada utilizando-se um rugosímetro MITUTOYO-SURFTEST 301 com ponta de diamante, sendo medidos para análise os seguintes parâmetros: R_a (rugosidade média) e R_t (rugosidade total).

3.4.3 Caracterização por microscopia quantitativa

Para verificar os parâmetros microscópicos das amostras, foram produzidas peças com formato cilíndrico e diâmetros de 30 mm e 39 mm utilizando-se moldes de plástico, conforme fotografia apresentada na Figura 3.5.



Figura 3.5 - Moldes utilizados para confecção das peças cerâmicas destinadas à microscopia óptica.

3.4.3.1 Preparação das amostras

3.4.3.1.1 Seccionamento

As amostras foram seccionadas em máquina de corte com disco adiamantado (Isomet 1000). A Figura 3.6 ilustra o corte (seção radial) realizado nas peças destinadas à microscopia óptica.

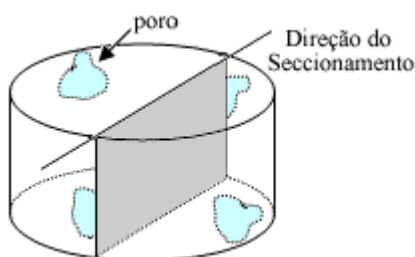


Figura 3.6 - Seccionamento radial das peças destinadas à microscopia.

3.4.3.1.2 Lixamento

O processo de lixamento foi realizado em lixadeira rotativa utilizando lixas de SiC (granulometria 1200 e 1500).

Ao final de cada etapa, as peças foram cuidadosamente lavadas e secas. Posteriormente, foram observadas em microscópio óptico (utilizando ampliação de 50 vezes) com o intuito de verificar possíveis retiradas de material por arrancamento ou riscos.

Após execução de todo o processo, foi efetuada a limpeza das peças em banho de ultra-som por 10 min.

3.4.3.1.3 Polimento

As amostras foram polidas em politriz rotativa utilizando-se primeiramente pano com pasta de diamante (granulometria de 6 μ m) e como polimento final, feltro com solução de OPU, diluída em água na proporção 1:2.

Ao final de cada etapa foi realizado banho de ultra-som durante 10 min, seguido de secagem das peças e posterior observação no microscópio óptico.

3.4.3.1.4 Ataque térmico

O ataque térmico foi realizado a uma temperatura de 1000 °C, com taxa de aquecimento de 3 °C/min e patamar de 15 min. Este procedimento tornou os elementos da microestrutura mais visíveis, facilitando o processamento das imagens.

3.4.3.2 Aquisição das imagens

Para melhorar o contraste e permitir uma melhor visualização dos poros, foi utilizado filtro verde. Na aquisição das imagens utilizou-se microscópio óptico NIKON modelo EPIPHOT 200 (ampliação 50 vezes) acoplado a uma câmara digital Spot Insight QE e os softwares Spot (captura das imagens) e ImageJ (processamento e análise quantitativa das imagens). O Apêndice B apresenta detalhadamente a caracterização das imagens obtidas por intermédio deste software.

3.4.3.3 Parâmetros microscópicos

Um dos pontos mais importantes na caracterização de cerâmicas é a distribuição dos poros para se estabelecer em quais condições de processamento se obtêm cerâmicas com porosidade controlada e interconectada. Normalmente, utiliza-se a porosidade aparente para estimar a quantidade de poros. No entanto, este método é limitado a poros conectados a superfície. Para complementar a análise por porosidade aparente, adotou-se o seccionamento das amostras e posterior estudo microscópico. A razão disto reside no fato dos poros poderem ser visualizados no interior e em determinadas regiões (extremos e centro) da amostra.

Dentre os parâmetros existentes, utilizou-se tamanho médio dos poros e fração porosa. A escolha destes parâmetros deve-se à constatação de que duas amostras com a mesma fração porosa (percentual de pixels que representam poros em uma imagem em

relação a área total) podem ter quantidade e tamanhos diferentes de poros, podendo indicar diferentes distribuições de poros.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 REOLOGIA DAS SOLUÇÕES DE PROTEÍNAS

Os ensaios reológicos forneceram informações a respeito da atuação das proteínas quando submetidas a baixa (100 s^{-1}) e alta (10.000 s^{-1}) taxas de cisalhamento. Por meio da realização desses ensaios, foi possível confirmar a influência da sacarose na redução da viscosidade das soluções, bem como verificar que, apesar de possuírem a mesma origem, a proteína texturizada e o extrato de soja apresentam comportamentos distintos e particulares.

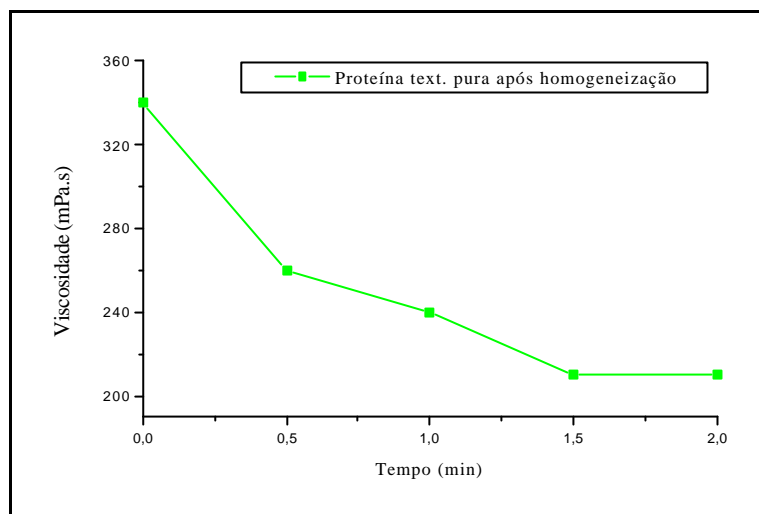
Os resultados obtidos, apresentados em forma de tabelas e gráficos e as peculiaridades das soluções estudadas são abordados nos itens 4.1.1 e 4.1.2.

Alguns gráficos, por apresentarem escalas muito diferentes, foram plotados separadamente. Tal procedimento foi adotado com o intuito de evitar conclusões errôneas a respeito do comportamento das soluções, quando submetidas a ensaios reológicos.

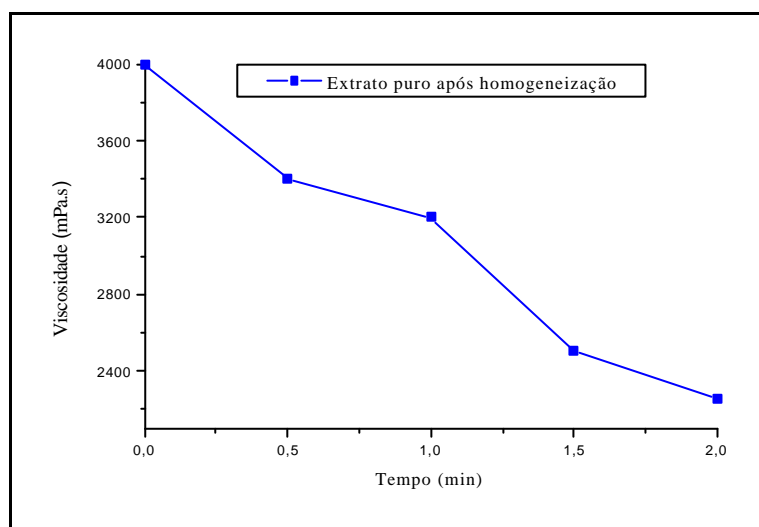
4.1.1 Análise da viscosidade utilizando viscosímetro Brookfield

Os resultados após homogeneização revelaram a existência de maiores valores de viscosidade nas soluções de proteínas puras, provavelmente, decorrentes da formação de aglomerados que surgiram, entre outros fatores, por forças atrativas de Van der Waals. Isto pode ter ocorrido em função do tempo e/ou da frequência utilizados no processo de homogeneização das soluções. Quando submetidos a um cisalhamento maior, estes aglomerados foram fracionados, liberando a água contida no seu interior, diminuindo assim, a viscosidade. Mantidas as soluções em repouso, as partículas que compõem as proteínas se reagruparam, originando novos aglomerados, possivelmente com interações mais fortes, não eliminados pela taxa de cisalhamento utilizada.

Conforme pode ser observado na Figura 4.1 a e b, após a homogeneização, tanto a proteína texturizada quanto o extrato de soja exibiram comportamento tixotrópico, com a viscosidade diminuindo com o tempo.



(a)



(b)

Figura 4.1 - Gráficos apresentando as viscosidades das soluções contendo proteína texturizada (a) e extrato de soja (b), obtidas com taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} , após homogeneização.

A Figura 4.2 apresenta o comportamento das soluções puras em repouso, apresentando, também, características tixotrópicas.

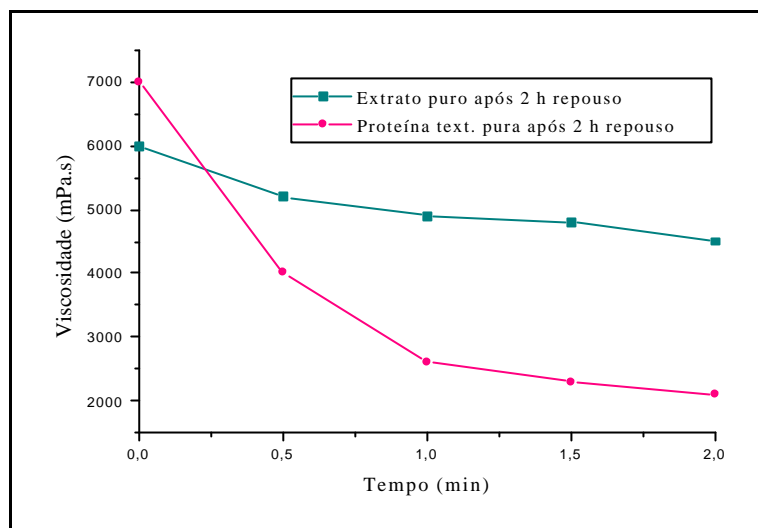


Figura 4.2 - Gráfico apresentando a viscosidade das soluções de extrato e proteína texturizada de soja, puros e em repouso, obtidos com taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} .

Com o intuito de encontrar um auxiliar de defloculação, objetivando reduzir a viscosidade das soluções, adicionou-se sacarose à mistura.

A sacarose, assim como a água, é uma molécula polar que possui regiões “carregadas” negativa e positivamente, sendo a interação entre ambas do tipo dipolo-dipolo. Como sua molécula contém grupos OH, ocorrem ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, bem como com as moléculas de água. Supõe-se que a presença da sacarose iniba a hidratação das moléculas de proteínas, competindo pela água existente na solução. Isso ocorre devido a sua adição dificultar a atividade da água, diminuindo, assim, a quantidade de solvente livre, necessária para solvatar as proteínas (ALBERNAZ; PONTES, 2002).

Em trabalho realizado por Santana et al. (2004a), soluções de proteínas puras e com sacarose foram confeccionadas, com o intuito de verificar a influência deste material na redução da viscosidade. A partir deste trabalho, foi observado que a adição da sacarose às soluções de proteínas possibilitou uma redução na viscosidade destas, permitindo a conformação de dispersões em percentuais variados (Figura 4.3). No entanto, foi observado um comportamento contrário nas soluções contendo proteínas puras, que, em virtude da elevada viscosidade apresentada, limitou a conformação de dispersões.

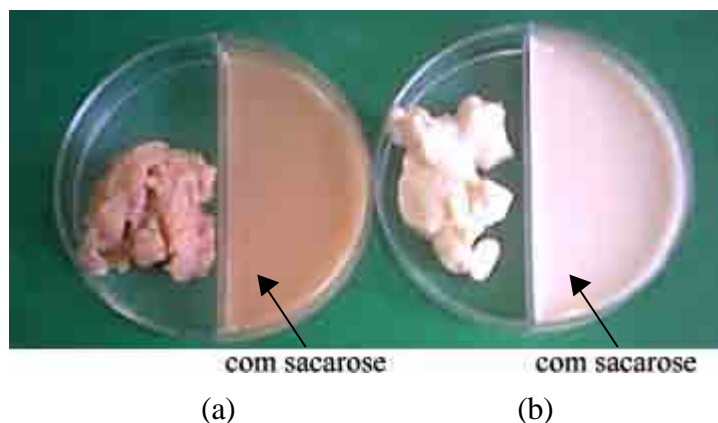


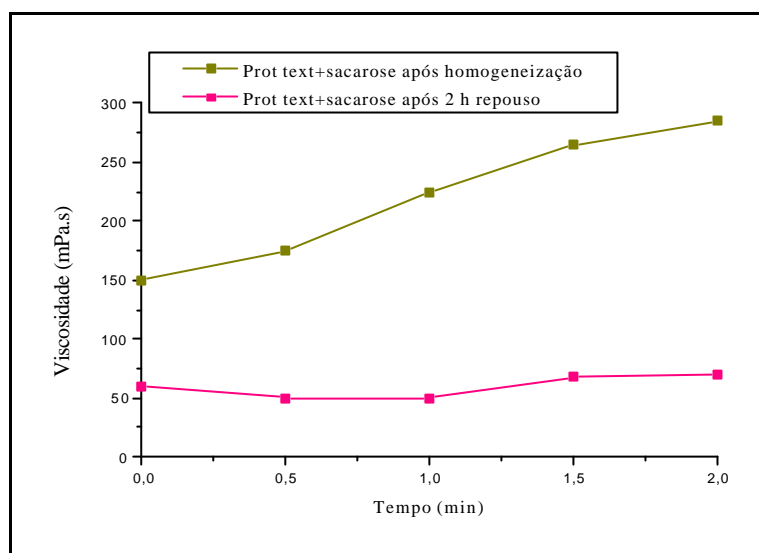
Figura 4.3 - Influência da sacarose na diminuição da viscosidade de soluções contendo, respectivamente, proteína texturizada de soja (a) e extrato de soja (b) (SANTANA et al., 2004a).

Um comportamento reopéxo, após homogeneização e repouso, foi verificado na solução de proteína texturizada e sacarose, com sua viscosidade aumentando ao longo do tempo. No entanto, essas soluções apresentaram valores de viscosidades reduzidos, quando comparados aos obtidos com as soluções de proteínas puras, nas etapas analisadas. Isso pode ser explicado pelo aumento da concentração de sólidos na solução em decorrência da adição da sacarose. As proteínas texturizadas possuem suas partículas com dimensões maiores que as de extrato de soja. Isto ocasionou a diminuição da distância entre suas partículas que, por forças atrativas, formaram aglomerados. Possivelmente a taxa de cisalhamento utilizada (100 s^{-1}) não foi suficiente para impedir a formação destes novos aglomerados, aumentando-os.

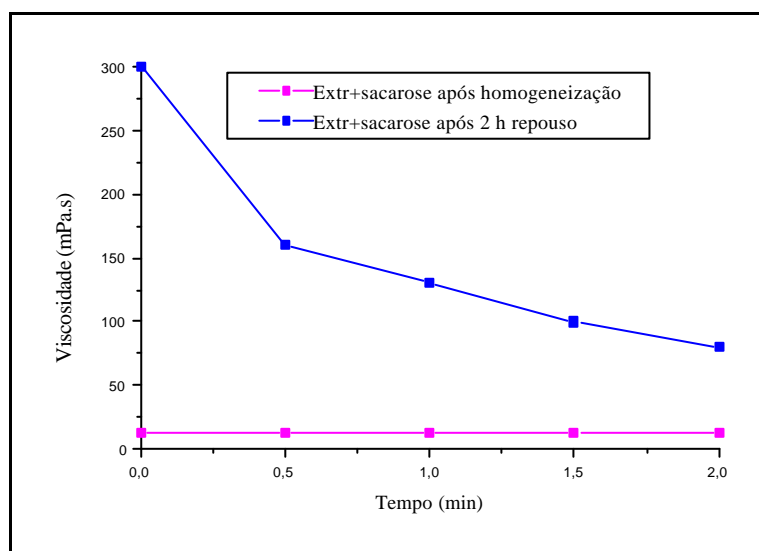
A solução contendo extrato de soja e sacarose apresentou, após homogeneização, comportamento característico de um fluido Newtoniano, sendo sua viscosidade constante com o tempo. Provavelmente, a quantidade de sacarose utilizada foi suficiente para impedir a atividade da água no processo de solvatação das partículas de proteínas, causando uma repulsão entre as moléculas de ambas, que se mantiveram constantes durante o tempo adotado. Esta constância está relacionada, também, com a taxa de cisalhamento utilizada, que impediu uma interação das partículas com conseqüente formação de aglomerados. Após permanência em repouso esta solução apresentou comportamento tixotrópico, evidenciando que os aglomerados formados

nesta condição, com interações fracas, foram fracionados quando submetidos à taxa de cisalhamento adotada.

As Figuras 4.4 a e b ilustram o respectivo comportamento da proteína texturizada e do extrato, em presença da sacarose, após as etapas de homogeneização e repouso.



(a)



(b)

Figura 4.4 - Viscosidades das soluções contendo, respectivamente, proteína texturizada e sacarose (a) e extrato de soja e sacarose (b), após as etapas de homogeneização e repouso, obtidas com taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} .

A Tabela 4.1 fornece um resumo dos valores de viscosidades, obtidos com a utilização do viscosímetro Brookfield.

Tabela 4.1 - Valores de viscosidades das proteínas obtidos por intermédio do viscosímetro Brookfield.

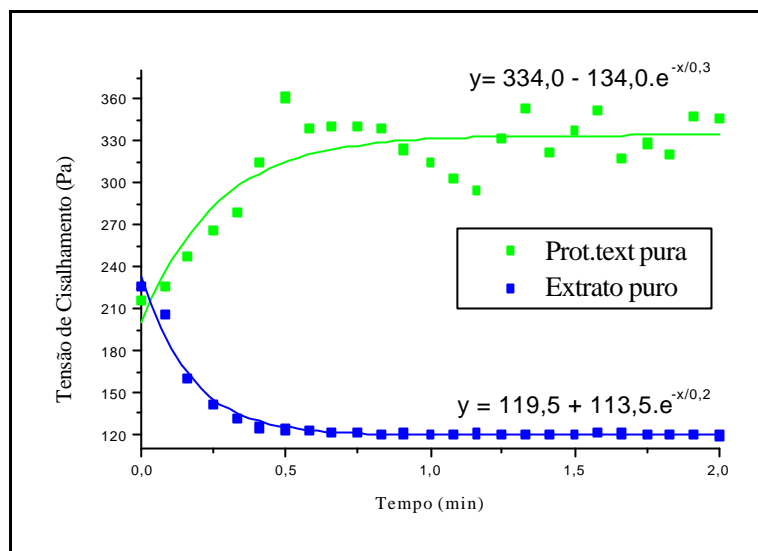
Composição	Viscosidade com Viscosímetro Brookfield (mPa.s)							
	Taxa de Cisalhamento – 100 s ⁻¹							
	Após Homogeneização				Após 2 h de Repouso			
	ζ_i	ζ_f	$\zeta_{máx.}$	$\zeta_{mín.}$	ζ_i	ζ_f	$\zeta_{máx.}$	$\zeta_{mín.}$
Proteína Text. Pura (100%)	340,0	210,0	340,0	210,0	7000,0	2100,0	7000,0	2100,0
Extrato Puro (100%)	4000,0	2250,0	4000,0	2250,0	6000,0	4500,0	6000,0	4500,0
Prot. Text. (60%) + Sacarose (40%)	150,0	285,0	150,0	285,0	60,0	70,0	60,0	70,0
Extrato (60%) + Sacarose (40%)	12,5	12,5	12,5	12,5	300,0	80,0	300,0	80,0

Prot Text Pura – Proteína Texturizada Pura;

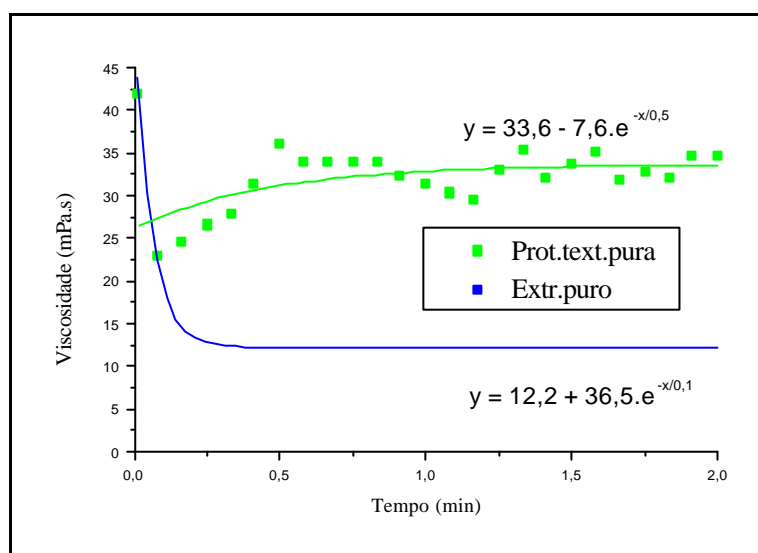
Prot Text. – Proteína Texturizada.

4.1.2 Parâmetros reológicos obtidos com reômetro cilíndrico

Na Figura 4.5 (a e b) são exibidas as curvas de viscosidade e tensão de cisalhamento da proteína texturizada e extrato puros, indicando que ambos possuem comportamentos distintos; a proteína texturizada, embora com viscosidades menores em relação ao valor inicial, apresenta tendência a um comportamento reopéxo, enquanto o extrato apresenta características de um fluido Newtoniano (platô Newtoniano) a partir de 0,5 min.



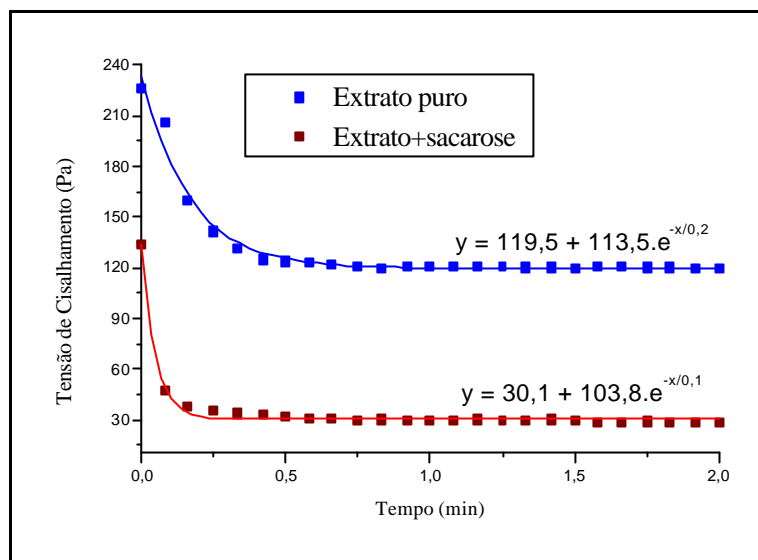
(a)



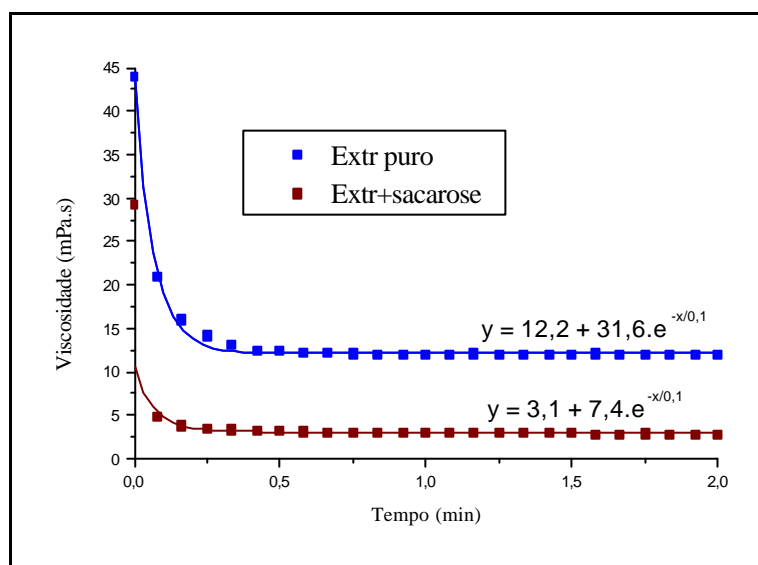
(b)

Figura 4.5 - Curvas de tensão de cisalhamento (a) e viscosidade (b) das soluções de proteínas puras, obtidas com taxa de cisalhamento 10.000 s^{-1} .

Uma menor viscosidade foi obtida quando adicionada sacarose à solução contendo extrato, conforme indicado na Figura 4.6 (a e b). Esta solução apresentou comportamento tixotrópico, com característica de um fluido Newtoniano observado a partir de 0,08 min. Verifica-se a partir do gráfico, que os aglomerados surgidos com o extrato puro necessitaram de uma maior tensão aplicada para rompê-los, ocorrendo o contrário com as soluções utilizando sacarose.



(a)

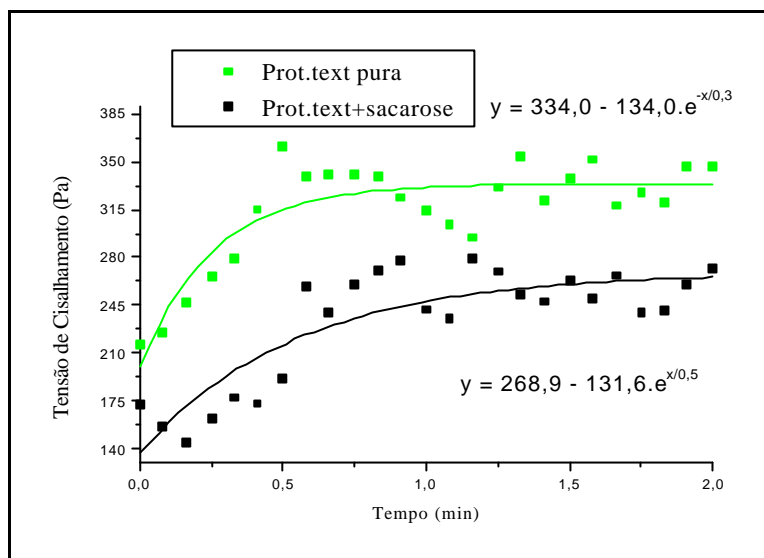


(b)

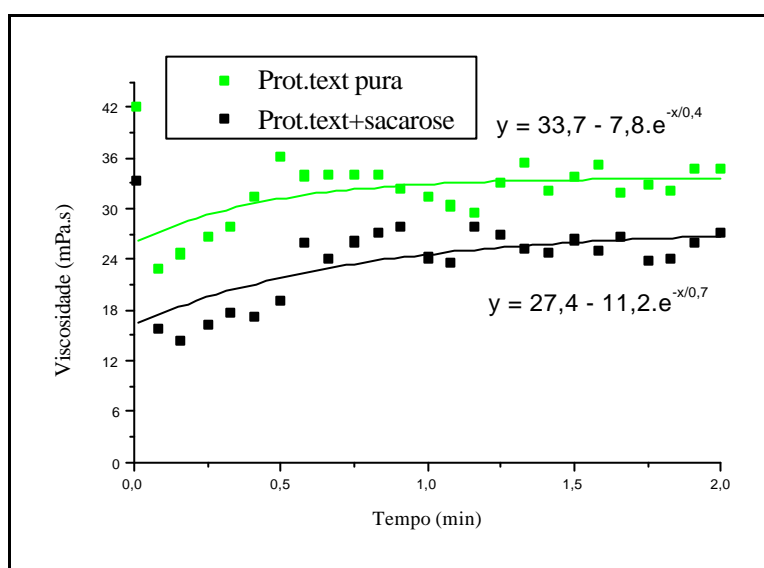
Figura 4.6 - Curvas de tensão de cisalhamento (a) e viscosidade (b) das soluções de extrato puro e extrato contendo sacarose, obtidas com taxa de cisalhamento 10.000 s^{-1} .

Embora o acréscimo da sacarose à proteína texturizada de soja tenha reduzido a viscosidade, seu comportamento permaneceu idêntico àquele apresentado pela solução com esta proteína pura.

A Figura 4.7 (a e b) fornece informações a respeito das características de viscosidade e tensão de cisalhamento apresentadas pelas soluções de proteínas texturizadas pura e contendo sacarose.



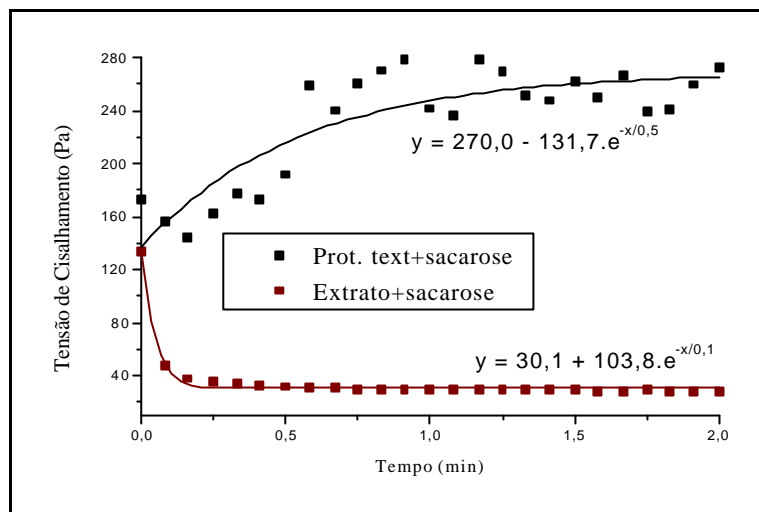
(a)



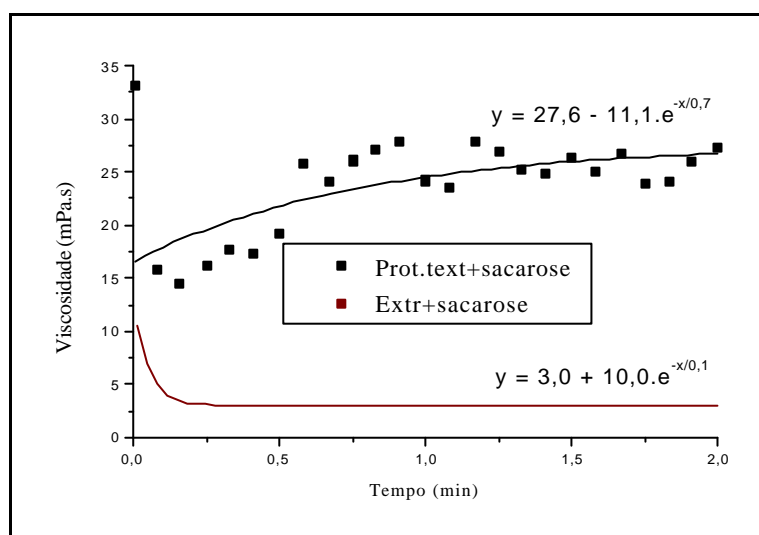
(b)

Figura 4.7 - Curvas de tensão de cisalhamento (a) e viscosidade (b) das soluções de proteínas texturizadas pura e contendo sacarose, obtidas com taxa de cisalhamento de 10.000 s^{-1} .

Uma comparação entre as soluções de proteínas texturizada e extrato, em presença de sacarose, é apresentada na Figura 4.8 (a e b), em que se observam características de viscosidade e tensão de cisalhamento aplicadas já relatadas em itens anteriores.



(a)



(b)

Figura 4.8 - Curvas de tensão de cisalhamento (a) e viscosidade (b) das soluções de proteína texturizada e extrato em presença da sacarose, obtidas com taxa de cisalhamento de 10.000 s^{-1} .

De acordo com as curvas de aproximação utilizadas, observa-se que, em todos os casos, ocorre um comportamento tipicamente exponencial de primeira ordem ($e^{-x/a}$). Embora essas exponenciais sejam decrescentes, suas funções apresentam “comportamentos” crescentes ou decrescentes ($y = y_0 \pm e^{-x/a}$), indicando uma clara tendência para a estabilização das curvas no decorrer do tempo.

Na análise das curvas obtidas com viscosímetro, foi observado, também, um comportamento idêntico ao anterior, com suas funções apresentando “comportamento” decrescente. No entanto, a curva exibida pela solução de proteína texturizada com sacarose, embora exponencial, **não** apresenta tendência à estabilização no decorrer do tempo.

Em função da quantidade de pontos plotados, ampliou-se o tempo do ensaio para 5 min. Desta forma, pôde-se observar com maior clareza o comportamento das proteínas de soja quando submetidas a ensaios reológicos com viscosímetro.

A Figura 4.9 apresenta o comportamento das soluções contendo proteínas puras, enquanto a Figura 4.10 fornece informações do comportamento desses materiais acrescidos da sacarose.

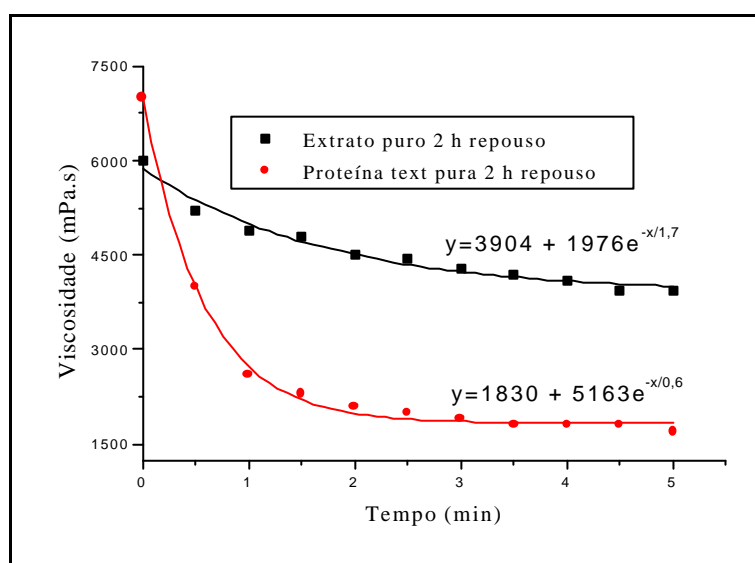


Figura 4.9 - Gráfico apresentando o comportamento das soluções de proteínas puras, obtido com auxílio do viscosímetro e após 2 h de repouso.

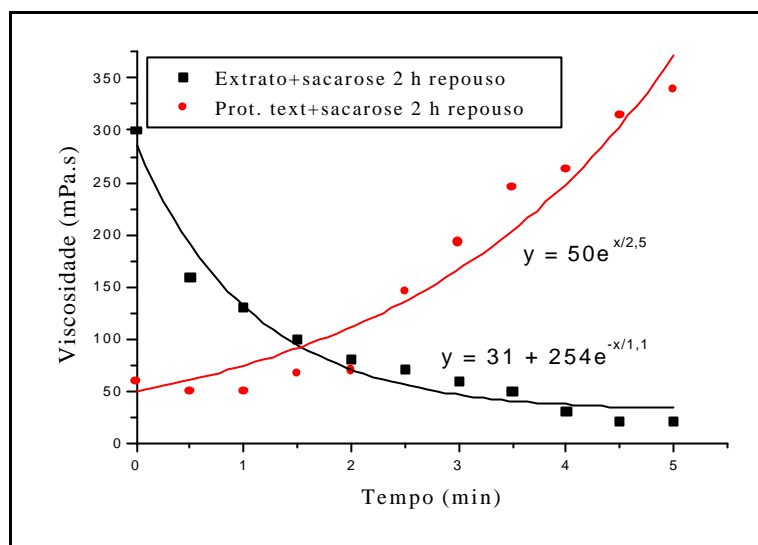


Figura 4.10 - Gráfico apresentando o comportamento das soluções de proteínas e sacarose, obtido com auxílio do viscosímetro e após 2 h de repouso.

A Tabela 4.2 apresenta um resumo das composições utilizadas, bem como seus valores de viscosidade e tensão de cisalhamento.

Tabela 4.2 - Parâmetros reológicos das soluções de proteínas puras ou adicionadas a sacarose

Composição	Taxa de Cisalhamento - 10.000 s ⁻¹							
	Viscosidade (mPa.s)				Tensão de Cisalhamento (Pa)			
	ζ_i	ζ_f	ζ_{\min}	ζ_{\max}	$\hat{\sigma}_i$	$\hat{\sigma}_f$	$\hat{\sigma}_{\min}$	$\hat{\sigma}_{\max}$
Prot. Text. Pura (100%)	42,00	35,00	23,00	42,00	216,00	346,00	216,00	347,00
Extrato Puro (100%)	44,00	12,00	12,00	44,00	226,00	119,00	119,00	226,00
P. Text (60%)+Sac (40%)	34,00	27,00	14,00	34,00	173,00	272,00	145,00	279,00
Extr. (60%) +Sac. (40%)	29,00	3,00	3,00	29,00	134,00	28,00	28,00	134,00

Prot Text. Pura – Proteína Texturizada Pura;

P. Text (60%)+Sac (40%) – Proteína Texturizada Soja (60%) + Sacarose (40%);

Extr. (60%) + Sac. (40%) – Extrato de Soja (60%) + Sacarose (40%).

Embora os materiais utilizados sejam derivados da soja, tanto o extrato como a proteína texturizada apresentaram características reológicas particulares. Isso fica evidente quando são comparados os resultados obtidos com o viscosímetro e o reômetro, mostrando que o extrato de soja apresenta um comportamento reológico definido tanto puro quanto acrescido à solução contendo sacarose. Por intermédio desses equipamentos foi possível, também, verificar a influência da sacarose no

processo de redução das viscosidades, bem como a importância da velocidade de cisalhamento no processo de formação de aglomerados.

4.1.3 Medição do pH

As soluções contendo extrato ou proteína texturizada pura apresentaram, respectivamente, pH de 7,30 e 6,35 na etapa de homogeneização, com os valores encontrados idênticos aos obtidos com as amostras em repouso.

Após homogeneização e repouso, as medições de pH efetuadas com as soluções de proteínas e sacarose mostraram valores deste parâmetro idênticos àqueles apresentados pelas proteínas puras, conforme descrito no parágrafo anterior. Para o extrato acrescido à sacarose obteve-se, respectivamente, em ambas as etapas, um pH de 7,27 e 7,01. Já com as proteínas texturizadas, esses valores foram de 6,50 e 6,40. A análise dos resultados indica que o pH das soluções não foi influenciado pela adição da sacarose, apresentando as proteínas o mesmo caráter anterior a sua inclusão.

A Tabela 4.3 fornece um resumo dos valores de pH encontrados para as soluções de proteínas, puras e em presença de sacarose, após homogeneização e repouso.

Tabela 4.3 - Valores de pH das soluções de proteínas, obtidos após homogeneização e repouso (incerteza do equipamento $\pm 0,05$).

Composição	pH	
	Após homogeneização	Após repouso
Proteína text. pura (100%)	6,35	6,35
Extrato puro (100%)	7,30	7,30
Prot. text (60%) +sac (40%)	6,50	6,40
Extrato (60%) + sac(40%)	7,27	7,01

Proteína text. pura - Proteína texturizada pura;

Prot. text + sac – Proteína texturizada + sacarose;

Extrato + sac – Extrato + sacarose.

4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA COM PLATINA AQUECIDA

As seqüências de imagens contidas nas Figuras 4.11 a 4.14 apresentam o comportamento das soluções de proteínas puras e adicionadas à sacarose quando submetidas a ensaios de platina aquecida realizados em intervalos de 25 °C a 120 °C.

Inicialmente, todas as soluções foram ensaiadas utilizando a temperatura previamente adotada no processo de gelatinização das amostras cerâmicas (80 °C). Porém, observou-se por meio de análise visual das imagens, que a esta temperatura e até aproximadamente 90 °C, as estruturas das proteínas não apresentavam evidência de formação de gel. Por esta razão, a temperatura do ensaio foi elevada a 110 °C e posteriormente a 120 °C, com o intuito de se observar possíveis alterações na sua estrutura.

Por meio deste ensaio, foi possível verificar algumas características peculiares das proteínas, como as distintas condições de formação do gel. A solução contendo extrato de soja puro, por exemplo, apresentou a estrutura do seu gel bem definida, conservando o formato original das suas partículas (Figura 4.11). Essas características, porém, são melhor visualizadas nas soluções de extrato acrescido à sacarose, conforme observado na Figura 4.12. Em ambos os casos, a temperatura de gelatinização ocorreu entre 90 a 115 °C. No entanto, os ensaios realizados com as soluções de proteína texturizada pura (Figura 4.13) e proteína texturizada acrescida à sacarose (Figura 4.14) indicam que o processo de formação de gel, ocorreu na faixa de 90 a 110 °C e as suas partículas não conservaram o formato original.

Pode-se inferir, de acordo com os resultados obtidos, que as proteínas de origens animal e vegetal apresentam temperaturas de gelatinização distintas, como consequência do processo de desnaturação, que altera as suas propriedades físico-químicas. Estas propriedades também são observadas entre materiais provenientes da mesma matéria-prima, como o extrato e a proteína texturizada de soja. Conforme relatado no Capítulo 2, subitem 2.3.2 (Processamento e uso), os grãos de soja passam por variados processos de fabricação até a obtenção dos produtos finais, com diferentes aplicações e teores de proteínas. No caso específico das proteínas de soja utilizadas neste trabalho, suas propriedades físico-químicas foram modificadas ao

longo dos respectivos processos de fabricação, originando materiais com comportamentos distintos, fato confirmado por meio dos resultados obtidos com os ensaios reológicos.

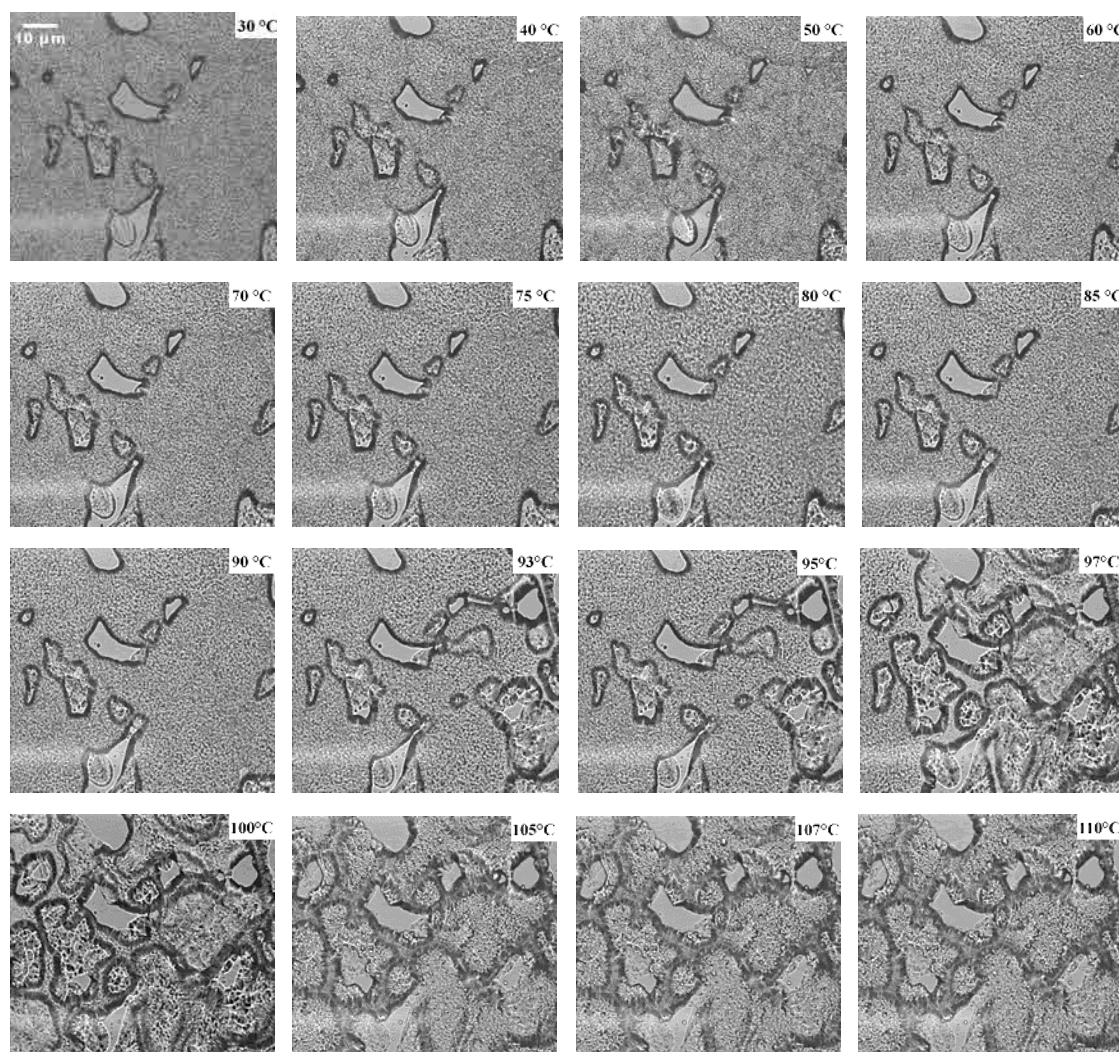


Figura 4.11 - Imagens da solução de extrato soja puro, quando submetida a ensaio de microscopia óptica com platina aquecida.

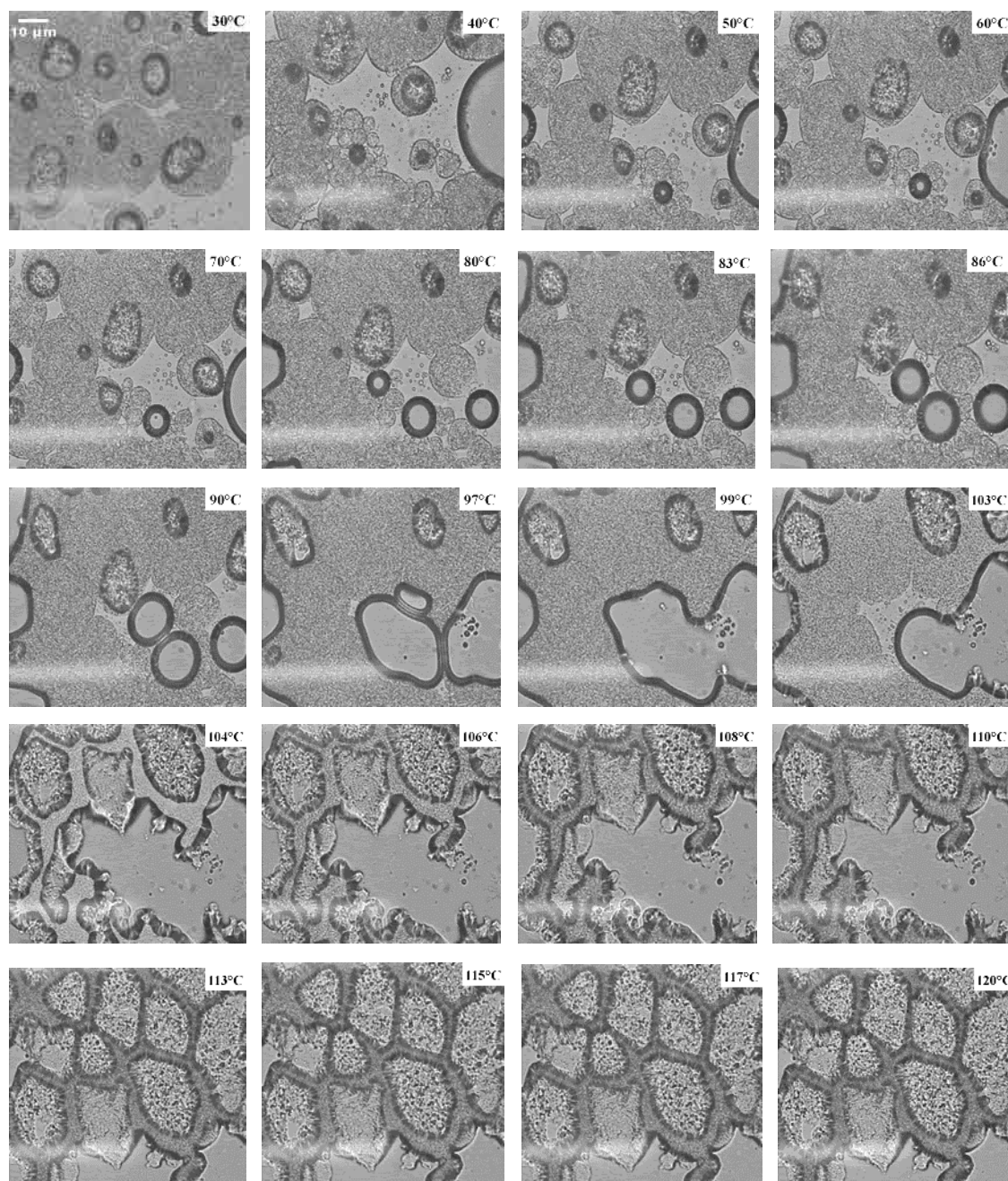


Figura 4.12 - Imagens da solução de extrato de soja e sacarose, quando submetida a ensaio de microscopia óptica com platina aquecida.

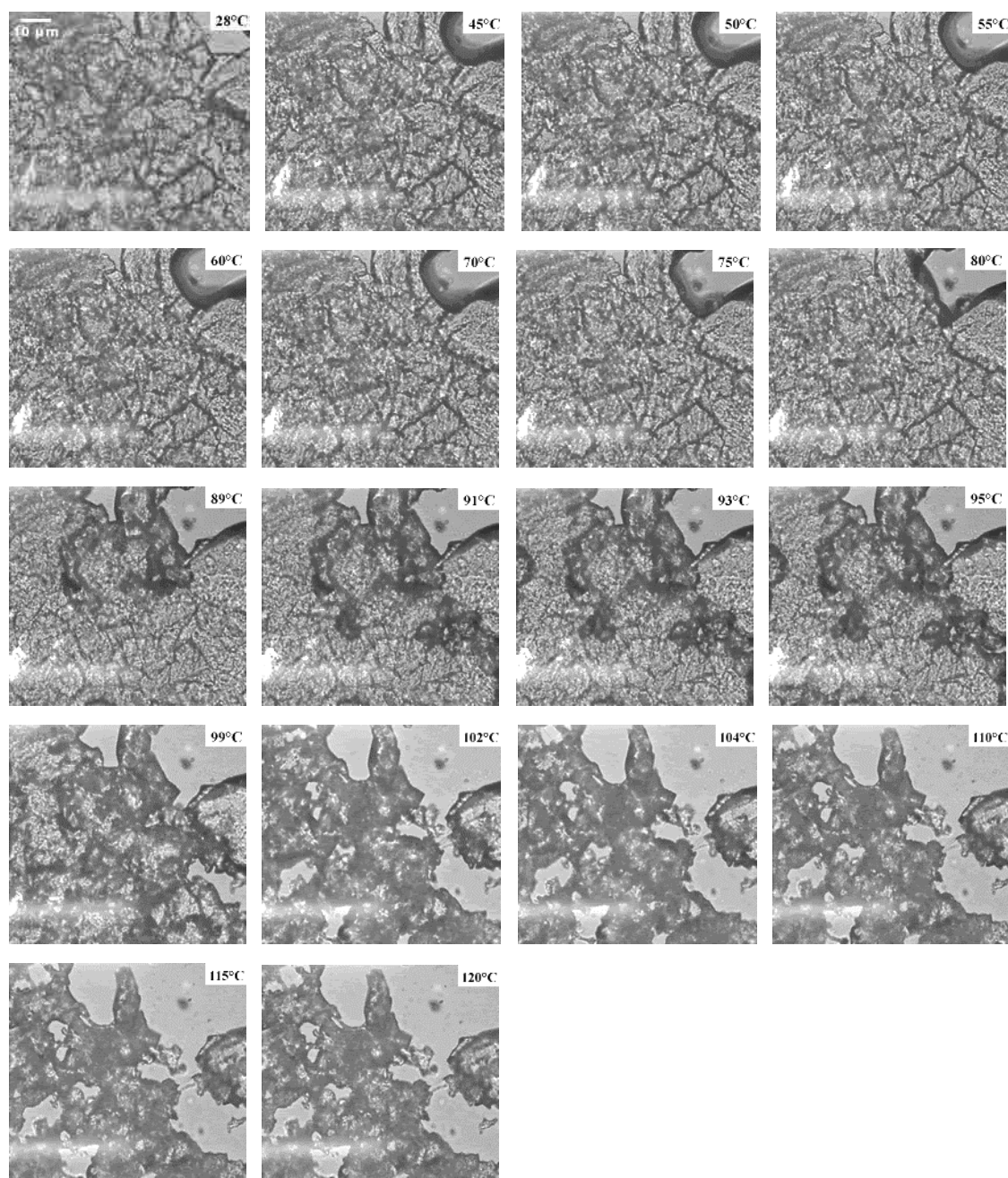


Figura 4.13 - Imagens da solução de proteína texturizada de soja pura, quando submetida a ensaio de microscopia óptica com platina aquecida.

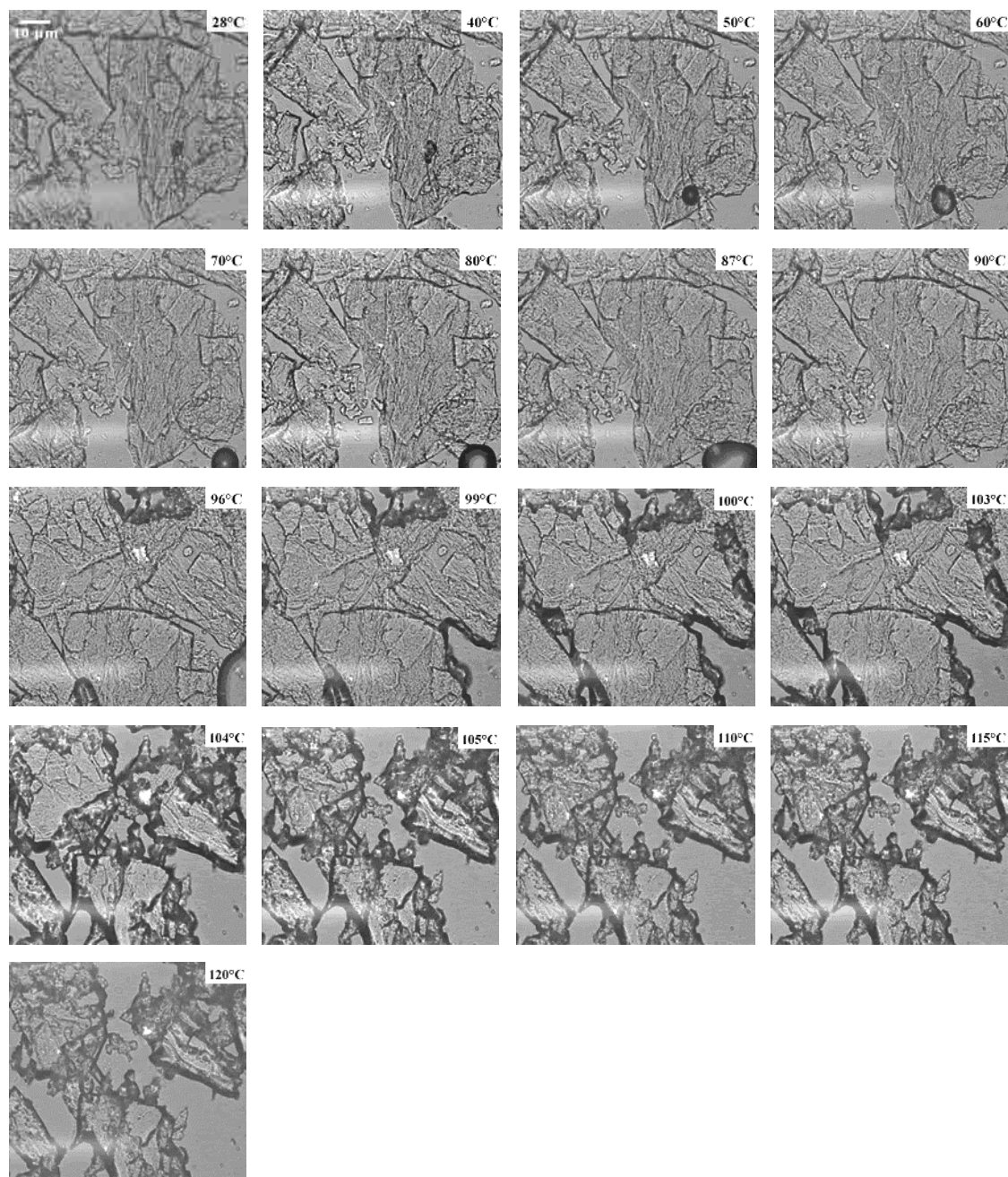


Figura 4.14 - Imagens da solução de proteína texturizada de soja e sacarose, quando submetida a ensaio de microscopia óptica com platina aquecida.

4.3 CONFORMAÇÃO DAS CERÂMICAS

A utilização de proteínas vegetais como agente ligante e elemento formador de poros mostrou ser possível a conformação de peças cerâmicas em diferentes composições de sólidos e em percentuais variados de massa, embora tenham ocorrido limitações durante o seu processamento. Dentre as dificuldades apresentadas nesta etapa, pode-se destacar o surgimento de grande quantidade de espumas, o que causou problemas relacionados ao aparecimento de trincas e de laminações nos processos de secagem e sinterização. Possivelmente esses defeitos estão relacionados à não homogeneização do material e a interface ar-água. Aliados a isso, o acréscimo do percentual de proteínas e a quantidade excessiva de sólidos possibilitaram a formação de aglomerados com conseqüente aumento das viscosidades das dispersões, embora estas tenham permanecido sob agitação mecânica a uma frequência constante de 500 rpm, durante 20 min. Em tais condições, as dispersões eram vertidas com dificuldades nos moldes cerâmicos.

Os problemas relatados acima foram verificados comumente em peças cerâmicas conformadas com grandes percentuais de sólidos (60, 50 e 45%). Por isso, entre as composições originalmente propostas, apresentaram condições de conformação somente aquelas cujos percentuais de sólidos variaram de 40 a 35%, conforme apresentado nas Tabelas 4.4 e 4.5.

A menor quantidade de dispersões realizadas com o extrato de soja evidencia o grau de dificuldade apresentado durante o seu processamento, em decorrência da elevada viscosidade alcançada, razão pela qual **não é** apresentada a conformação deste material, puro (100%), com 40% de sólidos.

Tabela 4.4 - Composições cerâmicas contendo proteína texturizada de soja.

Composição	Água (g)	Sólidos (vol. %)	V. sólidos (cm ³)	TiO ₂		Ligante e elemento formador de poros (10%)			
				(massa %)	(g)	Proteína texturizada.		Sacarose	
						(massa %)	(g)	(massa %)	(g)
1	60	40	40	90	152,28	60	3,46	40	2,59
2	60	40	40	90	152,28	70	4,03	30	1,94
3	60	40	40	90	152,28	80	4,61	20	1,29
4	60	40	40	90	152,28	90	5,18	10	0,65
5	60	40	40	90	152,28	100	5,76	0	0
6	65	35	35	90	133,25	60	3,02	40	2,27
7	65	35	35	90	133,25	70	3,53	30	1,70
8	65	35	35	90	133,25	80	4,03	20	1,13
9	65	35	35	90	133,25	90	4,54	10	0,57
10	65	35	35	90	133,25	100	5,04	0	0

V. Sólidos = Volume de Sólidos.

Tabela 4.5 - Composições cerâmicas contendo extrato de soja.

Composição	Água (g)	Sólidos (vol. %)	V. sólidos (cm ³)	TiO ₂		Ligante e elemento formador de poros (10%)			
				(massa %)	(g)	Extrato		Sacarose	
						(massa %)	(g)	(massa %)	(g)
1	60	40	40	90	152,28	60	2,89	40	2,59
2	60	40	40	90	152,28	70	3,36	30	1,94
3	60	40	40	90	152,28	80	3,84	20	1,29
4	60	40	40	90	152,28	90	4,32	10	0,65
5	65	35	35	90	133,25	60	2,52	40	2,27
6	65	35	35	90	133,25	70	2,94	30	1,70
7	65	35	35	90	133,25	80	3,36	20	1,13
8	65	35	35	90	133,25	90	3,78	10	0,57
9	65	35	35	90	133,25	100	4,20	0	0

V. Sólidos = Volume de Sólidos.

Comparando-se os dados das Tabelas 4.4 e 4.5, observa-se uma maior quantidade de composições realizadas com proteína texturizada de soja, evidenciando diferentes comportamentos reológicos existentes entre este material e o extrato de soja.

Uma característica comum apresentada pelas proteínas de soja diz respeito à grande viscosidade exibida por estes materiais, em decorrência da presença de Ca²⁺ em suas composições, conforme pode ser observado na Tabela 3.1. Dentre as proteínas utilizadas, a viscosidade apresenta maior importância nas amostras contendo extrato de soja em virtude da presença de íons Na⁺ em sua composição. Segundo Silva, Vernilli

Junior e Ribeiro (2001), a presença destes íons tende a aumentar a floculação das soluções.

A influência do Ca^{2+} foi mencionada também por Pandolfelli et al. (2000). Quando em soluções aquosas contendo partículas de cimento, esses íons foram apontados como prováveis responsáveis pelo aumento da viscosidade.

A Figura 4.15 apresenta exemplos de cerâmicas de TiO_2 conformadas com extrato e proteína texturizada de soja.

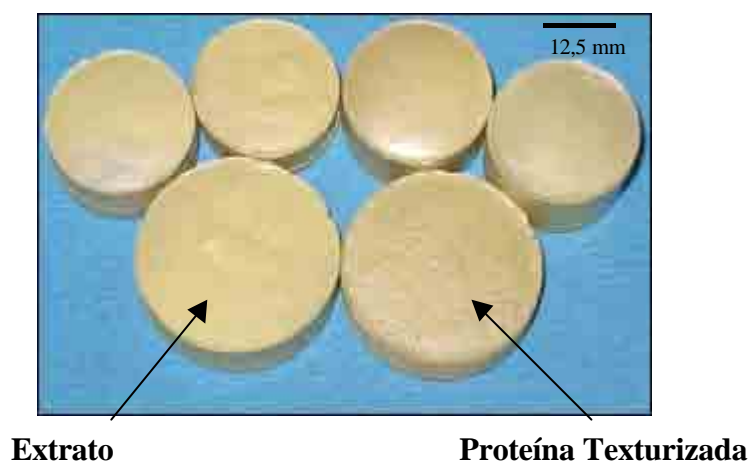


Figura 4.15 - Cerâmicas de TiO_2 conformadas com extrato e proteína texturizada de soja.

Por se tratar de um material sem referências anteriores de utilização, foram confeccionadas várias dispersões coloidais com o intuito de se observar e analisar, de forma confiável, o comportamento das proteínas de soja ao longo das etapas de conformação adotadas. Este procedimento permitiu o conhecimento de características particulares dos materiais utilizados.

Para realização dos ensaios descritos ao longo deste capítulo, foram confeccionadas peças em formato de barras, destinadas aos ensaios físicos e em formato cilíndrico, para realização de ensaios de microscopia óptica.

4.4 PERDA DE MASSA E CONTRAÇÃO

Imediatamente após a realização de cada etapa envolvida no processo de conformação das cerâmicas, foram efetuadas medições de suas massas e seus respectivos comprimentos. Os resultados médios obtidos para a proteína texturizada e o extrato estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Perda de massa e contração das amostras cerâmicas compostas por proteína texturizada e extrato de soja.

Etapas	Perda de massa (%)		Contração (%)	
	Proteína text.	Extrato	Proteína text.	Extrato
Gelatinização	1,90	4,61	**	**
Secagem	23,66	24,66	6,74	8,12
Pré-sinterização	11,36	13,62	5,03	5,09
Sinterização	0,42	0,36	17,68	16,17

Proteína text – Proteína texturizada.

Na gelatinização, conforme pode ser observado, houve uma maior perda de massa nas cerâmicas conformadas com o extrato de soja. Provavelmente, a maior viscosidade e, portanto, menor homogeneização influenciaram na quantidade de líquido livre presente na dispersão, provocando sua evaporação. Nesta fase, a contração do material é insignificante.

Dentre as etapas de conformação, a secagem é a mais crítica para corpos cerâmicos, pois é durante esta fase que as amostras podem apresentar trincas ou laminações, decorrentes das variações de volume. Nas proteínas utilizadas, o resultado da perda de massa indicou que, entre ambas, o extrato possui uma maior probabilidade de apresentar esses defeitos, em virtude do maior valor exibido. Fato idêntico foi observado com a contração destes materiais, cujos resultados fornecidos permitiram que as cerâmicas fossem retiradas com facilidade dos moldes que as continham.

A pré-sinterização apresentou valores significativos de perda de massa, o que é perfeitamente justificável, pois há queima de material orgânico contido nas amostras. Nesta fase, o maior valor exibido, pelas cerâmicas conformadas com extrato de soja, possivelmente está relacionado à presença de aglomerados e/ou espumas incorporados durante o processo de homogeneização.

Maior contração do material foi obtida na etapa de sinterização, em decorrência da diminuição dos poros provocada pela maior coesão entre as partículas (densificação por sinterização).

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DAS CERÂMICAS

4.5.1 Massa específica e porosidade aparentes

Os valores de massa específica e porosidade aparentes, obtidos por meio do princípio de Arquimedes, estão contidos, respectivamente, nas Tabelas 4.7 e 4.8, confirmando a influência do aumento do percentual de sólidos e/ou de proteínas na formação de poros. Observa-se pela análise dos valores contidos nestas Tabelas, e conforme apresentado no Gráfico da Figura 4.16, que o aumento de porosidade aparente foi relativamente superior na maioria das cerâmicas conformadas com 40% de sólidos, respeitando a relação existente entre a proteína e sacarose.

Maiores quantidades de sólidos e, portanto, menores percentuais de líquido, possibilitaram um aumento da viscosidade, com grande formação de espumas e aglomerados. Nestas condições, as cerâmicas resultantes apresentaram uma maior formação de poros.

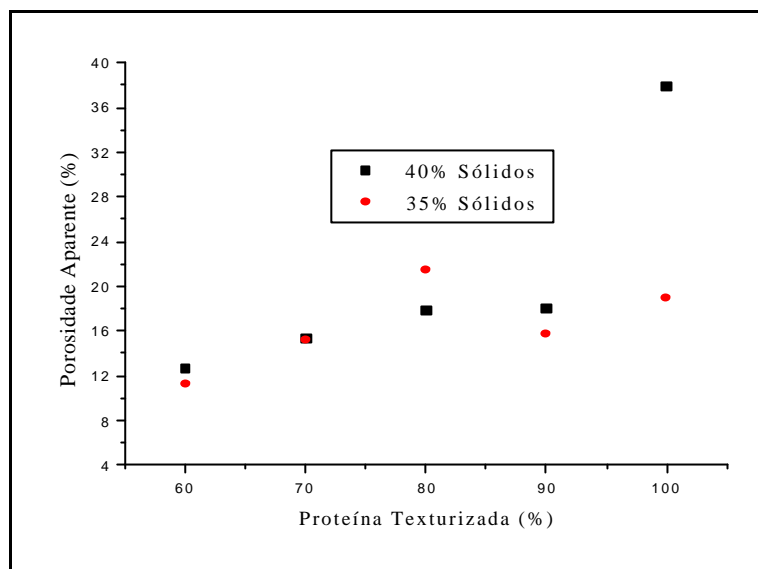
Tabela 4.7 - Massa específica e porosidade aparentes das cerâmicas de TiO_2 conformadas com proteína texturizada de soja.

Sólidos (%)	Material (%)		Massa Específica e Porosidade Aparentes					
	Prot. Text.	Sacarose	A_A (%)	D.pad	P_A (%)	D.pad	\tilde{n}_A (g/cm ³)	D.pad
40	60	40	3,75	0,18	12,71	0,52	3,40	0,03
40	70	30	4,80	0,49	15,29	1,41	3,12	0,04
40	80	20	5,74	0,19	17,92	0,55	3,12	0,03
40	90	10	5,87	0,37	18,01	1,02	3,07	0,04
40	100	0	15,52	0,42	37,97	0,62	2,45	0,03
35	60	40	3,28	0,52	11,18	1,52	3,42	0,08
35	70	30	4,77	0,09	15,21	0,06	3,19	0,05
35	80	20	7,36	2,11	21,48	5,04	2,94	0,16
35	90	10	4,94	0,30	15,66	0,80	3,17	0,03
35	100	0	6,27	2,04	18,92	5,28	3,04	0,15

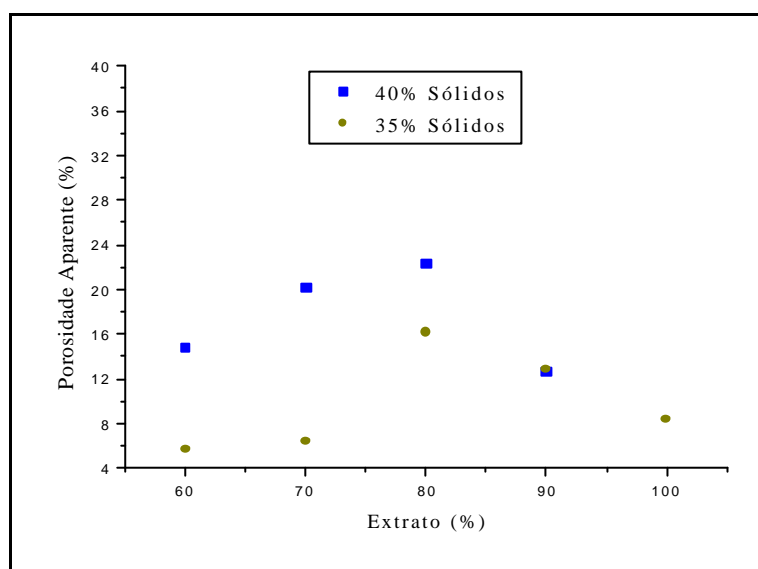
Prot. Text. – Proteína Texturizada.

Tabela 4.8 - Massa específica e porosidade aparentes das cerâmicas de TiO_2 conformadas com extrato de soja.

Sólidos (%)	Material (%)		Massa Específica e Porosidade Aparentes					
	Extrato	Sacarose	A_A (%)	D.pad	P_A (%)	D.pad	\tilde{n}_A (g/cm ³)	D.pad
40	60	40	4,67	0,44	14,89	1,32	3,19	0,07
40	70	30	6,97	0,18	20,23	0,47	2,90	0,01
40	80	20	7,02	0,91	22,28	2,20	3,18	0,08
40	90	10	3,55	0,13	12,69	1,52	3,57	0,29
35	60	40	1,50	0,01	5,62	0,01	3,75	0,01
35	70	30	1,72	0,03	6,41	0,11	3,73	0,01
35	80	20	5,01	0,03	16,16	0,06	3,23	0,01
35	90	10	3,79	0,03	12,82	0,23	3,38	0,03
35	100	0	2,31	0,07	8,39	0,22	3,64	0,01



(a)



(b)

Figura 4.16 - Porosidade aparente das cerâmicas de TiO_2 conformadas com proteína texturizada (a) e extrato de soja (b).

4.5.2 Rugosidade

A análise dos parâmetros R_a (rugosidade média) e R_t (rugosidade total), conforme apresentados nas Tabelas 4.9 e 4.10 e Figura 4.17, indica que as cerâmicas confeccionadas com extrato de soja possuem uma superfície mais rugosa quando comparadas com as de proteína texturizada, ambas utilizando 40% de sólidos. Isso é decorrente de imperfeições na superfície das cerâmicas, provocadas pela elevada

viscosidade que dificultou a colocação das dispersões em moldes. Com 35% de sólidos, trabalhando-se com uma condição de viscosidade melhor, houve uma inversão de comportamento, com o extrato passando a apresentar um acabamento superficial um pouco mais regular que o exibido pela proteína texturizada.

Segundo Piorino Netto (1990), os defeitos de superfícies podem controlar de forma efetiva a resistência mecânica de um material frágil. Esses defeitos, tais como ranhuras, estrias, escamas e crateras, são provenientes do processo de fabricação, podendo ocorrer, também, por modificações na superfície e por ação química ou corrosão.

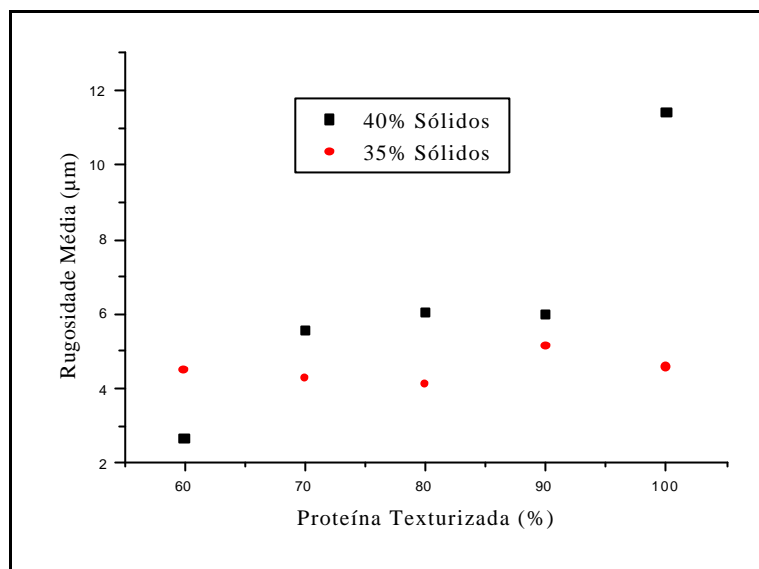
Tabela 4.9 - Rugosidades das amostras de TiO_2 conformadas com proteína texturizada de soja.

Sólidos (%)	Material (%)		Rugosidade (μm)			
	Prot. Text.	Sacarose	R_a	D.pad	R_t	D.pad
40	60	40	2,67	0,84	20,71	5,53
40	70	30	5,55	1,58	38,78	11,40
40	80	20	6,04	1,75	48,42	14,49
40	90	10	5,97	1,85	42,04	14,41
40	100	0	11,43	3,53	86,39	23,91
35	60	40	4,48	1,26	35,66	10,60
35	70	30	4,28	1,25	31,13	7,14
35	80	20	4,10	1,16	28,59	6,48
35	90	10	5,14	0,85	39,03	9,28
35	100	0	4,57	1,23	35,01	10,94

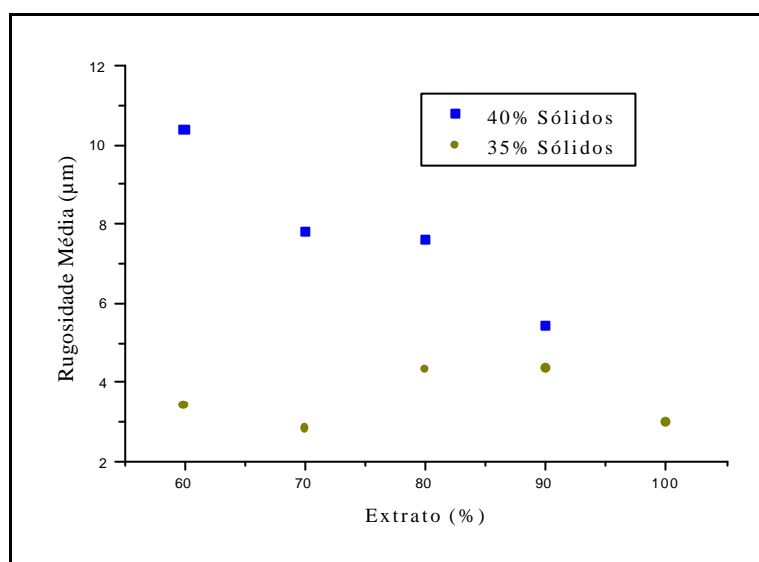
Prot. Text – Proteína Texturizada;

Tabela 4.10 - Rugosidades das amostras de TiO_2 conformadas com extrato de soja.

Sólidos (%)	Material (%)		Rugosidade (μm)			
	Extrato	Sacarose	R_a	D.pad	R_t	D.pad
40	60	40	10,40	4,36	78,30	30,65
40	70	30	7,83	2,49	63,61	20,62
40	80	20	7,63	1,80	67,87	22,47
40	90	10	5,43	1,52	52,75	23,26
35	60	40	3,41	0,75	26,55	7,87
35	70	30	2,84	0,57	20,26	5,75
35	80	20	4,31	1,44	38,39	16,55
35	90	10	4,36	1,79	33,29	13,49
35	100	0	2,99	0,94	23,72	9,08



(a)



(b)

Figura 4.17 - Rugosidade média das cerâmicas de TiO_2 conformadas com proteína texturizada (a) e extrato de soja (b).

4.6 MICROSCOPIA ÓPTICA

4.6.1 Análise da microestrutura

As imagens apresentadas nas Figuras 4.18 a 4.21, obtidas por microscopia óptica, ilustram a microestrutura das cerâmicas de TiO_2 conformadas com proteínas e sacarose. Por intermédio dessas imagens, foi possível a determinação dos parâmetros fração porosa e tamanho médio dos poros, cujos valores são fornecidos nas Tabelas 4.11 e 4.12. Observa-se uma estreita relação entre os resultados obtidos por microscopia óptica e aqueles decorrentes da realização dos ensaios físicos. A porosidade e a fração porosa – Figuras 4.16 e 4.22, respectivamente – tendem a aumentar com maiores percentuais sólidos. Isso é decorrente da existência de maiores quantidades de espumas e aglomerados ocasionados pelo aumento da viscosidade das soluções, que originam “vazios” no processo de sinterização. No entanto, observa-se uma tendência de redução do tamanho médio dos poros nas amostras conformadas com maior percentual de sólidos, conforme pode ser observado na Figura 4.23. Isso está relacionado com a geometria e possibilidade de interconexão apresentada pelos poros.

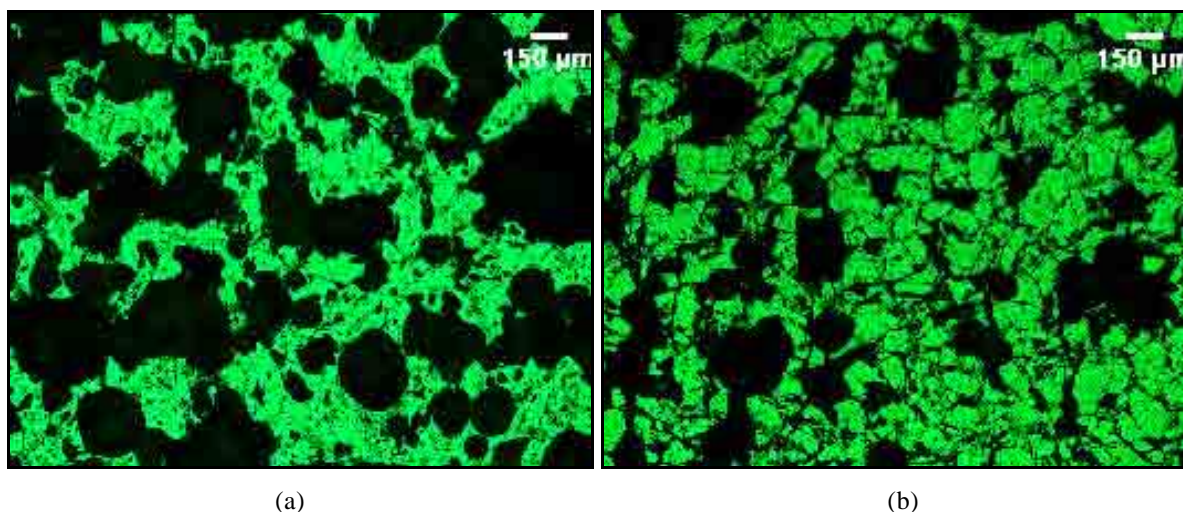


Figura 4.18 – Imagens representativas das amostras cerâmicas de TiO₂ conformadas com 40% de sólidos, sendo 10% de agente ligante e elemento formador de poros [60% de proteína texturizada (a) ou extrato (b)].

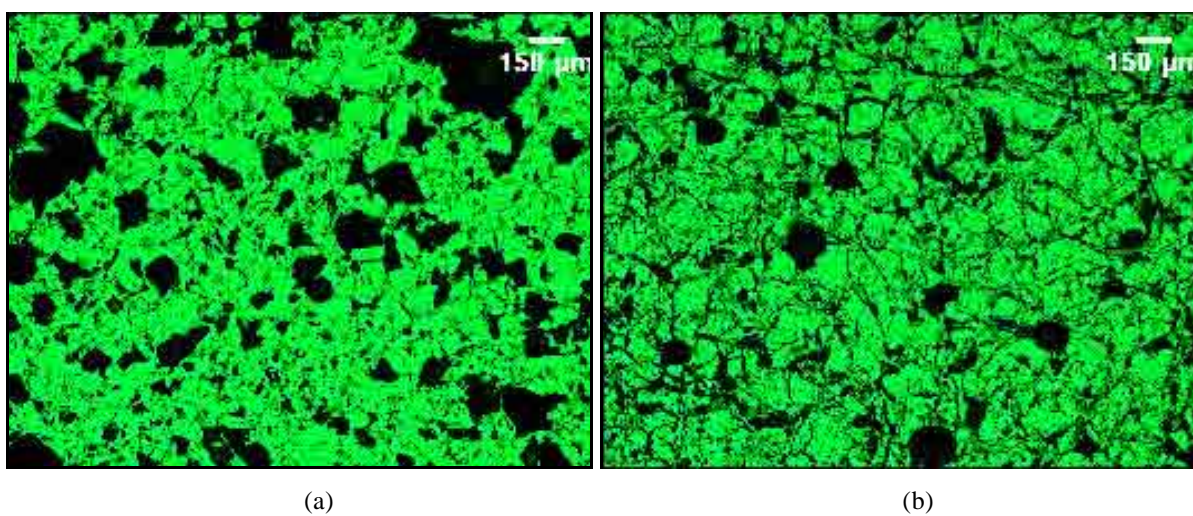


Figura 4.19 - Imagens representativas das amostras cerâmicas de TiO₂ conformadas com 35% de sólidos, sendo 10% de agente ligante e elemento formador de poros [70% de proteína texturizada (a) ou extrato (b)].

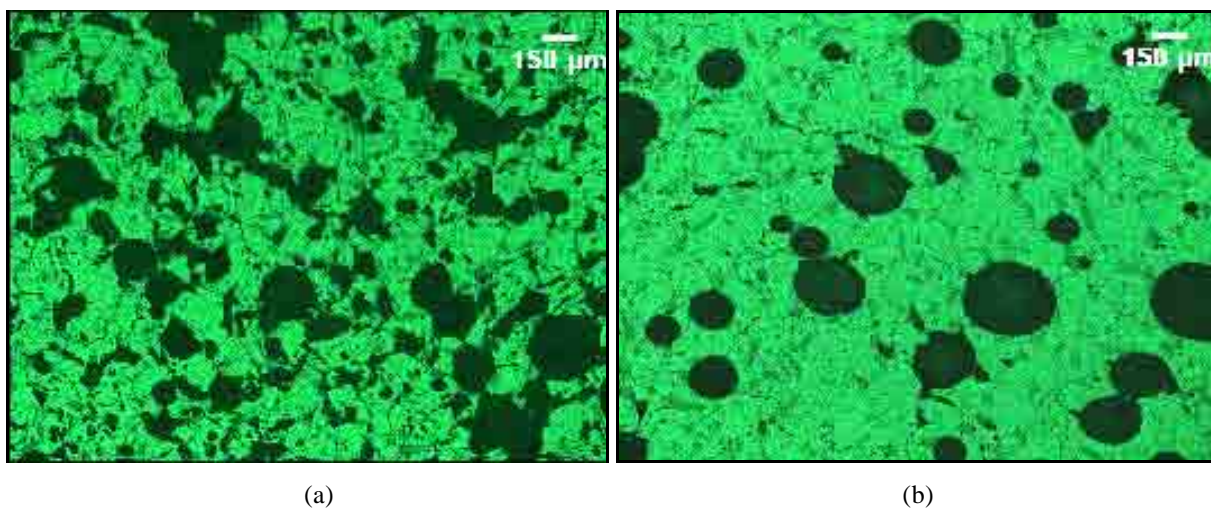


Figura 4.20 - Imagens representativas das amostras cerâmicas de TiO₂ conformadas com 35% de sólidos, sendo 10% de agente ligante e elemento formador de poros [80% de proteína texturizada (a) ou extrato (b)].

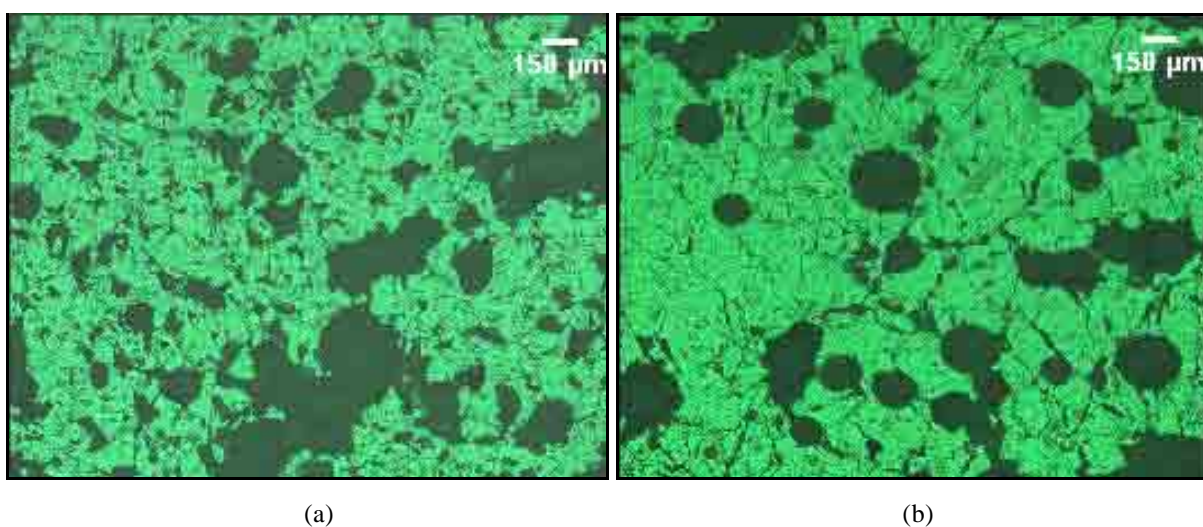


Figura 4.21 - Imagens representativas das amostras cerâmicas de TiO₂ conformadas com 35% de sólidos, sendo 10% de agente ligante e elemento formador de poros [90% de proteína texturizada (a) ou extrato (b)].

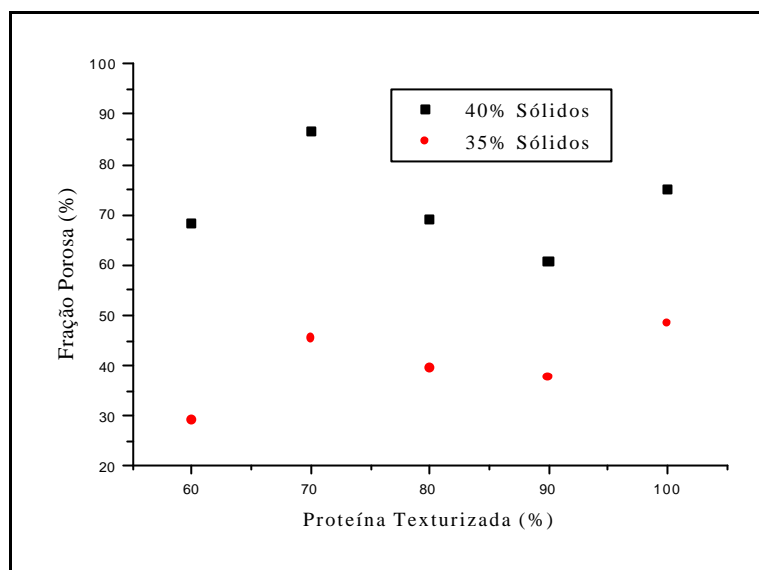
Tabela 4.11 - Parâmetros microscópicos obtidos com amostras cerâmicas de TiO₂ conformadas com proteína texturizada de soja.

Sólidos (%)	Material (%)		Fração Porosa (%)		Tam. Médio (µm ³)	
	Prot. Text.	Sacarose	Média	D.pad	Média	D.pad
40	60	40	68,30	9,78	1349,16	746,31
40	70	30	86,74	2,15	670,97	352,98
40	80	20	69,23	3,86	903,16	301,46
40	90	10	60,82	4,78	1185,63	336,45
40	100	0	75,02	6,10	642,18	216,40
35	60	40	29,08	6,84	1791,08	398,43
35	70	30	45,39	8,88	3397,66	1370,67
35	80	20	39,40	3,89	2089,58	504,39
35	90	10	37,56	4,49	3746,76	487,71
35	100	0	48,30	3,57	2696,39	1003,24

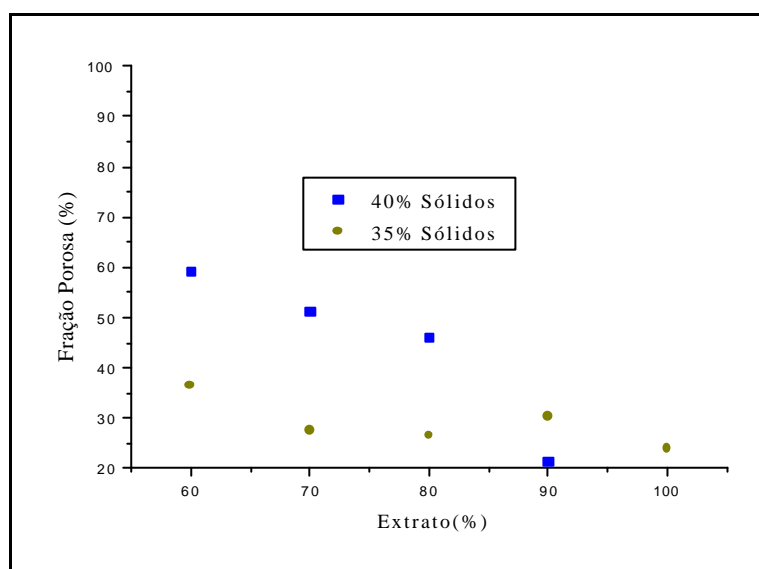
Prot. Text. = Proteína Texturizada.

Tabela 4.12 - Parâmetros microscópicos obtidos com amostras cerâmicas de TiO₂ conformadas com extrato de soja.

Sólidos (%)	Material (%)		Fração Porosa (%)		Tam. Médio (µm ³)	
	Extrato	Sacarose	Média	D.pad	Média	D.pad
40	60	40	59,09	7,44	826,55	519,52
40	70	30	51,30	3,07	1531,50	401,54
40	80	20	46,09	6,19	4947,07	2484,13
40	90	10	21,14	4,13	3916,14	1904,92
35	60	40	36,40	20,85	995,81	472,35
35	70	30	27,54	4,76	1939,56	441,43
35	80	20	26,41	4,47	4712,07	2316,83
35	90	10	30,31	3,39	2327,66	659,91
35	100	0	23,89	7,77	1304,95	239,16

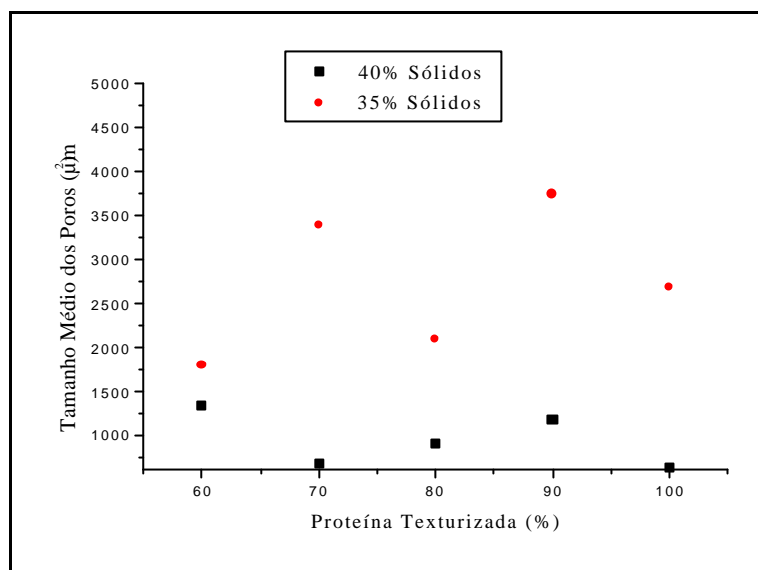


(a)

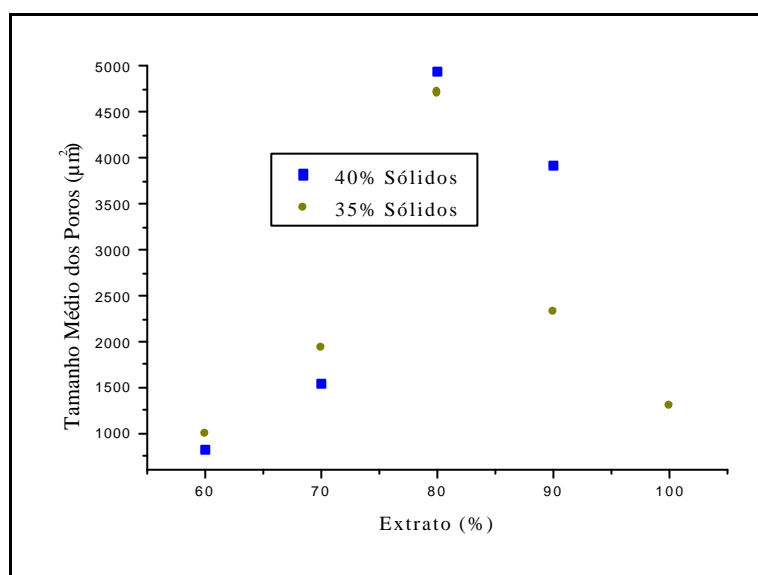


(b)

Figura 4.22 - Fração porosa das cerâmicas de TiO_2 conformadas com proteína texturizada (a) e extrato de soja (b).



(a)



(b)

Figura 4.23 - Tamanho médio dos poros das cerâmicas de TiO_2 conformadas com proteína texturizada (a) e extrato de soja (b).

A partir dos resultados obtidos com o ensaio de platina aquecida, foram confeccionadas cerâmicas de TiO_2 contendo extrato de soja puro, e com estes materiais acrescidos à sacarose, adotando-se a temperatura de gelatinização de 100°C . Outras cerâmicas com idênticas composições, porém gelatinizadas à temperatura de

80° C, foram utilizadas com o intuito de comparar as propriedades e características apresentadas em diferentes condições.

O Apêndice C apresenta detalhadamente os resultados dos ensaios físicos realizados (massa específica aparente, porosidade aparente e rugosidades), além de microscopia óptica para verificação da superfície das amostras.

5 CONCLUSÕES

As diferentes proteínas de soja, utilizadas como agente ligante e elemento formador de poros, possibilitaram a conformação de peças cerâmicas em diferentes percentuais de sólidos. Embora originárias da mesma matéria-prima, tanto o extrato quanto a proteína texturizada de soja apresentaram características distintas e particulares. A proteína texturizada, por exemplo, permitiu conformar cerâmicas em vários percentuais de massa. Já no caso das amostras conformadas com o extrato de soja, em alguns percentuais adotados, não houve possibilidade de execução da mistura em virtude do aumento excessivo do carregamento sólido. Como resultado, a mistura apresentou pouca homogeneização e a dispersão foi vertida com dificuldades nos moldes.

No processo de desmoldagem, a utilização do óleo de canola mostrou-se tão eficaz quanto a vaselina, com a vantagem de conferir aos corpos cerâmicos menores quantidades de poros superficiais, provenientes das “bolhas” surgidas na interfase molde-“corpo-rígido”. Além disso, sua utilização apresenta outras características importantes, tais como: grande disponibilidade, baixo custo, facilidade de obtenção, além de ser um produto não tóxico.

O estudo reológico possibilitou o conhecimento de peculiaridades do comportamento mais definido do extrato de soja puro ou em presença de sacarose, bem como o comportamento das soluções, quando submetidas a baixas e elevadas taxas de cisalhamento. Esse estudo reforçou a influência da sacarose no processo de diminuição das viscosidades.

As análises das imagens obtidas por microscopia óptica com platina aquecida foram fundamentais, pois mostraram que o processo de gelatinização ocorre de forma diferenciada para proteínas de origens variadas. Mesmo entre proteínas derivadas da mesma matéria-prima, como a proteína texturizada e o extrato de soja, essa etapa ocorre de forma distinta, indicando que cada proteína deve ter seu processo de gelatinização analisado individualmente. São necessários, portanto, ajustes nesta fase, uma vez que, ao serem adotadas as temperaturas sugeridas na literatura (80 °C para as

proteínas de origem animal), as cerâmicas conformadas com proteínas de soja foram retiradas sem a completa realização da gelatinização, como pôde ser observado no referido ensaio.

Os resultados dos ensaios físicos realizados (massa específica aparente, porosidade aparente e rugosidade) mostraram a influência do percentual de proteínas na determinação das propriedades cerâmicas indicando, por exemplo, maiores rugosidades e quantidades de poros para as amostras conformadas com maiores percentuais de sólidos.

Na análise das imagens obtidas por microscopia óptica, observou-se uma maior quantidade, e um formato irregular nos poros das cerâmicas conformadas com proteína texturizada de soja.

Dentre as amostras conformadas, as contendo extrato de soja apresentam características mais indicadas para desenvolvimento de cerâmicas destinadas a possível uso como isolante térmico. Já as cerâmicas conformadas com proteínas texturizadas, por serem mais “ramificadas” e com maior porosidade, apresentam características indicadas para uso como filtros cerâmicos ou membranas.

A facilidade de manuseio, armazenamento, disponibilidade e custo tornam o processo de conformação com proteínas de soja mais vantajoso quando comparado ao que utiliza proteínas de origem animal.

Esse trabalho foi realizado com o objetivo de verificar e analisar as propriedades exibidas pelas proteínas de soja quando utilizadas como elemento conformador e sua possível aplicabilidade como elemento formador de poros em componentes cerâmicos. Embora o processo seja ainda complexo, exigindo cuidados especiais, a utilização de proteínas oferece um vasto campo de opções para o desenvolvimento de novos trabalhos, envolvendo seus diferentes tipos e origens. Aliados a este fato, as proteínas apresentam outras características importantes que lhes conferem maiores vantagens de utilização, tais como: não toxicidade e não agressão ao meio ambiente.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho, observou-se o comportamento e a capacidade de conformação de dois tipos de proteínas de soja (texturizada e extrato). Percebeu-se, de acordo com os resultados obtidos, que ambos apresentam características que os habilitam para usos distintos; as proteínas texturizadas são mais indicadas para filtros domésticos ou membranas, enquanto o extrato de soja apresenta características mais adequadas para o desenvolvimento de cerâmicas destinadas a isolantes térmicos. Para tanto, se faz necessário a realização de pesquisas mais detalhadas, envolvendo os seguintes aspectos:

- Ajustes no processo de conformação dos corpos cerâmicos com o objetivo de melhorar a homogeneização dos materiais, evitando o aparecimento de bolhas de ar e aglomerados, que dificultam a execução dos processos descritos. A utilização de um agente antiespumante e a desaeração são necessários, uma vez que, ao reduzirem o aparecimento de espumas diminuem os danos causados à amostra durante as etapas de secagem e sinterização;
- Complementação do estudo mostrando a influência dos materiais que compõem as proteínas de soja, nas propriedades das cerâmicas resultantes. Com esse intuito, foi observada a influência dos íons Ca^{2+} e Na^+ nas propriedades das amostras;
- A partir dos resultados obtidos com diferentes percentuais, otimizar o teor de sólidos, visando conferir as cerâmicas resultantes as características necessárias para a sua utilização;
- Baseando-se no comportamento exibido pela sacarose no processo de diminuição das viscosidades e nas características que o teor deste material confere às cerâmicas resultantes, otimizar, também, o seu teor nas dispersões cerâmicas;
- Conhecimento mais detalhado das propriedades reológicas dos materiais utilizados (proteínas e sacarose), uma vez que o estudo apresentado neste trabalho limitou-se aos parâmetros viscosidade e tensão de cisalhamento;

- Ampliar o conhecimento das propriedades das proteínas, através da utilização de outros materiais, como por exemplo, as proteínas de origem animal e vegetal, bem como, outros tipos de derivados de soja.

REFERÊNCIAS

AGROMIL – INFORMAÇÕES AGRONÔMICAS. **Cultura da soja**

Disponível em: <<http://www.agromil.com.br/origemsoja.html>>. Acesso em: 21 abr.2004.

ALBERNAZ, D.; PONTES, R. **Geleificação**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2002. Trabalho apresentado na disciplina Processos da Indústria de Alimentos, Departamento de Engenharia Química e Alimentos – EQA.

Disponível em: <<http://www.inf.ufsc.br/~taciano/temp/GELEIFICAÇÃO.DOC>>. Acesso em: 15 dez. 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Legislação, 2004.

Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 21 out. 2004.

ARAÚJO, W. C. et al. Confiabilidade metrológica: um estudo de caso em reologia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METROLOGIA, 3., 2003. Recife. **Anais...** Recife: Sociedade Brasileira de Metrologia (SBM), 2003.

Disponível em: <http://www.metrologia2003.org.br/atividades/sessao_tematica>. Acesso em: 20 jan. 2005.

ASSIS, R. de. **Reologia de soluções de surfactantes e polímeros**. Campinas: UNICAMP, 2002, 6 p. Seminário apresentado na disciplina Físico-Química de Soluções de Polímeros e Surfactantes.

Disponível em: <<http://www.iqm.unicamp.br>>. Acesso em: 12 jan. 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA – ABC. **Cerâmica no Brasil – Introdução**. 2002.

Disponível em: <http://www.abceram.org.br/asp/abc_21.asp>. Acesso em: 20 out. 2004

BERK, Z. Technology of production of edible flours and protein products from soybeans. Agricultural Services Bulletin, Israel, n. 97, 1992.

Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/t0532e/t0532e02.htm>>. Acesso em: 15 nov. 2004.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. Proteínas e aminoácidos. In: _____. **Introdução à química de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Livraria Varela, 1989. p. 71-108.

BOSCOLO, M. Sucrose: síntese e potencialidades de aplicações de alguns derivados químicos de sacarose. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 6, p. 906-912, 2003.

BOYD, R.; MORRISON, R. Aminoácidos e proteínas. In: _____. **Química orgânica**. 7. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1973. p. 1338-1374.

BUNGE ALIMENTOS. **Samprosoy 90. Produtos cárnicos processados**.

Disponível em:

<<http://www.bungealimentos.com.br/industrial/produtos/SamprosoyCarnes.pdf>>.

Acesso em: 21 abr. 2004

CABRAL, L. C.; CASTRO, F. C. **Como fazer leite e farinha de soja**. 21. ed. Brasília: NUTECH, 1994. 23 p. (Fundação Núcleo e Tecnologia Industrial, 15).

CALLISTER, W. D. Estruturas e propriedades das cerâmicas. In: _____. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. São Paulo: LTC, 2002. p. 265-287.

CAMPOS, E. de. **Obtenção e análise de cerâmicas conformadas com amidos comerciais**. 2001. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2001.

CASTRILLO, F. M. P. **Proteínas**, 2004

Disponível em: <<http://www.aula21.net>>. Acesso em: 25 out. 2004.

CATÁLOGO Viscosímetro Brookfield. México: TWILIGHT, 2000.

Disponível em: <<http://www.twilight.com.mx/BG/Visc/BF/Brookfield.htm>>. Acesso em: 21 jan. 2005.

COMISSÃO NACIONAL DE CANA DE AÇUCAR. **Perfil econômico do setor canavieiro**. Disponível em: <<http://www.cna.org.br/cana-de-açucar>>. Acesso em: 25 out. 2004.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB – **Safra de grãos**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

Disponível em:

<<http://www.conab.gov.br/download/Safra/4levantamentoPlantio.doc>>. Acesso em: 21 dez. 2004.

CRUZ, T. G. da. **Caracterização microestrutural de cerâmicas de TiO₂ por microscopia óptica e processamento digital de imagens**. 2003. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2003.

DANTAS, T. M.; FONTELES, L. V. **Avanço da fronteira agrícola na Amazônia**. Programa de Desenvolvimento Sustentável no Nordeste e Norte do Brasil, 2004, 29 p. Disponível em: <<http://www.sustentavel.inf.br>>. Acesso em: 16 jan. 2005.

DROS, J. M. **Administrando os avanços da soja**: dois cenários de expansão do cultivo de soja na América do Sul. Amsterdã: WWF (World Wildlife Fund), 2004, 73 p.

Disponível em: <<http://www.panda.org/downloads/forests/>>. Acesso em: 16 jan. 2005.

ENCYCLOZINE electronic encyclopedia. **Titanium**, 1998.

Disponível em: <<http://www.encyclozine.com/titanium>>. Acesso em: 01 set. 2005.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Soja na alimentação**.

Disponível em: <http://www.cnpso.embrapa.br/soja_alimentacao/>. Acesso em: 21 abr. 2004.

FOOD BIOTECH COMMUNICATION INITIATIVE - FBCI. Soja: pequenos grãos com múltipla utilidade. p. 1-4. In: Artigo traduzido pelo **Conselho de Informações Sobre Biotecnologia**.

Disponível em: <<http://www.cib.org.br/pdf/fbci09port.pdf>>. Acesso em: 16 nov. 2004.

FERNANDES, I. G. **SOJA**, 1996.

Disponível em: <<http://www.geocities.com/HotSprings/4224/Soja.html>>. Acesso em: 08 set. 2004.

FISHER SCIENTIFIC INTERNATIONAL. **Catálogos de produtos**. Pittsburgh: Fisher Chemical, 2003.

FUJI, M.; TAKAHASHI M. **Sinthesis and fabrication of inorganic porous materials: from nanometer to millimeter sizes**. Nagoya: Institute of Thechnology, 2002. 14 p.

GALLO, L., A. **Aminoácidos**. São Paulo: Escola Superior da Agricultura Luiz de Queiroz. 2004. 41 p. Programa teórico/prático.

Disponível em: <<http://www.ciagri.usp.br/~luagallo/AMINOACIDOSPROT.htm>>.

Acesso em: 16 nov. 2004.

GARIB, C. C. **Alimentação balanceada**: uma proposta alternativa da merenda escolar. 2002. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2002.

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. 2nd. ed. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1994. 472 p.

GIORDONO, R. S. **Competitividade regional e globalização**. 1999. 249 f. Tese (Doutorado em Geografia) - Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1999.

GOUVÊA D.; MURAD, B. B. S. Influência das características ácido-básicas da superfície dos óxidos na estabilidade de suspensões cerâmicas de Al_2O_3 ou SnO_2 com dispersantes comerciais. **Revista Cerâmica**, São Paulo: v. 47 n. 301, p. 51-52, 2001.

GUERREIRO, A.; BANNWART, S. C. **Dióxido de titânio**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2000. 8 p.

HIKARI. **Linha de produtos**.

Disponível em: <<http://www.hikari.com.br>>. Acesso em: 23 ago. 2004.

HOTZA, D. **Sinterização**: processamento de materiais cerâmicos. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2001. Curso ministrado na disciplina Processos de Engenharia de Materiais 1.

Disponível em:

<http://www.materiais.ufsc.br/disciplinas/EQA5741/Aulas/PEMI_1%20sinterização>

. Acesso em: 21 dez. 2004.

INSTITUTO DE FÍSICA - IF. Universidade Federal do Rio de Janeiro. **TITÂNIO**.

Disponível em: <<http://www.if.ufrj.br/teaching/elem/e02200.html>>. Acesso em: 21 dez. 2004.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Ceramic processes and products. In: _____. **Introduction to ceramics**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1976, p. 6-20.

KROGT, P. van der. **Titanium**. Elementymology e elimines multidict. 1999. 117 p.
Disponível em: <<http://www.vanderkrogt.net/elements/elem/ti.html>>. Acesso em: 20 out. 2004.

LAJOLO, F.; TIRAPEGUI, J. **Proteínas**. 2005. 4 p.
Disponível em: <<http://geocities.yahoo.com.br/anutricao/proteinas.htm>>. Acesso em: 25 jul. 2005.

LIMA, S. C; LOPES E. S.; LEMOS, E. G. M. Caracterização de rizóbios e produtividade da soja. **Revista Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 55, n. 3, p. 360-366, 1998.

LYCKFELDT, O.; BRANDT, J.; LESCA, S. Protein forming – a novel shaping technique for ceramics. **Journal of European Ceramic Society**, Oxford, v. 19, p. 2551-2559, 2000.

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

MAIA, A. **Titânio** In: Relatório Ministério de Minas e Energia. Sumário mineral 2004. Brasília: 2004. v. 24. p. 7-33.

Disponível em:

<<http://www.dnpm.gov.br/enportal/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2004/Titânio>>. Acesso em: 21 dez. 2004.

MARINELLI, P. S. et al. Emprego de amidos de milho catiônico comum e híbrido como auxiliares de coagulação/floculação. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 27., 2000. Porto Alegre. **Trabajos Tecnicos...** Porto Alegre: AIDIS/ABES, 2000.

Disponível em: <http://www.ciplima.org.pe/sanitaria/xxvii_con/tema02/ii-027>.

Acesso em: 21 dez. 2004.

MAZARIEGOS, R. H. **Biomoléculas**. Facultad de Ciências Médicas de La Universidad de San Carlos de Guatemala. Portal químico. Guatemala: 2004.

Disponível em: <<http://www.medicina.usac.edu.gt/quimica/biomol/prot2.htm>>.

Acesso em: 17 nov. 2004.

MINATTI, J. L. et al. Caracterização de cerâmicas de alumina produzidas com extrato líquido de casca de beterraba. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 48., 2004. Curitiba. **Anais...** Curitiba: ABECERAM, 2004, p.120801-120810.

MITUTOYO, Suftest 301. Rugosidade superficial uma abordagem prática. In: **Manual rugosímetro**, 1994, p. 6-31.

MUNIZ, Y. C. N. **A estrutura terciária das proteínas**. Ribeirão Preto: 2001. Seminário apresentado na disciplina Tópico, 3. Curso de Pós-Graduação da Universidade de São Paulo, Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Departamento de Genética, 2001, 10 p.

NELSON, D. L.; COX, M. Structure and catalysis. In: _____. **Lehninger principles of biochemistry** 3th. ed. New York: Worth Polishers, 2000. p. 113 - 485.

NORTON, F. H. Barbotinas. In: _____. **Introdução a tecnologia cerâmica**. São Paulo: Edgard Blucher. 1973. p. 121-130.

NOTTA, H. de. **Introducción a la Reología**. Escuela de formuladores de pinturas. Buenos Aires: Sociedad Argentina de Tecnólogos em Recuebrimentos - SATER. 2004. 12 p.

Disponível em: <<http://www.sater.org.ar/Art.%20de%20De%20Notta.htm>>. Acesso em: 18. dez. 2004.

OLIVEIRA, E. E. M. **Estudo de sinterização e análise microestrutural de alumina-carbeto de boro ($Al_2O_3 - B_4C$)**. 1995. 99 f. Dissertação (Mestrado na Área de Concentração em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, São Paulo. 1995.

ORTEGA, F. S. et al. Defloculação e propriedades reológicas de suspensões de alumina estabilizadas com dispersantes poliacrílicos. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 2, n. 5/6, p. 35, 1997a.

ORTEGA, F. S. et al. Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas parte III: mecanismo de estabilização de suspensões com alumina. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 43, n. 281/282, p. 112 – 113, 1997b.

PALLONE, E. M. J. A. **Sinterização de compósitos de matriz cerâmica de alumina e alumina-zircônia com inclusões metálicas de níquel e nióbio**. 1995. 125 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 1995.

PANDOLFELLI, V. C. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações com processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000, p. 9 - 12.

PAULA, S. R. de; FAVERET FILHO, P. **Panorama do complexo soja**. Rio de Janeiro: BNDES, 1998, 35 p.

Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set804.pdf>>. Acesso em: 17 nov. 2004.

PENNA, A. L. B. Hidrocolóides – usos em alimentos. **Revista Food Ingredients**. Caderno de tecnologia de alimentos & bebidas. São Paulo: p. 58-64, 2002. Disponível em: <http://www.revistafi.com.br/Main/revistas/ed_17/p&d/p&d.htm>. Acesso em: 18. abr. 2004.

PIORINO NETTO, F. **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão**. 1990. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 1990.

PRACIANO, C. **Saúde e bem-estar**.

Disponível em: <<http://www.alteza.com.br>>. Acesso em: 19 dez. 2004.

QUÍMICA AMTEX. **Método analítico para la determinación de viscosidades com viscosímetros Brookfield**. Documento nº. CK- G02. México: 2004. 4 p.

Disponível em: <<http://www.amtex.com.mx/docs/AMTEX-Brookfield.pdf>>. Acesso em: 18 dez. 2004.

READ, H. **O Significado da arte**. Portugal: Ulisseia, 1968, p 27-28.

RENKEMA, J. M. S. **Formation, structure and rheological properties of soy protein gels**. 2001. 135 f. Tese (Doutorado na Área de Processamento de Alimentos Naturais) - Wageningen Universiteit, the Netherlands. 2001.

RIBEIRO JUNIOR, W. A. **Grécia antiga: as formas cerâmicas**. São Carlos. 1997. Disponível em: <<http://www.greciaantiga.org>>. Acesso em: 16 set. 2004.

ROCHA, B. **O corpo humano**.

Disponível em: <<http://www.corpohumano.hpg.ig.com.br/generalidades/química>>.

Acesso em: 23 ago. 2004.

RUSSEL, J. B. Soluções aquosas: equilíbrio ácido-base. In: _____. **Química geral**. 2 ed. São Paulo: Makron Books, 1994. v. 2. p. 722-785.

SANTANA, J. G. A. et al. Caracterização de cerâmicas de TiO₂ conformadas por consolidação com proteína comercial de soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 48., 2004. Curitiba. **Anais...** Curitiba: ABECERAM, 2004a, p. 120701-120712.

SANTANA, J. G. A. et al. Featuring of TiO₂ ceramic formed by commercial protein consolidation in different gelling conditions. In: ENCONTRO DA SBPMat, 3., 2004. Foz de Iguaçu. **Anais...** Foz de Iguaçu: 2004b, p. 353.

SANTOS, F. de P. **Desenvolvimento de cerâmicas de dióxido de titânio para utilização como biomaterial**. 2002. 119 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2002.

SANTOS, F. P. et al. Superficial modification in TiO₂ and Al₂O₃ ceramics. In: ENCONTRO DA SBPMat., 2002. Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: 2002. v. 1, p. 239.

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgard Blucher, 1975. 185 p.

SILVA, A. G. P. da; ALVES JÚNIOR, C. A Sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 44, n. 290, p. 225-232, 1998.

SILVA G. A. B. da; VERNILLI, JUNIOR. F., RIBEIRO, S. Comportamento de diversos defloculantes nas propriedades reológicas da alumina (Al_2O_3). In: CBC-CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001. Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ABECERAM, 2001, p. 901-910.

SILVA, F. de A. **Aplicação das técnicas de processamento digital de imagens na caracterização de materiais**. 1996. 256 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C., B. Aminoácidos e proteínas. In: _____. **Química orgânica 2**. 7. ed. São Paulo: LTC. 2002. p. 397-437.

STREETER, V. L. Propriedade dos fluidos e definições. In: _____. **Mecânica dos fluidos**. São Paulo: McGraw-Hill, 1974. p. 3-16.

TARI, G. **Advances in colloidal processing of alumina**. 1999. 127 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, 1999.

TEIXEIRA, C. G. **A Soja na alimentação humana**.

Disponível em: <<http://www.vegetarianismo.com.br/artigos/soja1.html>>. Acesso em: 20 nov. 2004.

THE SOLAE COMPANY. **Fundamentos da soja**.

Disponível em: <<http://www.solae.com.br>>. Acesso em: 16 out. 2004.

VAN VLACK, L. H. Produtos cerâmicos: conformação. In: _____. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1973. p. 211-241.

VASCONSELOS, W. L. Descrição da permeabilidade em cerâmicas porosas. **Cerâmica**, São Paulo: v. 43, n. 281-282, p. 120-123, 1997.

VÍNICIUS, M. **Proteínas**. Porto Alegre: apostilha curso universitário.

Disponível em: <<http://www.universitario.com.br>>. Acesso em: out. 2004.

WEI, C. et al. Bactericidal activity of TiO₂ photocatalyst in aqueous media: toward a solar-assisted water disinfection system. **Environment Science Technology**, v. 28, n. 5, p. 934-938, 1994.

YAN, M. F. Solid-state sintering. In: **Engineered materials handbook: Ceramics and glasses**. Ohio: ASM, 1991. v. 4, p. 270-284.

YOKI Alimentos.

Disponível em: <<http://www.yoki.com.br>>. Acesso em: 19 abr. 2004.

APÊNDICE A - Reômetros

Reômetros são equipamentos que medem parâmetros reológicos, tais como: viscosidade, tensão e taxa de cisalhamento de um determinado fluido. Estes equipamentos permitem a medição da viscosidade por dois métodos. O primeiro, por meio da variação da deformação (velocidade de cisalhamento) com medição da tensão resultante. Neste caso, diz-se que o instrumento é de deformação controlada, sendo o mais comumente utilizado. O segundo método permite aplicar uma tensão controlada com medição da deformação resultante. Estes são mais modernos e utilizados para medições a baixas velocidades de cisalhamentos (NOTTA, 2004).

Os reômetros podem ser encontrados em várias geometrias: cone e placa ou cone e prato, pratos paralelos, cilindros concêntricos, capilares, etc. Cada um possui características próprias e são utilizados de acordo com a área, o produto e os parâmetros a serem medidos (SHAW 1975; ASSIS, 2002; NOTTA, 2004). Em comum, estes modelos possuem a possibilidade de utilização de uma velocidade de cisalhamento constante e variada.

A Figura A.1 apresenta a geometria dos reômetros comumente utilizados.

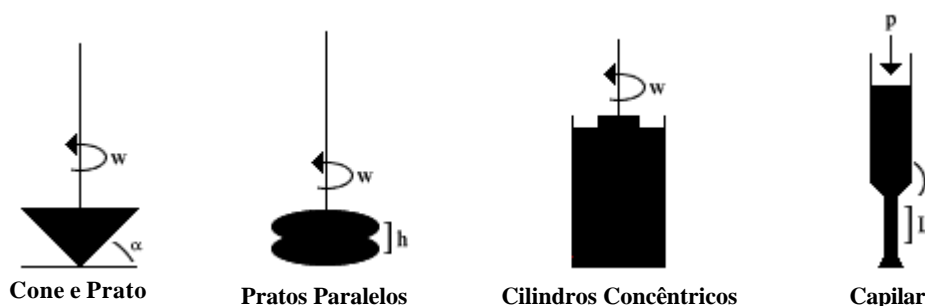


Figura A.1 - Tipos de reômetros comumente utilizados (NOTTA, 2004).

No estudo das propriedades reológicas das soluções adotadas nesse trabalho, foi utilizado um reômetro rotacional de cilindros concêntricos, razão pela qual serão brevemente mencionados os demais equipamentos citados.

Os reômetros de cone e placa ou cone e prato permitem manter a velocidade de cisalhamento uniforme por toda a amostra (SHAW, 1975; NOTTA, 2004). São

particularmente úteis no estudo de materiais que apresentam elevada viscosidade (SHAW, 1975). Os de pratos paralelos, ao contrário dos de cone e placa, apresentam uma variação da velocidade de cisalhamento na direção radial (NOTTA, 2004). Ambos apresentam problemas relacionados com os efeitos de borda causados por suas respectivas geometrias. Estes problemas provocam distorções nas medições da viscosidade, sendo mais acentuados no reômetro de cone e placa. Por isso, este deve ter sua utilização limitada a baixas e médias velocidades de cisalhamento (0,1 a 1000 s^{-1}), enquanto os de pratos paralelos podem alcançar velocidades maiores (20.000 a 30.000 s^{-1}) (NOTTA, 2004).

Os reômetros de cilindros concêntricos permitem a obtenção de uma velocidade de cisalhamento aproximadamente uniforme ao longo de toda a amostra, criando-se por forças tangenciais, um filme delgado de líquido entre os dois cilindros. Essa uniformidade é dependente da distância existente entre estes cilindros. Quando pequena, a velocidade de cisalhamento é considerada uniforme (SHAW, 1975; NOTTA, 2004). Neste tipo de reômetro, a tensão de cisalhamento pode ser medida de dois modos diferentes: por meio do giro (ou oscilação) do cilindro externo, a uma velocidade constante, sendo a tensão de cisalhamento medida em termos de deflexão do cilindro interno, ou por meio do giro (ou oscilação) do cilindro interno, permanecendo estacionário o cilindro externo, medindo-se a resistência oferecida ao cilindro móvel (SHAW, 1975). A velocidade de cisalhamento permitida com este tipo de equipamento é muito ampla, variando de 0,01 a 100.000 s^{-1} (NOTTA, 2004).

APÊNDICE B - Processamento de imagens utilizando o ImageJ

B.1 AQUISIÇÃO DAS IMAGENS

Para melhor análise das imagens, visando à identificação e estudo das características dos poros, foram obtidos vinte campos diferentes de cada peça.

Em função do tamanho dos poros, utilizou-se, também, o estereoscópio Leica GZ6 (ampliação de 20 vezes), microscópio Neophot 30 (ampliação de 8 vezes) e os softwares Imagem-Pro Express para captura das imagens e ImageJ para processamento e análises quantitativas das mesmas.

A Figura B.1 apresenta as imagens de amostras conformadas com TiO_2 e sacarose contendo respectivamente extrato (a) e proteína texturizada de soja (b).

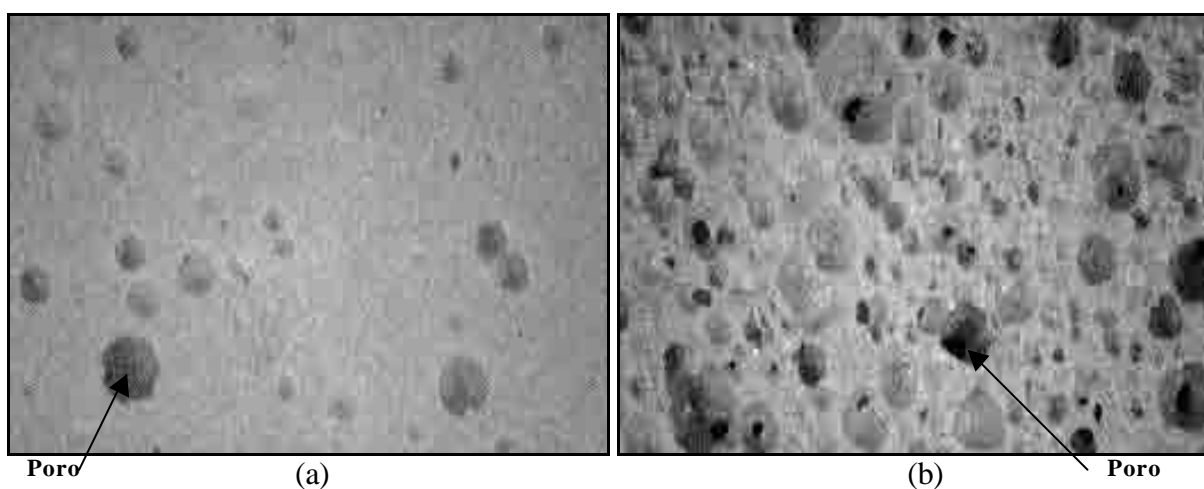


Figura B.1 - Imagens das superfícies de amostras de TiO_2 e sacarose contendo, respectivamente, extrato (a) e proteína texturizada de soja (b), obtidas com estereoscópio Leica GZ6.

B.2 PRÉ-PROCESSAMENTO DAS IMAGENS

B.2.1 Análise do histograma das imagens

O histograma representa a frequência relativa de ocorrência dos vários níveis de cinza na imagem considerada (SILVA, 1996).

A Figura B.2 apresenta o histograma de uma imagem com baixo contraste, em que se observa a concentração de níveis de cinza numa pequena faixa de distribuição (SILVA, 1996; CRUZ, 2003).

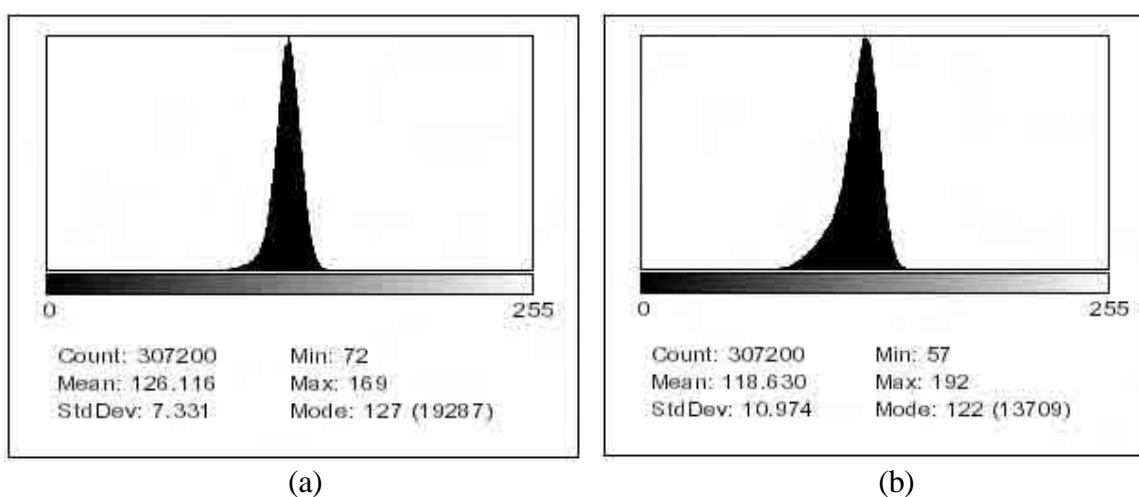
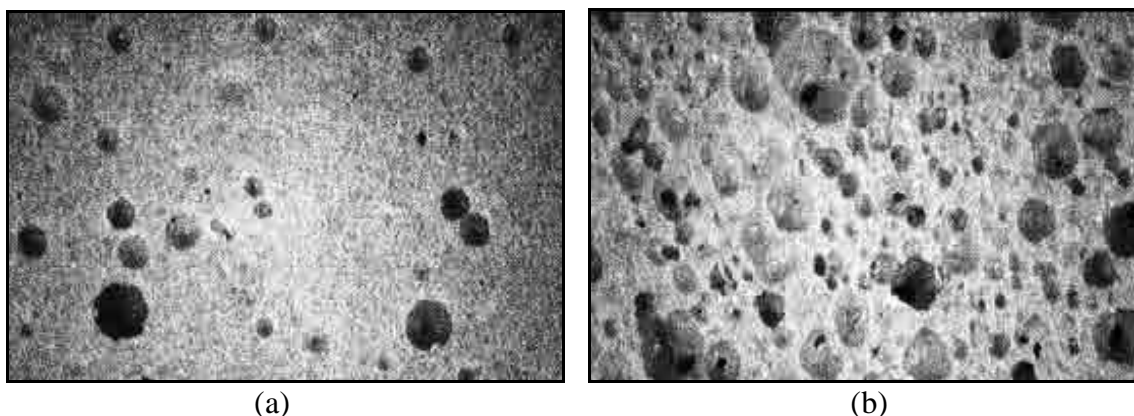


Figura B.2 - Histograma de amostras de TiO_2 e sacarose contendo, respectivamente, extrato (a) e proteína texturizada de soja (b).

B.2.2 Equalização do contraste da imagem

A equalização do contraste é utilizada com a finalidade de tornar os níveis de brilho com a mesma frequência na imagem. Isto ocorre por meio de uma distribuição uniforme de luminosidade, em toda a sua faixa de amplitude.

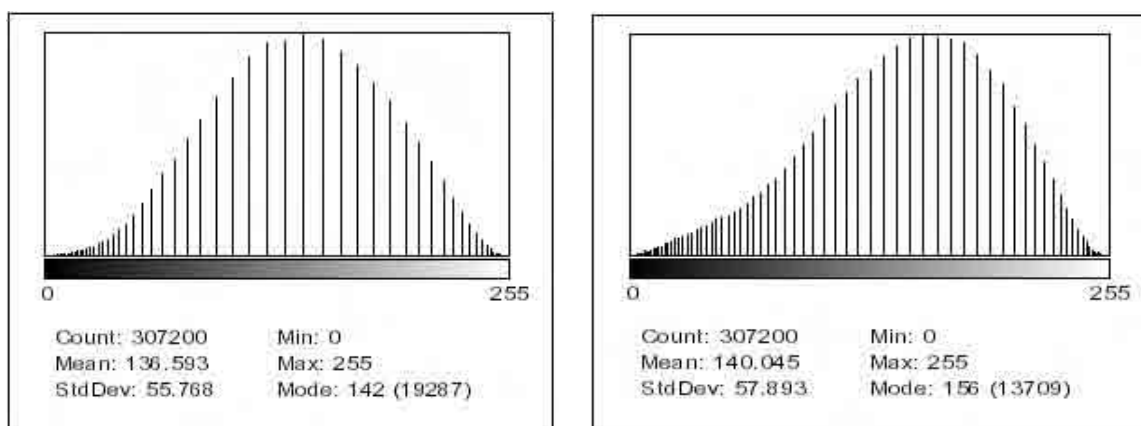
A Figura B.3 mostra o contraste das amostras cerâmicas de TiO_2 e sacarose, contendo, respectivamente, extrato (a) e proteína texturizada de soja (b), enquanto a Figura B.4 apresenta a equalização do histograma destas amostras.



(a)

(b)

Figura B.3 - Contraste das amostras de TiO_2 e sacarose contendo, respectivamente, extrato (a) e proteína texturizada de soja (b).



(a)

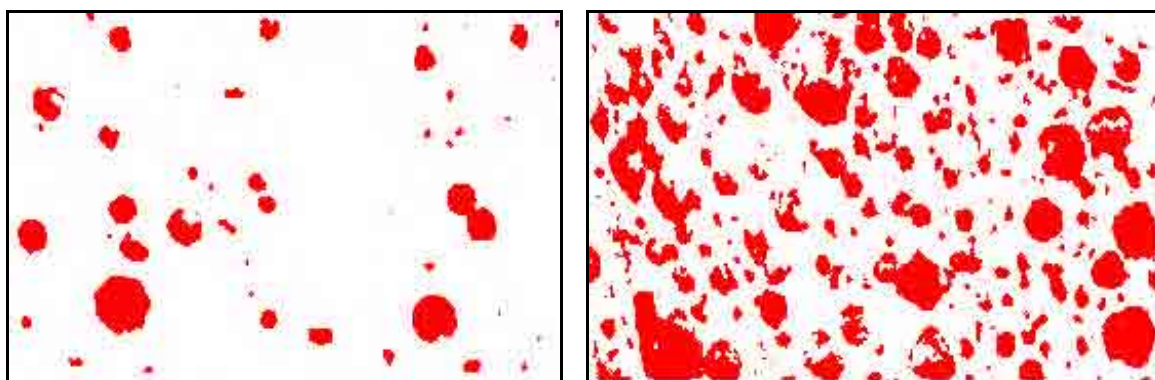
(b)

Figura B.4 - Equalização do histograma das amostras de TiO_2 e sacarose contendo, respectivamente, extrato (a) e proteína texturizada de soja (b).

B.3 SEGMENTAÇÃO

As técnicas para segmentação (separação) têm por objetivo a identificação dos objetos de interesse presentes na imagem (SILVA, 1996). Para facilitar o procedimento de visualização dos poros, foram utilizadas diferentes cores para os objetos.

A Figura B.5 mostra a separação nítida entre poros (vermelhos) e fundo (branco) das amostras de TiO_2 , sacarose e, respectivamente, extrato (a) e proteína texturizada de soja (b).

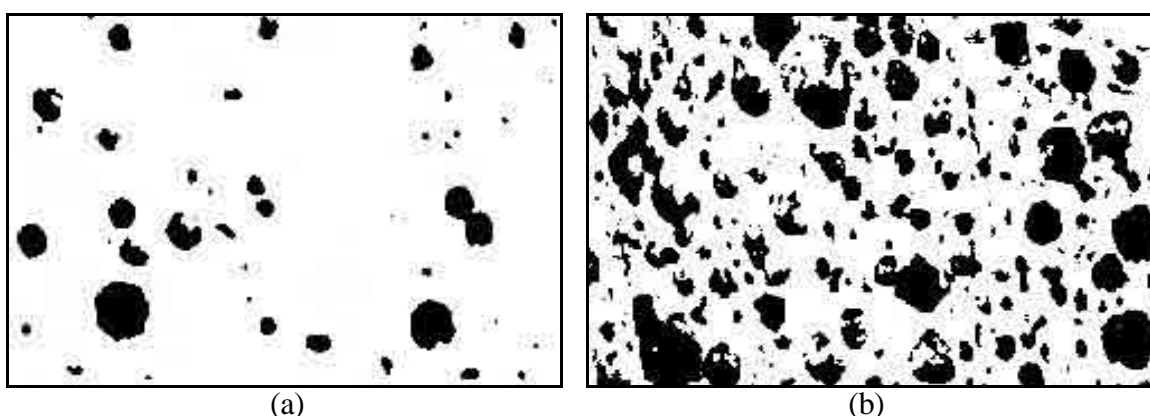


(a) (b)
Figura B.5 - Segmentação da imagem de uma amostra de TiO_2 sacarose e, respectivamente, extrato (a) e proteína texturizada de soja (b).

B.3.1 Limiarização

Essa técnica faz uma conversão de uma imagem em níveis de cinza em uma imagem binária (Threshold), por meio da adoção de um ponto (limiar) contido no seu histograma. Desse modo, para os pixels com níveis de cinza menores ou iguais a esse ponto, é atribuído valor “0” (preto). Caso contrário é atribuído o valor “255” (branco) (SILVA, 1996).

A Figura B.6 fornece o resultado da limiarização da imagem da amostra de TiO_2 e sacarose contendo, respectivamente, extrato (a) e proteína texturizada de soja (b).



(a) (b)
Figura B.6 - Limiarização da imagem de uma amostra de TiO_2 e sacarose contendo, respectivamente, extrato (a) e proteína texturizada de soja (b).

B.4 ANÁLISE DAS IMAGENS

B.4.1 Calibração das imagens

Antes de proceder a indicação do tamanho médio dos poros, a imagem foi calibrada.

A Figura B.7 fornece a calibração da imagem de uma amostra de TiO_2 , sacarose e extrato de soja.

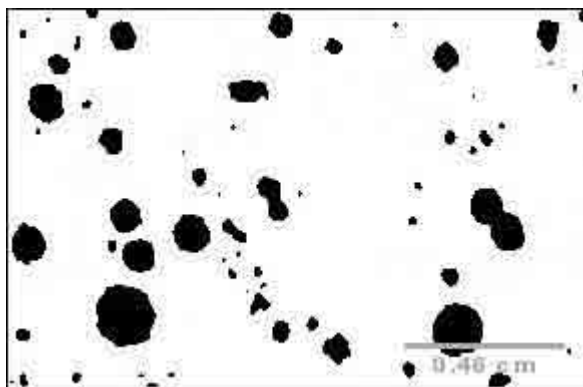


Figura B.7 - Calibração da imagem de uma amostra de TiO_2 , sacarose e extrato de soja. Para maior precisão na indicação do tamanho médio dos poros, definiu-se uma nova escala (em cm), localizada na parte inferior direita.

B.4.2 Cálculo dos parâmetros tamanho médio dos poros e fração porosa

Em função da quantidade de ruído existente e para evitar que durante a determinação do tamanho médio dos poros fossem computados como parte integrante da imagem, foi atribuído um valor numérico para dimensão da matriz que identificaria os poros. Foram testados vários valores (10, 20 e 25 pixels), sendo observados seu efeito na contagem dos objetos. Para cada valor atribuído, era realizada uma comparação visual com a imagem original, para a escolha da dimensão da matriz. Adotou-se o valor mínimo de 50 pixels por ser o valor de menor interferência na contagem dos poros.

Uma avaliação é dita global, quando inclui aspectos relativos à imagem inteira, como por exemplo, a fração porosa, cujos valores foram determinados a partir do histograma de cada imagem analisada, considerando-se esta, com as características reais apresentadas. Já a avaliação específica, inclui os parâmetros relativos aos objetos de forma individual, dentre os quais se incluem o tamanho médio dos poros. Este parâmetro foi obtido por meio do estudo individual das imagens, sendo seu resultado apresentado em forma de tabela, e fornecido pelo software utilizado (ImageJ). Matematicamente o tamanho médio dos poros é calculado por meio da seguinte expressão:

$$Tm = \frac{\textit{Área}}{Q_{poros}}$$

Em que;

Tm = Tamanho médio dos poros (cm^2)

$\textit{Área}$ = Área total da imagem (cm^2)

Q_{poros} = Quantidade de poros presente na imagem.

APÊNDICE C - Conformação de cerâmicas em diferentes temperaturas de gelatinização

Adotando-se a temperatura indicada pelo ensaio de microscopia óptica com platina aquecida (100 °C) e objetivando analisar e comparar o comportamento das cerâmicas resultantes, nesta condição de gelatinização, foram confeccionadas peças cerâmicas de TiO₂ com 35% de sólidos, nas seguintes composições: 10% de elemento ligante [60% de extrato de soja e 40% de sacarose] e 10% de elemento ligante [100% de extrato de soja].

Além da etapa de gelatinização, a conformação das peças cerâmicas obedeceu às seguintes fases de processamento: secagem, pré-sinterização e sinterização, nas mesmas condições adotadas para as cerâmicas conformadas anteriormente. A caracterização das peças cerâmicas constou de medidas de rugosidade superficial, porosidade e massa específica aparentes, além da verificação por meio da microscopia óptica. Os resultados obtidos são apresentados, respectivamente, nas Tabelas C.1 e C.2. A análise dos valores contidos em ambas indica que as cerâmicas gelatinizadas à temperatura de 100 °C apresentaram maiores rugosidades (indicativo de maiores defeitos ou imperfeições na sua superfície), bem como maiores porosidades, decorrentes de elevada queima de material orgânico, o que propiciou uma maior quantidade de poros após sinterização.

Tabela C.1 - Resultados dos ensaios de rugosidades das cerâmicas de TiO₂ conformadas com extrato de soja, em diferentes temperaturas de gelatinização.

Gelatinização (°C)	Sólidos (%)	Material (%)		Rugosidade (µm)			
		Extrato	Sacarose	R _a	D.pad	R _t	D.pad
80	35	60	40	3,41	0,75	26,55	7,87
100	35	60	40	6,23	3,32	62,91	24,79
80	35	100	0	2,99	0,94	23,72	9,08
100	35	100	0	4,36	3,19	40,10	23,58

Tabela C.2 - Resultados dos ensaios de porosidade e massa específica aparentes das cerâmicas de TiO_2 conformadas com extrato de soja, em diferentes temperaturas de gelatinização.

Gelatinização (°C)	Sólidos (%)	Material (%)		Porosidade e Massa Específica Aparentes (%)					
		Extrato	Sacarose	A_A (%)	D.pad	P_A (%)	D.pad	\tilde{n}_A (g/cm ³)	D.pad
80	35	60	40	1,50	0,01	5,62	0,01	3,75	0,01
100	35	60	40	2,32	0,07	8,57	0,22	3,70	0,21
80	35	100	0	2,31	0,07	8,39	0,22	3,64	0,01
100	35	100	0	2,88	0,25	10,01	0,73	3,48	0,05

A Figura C.1 apresenta imagens da superfície das cerâmicas de TiO_2 conformadas, respectivamente, com extrato de soja e sacarose e extrato de soja puro quando submetidas à etapa de gelatinização à temperatura de 80 °C. Já a Figura C.2 apresenta as superfícies das cerâmicas compostas pelos mesmos materiais, mas, submetidas à gelatinização a 100 °C. Observa-se, nesta condição, a existência de porosidade e rugosidade maiores, ratificando os resultados apresentados pelos ensaios físicos anteriormente descritos.

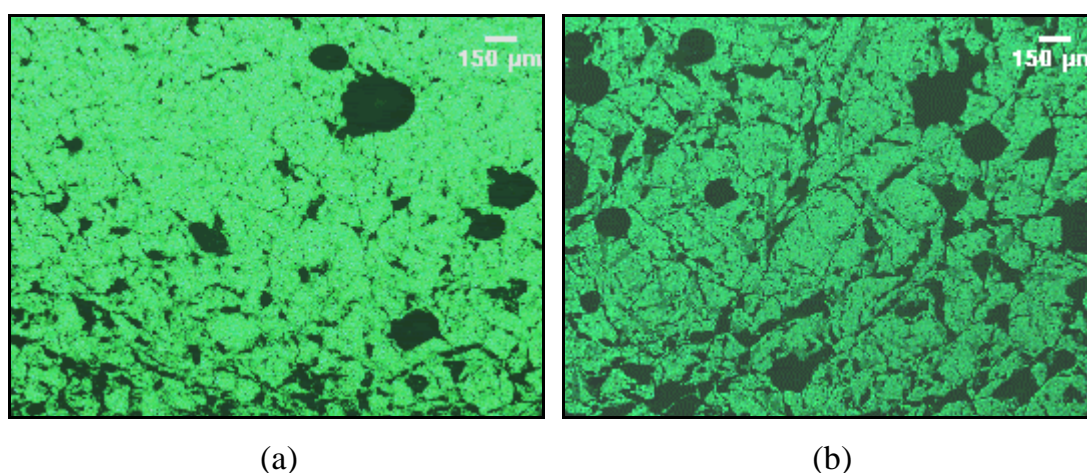
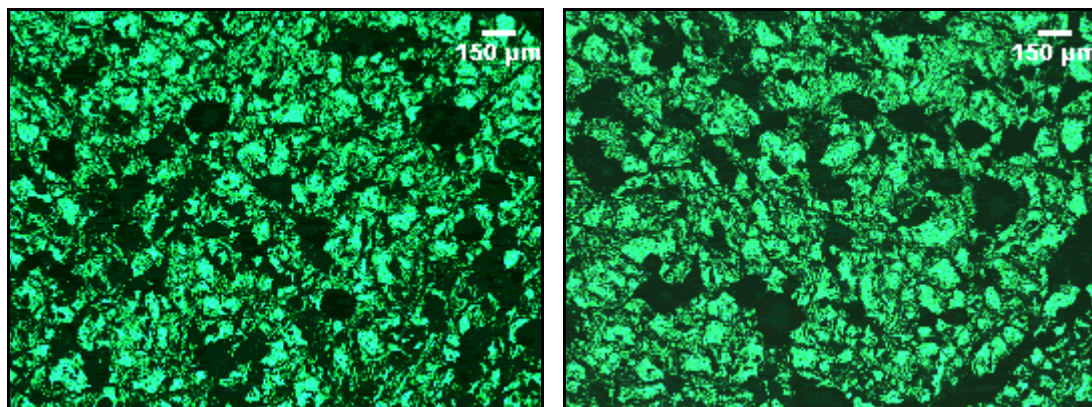


Figura C.1 - Imagens apresentando as cerâmicas de TiO_2 conformadas, respectivamente, com extrato de soja e sacarose (a) e extrato puro (b), quando submetidas a gelatinização à temperatura de 80 °C.



(a)

(b)

Figura C.2 - Imagens apresentando as cerâmicas de TiO_2 conformadas, respectivamente, com extrato de soja e sacarose (a) e extrato puro (b), quando submetidas a gelatinização à temperatura de 100°C .