

UNESP

Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

Guaratinguetá

2004



1110000579



***"Desenvolvimento de Cerâmicas de
Alumina Densas, Através da
Conformação por Consolidação
com Amido "***

JOSÉ LUIZ MINATTI

257

**DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS DE ALUMINA DENSAS,
ATRAVÉS DA CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO**

**CARO LEITOR NÃO
RISQUE O LIVRO**

JOSÉ LUIZ MINATTI

Dissertação apresentada à Faculdade
de Engenharia de Guaratinguetá da
Universidade Estadual Paulista, para
a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Elson de Campos

Co-Orientador: Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo

579
FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ

BIBLIOTECA

Guaratinguetá

2004

579



De: 24/5/05
Valor: 20,00
C/D/T: D

DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS DE ALUMINA DENSAS
A TRAVÉS DA CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO

CAIXA LITORAL
VIAJES E TURISMO

JOSÉ LUIZ MINATTI

Dissertação apresentada à Faculdade
de Engenharia de Guaratinguetá da
Universidade Estadual Paulista para

Minatti, José Luiz

M663d Desenvolvimento de cerâmicas de Alumina Densas, através da
conformação por consolidação com amido / José Luiz Minatti.-
Guaratinguetá : [s.n.], 2004
131f.: il.

Bibliografia: f. 115-123

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2004

Orientador: Prof. Dr. Elson de Campos

1. Cerâmica, densificação. 2. Amidos comerciais
3. Conformação por consolidação com amido. I. Título

CDU 666.3

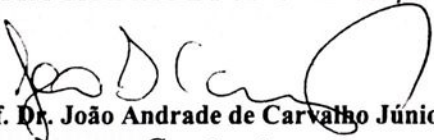
**“DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS DE ALUMINA DENSAS,
ATRAVÉS DA CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO”**

JOSÉ LUIZ MINATTI

**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. VALDIR ALVES GUIMARÃES
Unesp-Feg


Prof. Dr. CARLOS ALBERTO ALVES CAIRO
CTA/IAE

Dezembro de 2004

DADOS CURRICULARES

JOSÉ LUIZ MINATTI

NASCIMENTO 24.11.1964 – SANTA CATARINA / SC

FILIAÇÃO Inácio Minatti
Adelina Maria Marchiori Minatti

1986/1986 Curso Técnico Ceramista
Cerâmica Portobello SA – SC

1987/1992 Curso de Graduação em Engenharia Química
Universidade Regional de Blumenau - SC

Aos meus pais, Inácio e Adelina e, à minha esposa Luciana.



AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente à Deus, pela dádiva da vida, pelos dons recebidos e pelas oportunidades concedidas .

Aos meus pais, *Inácio e Adelina* e, aos meus irmãos que apesar das dificuldades enfrentadas, me acolheram e muito me incentivaram.

À minha esposa Luciana, pela compreensão e apoio.

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Elson de Campos* pelo seu incentivo e apoio, pela sua amizade e, principalmente pela crença em mim depositada.

Ao meu co-orientador, *Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo* pelo seu apoio e amizade.

Aos colegas ceramistas, *Prof. Dr. Flávio de Paula Santos, Prof. Dr. Emerson Lucena, Prof. Dr. Carlos E. S Amorim, Eleasar M. Marins, Jerusa G. A. Santana e Tessie G. da Cruz*, pela amizade e companheirismo.

Aos técnicos, *Domingos Hasmann Neto e Manuel Francisco dos Santos Filho* do Laboratório de Cerâmica do Campus de Guaratinguetá pela dedicação, presteza e companheirismo.

Aos professores e funcionários do DMT / FEG e Pós-Graduação pela cooperação e apoio.

Aos professores do Departamento de Química pelo auxílio e apoio dispensados.

A AMR (Divisão de Materiais) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), pela colaboração e apoio técnico.

A FAPESP - Projeto Cerâmicas Porosas 2003/06769-2.



“Você vê coisas e diz: Por que?;
mas eu sonho coisas que nunca existiram e digo:
Por que não?”

George Bernard Shaw



MINATTI, J.L. **Desenvolvimento de cerâmicas de alumina densas, através da conformação por consolidação com amido.** Guaratinguetá, 2004. 131p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o estudo e a otimização do processo de conformação de materiais cerâmicos densos, usando amidos comerciais, visando demonstrar que através deste processo é possível obter cerâmicas com densificação relativa em torno de 95%. São descritas nesta dissertação as principais características que afetam a densificação em cada etapa do processamento. Diversos amidos comerciais foram analisados afim de melhor compreender sua ação conformadora frente ao pó cerâmico e eleger os mais adequados a esta forma de processamento cerâmico. As suspensões coloidais foram feitas com alumina (A-1000 SG) e amidos comerciais de milho e batata. As barbotinas foram produzidas com 55% de sólidos e com baixos teores de amido, menos de 3%. Um tratamento prévio de pré-gelatinização foi realizado no amido, obtendo-se assim, uma pasta mais uniforme e com partículas de menor tamanho que a do amido em grão. Esta modificação permitiu a utilização de menor teor de amido (0,5%) e a obtenção de 96,6% de densidade relativa. Utilizou-se ainda o açúcar como auxiliar de defloculação, melhorando a resistência mecânica para cerca de 300 MPa. O óxido de magnésio também foi empregado visando o aumento da densificação. Para confirmar o potencial desta forma de processamento na obtenção de cerâmicas densas, comparou-se os resultados destas com os obtidos com peças produzidas por prensagem uniaxial. Além disso, para confirmar a viabilidade desta técnica, foram produzidas cerâmicas com formas geométricas complexas.

PALAVRAS-CHAVE: Cerâmica, densificação, amidos comerciais, conformação por consolidação com amido.



MINATTI, J.L. **Development of dense alumina ceramics by "Starch Consolidation"**. Guaratinguetá, 2004. 131p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

ABSTRACT

This work aimed study and the optimization of dense ceramics materials forming, by the use of commercial starch, and it tried to put out that by this process the ceramics on relative density about 95% will be able to obtain. Throughout this dissertation the main features, which affect the density in each part of the processing, have been described. Several commercial starches to improve the comprehension of its forming action on ceramic powder have been analyzed in order to choose the most appropriate one to that ceramic processing. The colloidal processing has been performed with (A-1000 SG) alumina, potato and corn commercial starches. The slips have produced with solid 55 vol% and with small amount (less than 3%) of starch. A previous treatment of pre-gelling in starches has been performed to obtain some paste even more uniform and with particles smaller than the starch of a grain. Such modification allowed the use of small content of (0,5%) starch and to obtain 96,6% of relative density. Sucrose as aiding in the dispersion, improving the mechanical resistance in about 300 MPa has been used. The magnesium oxide has also been used aiming the density improvement. To confirm the potential of this processing way to obtain dense ceramics, the results of these ones and the produced pieces by uniaxial pressure have been compared. In addition, to confirm this technical viability some dense ceramics with complex geometric shapes have been produced.

KEY-WORDS: Ceramics, densification, commercial starches, starch consolidation



SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO23

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA25

2.1 CERÂMICA AVANÇADA25

2.2 OBTENÇÃO DE CERÂMICAS AVANÇADAS27

2.3 CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO28

2.4 PARÂMETROS IMPORTANTES PARA A DENSIFICAÇÃO PELO
PROCESSAMENTO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO30

2.4.1 Propriedades Físicas dos Pós Precursores30

2.4.1.1 Tamanhos de Partículas30

2.4.1.2 Presença de Aglomerados e Agregados31

2.4.1.3 Forma das Partículas.....32

2.4.1.4 Distribuição do Tamanho de Partículas.....34

2.4.1.5 Pureza Química.....34

2.4.2 Reologia da Solução.....35

2.4.3 Desaeração.....38

2.4.4 Moldagem38

2.4.5 Gelatinização39

2.4.6 Secagem39

2.4.7 Sinterização40

2.4.7.1 Calcinação e Pré-sinterização.....40

2.4.7.2 Sinterização com Fase Sólida.....41

2.4.8 Efeito de Ativadores de Sinterização	42
2.4.8.1 Efeito do Dopante.....	43
2.4.8.2 Efeito da Taxa de Sinterização	45
2.5 ESTUDO DO AMIDO COMO AGENTE DE GELATINIZAÇÃO	46
2.5.1 Gelatinização	46
2.5.2 Origem e Composição dos Amidos	47
2.5.3 Propriedade de Gelatinização do Amido.....	52
2.5.3.1 O Processo de Gelatinização do Amido	55
a) Intumescimento ou Inchamento dos Grãos	55
b) Gelificação	56
2.5.3.2 Fatores que Afetam a Gelatinização dos Amidos	57
2.5.3.2.1- Influência da Amilose e Amilopectina.....	57
2.5.3.2.2- Influência do Comprimento das Cadeias	57
2.5.3.2.3- Substâncias Inibidoras.....	57
2.5.3.2.4- Temperatura e da Taxa de Aquecimento	59
2.6 AMIDOS E SUAS CARACTERÍSTICAS	60
2.6.1 Amidos Utilizados na Conformação Cerâmica.....	60
2.6.2 Granulometria dos Amidos	61
2.6.3 Densidade dos Amidos	62
2.6.4 Estabilidade Térmica (Análise Termogravimétrica)	62
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	64
3.1 MATERIAIS	64
3.1.1 Alumina A-1000 SG.....	64
3.1.2 Amidos	65
3.1.3 Defloculante.....	67
3.1.4 Dopante.....	67

3.2	ENSAIOS COM OS AMIDOS	68
3.2.1	Ensaio de Gelatinização	68
3.2.2	Ensaio de Resistência à Compressão	69
3.2.3	Ensaio de Granulometria.....	70
3.3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	70
3.3.1	Determinação das Composições.....	70
3.3.1.1	Cálculos	70
3.3.1.2	Definição das Composições	72
3.3.2	Processamento.....	74
3.3.2.1	Preparo dos Pós de Alumina e Amido.....	74
3.3.2.2	Mistura.....	75
3.3.2.3	Desaeração.....	76
3.3.2.4	Moldagem.....	77
3.3.2.5	Gelatinização	78
3.3.2.6	Secagem.....	78
3.3.2.7	Prensagem.....	79
3.3.2.8	Queima e Sinterização	79
3.3.3	Caracterização das Peças Cerâmicas.....	82
3.3.3.1	Contração e Perda de Massa.....	82
3.3.3.2	Resistência Mecânica	82
3.3.3.3	Porosidade e Densidade Aparente	86
3.3.3.4	Rugosidade Superficial.....	89
3.3.3.5	Dureza Vickers	90
3.3.3.6	Microscopia Óptica.....	91
	CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	93
4.1	ENSAIOS COM OS AMIDOS	93

4.1.1	Ensaio de Gelatinização	93
4.1.1.1	Temperaturas de Inchamento dos Grãos de Amido	93
4.1.1.2	Temperaturas de Gelificação	94
4.1.2	Características das Pastilhas de Amido.....	96
4.1.3	Ensaio de Resistência à Compressão	97
4.1.4	Ensaio de Granulometria.....	99
4.2	ENSAIOS COM AS CERÂMICAS OBTIDAS	101
4.2.1	Contração e Perda de Massa	102
4.2.2	Resistência Mecânica.....	103
4.2.3	Porosidade e Densidade Aparente	104
4.2.4	Rugosidade Superficial	106
4.2.5	Dureza Vickers.....	107
4.2.6	Microscopia Óptica	108
4.2.7	Obtenção de Cerâmicas de Formas Complexas	111
CAPÍTULO 5	- CONCLUSÕES.....	112
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	114
	REFERÊNCIAS	115
	APÊNDICE A - MICROSCOPIA ÓPTICA DE AMIDOS	124
	APÊNDICE B - MICROSCOPIA ÓPTICA DE CERÂMICAS DE	
	ALUMINA.....	130



LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Cerâmicas técnicas utilizadas em diferentes aplicações	27
Figura 2- Curvas de sinterização de materiais conformados com partículas finas e grossas de alumina dopada com MgO	31
Figura 3- Curva da densidade relativa do TiO_2 sem e com aglomerados, em função da temperatura de sinterização	32
Figura 4- Microestrutura da alumina (Al_2O_3) mostrando a sinterização de partículas com formas diferentes: (1) pó de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ em forma de agulhas e (2) pó de $\lambda\text{-Al}_2\text{O}_3$ de forma esférica.....	33
Figura 5- Influência do açúcar na viscosidade de suspensões de TiO_2 obtidas com: (a) proteína texturizada de soja e (b) extrato de soja - sem e com açúcar ...	37
Figura 6- Seção da molécula de sacarose.	37
Figura 7- Microestrutura do pó cerâmico durante a sinterização. (a) Partículas soltas de pó; Estágios da sinterização: (b) Inicial, (c) Intermediário e (d) Final.....	42
Figura 8- Curvas de densidade e tamanho de grão do TiO_2 versus temperatura de sinterização.....	43
Figura 9- Perfil de temperatura e microestrutura resultante de dois processos de sinterização do Al_2O_3 dopado com MgO: (a) Convencional e (b) A taxa controlada.....	46
Figura 10- (a) Seção da molécula de amilose e (b) Estrutura secundária da amilose em forma de hélice	48
Figura 11- Seção da molécula de amilopectina.	49
Figura 12- (a) Parte do modelo esquemático da molécula de amilopectina, (b) Diagrama de como as cadeias ramificadas laterais são agrupadas e (c) Diferenças de densidades de empacotamento dos cristalitos nos amidos tipo A e B, vistos de baixo	50

LISTA DE FIGURAS (Continuação)

Figura 13- Micrografia de luz polarizada com compensador vermelho, de grãos de amido em água. (a) Amido de ervilha, (b) Amido de batata, (c) Amido de milho.....	51
Figura 14- Micrografia de luz polarizada de grãos de amido de ervilha nativa em excesso de água. (a) Antes do aquecimento e (b) depois do aquecimento a uma temperatura que dissolve os cristalitos do tipo-B, deixando somente os cristalitos do tipo-A	51
Figura 15- Micrografia de um grão de amido (MEV) e esquema das áreas aneladas (lamelas) semi-cristalinas e amorfas, formadas pelas estruturas do amido.....	52
Figura 16- Curvas de viscosidade de diversos amidos (RVA), sendo 25g ~5,6% e 35g ~7,8% (NATIONAL STARCH FOOD INNOVATION, 1996b).....	54
Figura 17- Curvas de viscosidade durante a gelatinização do amido de batata com o aumento da concentração de solução de sacarose.....	58
Figura 18- Curvas de viscosidade durante a gelatinização do amido de milho com o aumento da concentração de solução de sacarose.....	59
Figura 19- Curva de viscosidade do amido de milho ceroso com as respectivas imagens do progresso da gelatinização (NATIONAL STARCH FOOD INNOVATION, 1996b).....	60
Figura 20- Curva Termogravimétrica do amido de batata.....	63
Figura 21- Curva Termogravimétrica do amido de milho.....	63
Figura 22- Recipientes plásticos com amostras de amidos de Milho, Batata, Mandioca, Arroz e Araruta, indicados de A a E, respectivamente, para o ensaio de gelatinização.....	68
Figura 23- (a) Montagem para o ensaio de resistência à compressão em pastilhas de amido. (b) Detalhe ampliado do espaçamento antes da aplicação das cargas.....	69
Figura 24- Balança analítica Marca Tecnal com precisão de $\pm 0,001$ g.....	75

LISTA DE FIGURAS (Continuação)

Figura 25- Moinho de bolas.....	76
Figura 26- Desaerador (trompa a jato d'água)	77
Figura 27- Molde para gelatinização	77
Figura 28- Estufa para gelatinização e secagem das amostras	78
Figura 29- Prensa hidráulica unidirecional com molde de aço desmontável	79
Figura 30- Forno elétrico (temperatura máxima: 1.200°C).....	80
Figura 31- Forno elétrico (temperatura máxima: 1.700°C) acoplado ao computador...81	
Figura 32- Curva de sinterização das amostras de alumina, indicando as taxas de aquecimento	81
Figura 33- Equipamento para ensaios mecânicos (EMIC), acoplado a uma célula de carga de 1.000 kgf.....	83
Figura 34- Esquema dos parâmetros para o ensaio de flexão.....	84
Figura 35- Esquema das forças de Empuxo e Peso Imerso de um corpo imerso	86
Figura 36- Balança analítica com suporte para determinação da massa imersa.....	88
Figura 37- Rugosímetro da Mitutoyo, SURFTEST 301.....	90
Figura 38- Configuração de uma indentação Vickers em um material frágil. (a) Gretas tipo meio centavo (em linha pontilhada) e a impressão da pirâmide (linha contínua). (b) Vista superior da configuração, onde L é diagonal da indentação.....	91
Figura 39- Equipamento para ensaio de Dureza Vickers, modelo Wolpert	91
Figura 40- Microscópio óptico Nikon Epiphot 200 acoplado uma câmera digital Diagnostic Instruments, modelo Spot Insight Color QE	92
Figura 41- Imagens das amostras de amido sendo gelatinizado pela elevação da temperatura, exibindo as faixas de inchamento	93
Figura 42- Imagens das amostras de amido sendo gelificado pela elevação da temperatura, exibindo as faixas de alteração de coloração	94
Figura 43- Pastilhas de amido gelificado.....	96



LISTA DE FIGURAS (Continuação)

Figura 44- Ensaio de resistência das pastilhas de amido gelificado, sob pressões de (a) 8,4 kPa e (b) 17,2 kPa.....	97
Figura 45- Pastilhas de amido gelificado após o ensaio de resistência	98
Figura 46- Aspecto das pastilhas de amido deformadas pelo ensaio de resistência após secagem intensa	98
Figura 47- Gráfico da variação percentual do comprimento dos amidos de batata e de milho.....	100
Figura 48- Peças cerâmicas a serem submetidas aos ensaios	101
Figura 49- Gráfico de probabilidade de ruptura em função da tensão de ruptura, para cerâmicas obtidas por prensagem uniaxial e por conformação com 0,5% de amido de batata pré-gelatinizado sem e com 0,5% de açúcar	106
Figura 50- Micrografia da indentação obtida de uma peça conformada com amido pré-gelatinizado.....	107
Figura 51- Imagem óptica de uma amostra conformada com amido pré- gelatinizado	108
Figura 52- Contornos de grãos de alumina após processamento digital	108
Figura 53- Recortes exibindo poros provenientes de: a) aglomerados e b) bolhas	109
Figura 54- Imagem óptica de uma amostra conformada por prensagem uniaxial.....	110
Figura 55- Recortes exibindo poros provenientes de aglomerados	110
Figura 56- Imagens de peças cerâmicas de formas complexas	111
Figura A1- Imagem de amido de milho seco, mostrando os aglomerados – Detalhe ampliado	124
Figura A2- Transferência do amido para a lâmina de vidro com auxílio de peneira ..	125
Figura A3- Imagem do programa Image J.....	125
Figura A4- Imagem de uma lâmina com régua, cujos traços equivalem a 10 μ m	125
Figura A5- Imagem original do amido de milho e convertida para escala de cinza ...	126



LISTA DE FIGURAS (Continuação)

- Figura A6- Recorte de imagens binarizadas do amido de milho exibindo: (a) grãos abertos num ajuste baixo do “Threshold” e (b) manchas num ajuste mais alto. (c) preenchimento dos grãos após um ajuste intermediário do “Threshold” e (d) separação dos grãos encostados 127
- Figura A7- Recorte da imagem do amido de milho com a contagem de partículas ... 128
- Figura A8- Recorte de imagens com amido de milho, antes e depois do processamento, exibindo: (a) grãos sobrepostos e (b) grãos encostados 129
- Figura A9- Imagem óptica da superfície de uma amostra conformada com amido pré-gelatinizado 130
- Figura A10-Distribuição dos grãos de alumina após processamento digital, com contornos de grãos realçados pelo recurso de dilatação 131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Teor de amilose de diferentes amidos.....	49
Tabela 2- Temperatura de gelatinização de diferentes amidos	53
Tabela 3- Quantidade de açúcar para avaliar a influência na gelatinização	59
Tabela 4 -Distribuição de tamanhos de grãos de amidos comerciais.....	62
Tabela 5- Impurezas da alumina A-1000 SG	64
Tabela 6- Propriedades da alumina A-1000 SG.....	64
Tabela 7- Característica de materiais de alumina de alta densidade.....	65
Tabela 8- Amidos utilizados no ensaio de gelatinização e seus produtores	66
Tabela 9- Composição média dos amidos (em 20g)	66
Tabela 10- Teor de impurezas do óxido de magnésio.....	67
Tabela 11- Composições para as amostras do lote 1.....	73
Tabela 12- Especificações para as amostras do lote 1	73
Tabela 13- Composições para as amostras do lote 2.....	73
Tabela 14- Composições para as amostras do lote 3.....	74
Tabela 15- Intervalo de inchamento e gelificação dos amidos ensaiados.....	96
Tabela 16- Características qualitativas das pastilhas de amido	97
Tabela 17- Deslocamento relativo (deformação percentual) das pastilhas de amido	97
Tabela 18- Parâmetros da granulometria do amido de batata	99
Tabela 19- Parâmetros da granulometria do amido de milho	99
Tabela 20- Resultados dos ensaios de contração e perda de massa	102
Tabela 21- Resultados dos ensaios de resistência mecânica	103
Tabela 22- Resultados dos ensaios de porosidade e densidade aparente	104
Tabela 23- Parâmetros resultantes do ensaio rugosidade superficial.....	106
Tabela 24- Parâmetros para o cálculo da dureza Vickers e resultados obtidos	107
Tabela 25- Parâmetros dos grãos de alumina.....	109
Tabela A1- Parte da tabela de resultados	128



LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM = American Society for Testing And Materials

ATG = análise termogravimétrica

cdp = corpo de prova

DSC = colorimetria diferencial de varredura

MEV = microscopia eletrônica de varredura

ppm = partes por milhão

PVal = álcool polivinílico

rpm = rotações por minuto

RVA = viscoanalisador rápido



LISTA DE SÍMBOLOS

% Al_2O_3 = porcentagem da alumina, em volume

% amido = porcentagem de amido, em volume

%_{SV} = porcentagem de sólidos, em volume

ρ = densidade

σ = tensão de ruptura

σ_0 = resistência característica do material à tensão de ruptura

σ_{50} = resistência média à tensão de ruptura

μm = micro metro = 10^{-6} m

$^{\circ}\text{C}$ = graus Célsius

A_{ag} = absorção de água

Al_2O_3 = óxido de alumínio (Alumina)

atm = pressão atmosférica = 760 mmHg

b = largura da amostra

B_4C = carbetto de boro

bar = pressão barométrica = 10^5 Pa

BN = nitreto de boro

c = comprimento da amostra

CaO = óxido de cálcio

Cont.q = contração na queima

Cont.s = contração na sinterização

cP = centiPoise

d% = deslocamento percentual

d_f = deslocamento final

d_i = deslocamento inicial

D = diâmetro



Dens.rel. = densidade relativa ou aparente

D.Pad = Desvio padrão

E = empuxo

$f(\sigma)$ = função da tensão

FE_{esferas} = fator de empacotamento das esferas

g = aceleração da gravidade

gf = grama-força

h = espessura da amostra

HCl = ácido clorídrico

Hv = dureza Vickers

j = variação (de 1 a N), necessária para gerar os valores de probabilidade (de 0 a 1).

kgf = quilograma-força

kPa = quilo-Pascal

L = comprimento

L = diagonal da indentação Vickers

m = massa

m = módulo de Weibull

$m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ = massa da alumina

m_{amido} = massa de amido

m_e = massa específica

$m_{e.\text{ap}}$ = massa específica aparente

$m_{e_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$ = massa específica da alumina

$m_{e_{\text{amido}}}$ = massa específica de amido

m_{e_F} = massa específica final

$m_{e_{\text{H}_2\text{O}}}$ = massa específica da água

MgO = óxido de magnésio

m_{H_2O} = massa da água

m_i = massa imersa

mmHg = milímetros de mercúrio

MnO = óxido de manganês

MPa = mega Pascal

m_s = massa seca

m_T = massa total

m_u = massa úmida

n = número médio de partículas

N = número de campos de amostragem

Nb_2O_5 = óxido de nióbio

p = porosidade

P = probabilidade de ruptura

P_{ap} = porosidade aparente

$P_{água}$ = peso da água

P_i = peso imerso

$P_{m.q}$ = perda de massa na queima

$P_{m.s}$ = perda de massa na sinterização

P_s = peso seco

P_u = peso úmido

Q = carga aplicada

R_{3z} = rugosidade média do terceiro pico e vale

R_a = rugosidade média

R_t = rugosidade total

Si_3N_4 = nitreto de silício

SiALON's = solução sólida de oxinitreto de alumínio com nitreto de silício

SiC = carbetto de silício

SiO_2 = óxido de silício (sílica)

t = tempo

TiO_2 = dióxido de titânio (titânia)

UB = unidades Brabender

V = volt

V = volume

V_{ab} = volume de poros abertos

$V_{\text{barbotina}}$ = Volume da barbotina

V_{ext} = volume externo

V_L = volume total de líquido

V_{moinho} = volume do moinho

V_s = volume total de sólidos

V_T = volume total da barbotina

VUR = unidades Visco-Rápida

Y_2O_3 = óxido de ítrio (íttria)

ZrO_2 = óxido de zircônio (zircônia)

α = percentual de confiança

β - Al_2O_3 = fase beta do pó de alumina

λ - Al_2O_3 = fase lambda do pó de alumina

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Em 1996 teve início o estudo para o desenvolvimento de cerâmicas porosas conformadas por amidos, utilizando Alumina e amido de batata quimicamente modificado (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998). A partir daí, surgiram novos trabalhos visando a otimização do processo e o uso de novos pós precursores (ALVES; TARÌ; FERREIRA, 1998; FERREIRA et al, 1999; LEMOS; FERREIRA, 2000; CAMPOS, 2001; SANTOS et al, 2002; ALMEIDA et al, 2002).

A conformação por consolidação com amido é uma técnica de conformação direta baseada no “gel casting” em que a reação de polimerização é substituída por um agente ligante, o amido. O pó cerâmico, o amido e a água são misturados para formar uma suspensão, que consolida em um molde impermeável por meio de um tratamento térmico, em que ocorre a gelatinização do amido. O corpo cerâmico é obtido sem que haja compactação (caso da prensagem) ou remoção de água (caso da colagem). Depois da secagem a peça é submetida à calcinação para remoção do material orgânico (restando uma porosidade proporcional ao teor de amido utilizado). Pode ser feita uma pré-sinterização (em geral junto à calcinação) e, finalmente uma sinterização, quando os poros pequenos são eliminados e a peça adquire grande resistência mecânica (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998; CAMPOS, 2001; VANDEPERRE; WILDE; LUYTEN, 2003).

O uso deste processo para obtenção de cerâmicas densas é relativamente novo, Campos (2001), em sua tese de doutorado, estudou a densificação de cerâmicas de alumina conformadas com amido de milho comercial, obtendo um valor de densificação relativa igual a 87,5%.

Neste trabalho, usando a alumina, tem-se como meta atingir uma maior densificação, em torno de 95%. Isto tornará o produto **atraente comercialmente**, associando uma **alta resistência mecânica** à obtenção de **cerâmicas com formas complexas**.

A alumina foi escolhida para este trabalho por ser um material muito utilizado devido às suas excelentes características, como alta pureza; excelente consistência; alta dureza; alta resistência ao ataque químico; alta resistência mecânica em altas e baixas temperaturas. Assim, a possibilidade da aplicação deste processo torna-se ainda maior.

Vários amidos têm sido empregados na obtenção de cerâmicas porosas, devido ao seu efeito ligante e formador de poros. Porém, para a obtenção de cerâmicas de alta densidade o grande tamanho dos grãos e o seu efeito de inchamento são fatores indesejáveis. Um melhor conhecimento da natureza, das propriedades e do processo de gelatinização dos amidos, se fez necessário para solucionar estes problemas.

Em função disto, foi realizado inicialmente, um estudo com amidos comerciais, onde foram pesquisados:

- A composição e a estrutura do amido,
- O processo de gelatinização e
- O método de avaliação normalmente empregado.

Foram realizados também, alguns ensaios com amidos comerciais (de gelatinização, resistência do gel e granulometria), tanto para avaliar o processo de gelatinização, como para selecionar o amido mais indicado à obtenção de cerâmicas densas.

Depois do amido, os estudos foram direcionados para a otimização do processo, visando não apenas melhorar a densificação do material, como também, a redução de esforço, tempo e energia. As principais alterações implementadas foram:

- A mistura dos materiais diretamente em um moinho de bolas, sem uso de agitador mecânico.
- Utilizou-se açúcar (sacarose) como auxiliar de defloculação.
- Realizou-se uma desaeração, juntamente com vibração, para remoção de ar da barbotina.
- Utilizou-se um molde desmontável que permitiu a obtenção de peças uniformes, com bom acabamento e nas dimensões apropriadas para o ensaio de flexão.

Finalmente, para melhorar ainda mais a taxa de densificação da alumina, foi testado o óxido de magnésio (MgO), como dopante.



CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CERÂMICA AVANÇADA

Os materiais cerâmicos são substâncias sólidas inorgânicas, não metálicas, formadas por elementos metálicos e não metálicos, ligados quimicamente entre si fundamentalmente por ligações iônicas e/ou covalentes que apresentam, como principais características, alta resistência, dureza e temperatura de fusão, elevada estabilidade química e, em geral, baixa condutividade térmica e elétrica. Estes materiais são geralmente divididos em dois grandes grupos, as cerâmicas tradicionais e as cerâmicas técnicas ou avançadas. Diferentemente dos materiais cerâmicos tradicionais que se elaboram a partir de minerais naturais (argila, caulim, feldspato, calcita, etc.) e com técnicas mais simples, os materiais cerâmicos técnicos são obtidos a partir de substâncias de alta ou altíssima pureza e rígido controle das condições de processamento (VAN VLACK, 1973; LINO ALVES, 2003).

As cerâmicas técnicas têm grande potencial em muitas aplicações nas quais a substância química, a variação térmica ou as tensões mecânicas tornam os metais e os polímeros inadequados. As exigências para a matriz cerâmica e a estrutura dos poros podem variar, dependendo do tipo de aplicação. No caso das aplicações estruturais e eletrônicas é desejável uma alta densidade, para um efetivo isolamento térmico é favorável uma porosidade fechada, por outro lado, filtros e membranas requerem porosidade aberta. No campo da biocerâmica é essencial usar implantes cerâmicos com certa porosidade para promover a integração com tecidos biológicos (CAMPOS, 2001).

A diversificação na utilização de materiais cerâmicos teve início a partir dos anos trinta, consolidando-se na época da segunda guerra mundial, com emprego de cerâmicas à base de alumina (Al_2O_3) em isoladores de velas de ignição em substituição à porcelana e em equipamentos de laboratório. A partir, da década de quarenta, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, ópticas, elétricas, magnéticas, refratárias e elevada resistência química, a alumina vem adquirindo grande importância em uma variedade de aplicações industriais, já sendo amplamente utilizadas como componentes estruturais ou de engenharia (sujeitos a cargas mecânicas) e, principalmente, como

componentes funcionais (cumprem uma função elétrica, magnética, dielétrica, óptica, etc.) (AMBROZIO FILHO, 2003).

As cerâmicas estruturais mais utilizadas são particularmente aquelas à base de alumina (Al_2O_3) e algumas cerâmicas covalentes como o nitreto de silício (Si_3N_4), carbetos de silício (SiC), carbetos de boro (B_4C) e nitreto de boro (BN), podendo ainda ser citados os SiALON's (solução sólida de oxinitreto de alumínio com nitreto de silício) (AMBROZIO FILHO, 2003).

As cerâmicas avançadas vêm aumentando cada vez mais o seu campo de aplicação, estando hoje presentes em praticamente todas as áreas produtivas como: automobilística, mecânica, eletrônica, química, têxtil, papel, informática e espacial.

Entre os produtos existentes, podemos citar (RUMBAO, 2000; MACÉA CERÂMICA TÉCNICA, 2001; AREMCO PRODUCTS, 2003; KERATEC ADVANCED MATERIALS, 2003):

- Revestimento e isolamento para fornos, ferramentas, instrumentos e eletrodomésticos.
- Queimadores e tubos para queimadores.
- Móveis para fornos (suporte, vagonetas e carros).
- Cadinhos, parafusos, porcas, arruelas, bocais, rolos, prendedores, esferas, tubos, placas, barras, bastões, anilhas, coxins, rolamentos, etc.
- Matrizes de extrusão e moldes permanentes.
- Ferramentas de corte.
- Pistões, camisas de bombas e junta mecânica de tanques.
- Elementos de torneiras, tubulações e válvulas.
- Próteses cirúrgicas e dentais.

A Figura 1 exibe algumas imagens das muitas aplicações de cerâmicas técnicas (MACÉA CERÂMICA TÉCNICA, 2001).

**Têxtil****Mecânica****Ind. de Cabos****Selos Mecânicos****Ind. de Papel****Solda****Laboratório****Refratários Especiais****Isoladores Elétricos****Ignitores****Válvulas para Torneiras****Ferramentas de corte****Figura 1- Cerâmicas técnicas utilizadas em diferentes aplicações.**

2.2 OBTENÇÃO DE CERÂMICAS AVANÇADAS

Os processos de fabricação dos materiais cerâmicos técnicos, em princípio, são bastante similares aos da fabricação de artigos tradicionais de argila. Primeiro se moem os minerais até obter um pó fino. Adicionam-se polímeros orgânicos aglomerantes para converter o pó em uma massa plástica ou solventes para convertê-lo em uma suspensão coloidal, também chamada de barbotina. O material assim obtido, massa ou suspensão, é conformado mediante as técnicas de prensagem, moldagem plástica, extrusão ou colagem. A peça é seca antes de ser levada ao forno onde é aquecida num processo de sinterização (VAN VLACK, 1973; CAMPOS, 2001).

Para a obtenção de produtos de alta densidade e propriedades mecânicas superiores têm sido pesquisados alguns caminhos, buscando sempre melhores níveis de desempenho e redução de custos. Busca-se o desenvolvimento de pós de alta reatividade e alto grau de pureza, a otimização dos métodos de conformação e, o uso de aditivos de sinterização como óxido de magnésio (MgO), óxido de ítrio (Y_2O_3), compostos de

silicatos ou várias misturas de silicatos e óxidos de metais de transição como Nb_2O_5 , TiO_2 e MnO (RUMBAO, 2000; CAMPOS, 2001; AMBROZIO FILHO, 2003).

Outros fatores desejados e, diretamente relacionados a densificação, são a microestrutura controlada e pré-determinada, poros pequenos, estreita distribuição de tamanho de poros e ausência de defeitos (SANTOS; COSTA; MAGALHÃES, 2001).

2.3 CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO

Vários métodos têm sido desenvolvidos para a obtenção de peças cerâmicas a partir de suspensões cerâmicas. A conformação por consolidação com amido é uma técnica de conformação direta, aperfeiçoada da técnica “gel casting”¹ em que a reação de polimerização, originalmente por monômeros de acrilamida (classificada como neuro-tóxica) é substituída por um agente de gelatinização não tóxico e de baixo custo, o amido (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998; CAMPOS, 2001; VANDEPERRE; WILDE; LUYTEN, 2003).

Esta técnica está baseada no princípio em que um material gelificante (o amido), quando adicionado a uma suspensão de pó cerâmico em água, forma uma barbotina que é forçada a consolidar (solidificar) em um molde impermeável por meio de um tratamento térmico (60 a 80 °C). A suspensão passa a um corpo rígido sem qualquer compactação do pó (caso da prensagem) ou remoção de água (caso da colagem).

Esta nova técnica de conformação está baseada na propriedade fundamental do amido de gelificar em água, permitindo usá-lo como conformador e ligante, tanto para cerâmica porosa quanto para cerâmica densa. Esta técnica apresenta como vantagens, a possibilidade de obtenção de peças com geometria complexa; a disponibilidade de vários materiais para moldagem; a relativa facilidade do controle de variáveis na conformação; as excelentes propriedades mecânicas antes da queima; a facilidade de retirada do amido na queima, o custo reduzido e o baixíssimo nível de poluição (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998; CAMPOS, 2001).

¹ Gel casting - técnica de conformação direta desenvolvida por Omatete e Janney em Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Oak Ridge, E.U.A (XIE et al, 2003).



O estudo para o desenvolvimento de cerâmicas porosas conformadas por amidos teve início em 1996 em Aveiro usando alumina e amido de batata quimicamente modificado, em concentrações que variaram de 17,3% a 66,2% em volume (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998). A partir daí, surgiram novos trabalhos visando a otimização do processo e o uso de novos pós precursores (ALVES; TARÌ; FERREIRA, 1998; FERREIRA et al, 1999; LEMOS; FERREIRA, 2000; CAMPOS, 2001; SANTOS et al, 2002; ALMEIDA et al, 2002).

A conformação por consolidação com amido é uma técnica de conformação direta baseada no “gel casting” em que a reação de polimerização é substituída por um agente ligante, o amido. O pó cerâmico, o amido e a água são misturados para formar uma suspensão aquosa, chamada barbotina, que recebe também um defloculante que evita a aglomeração do pó e diminui a viscosidade. A barbotina é homogeneizada e vertida em um molde impermeável, onde consolida por meio de um tratamento térmico, em que ocorre a gelatinização do amido. Durante este processo, os grãos de amido incham, devido a absorção de água, e as partículas de alumina circunvizinhas (matriz) são comprimidas entre si. Ao mesmo tempo a gelatinização do amido o faz agir como um ligante, dando adesão à matriz cerâmica e contribuindo para a rigidez do corpo úmido. A consolidação de toda a suspensão em um corpo rígido, permite desmoldá-lo antes da secagem.

O corpo cerâmico é obtido sem que haja compactação (caso da prensagem) ou remoção de água (caso da colagem). Depois da secagem a peça é submetida à calcinação para remoção do material orgânico (restando uma porosidade proporcional ao teor de amido utilizado). Pode ser feita uma pré-sinterização (em geral junto à calcinação) e, finalmente uma sinterização, quando os poros pequenos são eliminados e a peça adquire grande resistência mecânica (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998; CAMPOS, 2001; VANDEPERRE; WILDE; LUYTEN, 2003).

A obtenção de cerâmica densa a partir deste processo, foi apresentada por Campos (2001), que obteve um valor de densificação relativa de **87,5%**, utilizando alumina e 5% de amido de milho comercial, em volume.



2.4 PARÂMETROS IMPORTANTES PARA A DENSIFICAÇÃO PELO PROCESSAMENTO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO

2.4.1 Propriedades Físicas dos Pós Precursores

As características dos pós precursores como tamanho e forma da partícula, distribuição de tamanho, partículas agregadas e grau de aglomeração, tem uma profunda influência tanto no controle da suspensão, como na densificação e no desenvolvimento microestrutural. Um pó ideal deve ter atributos tais como pequeno tamanho de partícula, não aglomerado, partículas de forma esférica, estreita distribuição de tamanho e alta pureza ou, controlado conteúdo de dopante (YAN, 1991; PRAES; SILVA, 1995).

2.4.1.1 Tamanhos de Partículas

A força motriz para a sinterização é a redução da área superficial (e da energia superficial) obtida pela substituição de um pó solto tendo superfícies com alta energia (sólido-vapor) por um sólido ligado tendo contornos de grão com energia mais baixa. A energia superficial por unidade de volume está relacionada ao inverso do diâmetro da partícula, sendo portanto, esta energia associada à área superficial. Assim, quanto menor o tamanho das partículas, mais reativo será o pó devido a maior área específica. Conseqüentemente, maior energia estará associada ao sistema e mais rápido será o processo de sinterização ou, a temperaturas mais baixas (GERMAN, 1991; YAN, 1991; PRAES; SILVA, 1995; HOTZA, 2001).

A Figura 2 exibe a diferença nas curvas de sinterização de materiais conformados com partículas finas e grossas de uma alumina dopada com MgO. Pode-se observar que durante a sinterização, o material conformado com um pó fino, apresenta uma maior densificação e a temperaturas mais baixas do que o material conformado com um pó grosso (HOTZA, 2001).



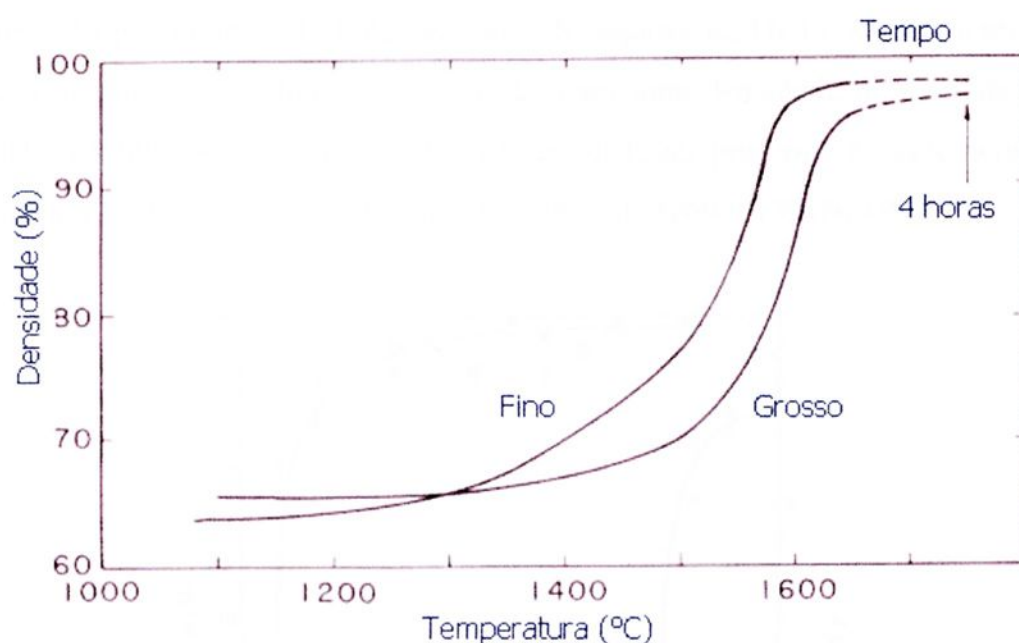


Figura 2- Curvas de sinterização de materiais conformados com partículas finas e grossas de alumina dopada com MgO.

2.4.1.2 Presença de Aglomerados e Agregados

Aglomerados são partículas ligadas por forças superficiais, enquanto agregados são constituintes grosseiros fortemente ligados e/ou partículas reagidas. Ambos são formados durante os vários estágios de processamento do pó.

O principal problema da utilização de partículas muito finas é a maior facilidade destas se aglomerarem espontaneamente devido às forças atrativas de Van der Waals. Como resultado, quando esses aglomerados são usados na fabricação de um compacto verde, grandes variações na distribuição do tamanho das partículas e porosidade são inevitavelmente introduzidas no compacto (YAN, 1991; PRAES; SILVA, 1995).

A presença de aglomerados também impede que se misture de maneira eficiente, partículas cerâmicas provenientes de matérias-primas distintas. Essa mistura é essencial para que se garanta a homogeneidade microestrutural ao longo do corpo conformado (PANDOLFELLI, 2000).

A Figura 3, apresenta a diferença na sinterização de um mesmo material (TiO_2) em função da ausência e presença de aglomerados. O gráfico exibe a densidade relativa pela temperatura, onde cerâmicas de TiO_2 , cujo pó foi preparado por hidrólise, de-

saglomerado por moinho de bolas em solução aquosa de HCl e sedimentado para a remoção de agregados, sinterizam a 840°C, com uma densidade de 99% da teórica. Enquanto cerâmicas com pó de TiO_2 comercial (com presença de aglomerados) só sinterizam a 1230°C, com uma densidade de 96% da teórica (YAN, 1991).

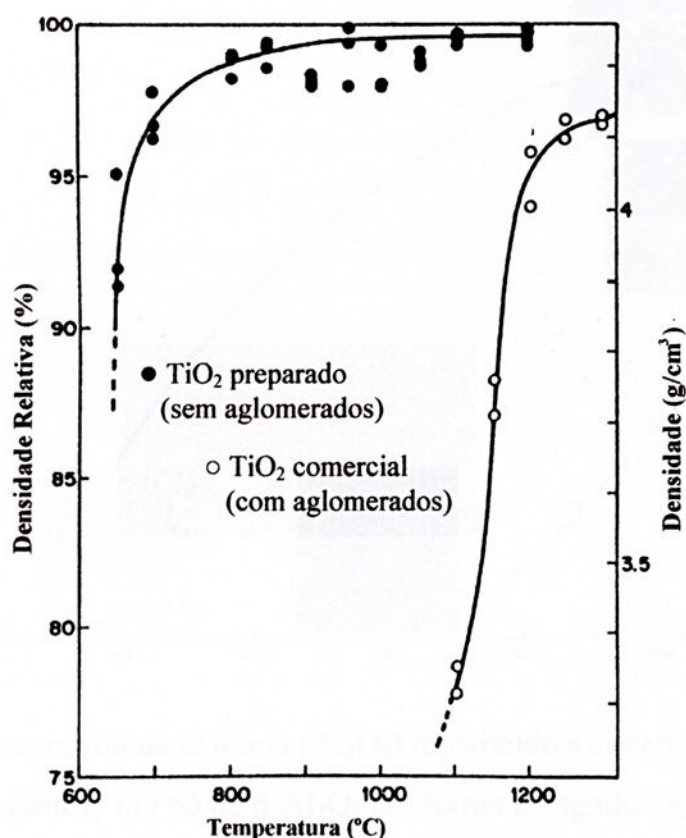


Figura 3- Curva da densidade relativa do TiO_2 sem e com aglomerados, em função da temperatura de sinterização.

2.4.1.3 Forma das Partículas

É desejável que um pó seja constituído de partículas de forma o mais regular possível, com grãos equiaxiais. Tais partículas permitem um maior empacotamento e conferem ao pó boas propriedades de fluidez e de manuseio, permitindo uma boa compactação e, conseqüentemente, a produção de compactos verdes densos e uniformes. Além disso, partículas de formas regulares têm maior número de pontos de contato entre si, resultando em menor volume de poros e favorecendo a velocidade de sinterização (VAN VLACK, 1973; PRAES; SILVA, 1995; PANDOLFELLI, 2000).

Este aumento na densificação de pós com partículas de forma esférica pode ser observado na Figura 4, na microestrutura do pó de alumina na fase β (β - Al_2O_3) preparado pela decomposição de géis de solução de citrato.

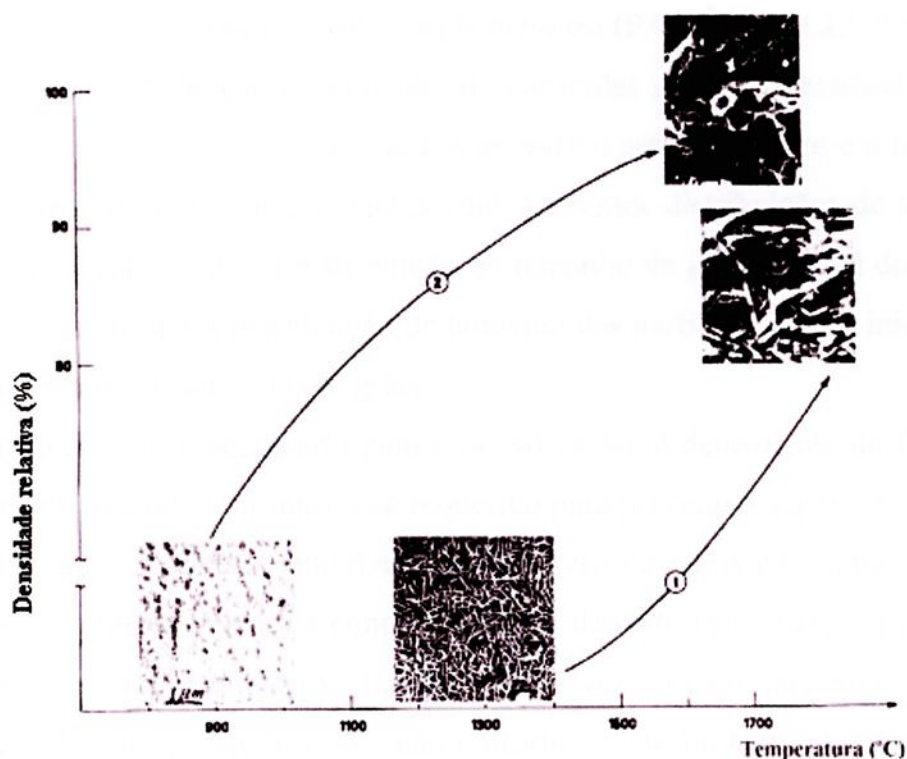


Figura 4- Microestrutura da alumina (Al_2O_3) mostrando a sinterização de partículas com formas diferentes: (1) pó de β - Al_2O_3 em forma de agulhas e (2) pó de λ - Al_2O_3 de forma esférica.

No processo 1, o pó foi calcinado a 1.200°C sendo formada a fase β , partículas em forma de agulha com uma razão de aspecto de ~ 20 . O pobre alinhamento entre essas partículas impede a densificação e amostras com menos de 85% de densidade são obtidas. Uma melhor densificação é observada em regiões localizadas onde partículas alongadas têm bom alinhamento. No processo 2, quando o pó preparado de alumina foi calcinado a baixa temperatura (cerca de 900°C), é formada a fase λ (λ - Al_2O_3), partículas de forma esférica. O pó na fase λ foi moído, classificado por centrifugação e compactado. A transformação in situ para a fase β ocorreu durante a sinterização. O empacotamento de partículas evidentemente restrito ao crescimento lateral de grãos em forma de placas permitiu uma sinterização de $\sim 97\%$ de densidade (YAN, 1991).

2.4.1.4 Distribuição do Tamanho de Partículas

Empacotamentos com menor porosidade podem ser obtidos se os vazios existentes entre as partículas forem preenchidos por partículas menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas ainda menores (PANDOLFELLI, 2000).

O efeito da distribuição do tamanho de partículas sobre a densidade final pode ser estudado pela análise do balanço de forças entre o arraste do poro e a força motriz para crescimento de grão em compactos com diferentes distribuições de tamanho de grão. É razoável esperar que a distribuição do tamanho de grão ao final do estágio de sinterização seja similar a distribuição de tamanho das partículas do pó inicial, se não ocorrer significativo crescimento de grãos.

O arraste do poro, necessário para a densificação, é dependente da força de arraste de um soluto cujo valor mínimo é requerido para prevenir a separação do poro na fronteira dos grãos durante a sinterização. Em microestruturas com uma distribuição de tamanho de grão uniforme, a concentração de dopante necessária para alcançar a mínima força de arraste de soluto é tipicamente 14 vezes menor que em microestruturas com uma distribuição de tamanho não uniforme. Se a força de arraste é abaixo do mínimo requerido, a separação do poro vai ocorrer depois da sinterização para uma densidade crítica, cujo valor é 99,3% em compactos com uma estreita distribuição de tamanho de grão, mas somente 90,6% em compactos com uma distribuição de tamanho não uniforme (YAN, 1991; PRAES; SILVA, 1995).

2.4.1.5 Pureza Química

A pureza de um pó cerâmico é, provavelmente, o fator mais importante em cerâmicas avançadas. A presença de impurezas ou contaminantes pode prejudicar o produto final, principalmente sob o ponto de vista da sinterização. Verifica-se que a sinterização de pós impuros não é homogênea, podendo ocorrer a formação de segundas fases com densidades geralmente mais baixas do que a da matriz. Além de menor uniformidade, as impurezas podem causar retenção de poros reduzindo a resistência mecânica e a densificação (PRAES; SILVA, 1995).



2.4.2 Reologia da Solução

No processo cerâmico coloidal, as partículas devem ser primeiro dispersas em um líquido (SILVA; VERNILLI; RIBEIRO, 2001b). Em geral, partículas cerâmicas com dimensões coloidais, devido a sua elevada área específica, tendem a formar aglomerados durante o processamento, resultando em suspensões com alta viscosidade e compactação não homogênea. Isto ocorre devido a forças de atração eletrostática (Van der Waals), originadas a partir de dipolos atômicos e moleculares existentes no material, as quais apresentam caráter atrativo (PANDOLFELLI, 2000; PEREIRA, 2001).

Uma vez que a estrutura dos flocos aglomerados é aberta, grande quantidade de água é aprisionada em seu interior. Esta água não fica disponível para promover o fluxo da suspensão, e assim a viscosidade da suspensão aumenta drasticamente.

Uma força contrária à atração de Van der Waals é originada a partir da densidade de cargas superficiais (dupla camada elétrica), resultante das reações entre a superfície do óxido e os íons $[H_3O^+]$ ou $[OH^-]$ provenientes da água. Verifica-se, entretanto, que nestes sistemas com alumina a energia de repulsão entre as partículas é baixa, não sendo suficiente para superar as forças de atração de Van der Waals (ORTEGA, 1997).

Para a dispersão de partículas ser estável, precisa-se arranjar um número maior de mecanismos de forças repulsivas para vencer a atração de Van der Waals, ou outras atrações semelhantes como as forças capilares e efeitos higroscópicos. Isto pode ser feito com adições de eletrólitos e/ou polímeros chamados defloculantes ou dispersantes, que alteram as forças interparticulares e o estado de dispersão das partículas (PEREIRA, 2001; SILVA; VERNILLI; RIBEIRO, 2001b).

Com isso, a água aprisionada no interior dos flocos é liberada para promover o fluxo do material, e a viscosidade cai sensivelmente. Isso torna possível ainda a diminuição da quantidade de água necessária para atingir bons níveis de “trabalhabilidade”, além de proporcionar uma microestrutura mais densa e homogênea, melhorando portanto as propriedades mecânicas do produto (ORTEGA, 1997).

Assim, pelo controle reológico da suspensão, pode-se diminuir a quantidade de aglomerados, aumentar o empacotamento de partículas, aumentar a densidade a verde,

reduzir a contração durante a secagem e a queima e, diminuir a concentração de defeitos nos produtos cerâmicos (PANDOLFELLI, 2000; PEREIRA, 2001).

Atualmente, os defloculantes mais utilizados na dispersão de alumina são os poliácridatos de amônio ou de sódio. Na faixa de pH (acima de 8,0), as moléculas de poliácridato têm grande tendência em ser adsorvidas sobre as partículas de alumina. Assim, cadeias ionizadas adsorvidas sobre estas partículas geram uma dupla camada elétrica com espessura tal que proporciona uma alta energia de repulsão. A esse efeito, soma-se a repulsão estérica devido à presença física das cadeias poliméricas, de modo que as forças de atração de Van der Waals são superadas, e o sistema, defloculado (ORTEGA, 1997).

Suspensões diluídas de pós têm mais facilidade em estabilizar-se, pois apresentam um maior espaço livre para que as partículas se distribuam e a facilidade na estabilização conduz a uma melhor compactação. Já em suspensões concentradas a estabilização se torna mais difícil requerendo quantidades maiores de defloculante. Apesar desse comportamento, uma das melhores maneiras de se obter corpos sinterizados de alta densidade é a conformação de corpos a verde densos (SILVA; VERNILLI; RIBEIRO, 2001b).

Muitas pesquisas têm sido realizadas para obtenção e avaliação de defloculantes para a estabilização de suspensões cerâmicas. Não é comum encontrar na literatura o emprego de produtos combinados ou de um auxiliar para defloculação.

Estudos realizados por Schilling et al (2002), revelam que a utilização de 1 a 3% de polissacarídeos como aditivos para moldagem plástica de suspensões de alumina, melhoram significativamente a fluidez de suspensões aquosas e pastas de alumina de alta densidade. A reologia é influenciada pelo peso molecular do polissacarídeo e sua estrutura. Como a hidratação de um polissacarídeo aumenta com o seu grau de ramificações, polissacarídeos lineares e de menor peso molecular são os mais favoráveis para o controle da plasticidade da pasta obtida.

A influência do açúcar, na viscosidade de uma suspensão de óxido cerâmico, fica claramente demonstrada na Figura 5, que mostra a diferença no aspecto de suspensões de TiO_2 , sendo conformadas pelo processo de conformação por consolidação com proteína de soja. Tanto a placa (a) em que foi utilizado 9% de proteína texturizada de

soja, como na placa (b) em que foi utilizado 9% de extrato de soja, exibem à esquerda a pasta obtida sem o uso de aditivos e, à direita a suspensão liquefeita após receber 1% de açúcar (sacarose) (SANTANA et al, 2004).

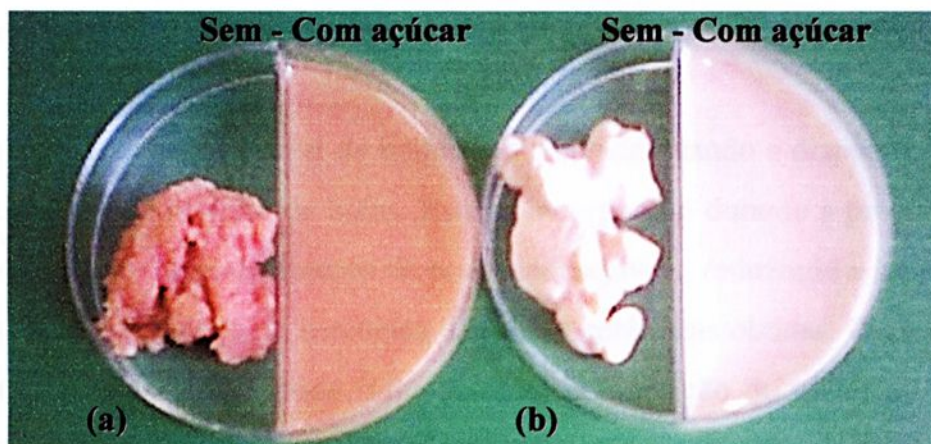


Figura 5- Influência do açúcar na viscosidade de suspensões de TiO_2 obtidas com: (a) proteína texturizada de soja e (b) extrato de soja - sem e com açúcar.

A sacarose é constituída pela união de uma α -D-Glicose com β -D-Fructose, pela ligação glicosídica $\alpha,\beta(1-2)$, conforme mostra a Figura 6. (MOTTA, 2003)

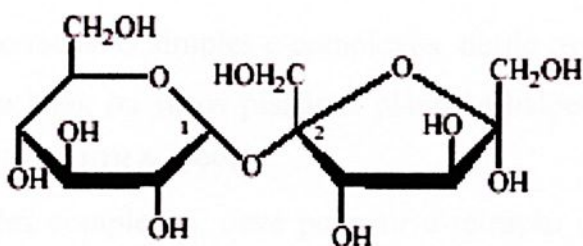


Figura 6- Seção da molécula de sacarose.

Os fatores de maior importância que influenciam a viscosidade da conformação com amido são a morfologia, a área superficial e a distribuição do tamanho das partículas, a absorção de água pelo amido e o teor de sólidos totais. Em geral, a viscosidade da solução de alumina com amido, deveria ser bastante baixa para permitir adequado enchimento do molde sem retenção de ar, mas ao mesmo tempo, alta o bastante para evitar fenômenos de segregação crítica durante a consolidação e encolhimento significativos durante a secagem (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998).

2.4.3 Desaeração

Após a moagem, a solução altamente viscosa pela concentração de sólidos, normalmente apresenta uma quantidade significativa de ar incorporado (bolhas), havendo a necessidade de uma desaeração para eliminá-las (CAMPOS, 2001; DHARA et al, 2002).

Uma quantidade considerável de bolhas é observada quando a dispersão é removida do agitador ou do moinho de bolas. Este ar incorporado durante a preparação da barbotina, pode causar o aparecimento de poros indesejáveis, reduzindo a homogeneidade, a densidade e a resistência mecânica das peças cerâmicas obtidas. O uso de produtos para eliminar as bolhas pode influenciar na composição do material, gerando modificações no produto final. Os processos mais indicados são o uso de baixa pressão e vibração, por não terem influência excessiva na composição do material (CAMPOS et al, 2004; LI et al, 2004).

2.4.4 Moldagem

Esta técnica de conformação por consolidação com amido, permite o uso de ampla série de moldes impermeáveis simples e complexos, desde os recipientes plásticos a figuras de borracha de látex ou sacos plásticos planos e balões para formar folhas planas (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998).

O projeto de moldes complexos, deve permitir a retração da peça e minimizar tensões que ocorrem durante a secagem, como também, facilitar a remoção da peça do molde. Formas mais complexas podem ser obtidas depois da conformação, através de um acabamento que pode consistir de corte, perfuração e lixamento da peça verde (DHARA, 2002).

Se o material apropriado para o molde for usado, nenhum agente de desmolde é necessário e bons detalhes podem ser formados. Moldes de borracha de silicone e de PVC foram utilizados por Campos (2001), levando-se em conta seu baixo índice de molhabilidade, o que se traduz em baixa adesão ao molde e conseqüentemente fácil desmolde. Estudos utilizando gelatina como elemento conformador para suspensão de



alumina, indicam ótima compatibilidade para os materiais de Epóxi e Polipropileno e, boa compatibilidade para materiais de Silicone, Polietileno, Poliamida, Poliestireno, Poliuretano e PVC (VANDEPERRE; WILDE; LUYTEN, 2003).

O molde com a solução é coberto para evitar a evaporação de água antes e durante a solidificação, prevenindo fenômenos de segregação e, conseqüentemente, encolhimento desigual e deformações subseqüentes durante a sinterização (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998; DHARA, 2002).

2.4.5 Gelatinização

A barbotina colocada em um molde impermeável tampado é levada à estufa para que, mediante o aquecimento, ocorra a conformação do corpo cerâmico. A estufa é então desligada e o material só é retirado após o resfriamento.

A aparência dos grãos de amido praticamente não se altera até a temperatura de gelatinização (60 a 80 °C). O aquecimento então, provoca a quebra de pontes de hidrogênio, os grupos hidroxilas das áreas cristalinas são hidratados e o grão do amido incha consideravelmente. A viscosidade do sistema aumenta sensivelmente devido a água retida nos grãos enquanto forma-se em um sol viscoso (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998; CAMPOS, 2001; PENNA, 2003).

Durante o resfriamento, o sol passa gradualmente a gel que será mais ou menos consistente conforme a proporção e o tipo de amido, que age assim, como um ligante. É basicamente um processo de cristalização ou realinhamento das moléculas de amido que ocorre pela forte tendência a formação de pontes de hidrogênio, dando adesão à matriz cerâmica e contribuindo para a rigidez do corpo úmido. (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998; CAMPOS, 2001).

2.4.6 Secagem

Depois da consolidação o molde é destampado para habilitar a secagem. Os corpos são desmoldados e sofrem uma secagem adicional (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998; CAMPOS, 2001). Os corpos em moldes simples são retirados sem problemas,



enquanto aqueles feitos em moldes complexos (borracha de látex), devem ser removidos com mais cuidado devido ao risco de deformações (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998).

Durante a secagem, a peça é muito suscetível a rachaduras. Assim, é essencial utilizar uma barbotina altamente carregada em sólidos para reduzir o encolhimento na secagem e assim minimizar tensões que tipicamente causam rachaduras ou desenvolvimento de curvatura na peça sinterizada (DHARA et al, 2002).

A etapa de secagem é muito importante para a maioria dos materiais cerâmicos, devido a ocorrência de trincas ou empenamento, decorrentes das variações de volume (VAN VLACK, 1973; CAMPOS, 2001).

2.4.7 Sinterização

A sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica. Em muitas ocasiões, isto traz como consequência a eliminação do espaço vazio existente entre as partículas, resultando em um corpo rígido parcial ou completamente denso (SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998).

A sinterização é uma etapa muito importante do processamento cerâmico porque é o estágio em que o pó compactado adquire suas propriedades finais mediante mudanças físicas e químicas a altas temperaturas. A preparação do pó e o processo de compactação, bem como as reações químicas entre os diferentes constituintes do pó compactado e a atmosfera de sinterização, tem efeito significativo nas características físicas finais, como a densidade e a microestrutura resultante (YAN, 1991).

2.4.7.1 Calcinação e Pré-sinterização

No trabalho de Lyckfeldt e Ferreira (1998), as amostras foram calcinadas a 500°C com um aumento lento de temperatura (1°C /min) e patamar de 60 min a 200 e 300 °C. A pré-sinterização foi conduzida a 1.000 °C por 1h e a sinterização foi conduzida a 1.600 °C por 2h. Foram testados ciclos separados ou integrados de calcinação,

pré-sinterização e sinterização, e verificou-se que a integração da queima e sinterização oferece um processo mais eficiente de tempo / energia.

Os corpos foram queimados e sinterizados sem problemas. Somente aqueles com um teor de amido muito alto tiveram rachaduras, causadas pelo excesso de material orgânico em combinação com uma matriz fraca (baixo teor de sólidos).

No trabalho de Campos (2001), as amostras foram pré-sinterizadas a 1.000°C com uma taxa de aquecimento de 3°C/min e um patamar de 1h. A sinterização foi conduzida a 1.600°C e a 1.650°C por 1h. Com exceção das amostras com grandes quantidades de amido a sinterização foi executada sem deformações significantes, o que indicou boa homogeneidade dos materiais.

Segundo o National Institute of Standards and Technology, as cerâmicas de alumina são tipicamente sinterizadas a aproximadamente 1.700°C (NIST, 2004).

2.4.7.2 Sinterização com Fase Sólida

Durante a sinterização, a porosidade da estrutura é fechada. Para isto, o material deve ser deslocado para preencher os espaços vazios. É justamente o modo como este material é deslocado, na presença ou não de um líquido, que indica o tipo de sinterização: por fase líquida ou por fase sólida.

Na sinterização por fase sólida (caso deste trabalho), o material é transportado para a região de contato entre partículas sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. Sejam quais forem os mecanismos atuantes durante a sinterização, rigidez e densificação são conseguidas pelo aumento da área de contato entre as partículas e o melhor empacotamento de matéria (SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998).

Os resultados da densificação do material transportado entre poros e fronteira de grão, por difusão de fronteira ou da estrutura cristalina e crescimento de grão, são controlados pela mobilidade do poro, e este, por sua vez, é limitado por qualquer transporte de superfície, estrutura cristalina ou vapor. Além disso, a redução dos poros ocorre de lacunas durante a sua difusão para fronteiras de grãos, enquanto o seu crescimento ocorre devido à aglutinação de poros menores. Assim, a densidade final é de-



pendente não apenas de uma alta densidade a verde mas também de um mecanismo de controle que favoreça a eliminação de poros (YAN, 1991).

Os estágios e características da sinterização com fase sólida e sua respectiva microestrutura representado na Figura 7, são: (HOTZA, 2001).

- **Estágio inicial:** rearranjo das partículas de pó e formação de uma ligação forte ou pescoço nos pontos de contato entre partículas. A densidade relativa aumenta ~10%.
- **Estágio intermediário:** o tamanho dos contatos aumenta, porosidade diminui substancialmente e partículas se aproximam levando à retração da peça. Contornos de grão (e grãos) são formados e crescem lentamente. A densidade relativa pode chegar a ~90% . Este estágio termina quando os poros estão isolados.
- **Estágio final:** os poros se fecham e são eliminados lentamente com pouca densificação. O tamanho dos grãos aumenta.

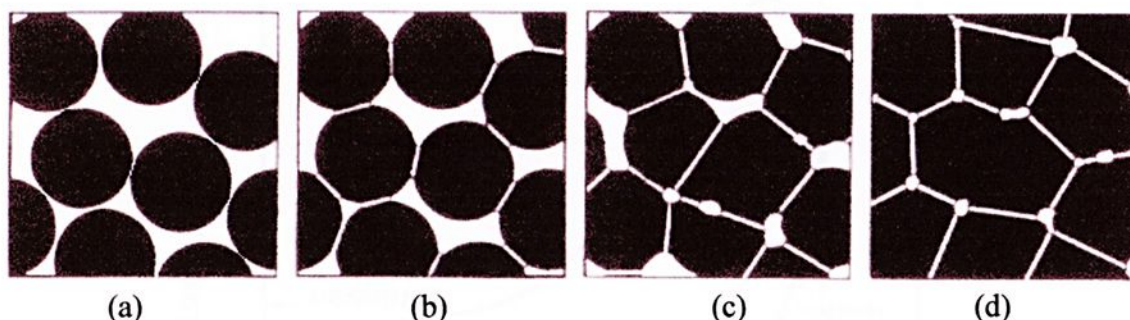


Figura 7 - Microestrutura do pó cerâmico durante a sinterização. (a) Partículas soltas de pó; Estágios da sinterização: (b) Inicial, (c) Intermediário e (d) Final.

2.4.8 Efeito de Ativadores de Sinterização

Sinterização “ativada” significa ativar os mecanismos de sinterização para promover melhor densificação, tempos mais curtos e/ou temperaturas inferiores àsquelas empregadas para sinterizar o material. Na prática, este nome designa mais especificamente o uso de substâncias denominadas dopantes (SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998).

2.4.8.1 Efeito do Dopante

Antes da queima, as características do pó podem ser consideradas como uma série de parâmetros constantes. Porém, mudanças microestruturais importantes são observadas durante a sinterização, como o fenômeno do crescimento de grãos (YAN, 1991; SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998).

Na Figura 8 podemos observar as curvas de densidade e do tamanho de grãos do TiO_2 , em função da temperatura de sinterização. Em temperaturas abaixo de 1.300°C a densidade do compacto aumenta para quase 85% da densidade teórica com pequeno crescimento de grão e tamanho de grão remanescente de aproximadamente 1 a $2\ \mu\text{m}$. Em altas temperaturas, a taxa de densificação é muito reduzida enquanto ocorre um significativo crescimento de grão para $9\ \mu\text{m}$ (YAN, 1991).

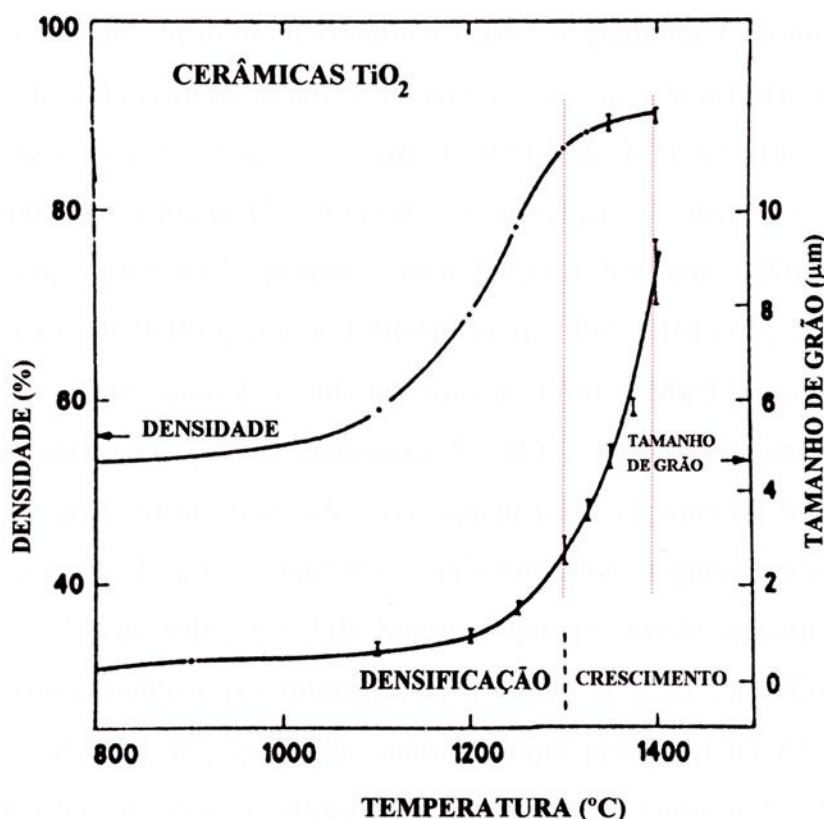


Figura 8- Curvas de densidade e tamanho de grão do TiO_2 versus temperatura de sinterização.

Como o crescimento de grãos dificulta a densificação, certos dopantes tem sido utilizados, como o óxido de magnésio (MgO) e óxido de ítrio (Y_2O_3) para prevenir este descontínuo e exagerado crescimento de grãos (YAN, 1991; SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998).

A adição do dopante melhora a difusividade superficial e aumenta a mobilidade dos poros, fazendo com que permaneçam sobre as fronteiras dos grãos até serem eliminados. Estima-se que a mobilidade de fronteira de grãos no Al_2O_3 não dopado é cerca de 100 vezes mais rápida que o dopado com MgO (SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998).

Por causa de sua eficiência, são necessários teores muito pequenos de MgO para uma boa densificação. Porém, devido a sua natureza fortemente básica, o MgO possui um efeito negativo nas propriedades reológicas da suspensão cerâmica, causando a sua floculação. Este efeito de desestabilização do MgO causa um aumento na viscosidade como também uma diminuição da densidade a verde. A quantidade de magnésia é assim, o resultado de seu efeito benéfico na densificação, e de sua influência prejudicial na estabilidade da suspensão cerâmica (TARÌ; FERREIRA; LYCKFELD, 1997).

Diversos autores, também têm reportado a utilização de pequenas quantidades deste óxido, para densificação de alumina, cerca de 200 a 300 ppm. (RUMBAO, 2000; SILVA; VERNILLI; RIBEIRO, 2001a; CHENG et al, 2002; KIM et al, 2003).

Desde o pioneiro trabalho de Coble nos idos de 1960, o MgO tornou-se um aditivo indispensável para produção de cerâmicas de Al_2O_3 densas, suprimindo o crescimento anormal de grão. Muito tem sido investigado sobre o papel do MgO como um inibidor de crescimento de grão, e vários mecanismos como segunda fase, segregação de solução, e modelos de solução sólida foram propostos, sendo considerando que o crescimento de grãos acontece por migração de fronteira de grão. Para Kim (2003), as impurezas como SiO_2 e CaO , que estão quase sempre presentes no Al_2O_3 , levam à formação de um filme de líquido vítreo muito “magro” na maioria das fronteiras de grãos. Durante a sinterização, as impurezas são segregadas inicialmente ao limites de grão, onde se acumulam. Quando o tamanho de grão comum alcançar um valor crítico, a concentração de impurezas excede o limite de solubilidade e um filme líquido inter-

granular emerge. Assim, a sinterização da Al_2O_3 poderia acontecer pela migração de interfaces sólido/líquido (KIM et al, 2003).

Além de melhorar a densificação, esses aditivos podem ser utilizados também para acelerar a taxa de sinterização, reduzir a temperatura de sinterização, reduzir a porosidade e alterar as propriedades físico-químicas do corpo cerâmico (SILVA; VERNILLI; RIBEIRO, 2001a).

2.4.8.2 Efeito da Taxa de Sinterização

Durante a sinterização, vários processos competem e as energias de ativação são significativamente diferentes em regimes de temperaturas diferentes.

Normalmente, uma alta taxa de densificação sem crescimento de grãos ocorre a uma temperatura satisfatoriamente baixa. Assim, um programa de sinterização pode ser planejado para prolongar o tempo de permanência no regime de densificação a temperaturas intermediárias, conforme mostra a Figura 9. Desta forma, o compacto é densificado seguindo um perfil de densificação controlada. Isto minimiza a ocorrência de gás capturado e impede o excessivo crescimento de grãos (YAN, 1991).

Além disso, sabe-se que o aumento da taxa de aquecimento aumenta também a taxa de sinterização em fase sólida e que a densificação no período de aquecimento costuma ser maior que a densificação em isoterma. Isto é explicado por meio dos mecanismos de eliminação de defeitos, que não conseguem eliminar as discordâncias com a mesma velocidade com a qual são criadas, quando altas taxas de aquecimento são empregadas. Assim, a concentração de discordâncias é maior, nestas condições de aquecimento, que em isoterma, quando a taxa de eliminação de discordâncias é maior que a de criação (SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998).

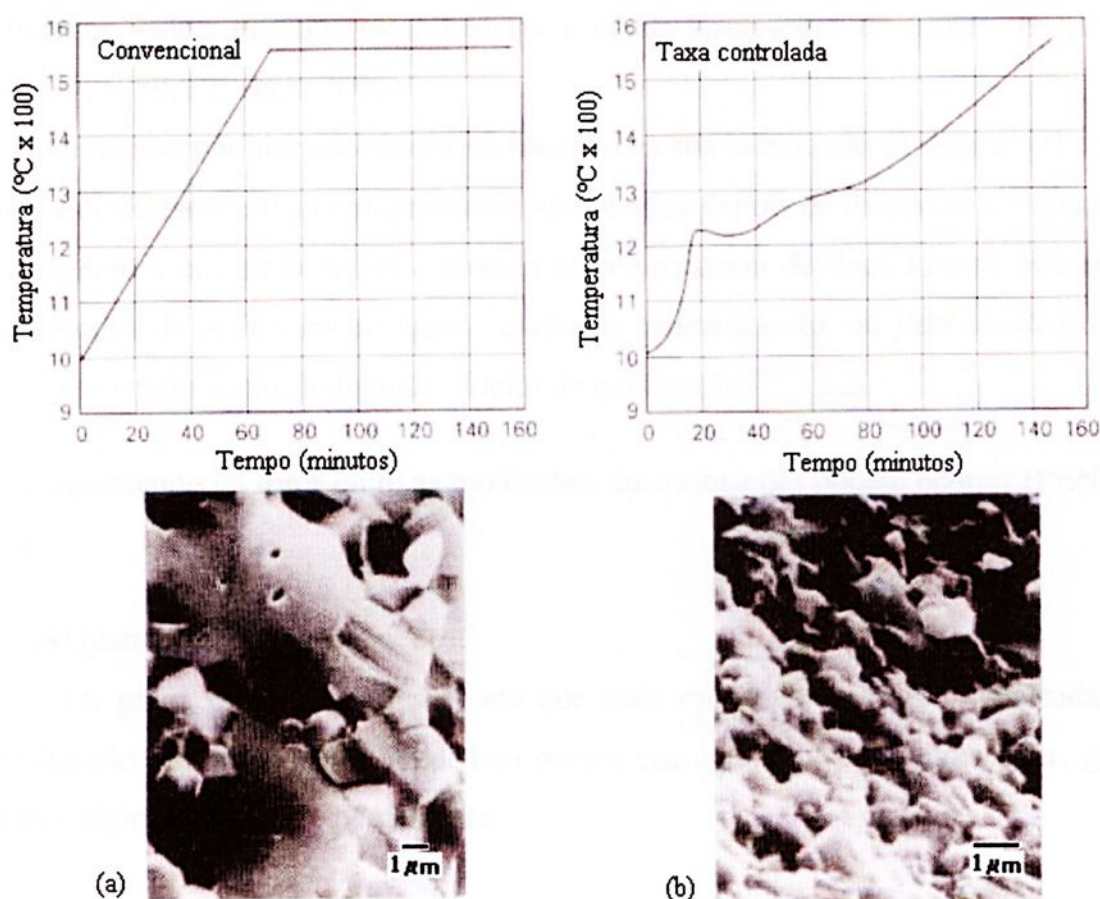


Figura 9- Perfil de temperatura e microestrutura resultante de dois processos de síntese do Al_2O_3 dopado com MgO : (a) Convencional e (b) A taxa controlada.

2.5 ESTUDO DO AMIDO COMO AGENTE DE GELATINIZAÇÃO

2.5.1 Gelatinização

A gelatinização é um processo de formação de géis sólidos viscoelásticos, obtidos por meio de alguns hidrocolóides (ou gomas) que são polímeros de cadeia longa, de alto peso molecular, extraídos de plantas marinhas, sementes, exsudados de árvores e de colágeno animal. Alguns são produzidos por síntese microbiana e outros por modificação de polissacarídeos naturais.

Estes polímeros podem ser dissolvidos ou dispersados em água fria ou quente para dar um espessamento ou efeito de aumento de viscosidade. Devido a sua capacidade de reter grande quantidade de água, desempenham funções como espessantes,

gelificantes, emulsificantes, estabilizantes e como formadores de filmes (BOBBIO; BOBBIO, 1989; PENNA, 2003).

O interesse por hidrocolóides está baseado na sua habilidade de formar gel e seus efeitos estabilizantes. Estas propriedades são obtidas depois da dispersão adequada de suas moléculas em meio aquoso, quando se reorganizam de duas formas diferentes: pela retenção de moléculas de água - efeito de espessamento, ou pela construção de redes envolvendo zonas de ligação - efeito de gelificação.

Dependendo da força entre as moléculas, duas situações podem ocorrer (PENNA, 2003):

a) Quando há fracas interações:

Os grãos podem intumescer até que cada molécula seja individualizada e a solubilização completa seja obtida. Isto ocorre em água fria para goma guar, goma xantana, alginato de sódio, pectina, etc.

b) Quando há fortes interações:

Um tratamento térmico é necessário para desfazer as forças entre as suas moléculas (amido). A temperatura mínima necessária antes da solubilização total ocorrer é chamada de temperatura de gelatinização e varia com o tipo de goma.

O amido é o hidrocolóide mais utilizado para a conformação cerâmica, devido a sua disponibilidade, baixo custo e facilidade de armazenamento e manipulação. Além disso, a insolubilidade em água dos grãos de amido em temperaturas inferiores à de gelatinização ($< 60^{\circ}\text{C}$) possibilita o processamento da suspensão a temperatura ambiente (CAMPOS, 2001).

2.5.2 Origem e Composição dos Amidos

O amido é um dos principais componentes da maioria dos vegetais, pois desempenha o papel de reserva de carboidrato na maior parte dos vegetais superiores.



Os amidos comerciais podem ser divididos em três grupos (MARINELLI, 1999).

- Os tubérculos (batata), raízes (mandioca, batata doce), rizomas (araruta) e cernes (sagú).
- Os cereais comuns (milho, trigo, sorgo e arroz)
- Os amidos híbridos ou waxy (encerado) - (milho, sorgo e arroz) cujas propriedades físicas são similares aos amidos de raízes.

O amido é um carboidrato de estrutura complexa sendo armazenado como um grão semi-cristalino altamente ordenado de cadeias α -D-glicose e composto por dois polímeros: amilose e amilopectina.

Amilose- É composta de unidades de glicose com ligações α -1,4 e forma cadeias lineares (Figura 10a) com uma estrutura secundária em forma de hélice (Figura 10b). Em presença de iodo, este se aloja no interior da hélice e produzindo um composto de cor azul intensa.

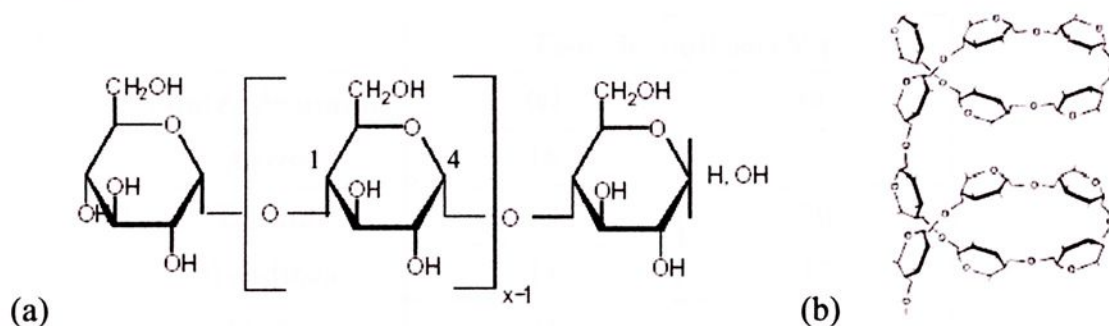


Figura 10- (a) Seção da molécula de amilose e (b) Estrutura secundária da amilose em forma de hélice.

Amilopectina- Fração altamente ramificada composta de unidades de glicose unidas em α -1,4. Estas cadeias são conectadas entre si a cada 20 a 25 unidades de glicose por acoplamentos α -1,6 (Figura 11). Possui uma estrutura secundária semelhante à da amilose, porém seu polímero é muito maior, mais irregular e reage fracamente com o iodo dando origem a um complexo de cor violeta (BOBBIO; BOBBIO, 1989; CEREDA, 2001a; BOGRACHEVA, 1998; PENNA, 2003).

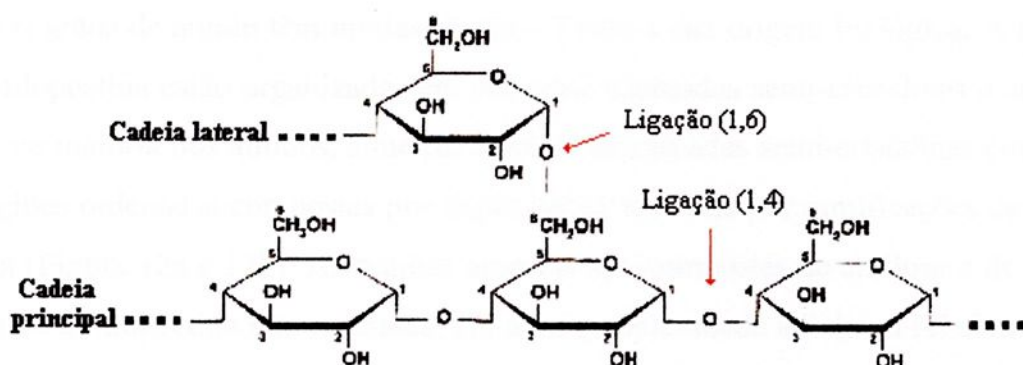


Figura 11- Seção da molécula de amilopectina.

As proporções destes polímeros variam conforme o tipo e o grau de maturação da planta, influenciando na viscosidade e no poder de gelificação do amido. Na Tabela 1, temos o teor de amilose de alguns amidos comerciais, segundo (a) BOBBIO; BOBBIO, 1989 e (b) INTERNATIONAL STARCH INSTITUTE.

Tabela 1- Teor de amilose de diferentes amidos.

Fontes de amido	Teor de amilose (%)	
	(a)	(b)
Arroz	16	-
Batata	18	20
Mandioca	18	17
Milho	25	28
Trigo	24	26
Araruta	-	21

O amido de todas as espécies tem uma fração muito pequena de grupos de fosfato na amilose, sendo o amido de batata o que têm a porcentagem mais alta conhecida (100 vezes mais). Em decorrência do método de extração e purificação, os amidos comerciais apresentam substâncias oriundas da planta de origem, como ~10% de glúten no amido de trigo e ~2 % de lipídios no caso do amido de milho. Estas substâncias e as alterações sofridas durante o beneficiamento, afetam suas propriedades funcionais (WANG; BOGRACHEVA; HEDLEY, 1998; CEREDA, 2001a).

Os grãos de amido têm muitas formas devido a sua origem biológica. A amilose e a amilopectina estão organizadas em camadas alternadas semi-cristalinas e amorfas, tendo, na maioria dos amidos, simetria central. As camadas semi-cristalinas consistem em regiões ordenadas compostas por dupla hélice formada por ramificações de amilopectina (Figura 12a e 12b). As regiões amorfas são compostas de amilose e de ramificações de amilopectina não ordenada. Há uma complexidade adicional relativa à natureza das estruturas cristalinas.

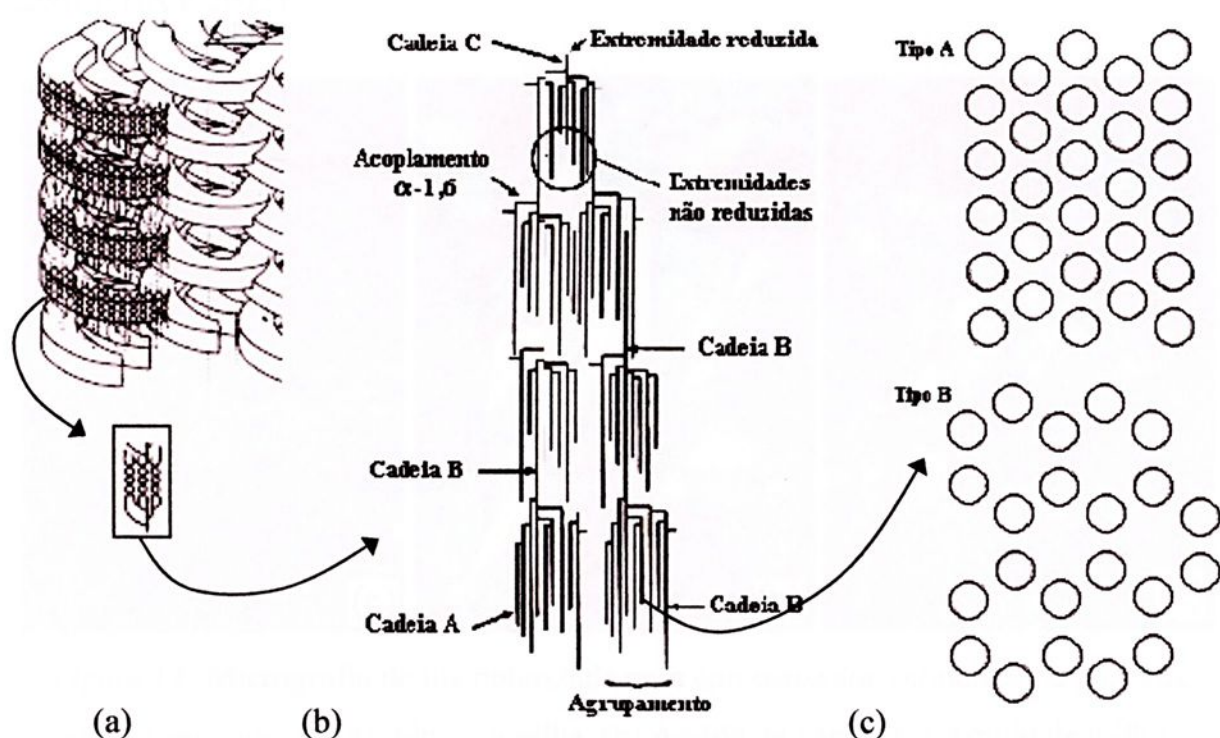


Figura 12- (a) Parte do modelo esquemático da molécula de amilopectina, (b) Diagrama de como as cadeias ramificadas laterais são agrupadas e (c) Diferenças de densidades de empacotamento dos cristalitos nos amidos tipo A e B, vistos de baixo.

A dupla hélice que inclui os cristalitos (fase inicial de um cristal) pode ser empacotada densamente em um padrão ortogonal, como em amidos de cereais, sendo denominados tipo-A (Figura 12c e Figura 13a), ou menos densamente empacotados em um padrão hexagonal, como em amidos de batata, sendo denominados tipo-B (Figura 12c e Figura 13b). Ambos contêm água estrutural, cuja quantidade e mobilidade é maior em cristalitos do tipo-B (WANG; BOGRACHEVA; HEDLEY, 1998; BOGRACHEVA, 1998).

Amidos de algumas espécies, como a ervilha, que contém ambos os tipos de cristalito (tipo-B no centro dos grãos com o tipo-A organizado na periferia) são denominados do tipo-C (Figura 13c e Figura 14) (BOGRACHEVA, 1998).

Esta estrutura altamente ordenada do amido é verificada pela observação de uma cruz de interferência forte quando visto sob luz polarizada. Esta cruz, chamada cruz de Malta, é um exemplo de birrefringência, decorrente das áreas cristalinas dentro do grão de amido, que o dividem em quatro seções (BENNION; SCHEULE, 2000; CEREDA, 2001a; HAY 2002).

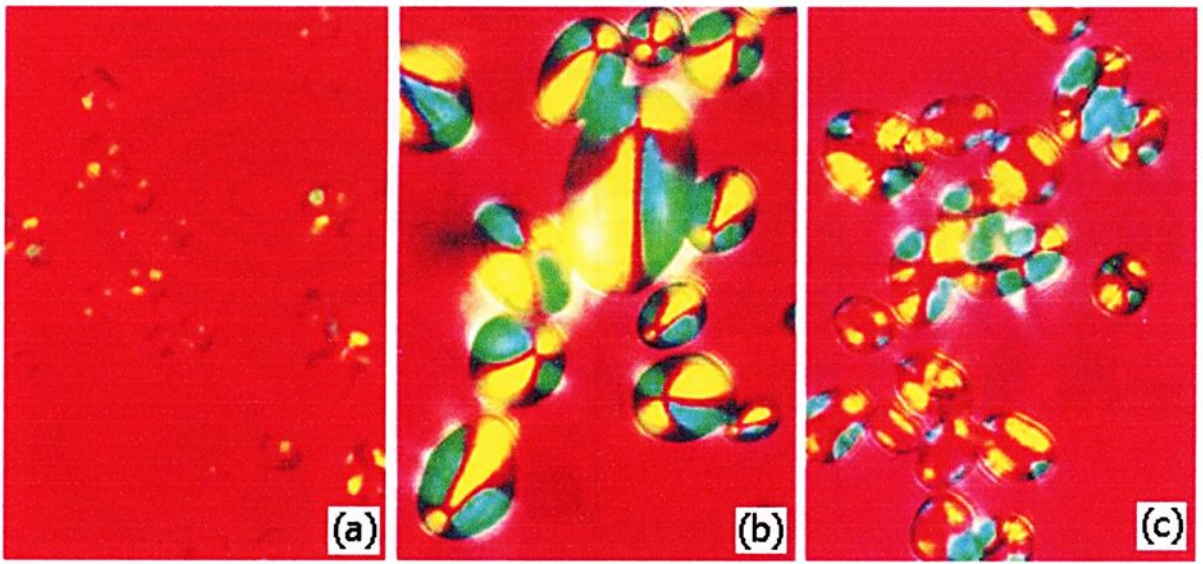


Figura 13- Micrografia de luz polarizada com compensador vermelho, de grãos de amido em água. (a) Amido de ervilha, (b) Amido de batata, (c) Amido de milho.

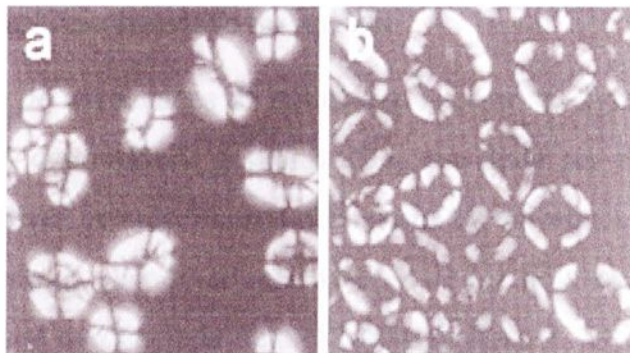


Figura 14- Micrografia de luz polarizada de grãos de amido de ervilha nativa em excesso de água. (a) Antes do aquecimento e (b) depois do aquecimento a uma temperatura que dissolve os cristalitos do tipo-B, deixando somente os cristalitos do tipo-A.

O uso de uma placa específica (compensador vermelho) junto com o polarizador, faz com que a área cristalina, ordenada diferentemente com respeito ao plano de polarização, dê origem às diferentes cores observadas, como mostra a Figura 13. A região amorfa não contém nenhuma estrutura ordenada e não pode ser distinguida do fundo (WANG BOGRACHEVA and HEDLEY, 1998).

A Figura 15, permite uma visualização mais clara da estrutura interna dos grãos de amido (PENNSYLVANIA STATE UNIVERSITY, 2001).

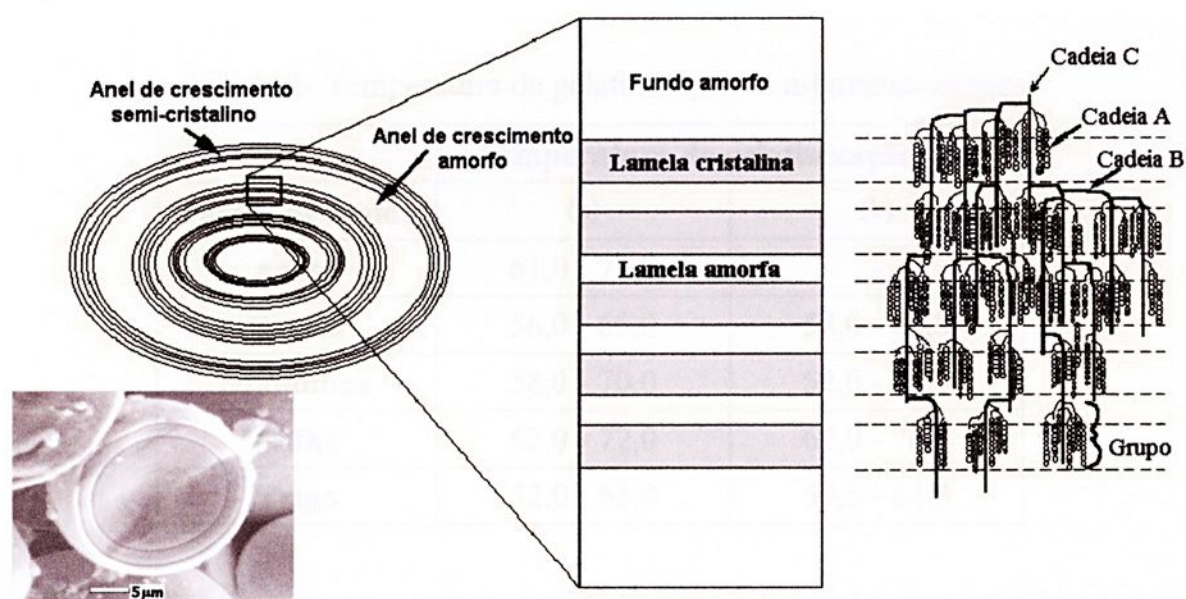


Figura 15- Micrografia de um grão de amido (MEV) e esquema das áreas aneladas (lamelas) semi-cristalinas e amorfas, formadas pelas estruturas do amido.

2.5.3 Propriedade de Gelatinização do Amido

O aquecimento de suspensões de amido em excesso de água ($> 60\%$) causa uma transição irreversível denominada gelatinização, que pode ser caracterizada por uma endoterma obtida através de colorimetria diferencial de varredura (DSC), pela perda da birrefringência, observada usando-se microscopia de luz polarizada e pelo desaparecimento da cristalinidade evidenciada pela difração de Raio X. O inchamento dos grãos e a concomitante solubilização da amilose e amilopectina induzem a gradual perda da integridade granular com a geração de uma pasta viscosa.

Em condições de baixa umidade ($< 30\%$ de água), tem-se um mecanismo de fusão (das áreas cristalinas) e, a condições intermediárias de umidade (30 a 60 % de água) ocorre a gelatinização parcial do amido (WANG; BOGRACHEVA; HEDLEY, 1998; CEREDA, 2001a).

Cada amido apresenta uma temperatura de gelatinização, medida a partir do início do desaparecimento das zonas cristalinas do grão até o seu fim, visível em microscópio com luz polarizada, como mostra a Tabela 2, segundo (a) BOBBIO; BOBBIO, 1989 e (b) CEREDA, 2001a.

Tabela 2- Temperatura de gelatinização de diferentes amidos.

Fontes de amido	Temperatura de gelatinização (°C)	
	(a)	(b)
Arroz	61,0 - 77,0	-
Batata	56,0 - 66,0	58,0 - 66,0
Mandioca	58,0 - 70,0	52,0 - 64,0
Milho	62,0 - 72,0	62,0 - 70,0
Trigo	52,0 - 63,0	59,5 - 64,0

Durante o resfriamento, tem-se o realinhamento das moléculas gelatinizadas em uma estrutura ordenada, resultando na formação de uma pasta visco elástica túrbida ou, em concentrações suficientemente altas de amido, de um gel elástico (LIGHT, 1990; WANG; BOGRACHEVA; HEDLEY, 1998).

Como a viscosidade é uma propriedade definida pelo grau de gelatinização, o comportamento dos amidos durante o aquecimento e resfriamento, pode ser obtido através de equipamentos como o viscoamilógrafo Brabender ou o viscoanalisador rápido (RVA). Estes aparelhos permitem registrar em um gráfico, as mudanças na viscosidade produzidas pela gelatinização de amidos em função da variação controlada de temperatura. Isto permite a comparação do nível energético necessário para a promoção da gomificação e formação de pastas viscosas de diferentes amidos, como mostra a Figura 16 (MULVANEY, 1997; BENNION; SCHEULE, 2000; CEREDA, 2001a).

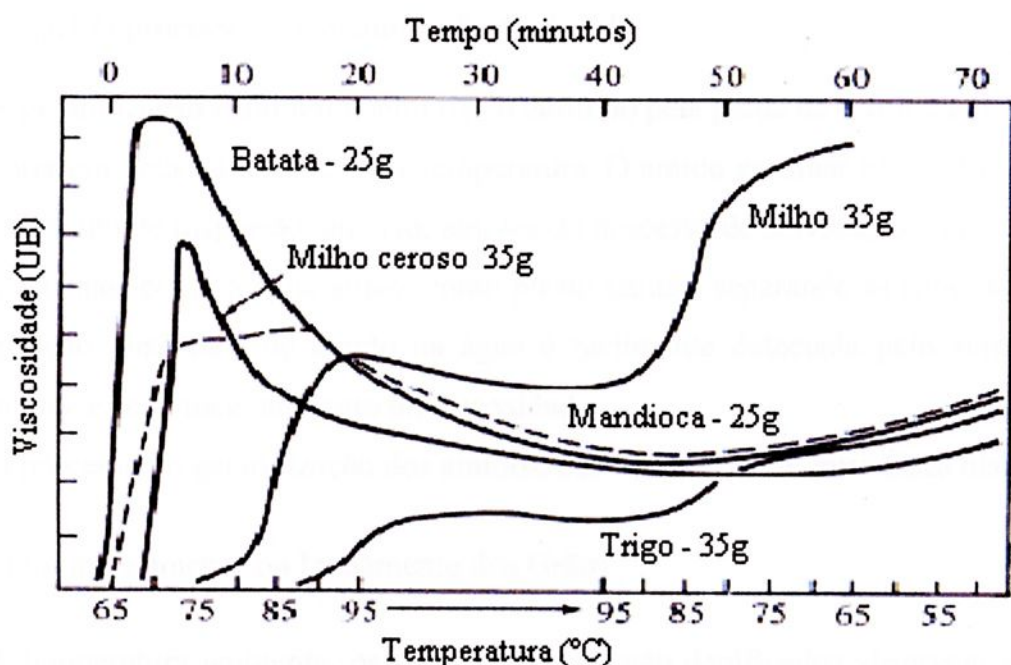


Figura 16- Curvas de viscosidade de diversos amidos (RVA), sendo 25g ~5,6% e 35g ~7,8% (NATIONAL STARCH FOOD INNOVATION, 1996b).

Observa-se no gráfico da Figura 16, uma região de grande aumento da viscosidade durante a fase de aquecimento, indicando o inchamento dos grãos de amido. Logo em seguida, a viscosidade decresce abruptamente devido ao rompimento dos grãos inchados. Isto ocorre em função da agitação da solução produzida pelo equipamento. Depois de um período a temperatura constante e, durante o resfriamento, a viscosidade aumenta novamente, indicando a gelificação da pasta de amido.

Apesar dos erros potenciais de fatores geométricos e metodológicos, o viscoamilográfico Brabender foi amplamente usado para estudar o comportamento viscoso dos amidos e vem sendo recentemente substituído pelo viscoanalisador rápido (RVA) que apresenta várias vantagens, como uso de menores quantidades de amostra e permitir fixar perfis de temperatura.

Os resultados destes aparelhos são geralmente informados em unidades Brabender (UB) ou Visco-Rápida (VUR), unidades arbitrárias que relacionam o torque como um sinal de viscosidade e que equivalem a aproximadamente $\text{cP} \times 10$. O uso da unidade centiPoise (cP) é evitado para não dar a impressão incorreta que a medida é uma viscosidade absoluta (KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000)

2.5.3.1 O processo de Gelatinização do Amido

A gelatinização é um fenômeno físico definido pela perda da estrutura cristalina e que ocorre em uma faixa estreita de temperatura. O amido granular e cristalino é levado a um estado de dispersão, amorfo, através do processo de solvatação, em que moléculas pequenas, como a água atuam como plastificantes, separando as suas cadeias. A gelatinização dos grãos de amido na água é facilmente detectada pelo aumento na translucidez e acentuado aumento da viscosidade.

O processo de gelatinização dos amidos, desenvolve-se em duas fases distintas.

a) Intumescimento ou Inchamento dos Grãos

À temperatura ambiente, os grãos de amido não danificados absorvem pequena quantidade de água sofrendo um ligeiro inchamento que é reversível mediante a secagem. Com o aquecimento, a energia térmica introduzida no sistema enfraquece as ligações de hidrogênio dos inúmeros grupos hidrofílicos (-OH). A uma determinada temperatura, conforme o tipo de amido, a estrutura granular “relaxa” e alguma água começa a penetrar no interior dos grãos. A região amorfa hidrata-se primeiro e o amido perde irreversivelmente a sua estrutura inicial. A expansão da região amorfa, facilita a posterior desestabilização da região cristalina que, mais firmemente ligada mantém a integridade do grão. Os grãos maiores que normalmente são menos compactos começam a inchar primeiro.

Com o inchamento dos grãos, que podem absorver até 25 vezes de sua massa em água, as moléculas de amilose são solubilizadas e lixiviadas para a solução, formando um sol viscoso. O aumento do tamanho do grão e a menor disponibilidade de água na suspensão faz a viscosidade crescer. A máxima viscosidade do sol corresponde a máxima hidratação e inchamento dos grãos de amido que podem chegar a 30 vezes o tamanho original.

O enfraquecimento dos grãos pelo inchamento resulta em sua ruptura, com a liberação de moléculas e difusão de grãos rompidos na solução, fazendo a viscosidade decrescer abruptamente. A suspensão se transforma em substância gelatinosa, um tanto opalescente à qual se dá o nome de goma ou pasta de amido.

Pode-se definir a pasta como um material composto de duas fases, uma dissolvente, contendo os polímeros dissolvidos e uma fase dispersa constituída pelos grãos inchados. Antes do rompimento dos grãos a pasta é constituída de uma fase contínua, o dissolvente, que se enriquece de amilose e uma fase dispersa de grãos de amido inchados e enriquecidos de amilopectina. Pelo rompimento dos grãos boa parte da amilopectina passa à solução.

b) Gelificação

Quando uma pasta de amido é deixada em repouso, antes ou depois de esfriar, a tendência é que se estabeleçam ligações intermoleculares, havendo precipitação a baixas concentrações. Em concentrações de amido mais altas, a solução torna-se mais viscosa, pelo aprisionamento de água numa rede tridimensional, produzindo um gel estável. No gel, a fase contínua que é o polímero, forma uma estrutura na forma de uma rede tridimensional, dentro da qual, se encontra o solvente, que se constitui na fase dispersa. É a estrutura da rede e suas propriedades mecânicas que dão ao gel suas propriedades visco elásticas.

A propriedade de gelificação ocorre em um intervalo mais amplo de temperatura que a gelatinização e é dependente da concentração das suspensões de amido. Aumentando-se a concentração de amido a viscosidade aumenta e a temperatura de empastamento diminui.

É possível distinguir duas etapas no fenômeno da gelificação, a **separação de fases** que é a agregação das moléculas que vão formar o gel e, a **retrogradação** que ocorre quando as moléculas que se encontram agregadas no gel, começam a se reassociar numa estrutura mais ordenada. Após algum tempo, esta ordenação começa a gerar cristais que, independente do tipo de cristalito de origem, serão sempre do tipo B. Esta cristalização acarreta o fenômeno da sinérese, que corresponde a expulsão de parte do solvente para fora do gel. (NATIONAL STARCH FOOD INNOVATION, 1996a; MULVANEY, 1997; WANG; BOGRACHEVA; HEDLEY, 1998; MARINELLI, 1999; BENNION; SCHEULE, 2000; CEREDA, 2001a; HAY, 2002; LOBO; SILVA, 2003).

2.5.3.2 Fatores que Afetam a Gelatinização dos Amidos

2.5.3.2.1- Influência da Amilose e Amilopectina

Devido à facilidade com que as moléculas de amilose, lineares e mais curtas, podem se mover na solução, elas não contribuem significativamente para a viscosidade, tendo maior contribuição para a formação do gel, por se unirem mais facilmente uma a outra, em hélices duplas.

As moléculas ramificadas da amilopectina dão viscosidade à pasta, devido às suas cadeias laterais e forma volumosa. Isto acaba impedindo a sua mobilidade e orientação para formar uniões entre si, tendo menor contribuição para a formação do gel.

No entanto a amilopectina é responsável pelo aumento do tempo de duração do gel de amido. Assim, embora os amidos contendo alto teor de amilose gelifiquem melhor, eles são menos estáveis que amidos com altos conteúdos de amilopectina (BEN-NION; SCHEULE, 2000).

2.5.3.2.2- Influência do Comprimento das Cadeias

A consistência das pastas de amido de mandioca aumenta muito pouco com o resfriamento, indicando um baixo potencial de formação de gel, ao contrário do que ocorre com cereais e leguminosas. As moléculas mais longas da amilose do amido de mandioca apresentam uma tendência menor à retrogradação e uma força de ligação mais elevada se comparadas às amiloses de baixo grau de polimerização, como são as do milho e trigo. O amido de batata possui longas cadeias ramificadas de amilopectina, com um grau de polimerização 3,75 vezes maior que o milho, o que o torna muito mais viscoso que os amidos comerciais disponíveis (CEREDA, 2001a).

2.5.3.2.3- Substâncias Inibidoras

As substâncias presentes na solução têm efeitos muito bem definidos nas características de inchamento do amido e na viscosidade da pasta. Ácidos rompem as ligações de hidrogênio provocando inchamento mais rápido dos grãos. Sólidos solúveis como o

açúcar, interferem no inchamento competindo com a água necessária para a hidratação, resultando em menor viscosidade da pasta e resistência do gel. Não só a quantidade mas o tipo de açúcar também influencia o grau de gelatinização. De fato, o açúcar forma uma estrutura de "hidrato", afetando a plasticidade ou mobilidade da solução, ou impedindo a adsorção de água. Gorduras e proteínas tendem a envolver o amido limitando a hidratação dos grãos e reduzindo a taxa de desenvolvimento da viscosidade (BENNION; SCHEULE, 2000).

Nos estudos realizados por SIKORA et al (1999), a influência da sacarose em soluções aquosas de amido, foi mais significativa para o amido de batata do que para o amido de milho, diminuindo seu poder de inchamento e aumentando a sua temperatura de gelatinização. Porém, como mostram as Figuras 17 e 18, obtidas nestes estudos, são necessárias altas concentrações de sacarose (acima de 55% em relação ao teor de amido), para alterar a curva de viscosidade, durante a gelatinização de uma solução de amido.

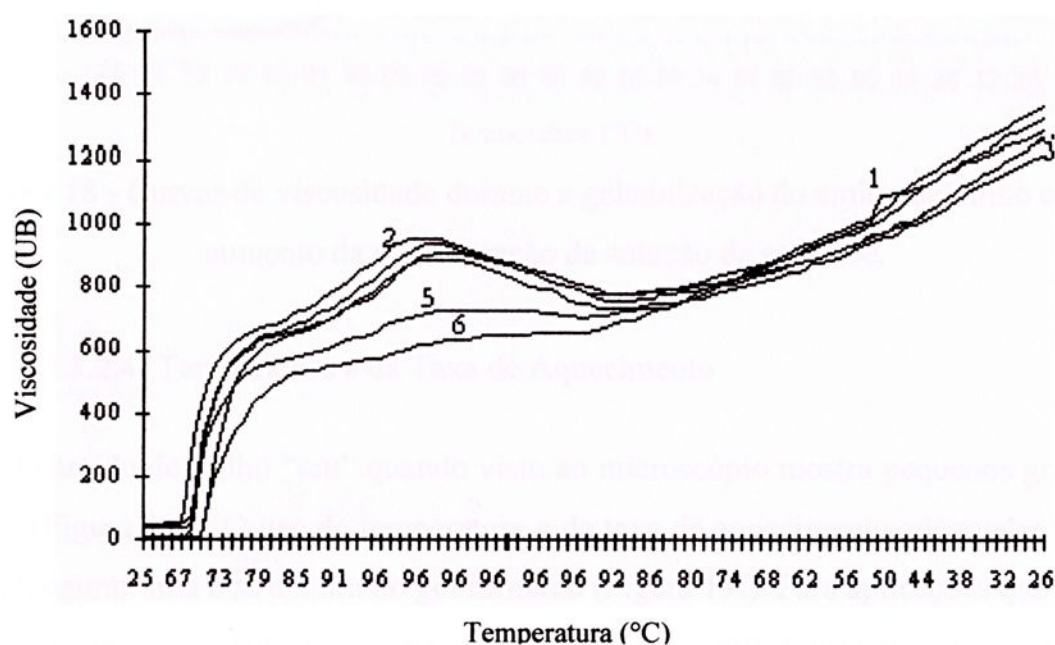


Figura 17- Curvas de viscosidade durante a gelatinização do amido de batata com o aumento da concentração de solução de sacarose.

As curvas de viscosidade para avaliar a influência do açúcar na gelatinização dos amidos, exibidos nos gráficos das Figuras 17 e 18, foram obtidas com 400 ml de uma

suspensão de 5,9% (m/m) de amido e quantidades variadas de açúcar, conforme indicado na Tabela 3 (SIKORA et al, 1999).

Tabela 3- Quantidade de açúcar para avaliar a influência na gelatinização.

Amostra	1	2	3	4	5	6
Açúcar (g)	00,00	17,22	18,94	40,00	80,00	150,00

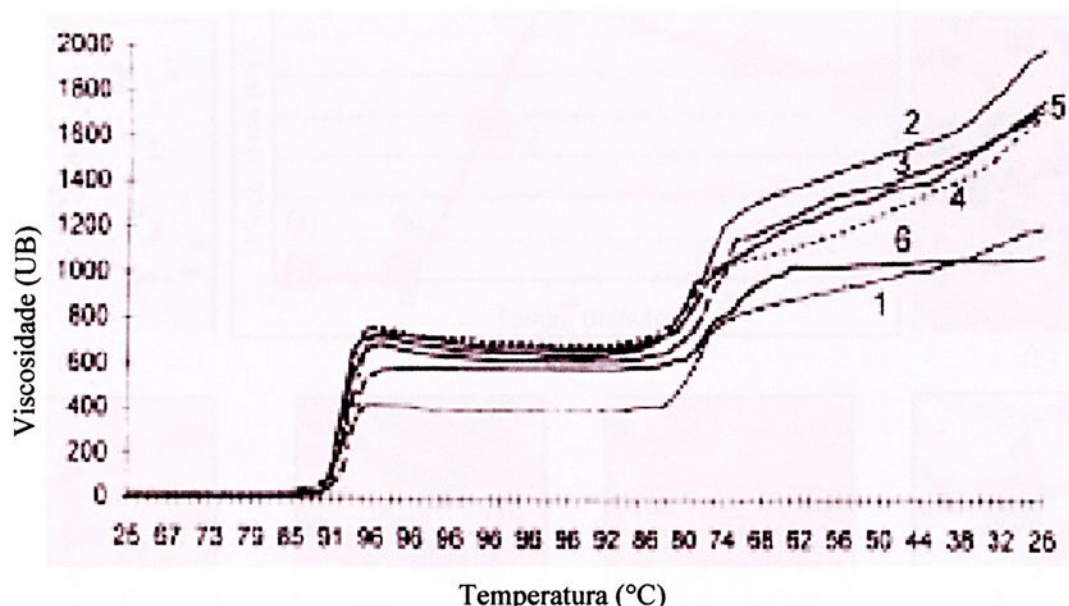


Figura 18 - Curvas de viscosidade durante a gelatinização do amido de milho com o aumento da concentração de solução de sacarose.

2.5.3.2.4- Temperatura e da Taxa de Aquecimento

O amido de milho “cru” quando visto ao microscópio mostra pequenos grãos intactos (Figura 19a). O uso da temperatura e da taxa de aquecimento adequadas permitem assegurar uma boa textura do gel formado (Figura 19f). Para aplicações que requerem máxima viscosidade, a maioria (aproximadamente 80%) dos grãos de amido deve estar altamente inchado com porcentagens pequenas (10% cada) de grãos “crus” e rompidos (Figura 19d). Quando o amido é tratado a baixa temperatura ou sofre um aquecimento muito rápido, o grau de inchamento será menor, os grãos ficarão intactos (Figuras 19b e 19c), a gelatinização irá ocorrer de forma incompleta e a pasta resulta em um produto fraco.

À temperaturas elevadas ou por tempos estendidos (Figura 19e), a pasta pode resultar em um produto de textura aderente e gomosa (LIGHT, 1990; NATIONAL STARCH FOOD INNOVATION, 1996a).

A taxa de aquecimento normalmente utilizada é de 1,5 °C/min porém, um rápido aquecimento é realizado até uma temperatura de início de teste, em geral a 45 °C ou 50°C (INTERNATIONAL STARCH INSTITUTE; CEREDA, 2001b).

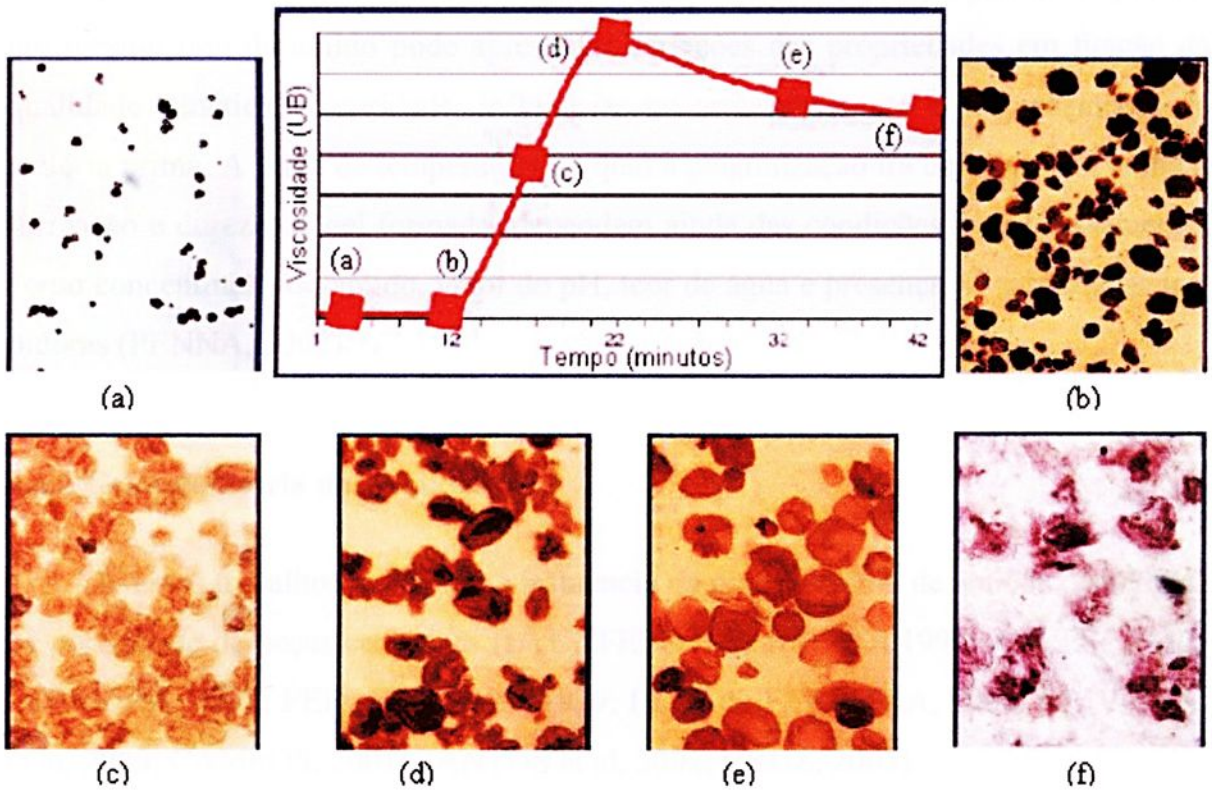


Figura 19- Curva de viscosidade do amido de milho ceroso com as respectivas imagens do progresso da gelatinização (NATIONAL STARCH FOOD INNOVATION, 1996b).

2.6 AMIDOS E SUAS CARACTERÍSTICAS

2.6.1 Amidos Utilizados na Conformação Cerâmica

Nos primeiros trabalhos, feitos por Lyckfeldt e Ferreira (1998), foram utilizados amidos de batata quimicamente modificados, tendo em vista, que seus tamanhos mé-

dios de partículas (20 μ m e 55 μ m) proporcionaram melhor controle dimensional e regularidade, em relação ao uso do amido de batata nativo.

A partir de então, os amidos comerciais, sem nenhuma modificação física ou química, começaram a ser estudados principalmente devido ao baixo custo, a fácil reprodutividade e evitando a presença de possíveis aditivos tóxicos (ALVES; TARÌ; FERREIRA, 1998; LEMOS; FERREIRA, 2000; CAMPOS, 2001).

Amidos de diferentes fontes vegetais possuem diferentes propriedades porém, um mesmo tipo de amido pode apresentar variações das propriedades em função da qualidade genética, maturidade, influências no armazenamento e processamento da matéria prima. A faixa de temperatura na qual a gelatinização irá ocorrer, bem como a formação e dureza do gel formado, dependem ainda das condições do processamento, como concentração do amido, valor do pH, teor de água e presença de substâncias inibidoras (PENNA, 2003).

2.6.2 Granulometria dos Amidos

Diversos trabalhos avaliaram a influência da granulometria de amidos comerciais na porosidade de peças cerâmicas (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998; ALVES; TARÌ; FERREIRA, 1998; FERREIRA et al, 1999; LEMOS; FERREIRA, 2000; OLIVEIRA, et al, 2000; CAMPOS, 2001; SANTOS et al, 2002; CRUZ, 2003).

O tamanho, a forma e a distribuição dos grãos de amido são parâmetros de grande importância no controle da porosidade e densidade final de cerâmicas porosas e densas, obtidas pelo método de conformação direta com amido (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998; CAMPOS, 2001).

A granulometria dos amidos varia em tamanho de 2 a 170 μ m, conforme o tipo. Na Tabela 4 encontra-se listada a distribuição de tamanhos de grãos de amidos, segundo o International Starch Institute (INTERNATIONAL STARCH INSTITUTE).

Uma forma de avaliar a granulometria de um material é pela análise quantitativa de suas imagens. As Imagens de partículas secas de amido dispersas sobre lâminas de vidro são adquiridas usando câmera digital montada em microscópio óptico, mediante iluminação de campo claro transmitido.



Após o processamento das imagens adquiridas, Campos (2001) obteve um comprimento médio de 16,5 e 9,7 μm , respectivamente, para o amido de batata e o amido de milho.

Tabela 4- Distribuição de tamanhos de grãos de amidos comerciais.

Amido	Faixa de tamanho de grãos (μm)	Tamanho médio (μm)
Milho	5 - 25	14
Mandioca	3 - 30	14
Araruta	9 - 40	23
Batata	10 - 100	36
Arroz ceroso	2 - 15	6

2.6.3 Densidade dos Amidos

A densidade dos amidos podem ser determinadas por picnometria de hélio, cujo aparelho, permite medir o volume de objetos sólidos de forma regular ou irregular, em pó ou peça.

Primeiramente, as amostras são secas para a eliminação da umidade. Uma pequena quantidade de amostra é “pesada” em um cadinho e levada ao aparelho onde o seu volume é determinado. A partir dos valores da massa conhecida e do volume calculado, obtém-se a densidade das amostras.

O valor obtido, após esta análise, foi de 1,542 g/cm^3 para o amido de batata e 1,524 g/cm^3 para o amido de milho (CAMPOS, 2001).

2.6.4 Estabilidade Térmica (Análise Termogravimétrica)

As peças devem ser calcinadas com um aumento lento de temperatura para permitir a liberação de gases provenientes do material orgânico (amido) de forma que a perda de massa e a contração sejam uniformes. A perda de massa do amido com o aumento da temperatura foi determinada pela Análise Termogravimétrica (ATG). A curva da massa, ou porcentagem da massa em função do tempo, chamada termograma, ou curva de decomposição térmica, revelou, ao final do teste com os amidos de batata e

de milho, uma perda inicial de massa a 100°C, devido à água existente no material. As perdas mais significativas ocorreram na faixa de 232 a 295 °C e 239 a 311°C, com pico em 280,3 °C e 289,5 °C, respectivamente para os amidos de batata e de milho, onde a massa se reduz a 35,5% e 28,8 %. Finalmente, a 800 °C a massa chega a 1,63% e 0,75 % do total.

As Figuras 20 e 21 apresentam as curvas termogravimétricas da porcentagem de massa e da sua derivada, em função da temperatura, para os amidos de batata e de milho (CAMPOS, 2001).

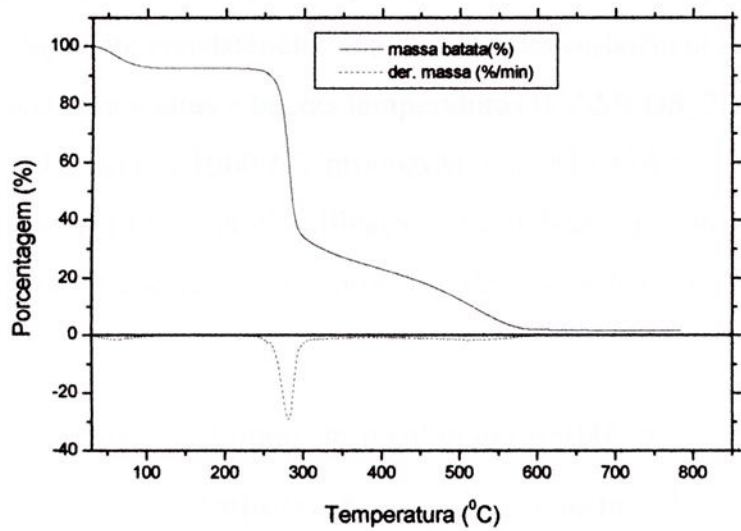


Figura 20- Curva Termogravimétrica do amido de batata

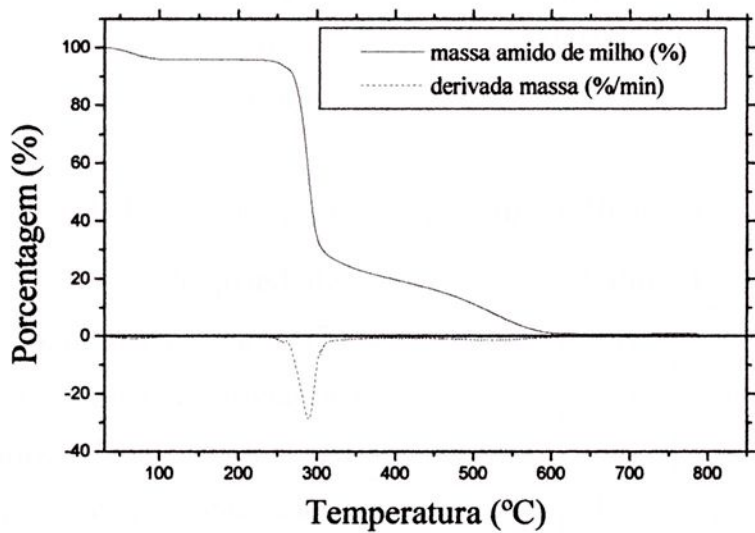


Figura 21- Curva Termogravimétrica do amido de milho

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Alumina A-1000 SG

A alumina é um material muito utilizado em materiais cerâmicos de alta tecnologia, devido às suas excelentes propriedades e cujo pó pode ser encontrado com pequeno tamanho de partícula e alto teor de pureza, condições ideais para a densificação.

Dentre as principais razões para o grande número de aplicações, pode-se destacar: alta pureza; excelente consistência; alta dureza; alta resistência ao ataque químico; alta resistência mecânica a altas e baixas temperaturas (CAMPOS, 2001).

A alumina calcinada A-1000 SG produzida pela ALCOA SA, possui 99,8 % de pureza, apresenta fase alfa e sua classificação SG, indica super moída para o último cristal. As impurezas presentes e suas propriedades estão listadas nas Tabelas 5 e 6 (ALMATIS).

Tabela 5- Impurezas da alumina A-1000 SG.

Impurezas	% m/m
Na ₂ O	0,07
Fe ₂ O ₃	0,02
MgO	0,04
SiO ₂	0,03
CaO	0,02

Tabela 6- Propriedades da alumina A-1000 SG.

Propriedade	Valor	Unidade
Tamanho de partícula / D50 Diag Sedim	0,4	µm
Área de superfície específica (BET)	8,4	m ² /g
Temperatura de sinterização / 1h patamar	1.540	°C
Densidade após sinterização	3,85	g/cm ³
Retração	17,5	%

Os materiais de alumina obtidos com alta densidade aparente (98% ou mais), possuem, a 20°C, as características listadas na Tabela 7 (NIST, 2004).

Tabela 7- Característica de materiais de alumina de alta densidade.

Característica	Valor	Unidade
Resistência média à flexão (σ_{50})	380 (± 50)	MPa
Resistência característica do material (σ_0)	395 (± 25)	MPa
Módulo de Weibull (m)	11	
Dureza (Vickers, 1kg)	15 (± 2)	GPa

3.1.2 Amidos

Para a obtenção de peças cerâmicas densas é necessário reduzir ao máximo a quantidade de amido e de água, e isto não só reduz a resistência a verde mas, tende a gerar peças de menor homogeneidade, comprometendo a densificação.

O emprego de um amido de menor granulometria permite envolver uma maior área do pó cerâmico, garantindo melhor resistência a verde em condições de pequena quantidade de amido. O amido de arroz é o que possui menor tamanho de grãos mas não chega a produzir um gel firme, necessário para a resistência do corpo cerâmico verde. Por outro lado, o amido de batata é o que possui maior poder de absorção de água e o que produz o gel mais forte porém, possui o maior tamanho de grãos, o que dificulta a obtenção de peças densas, sem porosidade.

Para melhor compreender o comportamento dos diferentes amidos disponíveis no comércio e selecionar o mais indicado ao processamento de cerâmicas densas, foi realizado um ensaio de gelatinização. Este ensaio, consistiu no aquecimento de soluções de amido (25% em água), contidas em potes transparentes, que foram fotografados para verificação das faixas de temperaturas de inchamento e gelificação.

Este ensaio se fez necessário, tendo em vista que, a análise de viscosidade através do viscoamílografo, não reproduz o que ocorre no processamento cerâmico, em que os grãos ficam confinados na matriz cerâmica, não havendo condições para o seu rompimento.



Este ensaio, inédito em termos de processamento cerâmico, além de melhor simular as condições da técnica de conformação com amido, apresenta como vantagens:

- Facilidade de realização
- Ampla variação das condições do ensaio (teor de amido, temperatura e tempo)
- Obtenção de um gel (com maior teor de amido) para avaliação adicional

Os amidos utilizados e seus produtores estão listados na Tabela 8 e suas composições, indicadas nas embalagens dos produtos, se encontram na Tabela 9.

Tabela 8- Amidos utilizados no ensaio de gelatinização e seus produtores.

Amido	Produzido por:
Milho	Refinações de Milho, Brasil Ltda
Batata e Arroz	YOKI Alimentos S.A.
Mandioca	Dafap's Ind. e Com. de Produtos Alimentícios Ltda
Araruta	Mariza Alimentos S.A.

Tabela 9- Composição média dos amidos (em 20g).

Amido	Carboidratos (% m/m)	Proteínas (% m/m)	Outros (mg)
Milho	90,0	0	0
Batata	80,0	0	0,30 Fe
Arroz	80,0	7,5	0,40 Fe
Mandioca	85,0	0	3,00 Ca
Araruta	84,5	0,4	0,24 Fe

Durante o ensaio de gelatinização foi observado que a faixa de inchamento dos grãos de amido é bem diferenciada no processo de gelatinização e que, não havendo rompimento dos grãos, esta pasta pré-gelatinizada ao ser resfriada, mantém suas características, não gelificando. Retomado o aquecimento, formará normalmente um gel, sem perdas significativas de consistência e resistência.

A granulometria dos amidos de batata e de milho foi determinada pelo processamento de imagens obtidas por microscopia óptica.

3.1.3 Defloculante

O defloculante utilizado foi o Disperlan PL1-A, um poliacrilato de amônio produzido pela Lambra Produtos Químicos Auxiliares, empresa filial do grupo italiano Lamberti S.P.A. Este defloculante foi escolhido em função de seu conhecido poder de dispersão sobre a alumina.

A dosagem deste defloculante, indicada pelo fabricante, é de 0,05 a 0,50% do produto calculada sobre a quantidade de material seco na carga. Como se trata da obtenção de uma barbotina densa, optou-se pelo uso da maior porcentagem, 0,50%.

Para auxiliar na defloculação das suspensões cerâmicas de alumina, foi utilizado açúcar (100 % sacarose), da marca UNIÃO produzido pela Copersucar.

Baseado nos estudos de SIKORA et al (1999), o teor de açúcar utilizado será igual ao teor de amido (50% m/m), afim de não comprometer a gelatinização.

A utilização de um auxiliar de defloculação, é algo inédito em termos de conformação cerâmica por consolidação com amido.

3.1.4 Dopante

Foi utilizado o óxido de magnésio (MgO) fornecido pela LABSYNTH, com teor de pureza de 98,0 % e densidade, determinada por picnometria de Hélio, de 3,136 g/cm³. A Tabela 10 apresenta o teor de impurezas deste produto.

Tabela 10- Teor de impurezas do óxido de magnésio.

Impurezas	% m/m
Arsênico (As)	0,0002
Cálcio (Ca)	1,00
Cloretos (Cl)	0,10
Ferro (Fe)	0,05
Sulfatos (SO ₃)	0,50
Metais pesados (c/ Pb)	0,003
Insolúveis em ácido acético	0,05

3.2 ENSAIOS COM OS AMIDOS

O objetivo destes ensaios foi a verificação, de forma simples, das principais propriedades dos amidos comerciais, como faixa da temperatura de gelatinização, consistência e resistência do amido gelificado, a fim de melhor avaliar o processo de gelatinização, bem como, selecionar os amidos mais aptos para a conformação de corpos cerâmicos densos.

3.2.1 Ensaio de Gelatinização

Amostras de massas iguais (25 % em massa) de amido de milho, batata, mandioca, araruta e arroz foram colocadas em recipientes plásticos indicados de A a E, respectivamente. Receberam a mesma quantidade de água destilada e foram homogeneizados. Em seguida os recipientes foram tampados e colocados na estufa (Figura 22).



Figura 22- Recipientes plásticos com amostras de amidos de Milho, Batata, Mandioca, Arroz e Araruta, indicados de A a E, respectivamente, para o ensaio de gelatinização.

O aquecimento foi lento e controlado de forma que, a partir dos 50 °C, houvesse uma taxa de 5°C a cada 15 minutos ($\sim 0,33$ °C/min). Desta forma, as amostras foram observadas e fotografadas a intervalos regulares de tempo e temperatura. Através da observação das imagens obtidas, foram avaliadas as faixas de temperaturas correspondentes ao inchamento dos amidos e à gelificação das pastas.

Depois dos 85°C, a estufa foi desligada e, após o resfriamento, as amostras foram destampadas e secas a 45°C. As pastilhas de amido obtidas foram desmoldadas para avaliação qualitativa como aspecto, tempo de secagem e facilidade de desmolde.

3.2.2 Ensaio de Resistência à Compressão

As pastilhas obtidas no ensaio de gelatinização, permaneceram à temperatura ambiente por aproximadamente 24 horas, para uma secagem adicional, sendo então, submetidas a um ensaio de resistência à compressão.

Este ensaio consistiu na aplicação de duas cargas, de 150,5 gf e de 310,0 gf, sobre as pastilhas, através de um disco de diâmetro igual a 15 mm, preso em uma haste (Figura 23a) cujo deslocamento (Figura 23b) foi verificado durante o ensaio. O peso inicial do conjunto sobre a pastilha foi desprezado e as medições, realizadas com paquímetro, registraram a distância da haste com relação ao suporte superior, antes e após a aplicação das cargas, ou seja, o deslocamento inicial (d_i) e o deslocamento final (d_f) para cada carga aplicada.

O deslocamento percentual ($d\%$) é obtido pela equação 1.

$$d\% = \frac{d_f - d_i}{d_i} 100 \quad (1)$$

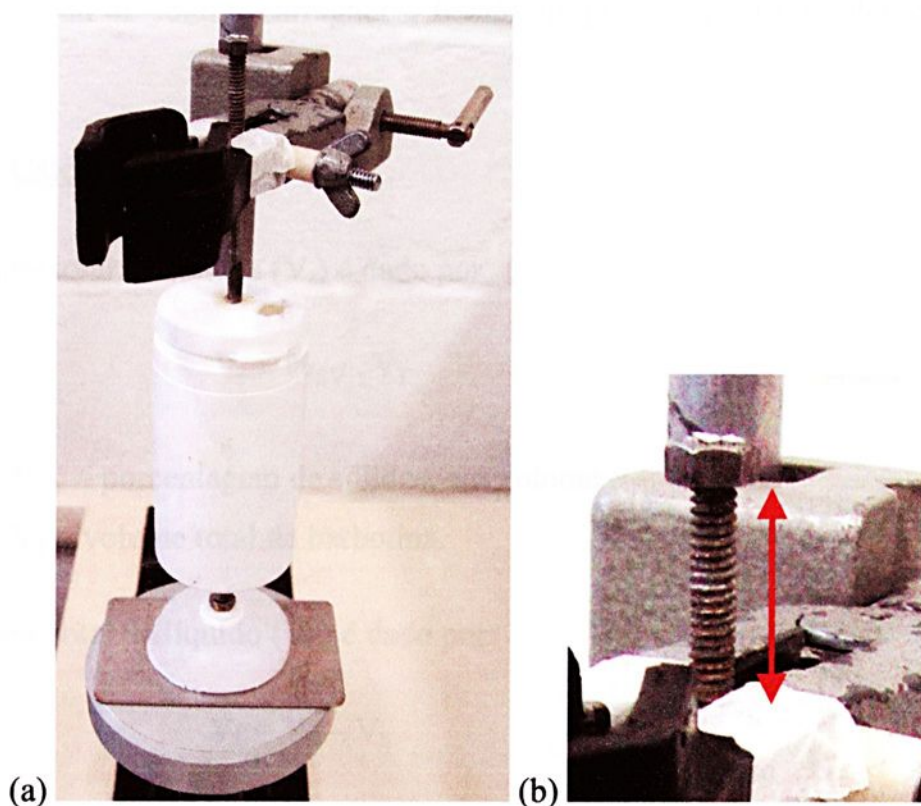


Figura 23- (a) Montagem para o ensaio de resistência à compressão em pastilhas de amido. (b) Detalhe ampliado do espaçamento antes da aplicação das cargas.

As amostras foram avaliadas quanto ao deslocamento percentual produzido pelas cargas aplicadas, como também, pelo aspecto e consistência apresentados pelas pastilhas após o ensaio.

3.2.3 Ensaio de Granulometria

Os amidos de batata e de milho foram secos e dispersos sobre uma lâmina de vidro. As imagens obtidas por microscopia óptica foram processadas para a determinação do tamanho e da faixa de distribuição de seus grãos. Este ensaio encontra-se descrito no Apêndice A.

3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.3.1 Determinação das Composições

Baseado na densidade da alumina e do amido, o volume dos componentes foi calculado e o total de sólidos carregados, fixado em porcentagem do volume (CAMPOS, 2001).

3.3.1.1 Cálculos

O volume total de sólidos (V_s) é dado por:

$$V_s = \%_{SV} \cdot V_T \quad (2)$$

onde : $\%_{SV}$ – porcentagem de sólidos, em volume

V_T – volume total da barbotina.

O volume total de líquido (V_L) é dado por:

$$V_L = V_T - V_s \quad (3)$$



As massas de amido (m_{amido}), de alumina ($m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) e de água ($m_{\text{H}_2\text{O}}$), são dadas por:

$$m_{\text{amido}} = (V_s \cdot \% \text{amido}) \cdot me_{\text{amido}}, \quad (4)$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = (V_s \cdot \% \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot me_{\text{Al}_2\text{O}_3}, \quad (5)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = V_L \cdot me_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (6)$$

Como $\% \text{amido} + \% \text{Al}_2\text{O}_3 = 100\%$ (7)

A massa específica final (me_F) de cada composição, pode ser obtida através da massa total (m_T):

$$m_T = m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{amido}} + m_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (8)$$

Fazendo: $\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{(m_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot 100)}{m_T};$ (9)

$$\% \text{amido} = \frac{(m_{\text{amido}} \cdot 100)}{m_T}; \quad (10)$$

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{(m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 100)}{m_T}. \quad (11)$$

Utilizando a regra da mistura (Equação 12), e sabendo que a água destilada e a alumina utilizada apresentam massa específica de 1,00 e 3,85 g/cm³, respectivamente, teremos:

$$\frac{100\%}{me_F} = \frac{\%A}{me_A} + \frac{\%B}{me_B} + \frac{\%C}{me_C}, \quad (12)$$

ficando:

$$\frac{100\%}{me_F} = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{3,85} + \frac{\% \text{amido}}{me_{\text{amido}}} + \frac{\% \text{H}_2\text{O}}{1,00} \quad (13)$$

Assim, para obter a massa específica final, basta informar os percentuais a serem utilizados, sabendo que a densidade dos amidos de batata e de milho são, respectivamente, 1,54 e 1,52 g/cm³.

O volume de barbotina é dependente do volume do moinho (V_{moinho}), que é dado por:

$$V_{\text{moinho}} = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot L}{4} \quad (14)$$

Sendo o volume das esferas 50% V_{moinho} e o Fator de empacotamento das esferas, adotado $FE_{\text{esferas}} = 0,74$, o Volume da barbotina ($V_{\text{barbotina}}$) é dado por:

$$V_{\text{barbotina}} = 25\% \cdot V_{\text{moinho}} + 26\% \cdot (50\% \cdot V_{\text{moinho}}) \quad (15)$$

A partir do volume do moinho de 255 cm^3 , o volume das esferas (considerando 50% do volume do moinho e um fator de empacotamento de 0,74), resultou em $94,35 \text{ cm}^3$, enquanto que o volume da barbotina resultou em $96,90 \text{ cm}^3$.

Como em pequenos recipientes a influência das paredes reduz significativamente o fator de empacotamento (VAN VLACK, 1973) e, não necessitando de maior quantidade de material, foi adotado 80 cm^3 para o volume da barbotina.

3.3.1.2 Definição das Composições

Para se obter peças de alta densidade é preciso trabalhar com a menor quantidade possível de ligante e com o máximo teor de sólidos.

Após uma verificação inicial, constatou-se que soluções de alumina, com baixo teor de amido (aproximadamente 3%), podem ser trabalhadas com um teor de sólidos de até 60 %. Com a utilização de amido pré-gelatinizado e o dopante, a viscosidade da solução aumenta dificultando a moldagem. Em função disto, foi definido inicialmente para todas as composições, um teor de sólidos de 55% em volume e, para os amidos, uma concentração de 3%, 0,5% e 0,3% em volume. O teor de açúcar utilizado foi equivalente ao teor de amido porém, sobre a massa de sólidos. O óxido de magnésio foi utilizado nas concentrações de 0,3% e 0,03%, sobre a massa de sólidos.

A fim de melhor organizar os ensaios e permitir melhores parâmetros para verificar a influência das variáveis envolvidas no processo, estes foram divididos em lotes.



Lote 1: Verificação da influência do tipo de amido e da pré-gelatinização:

Os valores encontrados para estas composições, considerando 80 cm³ de solução, 55% de sólidos e 3% de amido, estão listados na Tabela 11 e as especificações da utilização dos amidos, estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 11- Composições para as amostras do lote 1.

Tipo de amido	(%)		(g)		
	Amido	Al ₂ O ₃	Amido	Al ₂ O ₃	Água
Batata	3,00	97,00	2,035	164,318	36,00
Milho	3,00	97,00	2,012	164,318	36,00

Tabela 12- Especificações para as amostras do lote 1.

Amostras	Especificação
1	Amido de batata - pó
2	Amido de milho - pó
3	Amido de batata - pré-gelatinizado
4	Amido de milho - pré-gelatinizado

Lote 2: Verificação da influência do açúcar como auxiliar de defloculação e do óxido de magnésio como dopante.

Os valores encontrados para estas composições, considerando 80 cm³ de solução, 55% de sólidos e 0,5% de amido de batata pré-gelatinizado, são listados na Tabela 13.

Tabela 13- Composições para as amostras do lote 2.

Amostras	(%)		(g)			(0,5% m/m)	(0,3% m/m)
	Amido	Al ₂ O ₃	Amido	Al ₂ O ₃	Água	Açúcar (g)	MgO (g)
5	0,5	99,50	0,335	168,553	36,00	---	---
6	0,5	99,50	0,335	168,553	36,00	0,844	---
7	0,5	99,50	0,335	168,553	36,00	---	0,507

Lote 3: Verificação da influência combinada do açúcar e do óxido de magnésio.

Os valores encontrados para estas composições, considerando 80 cm³ de solução, 55% de sólidos, 0,3 % de amido de batata pré-gelatinizado estão listados na Tabela 14.

Tabela 14- Composições para as amostras do lote 3.

	(%)		(g)			(0,3% m/m)	(0,03% m/m)
Amostras	Amido	Al ₂ O ₃	Amido	Al ₂ O ₃	Água	Açúcar (g)	MgO (g)
8	0,3	99,70	0,201	168,892	36,00	0,507	- - -
9	0,3	99,70	0,201	168,892	36,00	0,507	0,338

Lote 4: Confecção de amostras prensadas para comparação dos resultados.

Finalmente, para comparação dos resultados, foram produzidas amostras por prensagem uniaxial. O pó de alumina (cerca de 150 g) foi misturado com 10% de álcool polivinílico (PVal), para confecção de cerca de 40 corpos de prova (cdp).

Lote 5: Confecção de amostras de formas complexas.

Para confirmar a viabilidade desta técnica, foram produzidas peças cerâmicas com diferentes formas geométricas, utilizando a composição da amostra de número 6, ou seja, com 55% de sólidos, 0,5% de amido de batata pré-gelatinizado e 0,5% de açúcar.

3.3.2 **Processamento**

3.3.2.1 **Preparo dos Pós de Alumina e Amido**

Os pós de alumina e amido foram peneirados a fim de se eliminar possíveis aglomerados ou mesmo impurezas. Como o amido é higroscópico, o mesmo foi seco antes dos ensaios. As “pesagens” foram feitas em balança analítica (Figura 24).



Figura 24- Balança analítica Marca Tecnal com precisão de $\pm 0,001$ g.

3.3.2.2 Mistura

Nos ensaios com o **amido em pó**, toda a massa calculada para a água e para o pó de amido, mais a metade da massa calculada para a alumina, foram colocados em um pequeno moinho de bolas (Figura 25), sendo misturados por 30 min. A partir de então e, a cada 15 min de moagem, 3 gotas de dispersante mais $\frac{1}{4}$ da massa da alumina restante era adicionada ao moinho. Após adicionar toda a alumina, a mistura transcorreu por 30 min.

A adição fracionada da alumina foi necessária, por se tratar de um moinho de baixa energia e de pequeno tamanho.

O procedimento para obtenção da **pasta de amido pré-gelatinizado**, consistiu da mistura de toda a massa calculada para o amido com metade da massa calculada para a água em um frasco que foi tampado e, sob agitação, foi aquecido a 80°C para o amido de batata e a 70°C para o amido de milho por 10 minutos, para que ocorresse apenas o inchamento dos grãos (1ª etapa da gelatinização). A pasta resultante foi então colocada no moinho (Figura 25) que recebeu o restante da água e metade da massa calculada para a alumina, sendo processada, de modo análogo ao ensaio com o pó de amido.

Os aditivos (açúcar e MgO), quando presentes, foram adicionados no início da mistura, para conferir melhor homogenização à barbotina.

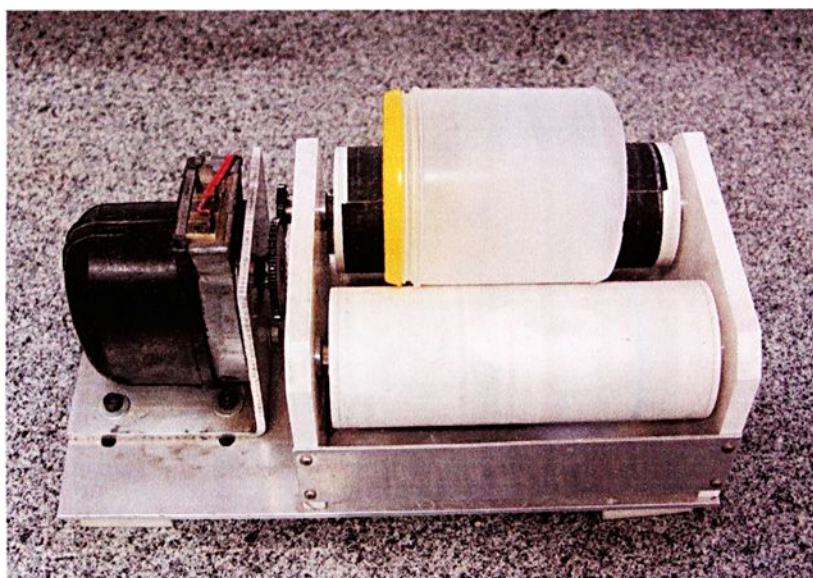


Figura 25- Moinho de bolas

A faixa de rotação, em rpm, do moinho foi determinado usando a expressão (16).

$$\frac{23}{\sqrt{D}} \text{ a } \frac{27}{\sqrt{D}} \quad (16)$$

Com o diâmetro do recipiente de 60 mm, a faixa de rotação resultou entre 94 a 110 rpm. Portanto, optou-se por uma rotação de 100 rpm.

3.3.2.3 Desaeração

Para efetuar a remoção do ar da barbotina, foi confeccionado um desaerador do tipo bomba ou trompa a jato d'água, conforme mostra a Figura 26. O frasco do moinho foi colocado no recipiente de vácuo para remoção do ar, obtida por meio do desaerador ligado a uma torneira. A máxima pressão obtida, equivale à tensão de vapor d'água que, a 20°C vale 17,5 mmHg (0,02302 atm ou 0,02333 bar) (FERRAZ NETO, 2004).

Para melhorar a eficiência da desaeração, tendo em vista que a alta viscosidade da barbotina dificulta a saída das bolhas de ar, o recipiente de vácuo contendo o frasco com a barbotina, foi submetido a vibração por 3 minutos.



Figura 26- Desaerador (trompa a jato d'água)

3.3.2.4 Moldagem

O molde utilizado foi composto por um recipiente plástico (polietileno) de fundo plano com aproximadamente 100 cm^2 e com tampa para vedação. Uma aleta desmontável feita de alumínio impermeabilizado, na forma de lâminas regularmente espaçadas sobre um suporte, completa o molde, permitindo formar cavidades retangulares de aproximadamente $60 \times 60 \times 6\text{ mm}$ (Figura 27).



Figura 27- Molde para gelatinização.

O material de alumínio impermeabilizado e a aleta desmontável, foram definidos devido a possibilidade de reutilização e a facilidade na montagem e desmontagem do molde. Vários materiais plásticos (polietileno e acrílico) utilizados inicialmente para as lâminas, sofreram deformações após alguns ciclos de aquecimento.

Este molde, permite a obtenção de peças uniformes, sem necessidade de acabamento e nas dimensões necessárias para o ensaio de resistência mecânica.

3.3.2.5 Gelatinização

A barbotina foi vazada no molde e este, foi tampado e levado à estufa (Figura 28), permanecendo por 30 minutos à temperatura de 75 °C para o amido de batata e 85°C para o amido de milho. O material permaneceu na estufa durante o resfriamento.

3.3.2.6 Secagem

A secagem foi realizada em estufa (Figura 28) a 75°C por 30 min. Depois do desmolde, as peças foram submetidas a uma secagem adicional, a 110°C por 1 hora. Uma secagem muito rápida poderia causar tensões, gerando perda de resistência a ver-de e até mesmo trincas no material.



Figura 28- Estufa para gelatinização e secagem das amostras.

3.3.2.7 Prensagem

Para comparar os resultados obtidos pelo método de conformação por consolidação com amido, foram produzidas peças por prensagem, utilizando prensa hidráulica unidirecional (Figura 29).

Para a confecção dos corpos de prova, o pó de alumina foi misturado com 10% de solução de PVal (ligante) em almofariz manual e peneirado várias vezes para garantir boa homogeneização. Com o pó assim preparado, encheu-se o molde de aço desmontável com área de $40,5 \times 5,25 \text{ mm}^2$ (próprio para barras e levemente lubrificado com estearina) que foi submetido a uma pré-carga de 200 kgf para acomodação do material e saída do ar e, posteriormente a uma prensagem de 40 MPa por 45 segundos, aproximadamente.

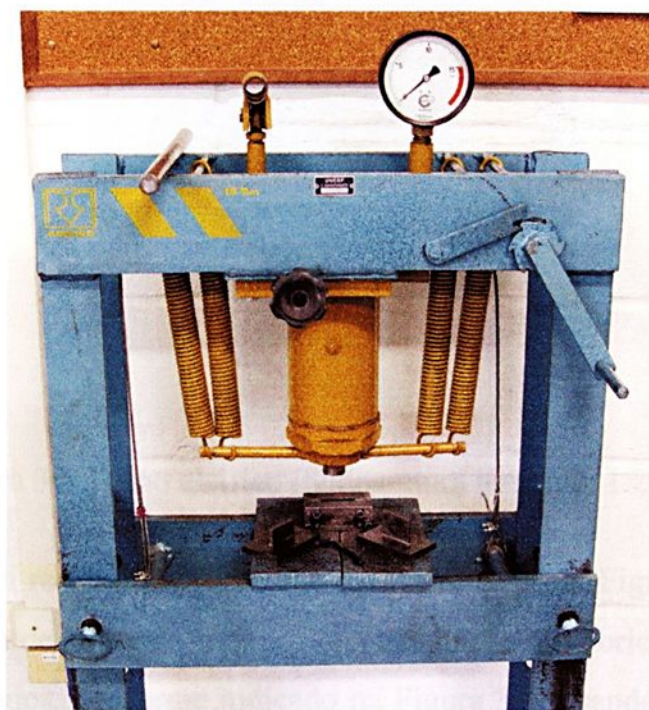


Figura 29- Prensa hidráulica unidirecional com molde de aço desmontável.

3.3.2.8 Queima e Sinterização

O emprego de ciclos diferentes para a queima e sinterização, constitui um recurso de baixo custo e de melhor controle das taxas de aquecimento.

No processo de obtenção de cerâmicas porosas utilizando composições de 10 a 30% de amido, necessita-se de uma baixa taxa de aquecimento, 1 a 3 °C/min, para permitir a eliminação do teor de material orgânico sem danos à peça cerâmica.

Como neste trabalho é empregada pequena quantidade de amido (□ 3%), utilizou-se uma taxa de aquecimento um pouco mais alta, de 5 °C/min. Como a curva termogravimétrica dos amidos indica a eliminação quase total da matéria orgânica a 600°C, esta foi a temperatura escolhida para a queima das peças em forno elétrico (Figura 30), com um patamar de apenas 30 minutos.



Figura 30- Forno elétrico (temperatura máxima: 1.200°C)

A sinterização foi realizada a 1.600 °C, em forno elétrico (Figura 31) com patamar de 60 min. A taxa de aquecimento, por recomendação do fabricante do forno, foi realizada em três estágios, conforme indicado na Figura 32, visando uma rápida taxa de aquecimento sem comprometer a integridade do forno. A curva de sinterização correspondente é exibida na Figura 32.

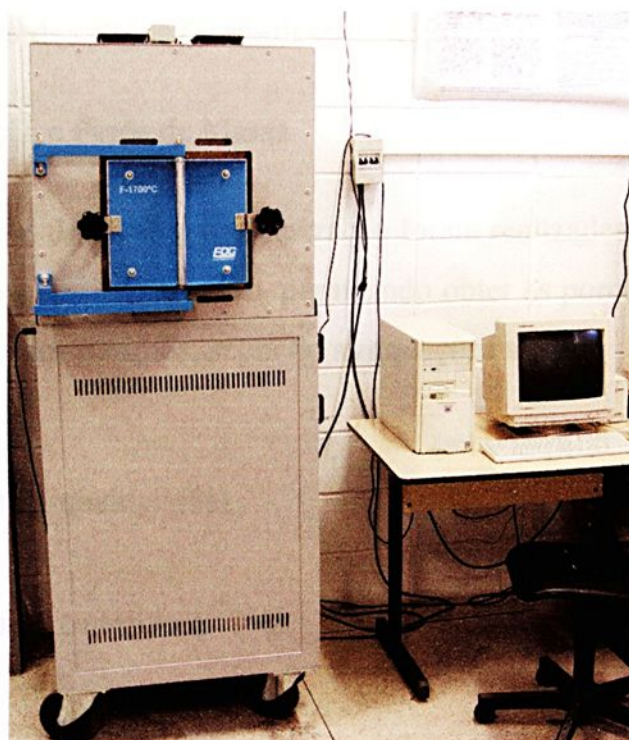


Figura 31- Forno elétrico (temperatura máxima: 1.700°C) acoplado ao computador.

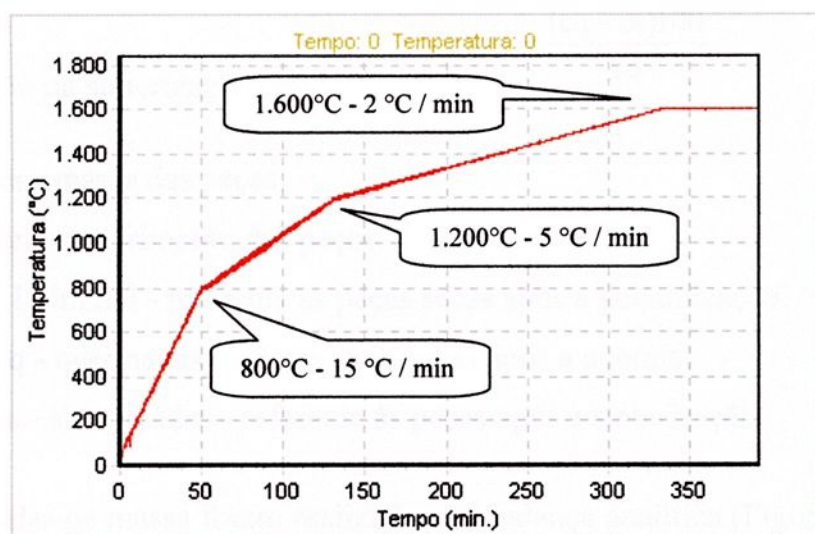


Figura 32- Curva de sinterização das amostras de alumina, indicando as taxas de aquecimento.

3.3.3 Caracterização das Peças Cerâmicas

3.3.3.1 Contração e Perda de Massa

Durante as etapas de queima e sinterização foram realizadas as medidas de massa e de comprimento dos corpos de prova, permitindo obter as porcentagens para a perda de massa e contração dos mesmos, segundo as equações abaixo.

$$\text{Perda de massa na queima (\%)} \quad P_{m.q} = \frac{(m_i - m_q)100}{m_i} \quad (17)$$

$$\text{Perda de massa na sinterização (\%)} \quad P_{m.s} = \frac{(m_q - m_s)100}{m_q} \quad (18)$$

$$\text{Contração na queima (\%)} \quad \text{Cont.q} = \frac{(c_i - c_q)100}{c_i} \quad (19)$$

$$\text{Contração na sinterização (\%)} \quad \text{Cont.s} = \frac{(c_q - c_s)100}{c_q} \quad (20)$$

Onde, **m** - massa das peças.

c - comprimento das peças.

i - inicial - referente às peças secas após a gelatinização.

q - queimadas - referente às peças após a queima.

s - sinterizadas - referente às peças após a sinterização.

As medidas de massa foram realizadas em balança analítica (Figura 24) enquanto que as medidas de comprimento foram realizadas usando-se um paquímetro marca Mitutoyo com precisão de $\pm 0,05$ mm.

3.3.3.2 Resistência Mecânica

A resistência mecânica de um material pode ser descrita como o nível de tensão no qual ocorre a fratura. Uma vez que os materiais fraturam em diferentes níveis de



tensão, sob carregamentos diferentes (compressão, tração ou flexão), é necessário especificar o teste utilizado na obtenção de um determinado valor (PIORINO, 1990; CAMPOS, 2001).

O ensaio de flexão é muito utilizado, devido ao baixo custo e por ser fácil de ser conduzido, além de produzir resultados confiáveis. Os dois métodos normalmente utilizados para o ensaio são os carregamentos de 3 e 4 pontos.

Neste trabalho, o limite de resistência a flexão dos corpos de provas (cdps), de tamanho aproximado de 5x5x30 mm, foi determinado utilizando-se o ensaio com três pontos, com um vão de 21 mm e uma taxa de deformação de 0,5 mm/min (Figura 33), baseado na norma ASTM C674-88.

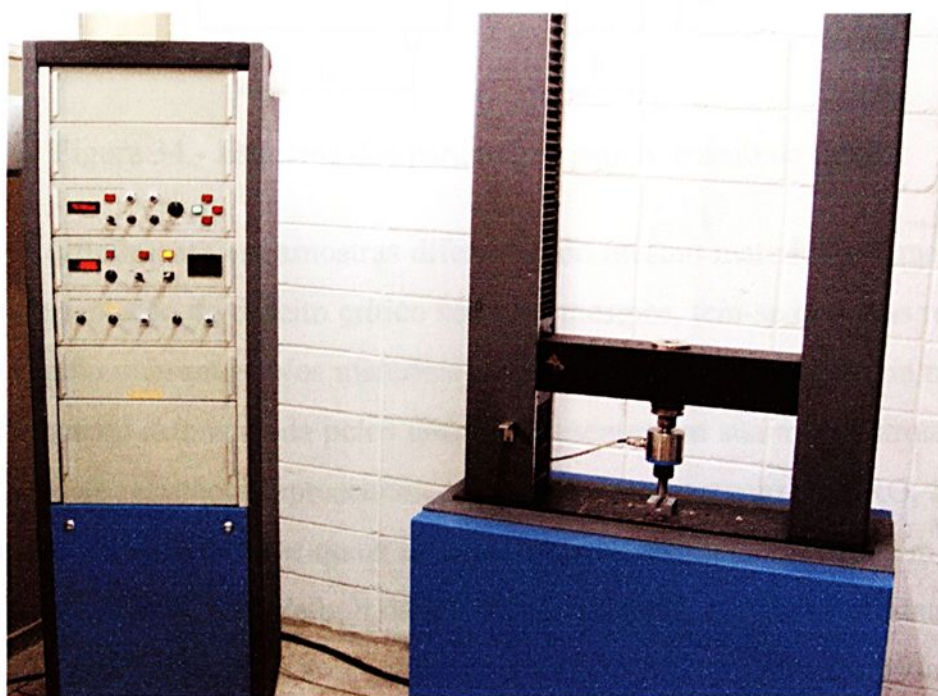


Figura 33- Equipamento para ensaios mecânicos (EMIC), acoplado a uma célula de carga de 1.000 kgf.

Para determinar a tensão de ruptura (σ), foi utilizada uma relação extraída da teoria da elasticidade e, de acordo com a maioria dos textos técnicos (PIORINO, 1990; CAIRO, 1990; CAMPOS, 2001):

$$\sigma = \frac{3}{2} \frac{Q}{bh^2} (L - l) \quad (21)$$

onde, de acordo com o esquema apresentado na Figura 34, tem-se:

Q - carga aplicada

h - espessura da amostra

b - largura da amostra

L - comprimento do vão maior

l - comprimento do vão menor

Para o ensaio de flexão de 3 pontos basta igualar **l** (vão menor) a zero.

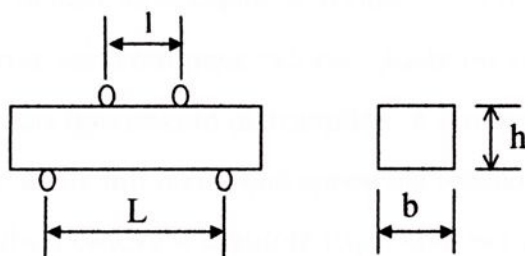


Figura 34 - Esquema dos parâmetros para o ensaio de flexão.

Como dificilmente em amostras diferentes do mesmo material, o tamanho, localização e a orientação do defeito crítico serão os mesmos, tem-se que suas resistências mecânicas serão diferentes. Nos materiais cerâmicos, em que a resistência mecânica é significativamente influenciada pelos defeitos presentes em sua microestrutura, os valores medidos de resistência apresentam um grande espalhamento (CAIRO, 1990).

Para prever situações nas quais os experimentos resultam em dados muito variáveis o físico sueco Wallodi Weibull desenvolveu, em 1939, um método estatístico para obter a probabilidade de falha sobre uma certa tensão. Este método estatístico é assim, o mais adequado aos materiais cerâmicos.

Weibull assumiu que a probabilidade de ruptura (P) é proporcional a uma função da tensão $f(\sigma)$ e do volume do corpo isto é:

$$P = \int_V f(\sigma) dV \quad (22)$$

Weibull propôs uma forma particular para $f(\sigma)$,

$$f(\sigma) = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \quad (23)$$

onde:

σ_0 - resistência característica do material que depende da função de distribuição;

m - módulo de Weibull que é relacionado à homogeneidade do material.

À medida que m tende a zero, $f(\sigma)$ tende a 1, de tal forma que a probabilidade de ruptura será igual a 100% para todos os valores de tensão. Neste caso, o material seria tão frágil que qualquer tensão seria capaz de rompê-lo. À medida que m tende ao infinito, a fratura irá ocorrer somente para valores iguais ou superiores a σ_0 . Neste caso todos os defeitos estariam igualmente distribuídos, e o material cerâmico teria o comportamento semelhante ao de um metal que apresenta tensão de ruptura característica.

Desta forma, Weibull obteve a seguinte expressão para a probabilidade de fratura acumulada:

$$P = 1 - e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m} \quad (24)$$

Esta expressão pode ser transformada em uma equação da reta segundo um sistema de eixos:

$$\ln \left\{ \ln \left[\frac{1}{1-P} \right] \right\} \text{ x } \ln \sigma, \quad (25)$$

ficando:

$$\ln \left(\ln \frac{1}{1-P} \right) = m(\ln \sigma) - m(\ln \sigma_0) \quad (26)$$

Através de regressão linear determina-se os parâmetros m e σ_0 , sendo:

m a inclinação da reta e

$m(\ln \sigma_0)$ o coeficiente linear.

Para a aplicação da estatística de Weibull é importante saber que o valor de m , estabiliza em função do número de amostras (número de cdp), devendo ser no mínimo, de 30 valores válidos.

O estimador escolhido, e o mais utilizado, é dado por:

$$P = \frac{j - 0,5}{N} \quad (27)$$

onde N é o número de amostras e j é a variação (de 1 a N), necessária para gerar os valores de probabilidade (de 0 a 1) (CAMPOS, 2001; MONTEIRO, 2001; WU; JI-ANG, 2003).

3.3.3.3 Porosidade e Densidade Aparente

O método utilizado foi retirado da norma ASTM C20-87. Baseado no princípio de Arquimedes, esse método é usado para avaliar e comparar produtos porosos e/ou de geometria irregular que não são atacados por água.

Segundo o princípio de Arquimedes, determinado corpo (C) de massa (m), submerso total ou parcialmente num fluido de densidade (ρ), sofre a ação de uma força dirigida de baixo para cima (contrária à força gravitacional) denominada empuxo (E), cuja intensidade é igual ao peso da massa de fluido deslocado pelo corpo C (quando tanto o corpo quanto o fluido estiverem em equilíbrio estático).

O empuxo (E), dado pela Equação 28 e ilustrado na Figura 35, não depende do material constituinte do corpo submerso, mas somente do seu volume (V) submerso e da densidade (ρ) do fluido que o recebe.

$$E = \rho g V \quad (28)$$

onde, g é a aceleração da gravidade local.

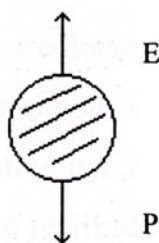


Figura 35 - Esquema das forças de Empuxo e Peso Imerso de um corpo imerso.

A força peso efetiva ou peso imerso (P_i) experimentada por um corpo submerso é a diferença de seu peso seco (P_s) pelo empuxo (E), como mostra a equação 29. Observe que P_i pode ser positivo ou negativo, indicando que o tal corpo irá submergir ou flutuar, respectivamente (FERRAZ NETTO, 2004).

$$P_i = P_s - E \quad (29)$$

Como $P = m g$, substituindo os termos, tem-se:

$$m_i g = m_s g - \rho g V \quad (30)$$

como g se anula e $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$,

$$V = m_s - m_i \quad (31)$$

Se o corpo em questão, apresentar alguma porosidade, estas equações (29 a 31) deverão levar em consideração a diferença de peso oriundo dos poros. Isto é obtido pela fervura do corpo no líquido para que o ar dos poros seja substituído pela água. Uma pesagem úmida (P_u) deste corpo irá fornecer, então, o peso seco do corpo mais o peso da água ($P_{\text{água}}$) contida nos poros (equação 32) e o Volume do corpo será dado pela equação 34.

$$P_u = P_s + P_{\text{água}} \quad (32)$$

Substituindo o peso seco pelo peso úmido, na equação 30, tem-se:

$$m_i g = m_u g - \rho g V \quad (33)$$

$$V = m_u - m_i \quad (34)$$

As amostras foram medidas em diferentes situações, como segue:

- Massa imersa (m_i) – a amostra é colocada em água destilada e ferve por 2h, dentro de um recipiente sem contato com as paredes. Depois da fervura, a amostra esfria, em temperatura ambiente e por 24h, sempre dentro da água, sendo então medida a massa. Esta medida é realizada em um suporte (Figura 36) imerso em uma vasilha com água destilada, sobre uma balança.

- Massa úmida (m_u) – após a determinação da massa imersa, a superfície da amostra é levemente enxugada com um pano umedecido, e então obtida a massa.
- Massa seca (m_s) – após estas etapas, seca-se a amostra em estufa a 110°C por 1h e após 15 min de repouso em um dessecador determina-se a massa.

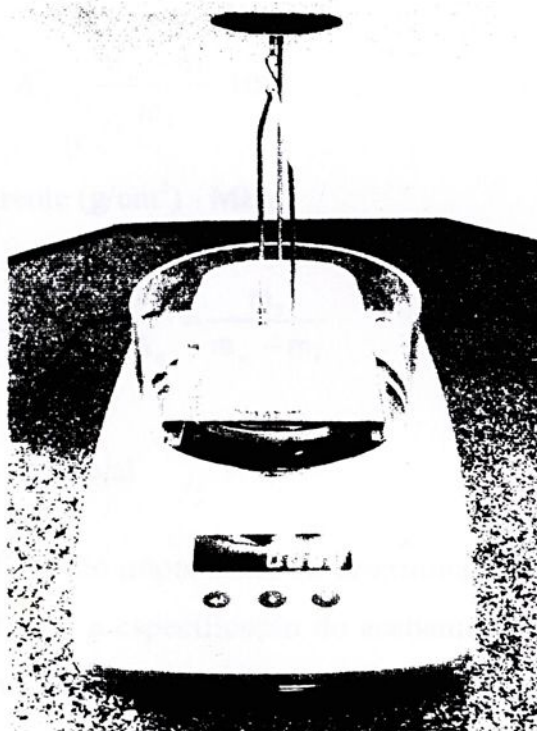


Figura 36 - Balança analítica com suporte para determinação da massa imersa.

Todas as medidas foram realizadas usando-se uma balança analítica (Figura 36) e assumindo a densidade da água destilada $1,0 \text{ g/cm}^3$. Este valor para a densidade da água é de grande importância para a definição de todos os parâmetros a seguir:

- Volume externo (cm^3) - V_{ext}

$$V_{\text{ext}} = m_u - m_i \quad (35)$$

- Volume de poros abertos (cm^3) - V_{ab}

$$V_{\text{ab}} = m_u - m_s \quad (36)$$

- Porosidade aparente (%) – P.ap

$$P.ap = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} 100 \quad (37)$$

- Absorção de água (%) - A_a

$$A_a = \frac{m_u - m_s}{m_s} 100 \quad (38)$$

- Massa específica aparente (g/cm³) - ME.ap

$$ME_{ap} = \frac{Pa}{A_a} = \frac{m_s}{m_u - m_i} \quad (39)$$

3.3.3.4 Rugosidade Superficial

Os defeitos de superfície são importantes na determinação da resistência mecânica de um material, desta forma a especificação do acabamento superficial através da medida de rugosidade tem grande importância quando da aplicação estrutural de um material cerâmico.

A medição da rugosidade foi realizada em um rugosímetro SURFTEST 301 (Figura 37), onde uma ponta de diamante percorre uma trajetória retilínea na superfície da peça. A trajetória, incluindo as irregularidades, analisada pelo aparelho indica um valor numérico ou imprime um gráfico com o perfil da rugosidade.

As ondulações e outros desvios macroscópicos são desconsiderados pelo aparelho, que analisa somente os desvios de rugosidade. Neste trabalho escolheram-se dois parâmetros para a análise Ra (rugosidade média) e Rt (profundidade total da rugosidade).



Figura 37- Rugosímetro da Mitutoyo, SURFTEST 301.

3.3.3.5 Dureza Vickers

Os materiais cerâmicos apresentam propriedades de grande interesse em diversas aplicações, em especial por sua alta dureza, resistência mecânica e rigidez.

A dureza é definida pela resistência da superfície do material à penetração. Para a determinação da dureza do material cerâmico, o método de Indentação Vickers, segundo a norma ASTM C1327-99, tem sido utilizado devido a sua relativa facilidade de aplicação. A Figura 39 mostra o aparelho utilizado para este ensaio.

Quando se aplica uma carga Q através de um indentador Vickers a um material frágil se produz uma marca e gretas nos vértices da marca (Figura 38).

Assim, a dureza Vickers (H_v), definida como a carga Q aplicada através do indentador sobre a área da superfície piramidal projetada no material, pode ser avaliada mediante a definição adaptada por Vickers, segundo a equação 40 (SOUZA, 1982; MEZA; CHAVES, 2003).

$$H_v = \frac{1,854.Q}{L^2} \quad (40)$$

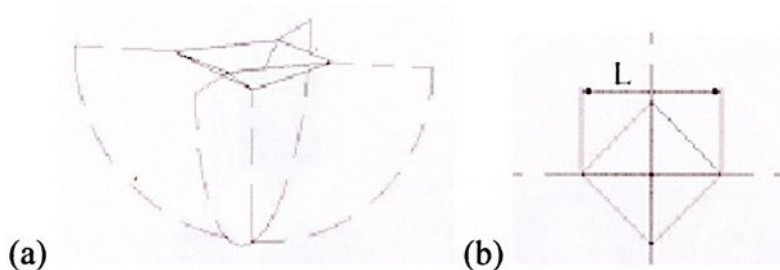


Figura 38- Configuração de uma indentação Vickers em um material frágil. (a) Gretas tipo meio centavo (em linha pontilhada) e a impressão da pirâmide (linha contínua). (b) Vista superior da configuração, onde L é diagonal da indentação.

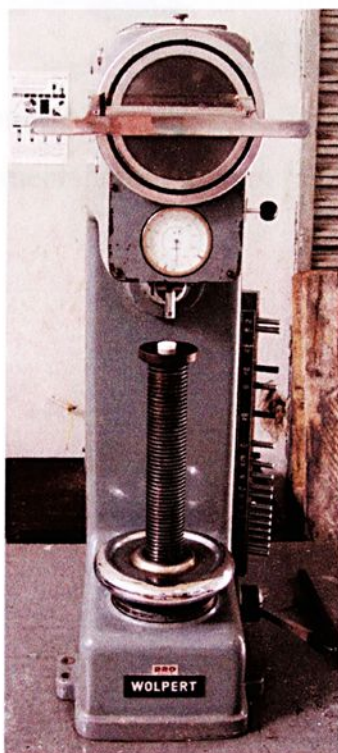


Figura 39- Equipamento para ensaio de Dureza Vickers, modelo Wolpert.

3.3.3.6 Microscopia Óptica

As amostras de cerâmica sinterizada foram preparadas para observação no microscópio óptico (Figura 40). A preparação consistiu inicialmente no corte, lixamento e polimento das amostras, com posterior tratamento térmico a 1450°C por 1 hora.

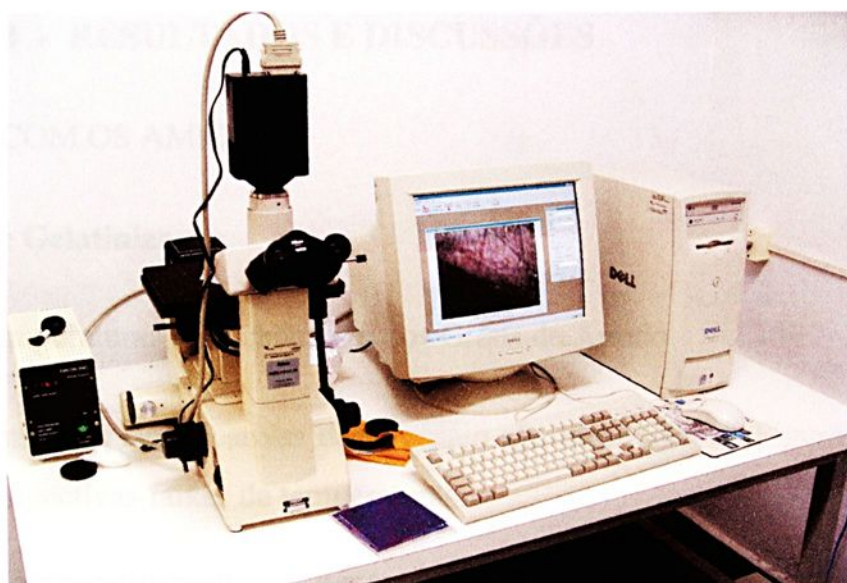


Figura 40- Microscópio óptico Nikon Epiphot 200 acoplado uma câmera digital Diagnostic Instruments, modelo Spot Insight Color QE.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ENSAIOS COM OS AMIDOS

4.1.1 Ensaio de Gelatinização

4.1.1.1 Temperaturas de Inchamento dos Grãos de Amido

As imagens mais significativas deste ensaio são mostradas na Figura 41, acompanhadas das respectivas faixas de temperaturas.

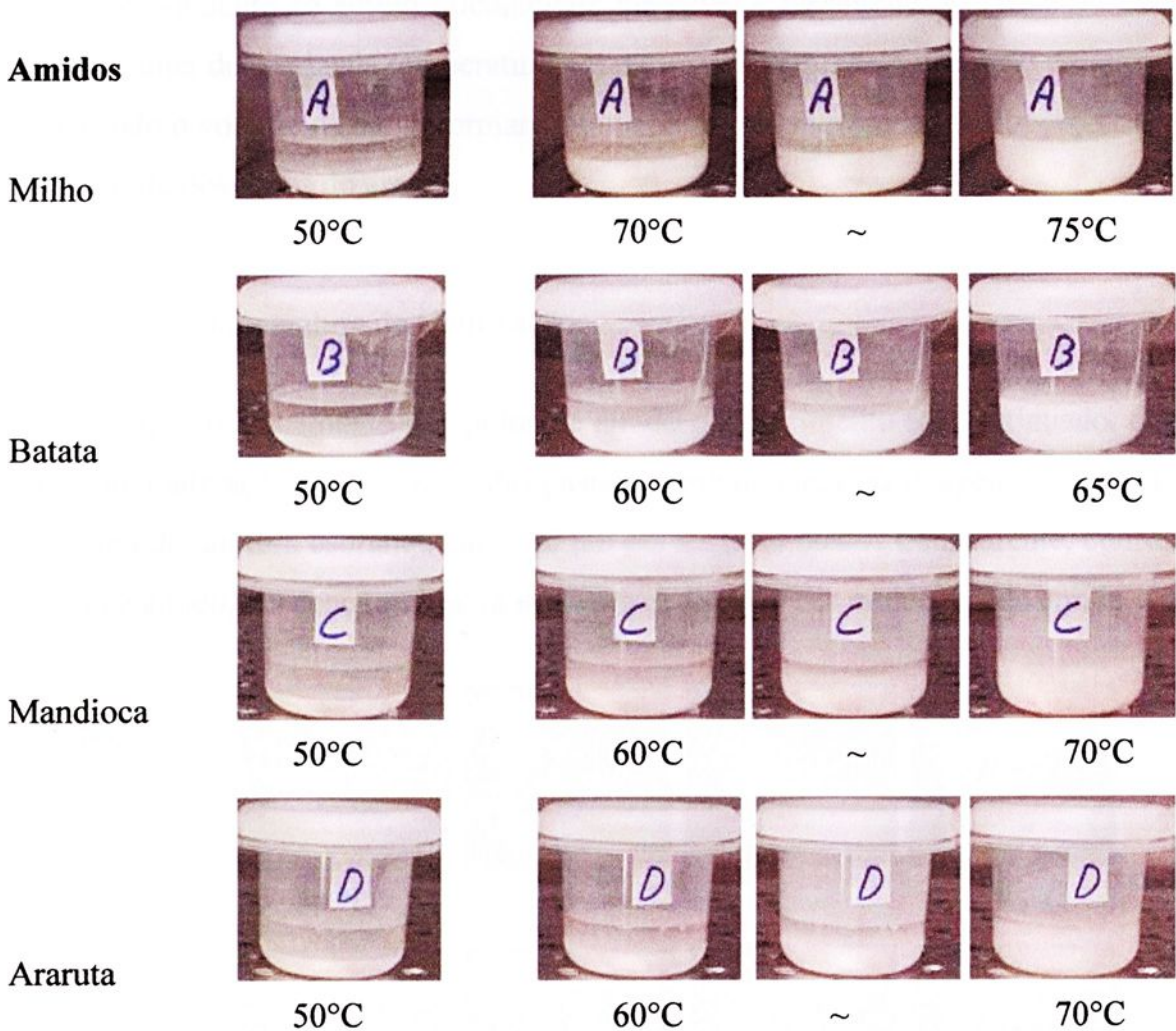


Figura 41- Imagens das amostras de amido sendo gelatinizado pela elevação da temperatura, exibindo as faixas de inchamento.

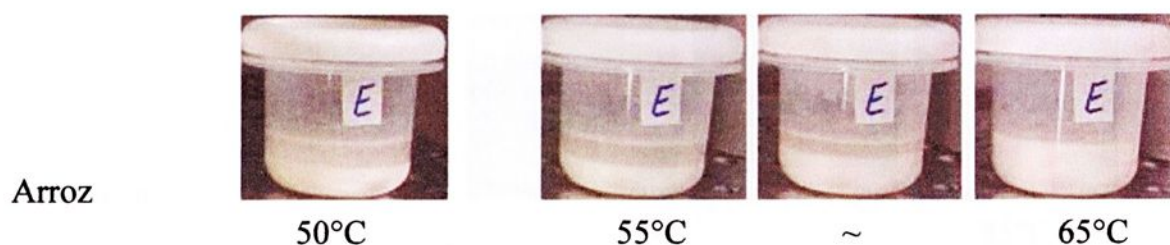


Figura 41- Imagens das amostras de amido sendo gelatinizado pela elevação da temperatura, exibindo as faixas de inchamento (cont).

Pode-se observar na seqüência das imagens da Figura 41, que até a temperatura de 50°C, a altura da faixa de amido em relação à água, permanece inalterada. Esta faixa, correspondente ao amido inicialmente insolúvel e decantado no fundo do pote, a partir de uma determinada temperatura começa a elevar-se, pela absorção de água, até tomar todo o volume da água, formando uma pasta esbranquiçada, em função da perda da estrutura dos grãos do amido.

4.1.1.2 Temperatura de Gelificação

Se após o inchamento dos grãos de amido o aquecimento for continuado, observa-se uma alteração da coloração das pastas, como mostram as imagens da Figura 42, que varia de um tom esbranquiçado até um gel mais ou menos transparente, conforme o tipo de amido, em função da nova estrutura de ligação das moléculas do amido.

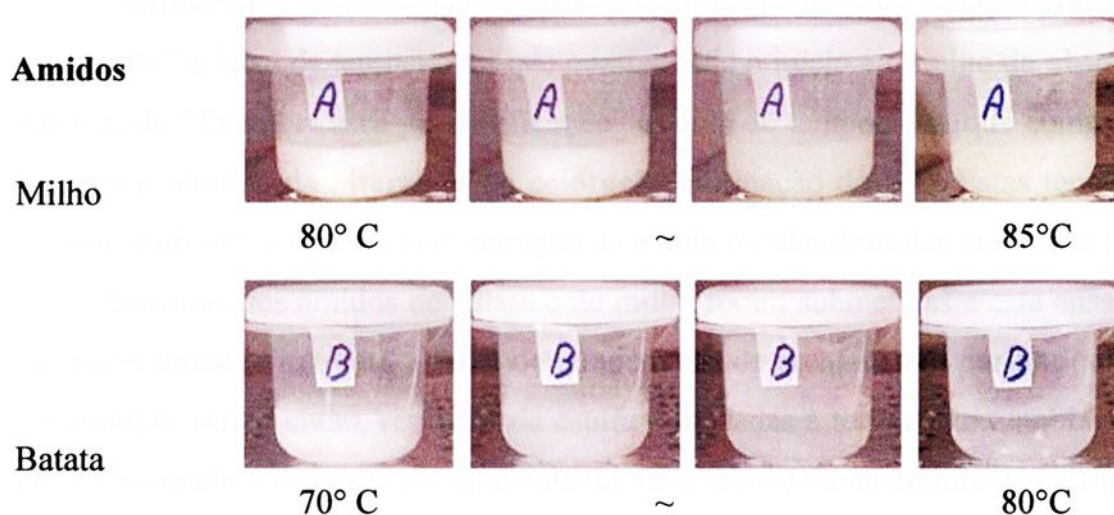


Figura 42- Imagens das amostras de amido sendo gelificadas pela elevação da temperatura, exibindo as faixas de alteração de coloração.

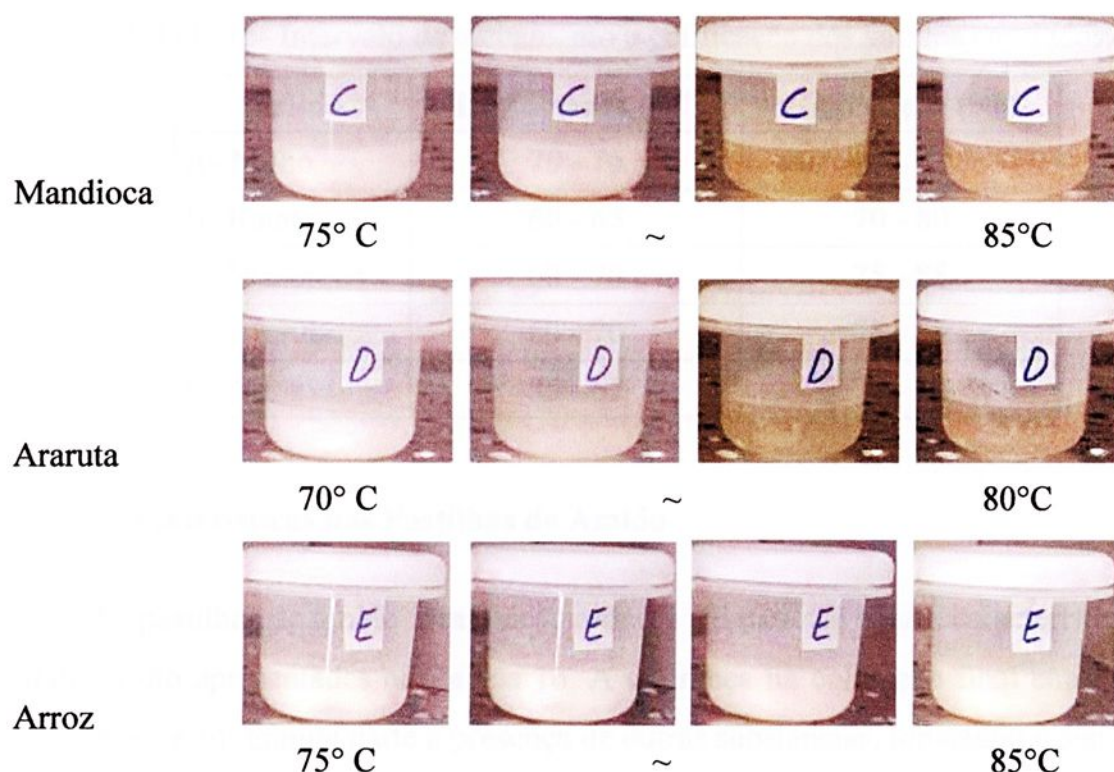


Figura 42- Imagens das amostras de amido sendo gelificado pela elevação da temperatura, exibindo as faixas de alteração de coloração (cont).

Após a avaliação das imagens Com base neste ensaio, ilustrado nas Figuras 41 e 42, observa-se que a gelatinização dos amidos pode ser dividida em duas etapas distintas: a primeira que consiste na absorção de água e inchamento dos grãos de amido e a segunda na conversão da pasta em um gel acompanhada de alteração de coloração.

Considerando-se estas duas etapas, podemos chamar de “**Temperatura de Inchamento**” a faixa de temperatura que compreende o início e término da **absorção de água** e, de “**Temperatura de Gelificação**” a faixa de temperatura que compreende o início e o término da **alteração de coloração** (formação do gel). Estas temperaturas variam conforme o tipo e a concentração de amido e estão descritas na Tabela 15.

Amostras dos amidos de batata e de milho foram submetidas a este ensaio, com um aquecimento direto até a faixa de temperatura de inchamento, por um período de 20 minutos, sendo então, retiradas da estufa e deixadas à temperatura ambiente por 1 hora. Retomado o processo de aquecimento até a faixa de temperatura de gelificação, e subsequente resfriamento, observou-se que estas amostras não apresentaram diferenças significativas com relação às amostras que não sofreram interrupção.

Tabela 15- Intervalo de inchamento e gelificação dos amidos ensaiados.

Amido	Inchamento (°C)	Gelificação (°C)
A- Milho	70 - 75	80 - 85
B- Batata	60 - 65	70 - 80
C- Mandioca	60 - 70	75 - 85
D- Araruta	60 - 70	75 - 85
E- Arroz	55 - 65	70 - 80

4.1.2 Características das Pastilhas de Amido

As pastilhas de amido foram desmoldadas (Figura 43) e suas características qualitativas são apresentadas na Tabela 16. A diferença na coloração final entre os amidos, deve-se em grande parte a presença de outras substâncias, indicando o seu grau de pureza. Assim, o amido de batata, sendo o mais transparente, seja provavelmente o mais puro.

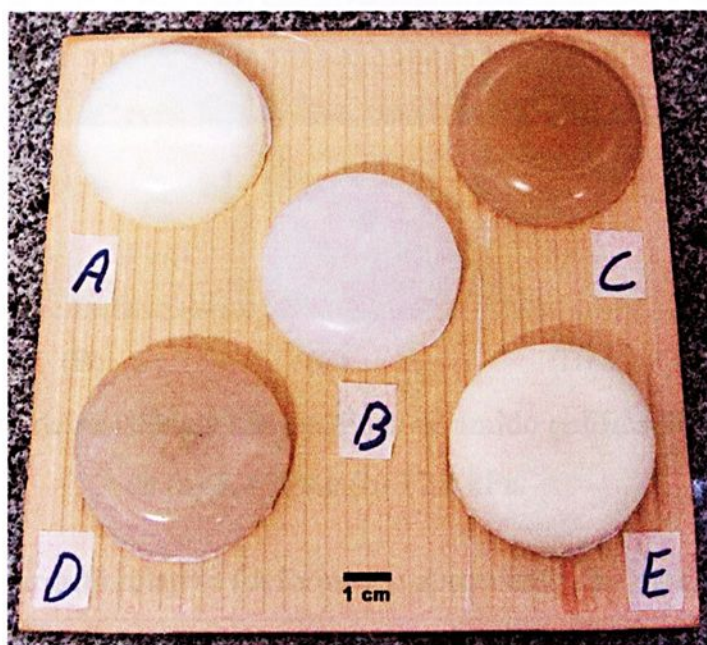


Figura 43- Pastilhas de amido gelificado.

Tabela 16- Características qualitativas das pastilhas de amido.

	Amido	Aspecto	Secagem e desmolde
A	Milho	Firme e liso	Fácil
B	Batata	Firme e liso	Fácil
C	Mandioca	Macio e pegajoso	Difícil
D	Araruta	Macio e pegajoso	Difícil
E	Arroz	Quebradiço e liso	Satisfatório

4.1.3 Ensaio de Resistência à Compressão

A Figura 44 exibe as imagens das pastilhas durante este ensaio. Na Tabela 17 encontram-se os valores do deslocamento percentual, equivalente a deformação sofrida pelas pastilhas de amido ao suportar as pressões aplicadas. Na Figura 45 encontram-se as mesmas pastilhas após o ensaio.

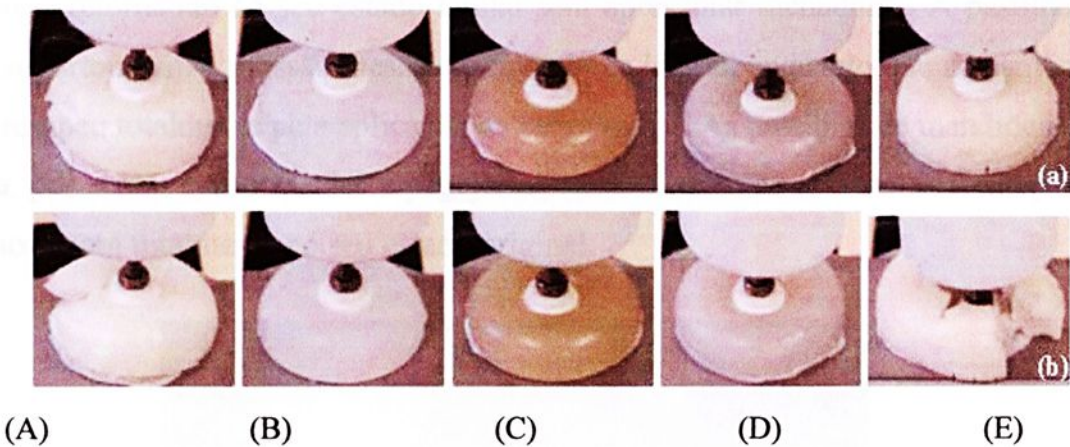


Figura 44- Ensaio de resistência das pastilhas de amido gelificado, sob pressões de (a) 8,4 kPa e (b) 17,2 kPa.

Tabela 17- Deslocamento relativo (deformação percentual) das pastilhas de amido.

Deformação (%)					
Pressão (kPa)	A-Milho	B-Batata	C-Mandioca	D-Araruta	E-Arroz
(a) 8,4	4,3	3,1	15,0	14,5	9,2
(b) 17,2	10,1	9,8	28,9	29,5	- - -
Aspecto	Rompeu	Intacto	Deformou	Deformou	Rompeu

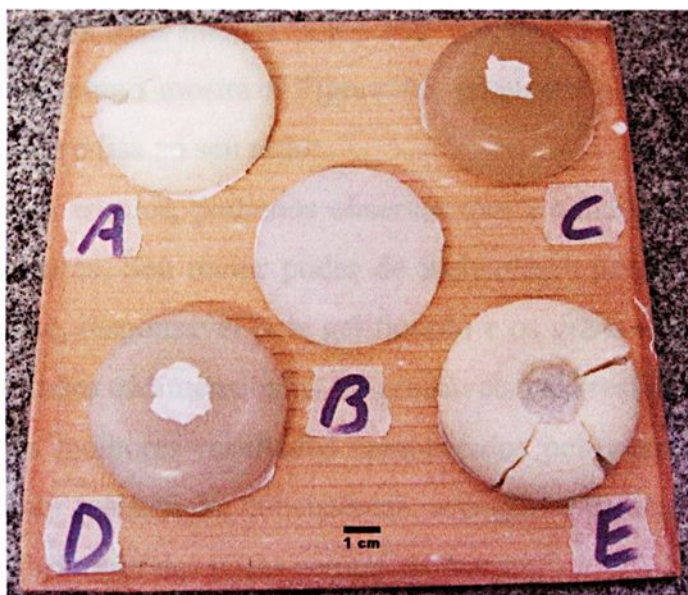


Figura 45- Pastilhas de amido gelificado após o ensaio de resistência.

Além da melhor resistência, observa-se, a partir das Figuras 44 e 45, que a pastilha de amido de batata apresentou a melhor consistência, visto ter suportado a pressão da haste e retornando ao seu estado inicial sem apresentar rachaduras. A pastilha de milho suportou bem a pressão mesmo rompendo na lateral, enquanto que a pastilha de arroz, rompeu totalmente pela aplicação da carga maior. As pastilhas de mandioca e de araruta, por serem muito macias e pegajosas, apresentaram as maiores deformações e não retornaram totalmente ao seu estado original.

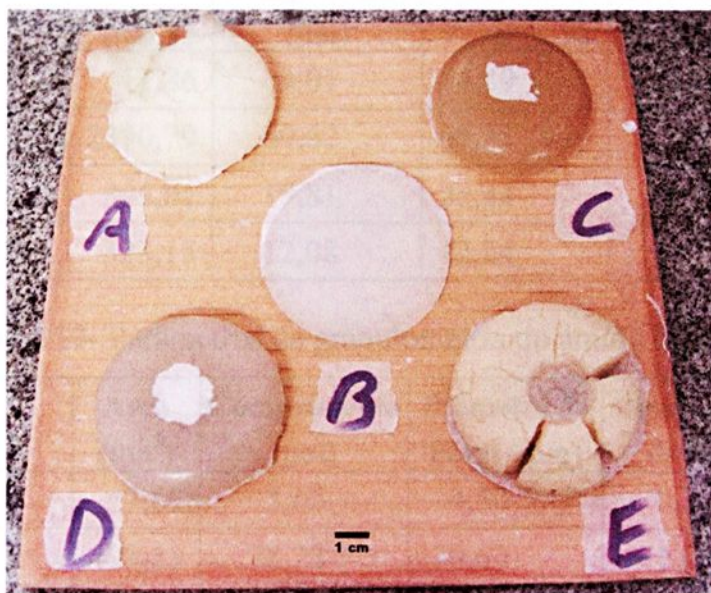


Figura 46 - Aspecto das pastilhas de amido deformadas pelo ensaio de resistência após secagem intensa.

Após uma secagem mais intensa (1 h a 100 °C), as pastilhas de milho e de arroz racharam ainda mais, como mostra a Figura 46, enquanto que as demais formaram uma película resistente e lisa ao seu redor.

Com base nestes ensaios, podemos observar que o amido de batata produz géis mais firmes e resistentes. Seu maior poder de inchamento permite solubilizar maior quantidade de amilose, responsável pela gelificação e os grãos residuais de amilopectina, geram grandes redes tridimensionais, responsáveis pela resistência do gel.

Em função dos melhores resultados apresentados pelos amidos de batata e de milho, ou seja, melhor resistência, consistência, secagem e desmolde, estes foram escolhidos para a conformação das peças cerâmicas densas.

4.1.4 Ensaio de Granulometria

Os resultados do processamento das imagens obtidas por microscopia óptica dos amidos de batata e de milho, são apresentados nas Tabelas 18 e 19. O gráfico da variação percentual do comprimento dos grãos amidos de batata e de milho é apresentado na Figura 47.

Tabela 18- Parâmetros da granulometria do amido de batata

	Área (μm^2)	Comprimento (μm)	Diâmetro de Feret (μm)	Circulari- dade	Razão de Aspecto
Mínimo	11,86	4,01	4,49	0,64	1,00
Máximo	2390,79	60,62	63,31	1,00	2,33
Média	305,01	19,81	20,44	0,87	1,29
Desvio Padrão	323,15	12,08	12,24	0,05	0,21

Tabela 19- Parâmetros da granulometria do amido de milho

	Área (μm^2)	Comprimento (μm)	Diâmetro de Feret (μm)	Circulari- dade	Razão de Aspecto
Mínimo	7,61	3,65	4,50	0,21	1,00
Máximo	499,23	28,28	30,63	1,00	7,30
Média	126,91	13,69	14,52	0,84	1,26
Desvio Padrão	67,94	4,05	4,24	0,08	0,22

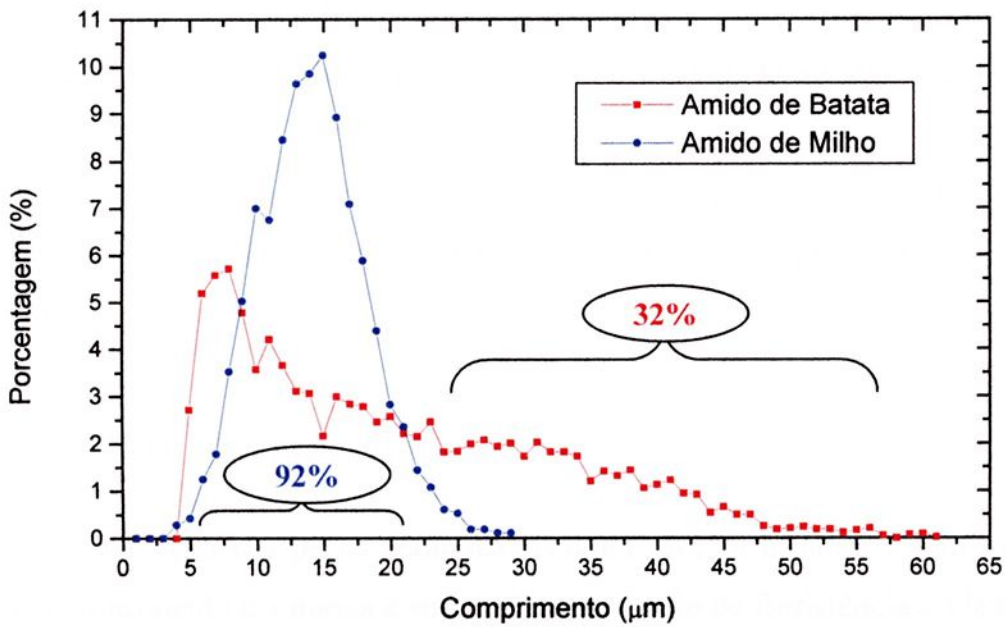


Figura 47- Gráfico da variação percentual do comprimento dos amidos de batata e de milho.

O valor médio obtido para o comprimento dos grãos dos amidos, foi em torno de 20 μm para o amido de batata e, em torno de 14 μm para o amido de milho. Porém, em função da grande variação na distribuição dos tamanhos de grãos, este valor é pouco significativo para o amido de batata.

Com base nos valores calculados e expostos nas Tabelas 18 e 19 e no gráfico da Figura 47, observa-se que o amido de milho possui uma faixa de distribuição de grãos (3,6 a 28,3 μm) bem mais estreita e uniforme do que o amido de batata (4 a 60,6 μm).

Cerca de 92 % do amido de milho possui tamanho de grãos entre 7 a 21 μm e quase 54 % estão entre 11 a 17 μm . O amido de batata possui 97% dos grãos com tamanho entre 4 a 45 μm e cerca de 52 % estão entre 5 a 19 μm . Contudo, 32 % dos grãos possuem tamanho entre 25 a 56 μm .

Desta forma, juntamente com efeito de inchamento dos grãos, o tamanho dos grãos de amidos, constituem limitações para a obtenção de cerâmicas densas. A simples redução do teor de amido, além de gerar peças com menor resistência a verde, não evita que o espaço ocupado pelos grãos se convertam em poros.

A solução encontrada e inédita na obtenção de cerâmicas, foi a **substituição do amido em pó, pelo amido pré-gelatinizado**, ou seja, usar a pasta branca obtida na primeira etapa de gelatinização, em substituição do pó de amido. Com isso, não apenas

se obtém maior homogeneidade da barbotina como se elimina, para obtenção de cerâmicas densas, o efeito indesejado do inchamento dos grãos de amido, formadores da porosidade.

Como o inchamento enfraquece os grãos, o rompimento vai ocorrer durante a mistura ou moagem dos materiais, produzindo uma granulometria muito menor e mais uniforme que a do amido em pó.

4.2 ENSAIOS COM AS CERÂMICAS OBTIDAS

Após a obtenção das peças cerâmicas (Figura 48), as mesmas foram medidas, quanto ao comprimento e a massa e submetidas ao ensaio de Resistência à Flexão e ao ensaio para a determinação da Porosidade e da Densidade Aparente. Os resultados são apresentados nas tabelas 20, 21 e 22.

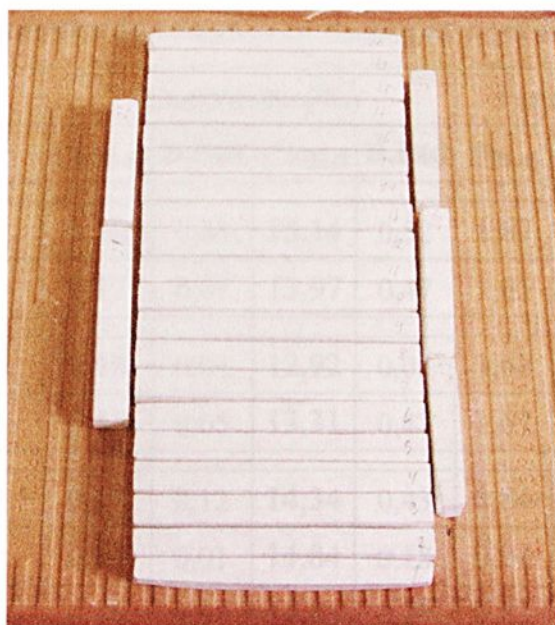


Figura 48- Peças cerâmicas a serem submetidas aos ensaios.

Como era de se esperar, a utilização de pequena quantidade (3%) de amido em pó gerou peças com baixa resistência mecânica à verde, enquanto que o recurso de pré-gelatinização permitiu o emprego de baixos teores de amido (0,3 a 0,5%) para a obtenção de peças cerâmicas com boa resistência mecânica à verde.

Desta forma, este recurso de pré-gelatinização do amido, permitiu não apenas eliminar o efeito indesejado da granulometria e do inchamento dos grãos de amido, como também, a redução do teor de amido com aumento significativo na resistência mecânica à verde, das peças obtidas.

4.2.1 Contração e Perda de Massa

Na Tabela 20 são apresentados os resultados de contração e perda de massa das cerâmicas conformadas com 3% de amido de batata e de milho, usados na forma de pó e pré-gelatinizados. Como também, os resultados das cerâmicas conformadas com 0,5% e 0,3% de amido de batata pré-gelatinizado, contendo ou não açúcar e óxido de magnésio. Para comparação entre os métodos de conformação, são apresentados também, os valores obtidos com as cerâmicas conformadas por prensagem uniaxial.

Tabela 20- Resultados dos ensaios de contração e perda de massa.

	Amostras	Contração (%)				Perda de massa (%)			
		Cont.q	D.Pad	Cont.s	D.Pad	Pm.q	D.Pad	Pm.s	D.Pad
1	3% Pó Batata	0,18	0,03	15,14	0,52	1,67	0,04	0,72	0,03
2	3% Pó Milho	0,17	0,07	13,97	0,47	1,65	0,12	0,89	0,06
3	3% Batata pré-gel	0,18	0,04	12,92	0,05	1,68	0,14	0,91	0,04
4	3% Milho pré-gel	0,18	0,05	13,31	0,47	1,67	0,10	0,52	0,04
5	0,5% Batata pré-gel *	0,17	0,12	14,34	0,43	0,84	0,05	0,61	0,04
6	* + 0,5 % Açúcar	0,17	0,01	14,84	0,18	0,91	0,03	0,69	0,02
7	* + 0,3 % MgO	0,16	0,01	14,86	0,23	0,83	0,03	0,73	0,02
8	0,3% Batata pré-gel #	0,18	0,05	14,30	0,17	1,03	0,03	0,59	0,04
9	# 0,3% Aç. 0,03% MgO	0,19	0,07	14,84	0,23	1,05	0,04	0,54	0,06
10	Prensagem uniaxial	***		16,33	0,19	***		0,68	0,05

* Amostras obtidas com 0,5% de amido de batata pré-gelatinizado

Amostras obtidas com 0,3% de amido de batata pré-gelatinizado

A pequena variação observada nos resultados exibidos na Tabela 20, é decorrente da estreita variação entre as composições. A contração observada na secagem das amostras, logo após a gelatinização, foi cerca de 0,3% e, a perda de massa em tono de 15%.

O resultado da perda de massa na sinterização, indica a presença de um resíduo de cerca de 0,7% após a queima. Isto sugere que a calcinação a 600°C foi insuficiente para a eliminação do material orgânico.

As observações mostram que a perda de massa é maior na etapa da calcinação e a contração é maior na etapa da sinterização.

4.2.2 Resistência Mecânica

Na Tabela 21 são apresentados os resultados da tensão de ruptura média (σ_{50}), da tensão de ruptura característica do material (σ_0) e do módulo de Weibull (m), das cerâmicas conformadas com amido comercial e por prensagem uniaxial. A Figura 49 exibe o gráfico de probabilidade de ruptura em função da tensão de ruptura.

Tabela 21- Resultados dos ensaios de resistência mecânica.

	Amostras	σ_{50} (MPa)	σ_0 (MPa)	m
1	3% Pó Batata	163,4	173,2	8,3
2	3% Pó Milho	180,6	190,3	9,5
3	3% Batata pré-gel	153,8	163,1	8,2
4	3% Milho pré-gel	146,3	154,6	8,9
5	0,5 % Batata pré-gel *	275,4	289,2	10,2
6	* + 0,5 % Açúcar	309,8	325,6	10,1
7	* + 0,3 % MgO	244,1	259,7	7,7
8	0,3 % Batata pré-gel #	276,3	295,6	7,0
9	# 0,3% Açúcar 0,03% MgO	262,8	280,2	7,4
10	Prensagem uniaxial	198,2	211,6	7,1



4.2.3 Porosidade e Densidade Aparente

Na Tabela 22 são apresentados os resultados da absorção de água (A.ag), porosidade aparente (P.ap), massa específica aparente (ME.ap) e densidade relativa (Dens.rel).

Tabela 22- Resultados dos ensaios de porosidade e densidade aparente.

	Amostras	A.ag (%)	D.Pad	P.ap (%)	D.Pad	ME.ap (g/cm ³)	D.Pad	Dens.rel (%)	D.Pad
1	Pó Batata	0,38	0,04	1,36	0,14	3,58	0,04	93,06	0,98
2	Pó Milho	0,32	0,16	1,14	0,56	3,60	0,02	93,59	0,63
3	Batata pré-gelatinizado	0,22	0,11	0,77	0,39	3,57	0,01	92,68	0,34
4	Milho pré-gelatinizado	0,21	0,11	0,75	0,38	3,51	0,02	91,13	0,39
5	0,5% Batata pré-gel *	0,45	0,05	1,43	0,19	3,72	0,02	96,61	0,52
6	* + 0,5 % Açúcar	0,47	0,03	1,50	0,10	3,71	0,01	96,38	0,36
7	* + 0,3 % MgO	0,38	0,07	1,18	0,25	3,69	0,02	95,76	0,60
8	0,3% Batata pré-gel #	0,56	0,11	2,07	0,40	3,72	0,03	96,72	0,88
9	# 0,3% Ac. 0,03% MgO	0,46	0,10	1,70	0,38	3,71	0,02	96,35	0,47
10	Prensagem	0,04	0,10	0,13	0,37	3,70	0,03	95,98	0,74

Com base nos resultados de resistência mecânica e densidade aparente, observados nas Tabelas 21 e 22, pode-se inferir que:

- O menor tamanho de grãos do **amido de milho em pó**, gera menor porosidade e, com isso, produz melhores resultados que o amido de batata.
- O **amido de batata pré-gelatinizado** produz melhores resultados que o amido de milho pré-gelatinizado, provavelmente devido a melhor conversão do pó para massa de gel. Como o amido pré-gelatinizado tem sua granulometria significativamente reduzida, produziu peças de menor porosidade e menor variação entre os amidos.
- As amostras conformadas com **amido em pó**, na mesma concentração, apresentaram melhores resultados de resistência mecânica do que as amostras conformadas

com **amido pré-gelatinizado**. Isto se deve ao fato da massa de **amido pré-gelatinizado**, apresentar um volume maior que o amido em pó, o que acaba afastando os grãos de alumina e produzindo um material mais poroso. Contudo, o **amido em pó**, produz poros maiores e baixa resistência a verde, enquanto que, a massa de **amido pré-gelatinizado**, se dispersa melhor na alumina, produzindo menor porosidade e maior resistência à verde.

- O **amido de batata pré-gelatinizado** é o mais indicado para a obtenção de cerâmicas densas, em função de sua capacidade de gerar peças com maior densidade e resistência mecânica.
- A **adição de açúcar** reduziu a viscosidade da barbotina, aumentando a homogeneização do corpo cerâmico, através do rearranjo das partículas no meio coloidal, produzindo assim, uma melhora significativa na resistência mecânica final.
- A adição de 0,3% ou mesmo 0,03% de **óxido de magnésio** não produziu o efeito esperado. A forte ação floculante deste óxido, elevou a viscosidade da barbotina, favorecendo a incorporação de ar e formação de bolhas.
- Os resultados com as peças obtidas por **prensagem uniaxial** foram inferiores aos encontrados na literatura. Nos trabalhos de Cairo (1990) e de Piorino (1990), por exemplo, a resistência mecânica obtida, em um processo otimizado, foi em torno de 300 MPa. As condições do molde (desgastado) e a ausência de acabamento dos cdps, são os principais fatores para a obtenção destes valores mais baixos.
- Esta técnica de **conformação por consolidação com amido pré-gelatinizado**, permite obter peças cerâmicas com densidade e resistência mecânica próximas a superiores, que as peças obtidas por **prensagem uniaxial** (mesmo quando comparado com resultados da literatura).
- Pelos **valores do módulo de Weibull (m)**, (Tabela 21 e Figura 49) podemos observar que o método de conformação por consolidação com amido, permite produzir peças cerâmicas com resistência mecânica mais uniforme e assim, mais confiáveis, do que as peças obtidas por prensagem uniaxial.

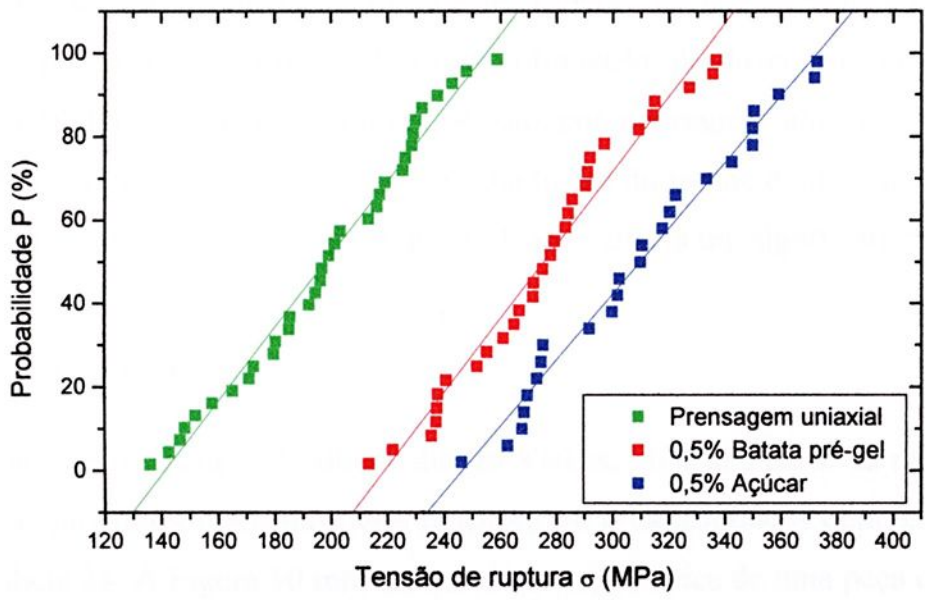


Figura 49- Gráfico de probabilidade de ruptura em função da tensão de ruptura, para cerâmicas obtidas por prensagem uniaxial e por conformação com 0,5% de amido de batata pré-gelatinizado sem e com 0,5% de açúcar.

Os próximos ensaios de caracterização, foram realizados apenas para as peças obtidas com **0,5 % Batata pré-gel com 0,5 % Açúcar**. Para comparação de resultados, também foram ensaiadas as peças obtidas por prensagem uniaxial.

4.2.4 Rugosidade Superficial

Na Tabela 23 encontram-se os resultados das medidas de rugosidade superficial, das peças obtidas por conformação com amido pré-gelatinizado e prensagem uniaxial.

Tabela 23- Parâmetros resultantes do ensaio rugosidade superficial.

	Superfície			Lateral	
Conformação	Ra	Rt		Ra	Rt
Média (µm)	0,87	5,26		0,73	5,48
Desvio Padrão	0,38	2,29		0,36	2,47
Prensagem	Ra	Rt		Ra	Rt
Média (µm)	1,33	11,13		1,60	16,09
Desvio Padrão	0,58	6,91		0,54	6,70



De acordo com os resultados obtidos na Tabela 23, observa-se que as cerâmicas produzidas por esta técnica de conformação otimizada, produzem um melhor acabamento superficial do que as cerâmicas obtidas por prensagem uniaxial. Este acabamento porém, se deve em grande parte às condições do molde e, no caso deste trabalho, o molde usado para a prensagem uniaxial, apresentava um significativo desgaste.

4.2.5 Dureza Vickers

Os parâmetros para o cálculo da dureza Vickers, obtidos a partir da média das diagonais das pirâmides marcadas pelas indentações, e os resultados obtidos, são exibidos na Tabela 24. A Figura 50 mostra uma indentação típica de uma peça conformada com amido pré-gelatinizado.

Tabela 24- Parâmetros para o cálculo da dureza Vickers e resultados obtidos.

Item	Conf. amido	Prensagem
Carga (kg)	5	3
Tempo (s)	30	30
Média das diagonais (µm)	78	68
Dureza Vickers (GPa)	14,9	11,8

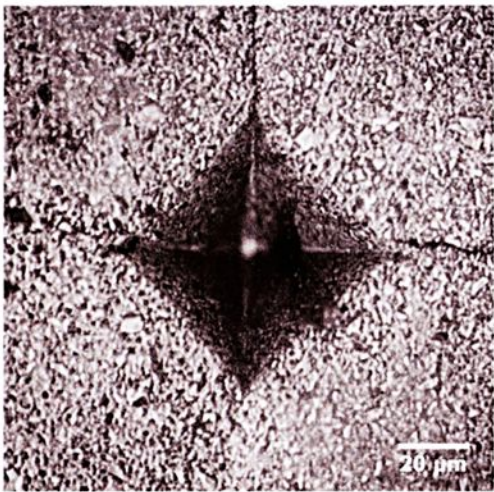


Figura 50- Micrografia da indentação obtida de uma peça conformada com amido pré-gelatinizado.

Podemos observar, pela Tabela 24, que o valor obtido neste ensaio corresponde ao valor de 15 GPa, indicado na literatura para cerâmicas de alumina densas.

4.2.6 Microscopia Óptica

A Figura 51 exibe uma imagem típica da superfície de amostras conformadas com amido pré-gelatinizado, obtida no microscópio óptico, onde se observa os grãos de alumina. Na Figura 52, tem-se a imagem dos contornos de grãos, obtida a partir da imagem da Figura 51, submetida ao processamento digital (Skeletonize).

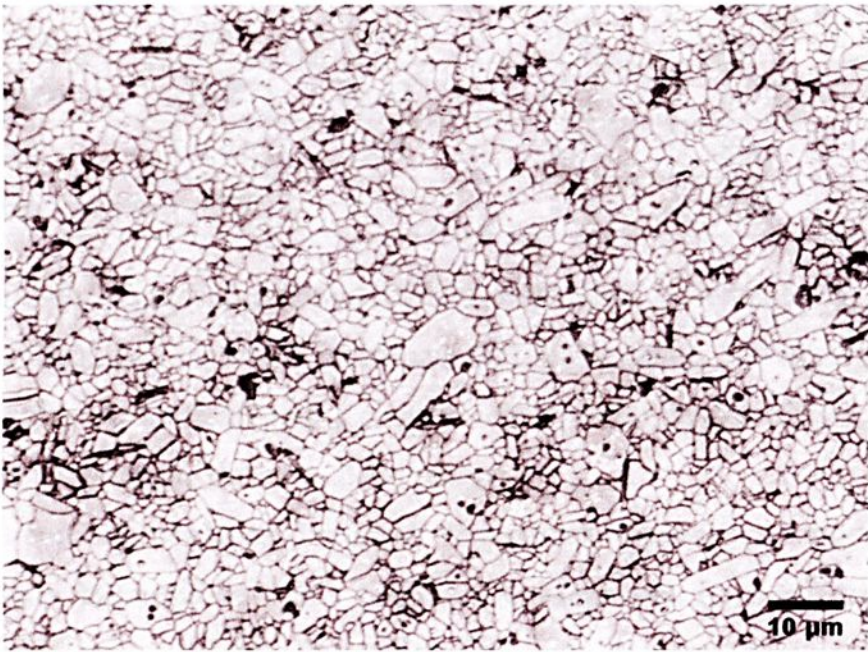


Figura 51- Imagem óptica de uma amostra conformada com amido pré-gelatinizado.

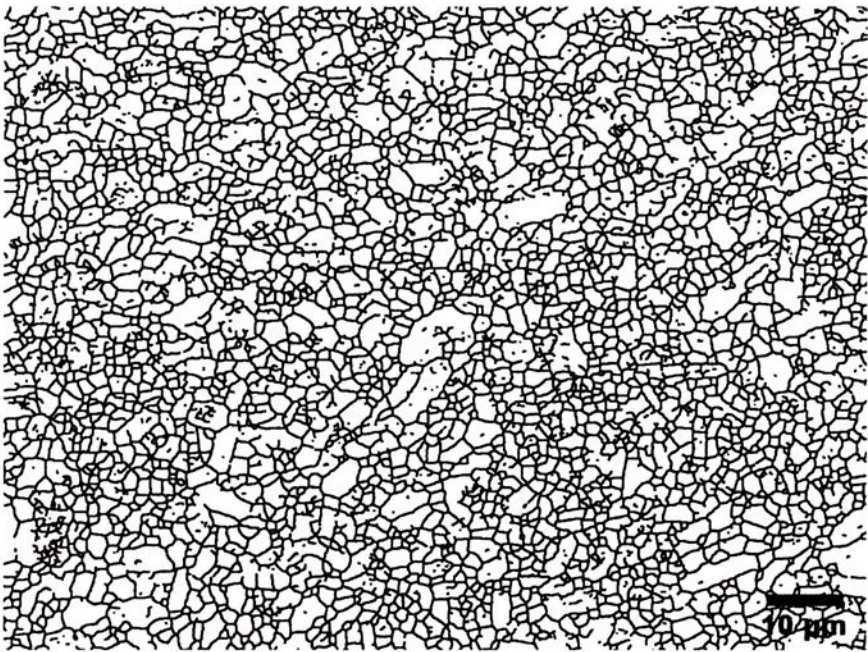


Figura 52- Contornos de grãos de alumina após processamento digital.

Utilizando o processamento digital da imagem da Figura 52 (veja Apêndice B), obteve-se os parâmetros correspondentes aos grãos de alumina (Tabela 25), da amostra cerâmica micrografada (Figura 51).

Tabela 25- Parâmetros dos grãos de alumina

	Área (μm^2)	Comprimento (μm)	Diâmetro de Feret (μm)	Circulari- dade	Razão de Aspecto
Mínimo	0,17	0,49	0,57	0,07	1,00
Máximo	35,87	16,43	17,11	1,00	4,48
Média	2,61	2,08	2,31	0,68	1,66
Desvio Padrão	3,57	1,39	1,53	0,16	0,47

O ensaio de Microscopia óptica revelou uma média de tamanho de grãos de 2,2 μm como também, que há pouca incidência de grãos grandes e alongados, visto que, apresentam baixa razão de aspecto e pequeno crescimento de grãos. Estas características confirmam a obtenção de um material denso.

Porém, como mostram os “recortes” de algumas imagens, ao longo do material, foi observada a presença de poros pequenos e irregulares (provenientes, provavelmente, de aglomerados e partículas maiores de gel - Figura 53a) como também, de alguns poros grandes e arredondados (provenientes, provavelmente, da presença de ar na barbotina - Figura 53b). Isto indica, que se estes poros forem evitados, durante a preparação das cerâmicas, melhores resultados poderão ser obtidos.

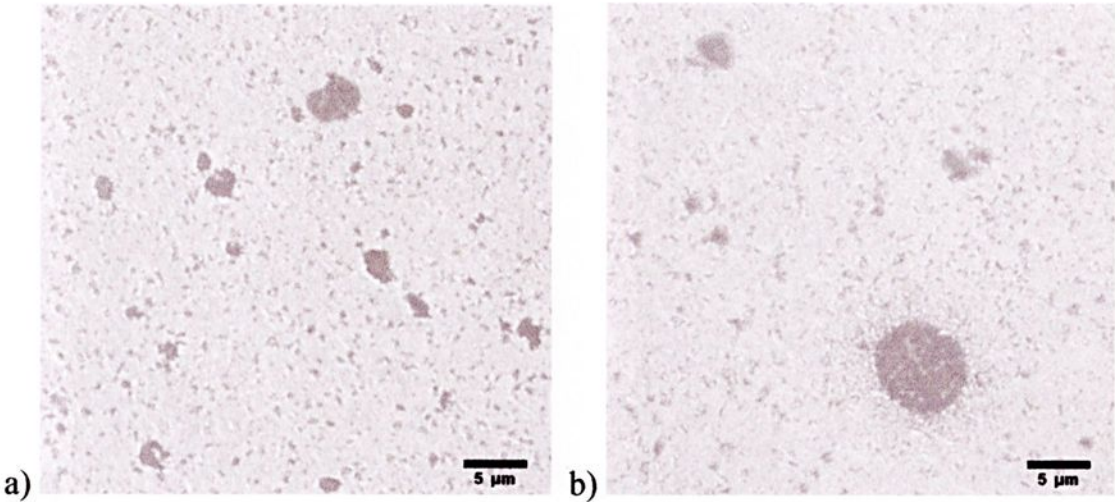


Figura 53- Recortes exibindo poros provenientes de: a) aglomerados e b) bolhas.

A estrutura dos grãos de alumina, presente no material obtido por esta técnica, pode ser comparado com um material obtido por prensagem uniaxial (Figura 54). Podemos observar a partir das imagens das Figuras 51 e 54, que os materiais apresentam semelhanças quanto ao aspecto dos grãos e a presença de poros isolados e intergranulares.

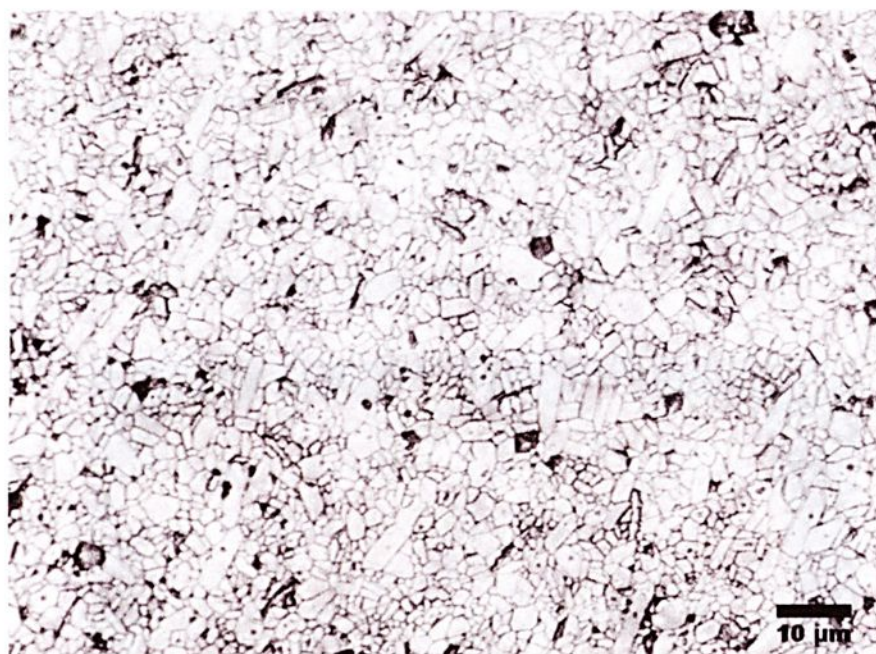


Figura 54- Imagem óptica de uma amostra conformada por prensagem uniaxial.

Os “recortes” de algumas imagens, revelam a presença de poros pequenos (Figura 55a) e mais raramente de poros grandes (Figura 55b), ambos irregulares provenientes, provavelmente, de aglomerados.

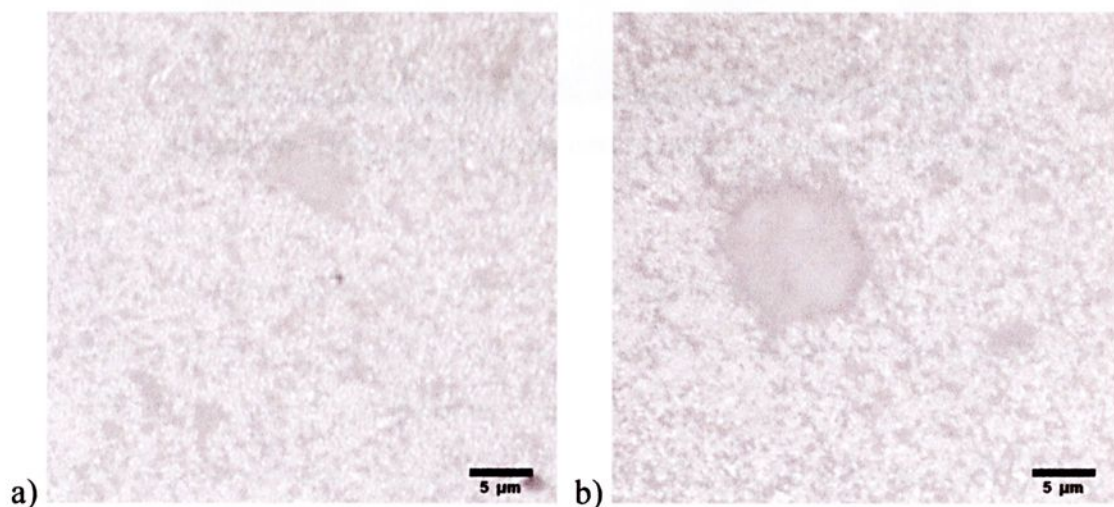


Figura 55- Recortes exibindo poros provenientes de aglomerados.

4.2.7 Obtenção de Cerâmicas de Formas Complexas

Esta técnica de conformação com amido pré-gelatinizado pode ser realizada em moldes impermeáveis, com complexidade de forma para produzir peças cerâmicas complexas com boa homogeneidade, alta densidade e resistência mecânica. Além disso, a resistência mecânica a verde é muito superior às peças obtidas com amido em pó ou mesmo, àquelas obtidas por prensagem uniaxial.

A Figura 56 exibe algumas imagens de peças cerâmicas complexas, obtidas com esta técnica de conformação otimizada, demonstrando que o fato de reduzir a quantidade de amido não interfere, significativamente, na capacidade que este método apresenta de obtenção de cerâmicas com geometrias variadas.



Figura 56- Imagens de peças cerâmicas de formas complexas.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Os **ensaios realizados com os amidos**, embora de forma simples, permitiram obter informações significativas sobre as propriedades dos amidos avaliados, não apenas durante o inchamento e a gelificação, como também após a formação do gel.

Com base na literatura e nos ensaios com os amidos podemos concluir que:

- O processo conhecido usualmente como “gelatinização” de amidos compreende duas etapas distintas, o “inchamento” dos grãos e a “gelificação” da pasta, cujas faixas de temperaturas, variam conforme o tipo e a concentração de amido.
- De modo geral, o processo de inchamento dos grãos de amido pode ser interrompido e retomado, sem perdas significativas das propriedades do gel formado.
- Dentre os amidos comerciais avaliados, o amido de batata produz géis mais firmes e resistentes. Seu maior poder de inchamento permite solubilizar maior quantidade de amilose, responsável pela gelificação e os grãos residuais de amilopectina, geram grandes redes tridimensionais, responsáveis pela resistência do gel formado.

Os **ensaios realizados com as peças cerâmicas** demonstram que:

- O tamanho dos grãos de amido comerciais, muito maiores que os grãos dos pós cerâmicos, dificultam a obtenção de peças de alta densidade.
- Uma modificação ou pré-tratamento se faz necessário para reduzir a granulometria dos amidos sendo, a pré-gelatinização um procedimento simples e viável.
- A pasta de amido de batata pré-gelatinizado produziu cerâmicas com maior densidade e resistência mecânica do que a pasta de amido de milho.
- A adição de açúcar, permite reduzir a viscosidade da barbotina e aumentar a homogeneização do corpo cerâmico, produzindo assim, uma melhora significativa em sua resistência mecânica.
- Esta técnica otimizada de **conformação por consolidação com amido**, permite obter peças cerâmicas com densidade e resistência mecânica próximas a superiores, que as peças obtidas por **prensagem uniaxial**.
- Esta técnica permite obter peças cerâmicas complexas, mesmo com reduzida quantidade de amido pré-gelatinizado.



As adaptações realizadas para a **otimização do processo**, permitiram obter ganhos significativos, a saber:

- O amido pré-gelatinizado constitui uma nova matéria-prima de fácil obtenção e de propriedades interessantes para a obtenção de peças cerâmicas densas.
- A mistura e homogeneização dos materiais diretamente no moinho, dispensando o uso do agitador mecânico, simplifica e agiliza o processo.
- O emprego da desaeração combinada com vibração constitui um recurso simples (como no caso da trompa a jato d'água) e eficiente para a remoção de ar (bolhas) de uma suspensão cerâmica densa.
- A utilização de um molde desmontável e reutilizável, permite a obtenção de peças cerâmicas nas dimensões necessárias aos ensaios de caracterização, com maior homogeneidade e praticamente sem necessidade de acabamento.

O objetivo principal deste trabalho foi plenamente alcançado, ou seja, este processamento cerâmico otimizado, permite a obtenção de peças cerâmicas de alumina densas, de formas complexas e com características superiores às cerâmicas obtidas por prensagem uniaxial, apresentando assim, todas as condições para ser dimensionado para aplicação industrial.



SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Uso do ultra-som e microondas na secagem.
- Verificar a possibilidade de obtenção de peças porosas com poros interconectados, utilizando 5 a 10 % de amido pré-gelatinizado.
- Efetuar ensaios reológicos para otimizar a quantidade de açúcar como auxiliar de defloculação.
- Efetuar um levantamento do custo deste processo.



REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, M P.; ALBUQUERQUE, M. P. **Processamento de imagens: métodos e análises**. Rio de Janeiro: Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2000.

ALMATIS. **Reactive and calcined aluminas for the ceramic industry**. Global Product Data. Disponível em: <http://www.almatis.com/alumina/pdf/cal_cer.pdf>. Acesso em: 15 fev 2005.

ALMEIDA, F. A. et al. Conformação de alumina porosa através da gelatinização de amido. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - CBECIMAT, 15. 2002, Natal. **Anais...** Natal: CBECIMAT, 2002. p. 851-857.

ALVES, H.M.; TARÌ, G.; FERREIRA, J.M.F. Processing of porous cordierite bodies by starch consolidation. **Materials Research Bulletin.**, v. 33, n. 10, p. 1439-1448, 1998.

AMBROZIO FILHO, F. **Processamento e caracterização de materiais de alta resistência mecânica e ao desgaste**. Projeto CNPq - Pronex 203/97. USP SP. Disponível em: <www.cnpq.br/areas/pronex/resumos/tecnologia/203_97.htm>. Acesso em: 15 fev 2005.

AREMCO PRODUCTS. **Machinable & dense ceramics** - Technical Bulletin A1. Disponível em: <<http://www.aremco.com/PDFs/A1.pdf>>. Acesso em: 15 fev 2005.

BENNION, M.; SCHEULE, B. Starch. In: ____ **Introductory foods**. 20 ed. New Jersey: Prentice-Hall, 2000. (TEXTBOOK NFM236). Disponível em: <<http://oregonstate.edu/instruct/nfm236/starch/index.cfm>>. Acesso em: 15 fev 2005.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A.; **Introdução à química de alimentos**. 5. ed. São Paulo: Livraria Varela, 1989. 222 p.

BOGRACHEVA, T.Y. et al. The granular structure of C-type pea starch and its role in gelatinisation. **Biopolymers**, New York, v. 45, n. 4, p. 323-332. 1998.

CAIRO, C. A. A. **Otimização de parâmetros de prensagem isostática para minimização de defeitos de compactação de corpos cerâmicos.**, 1990. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologia – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 1990.

CAMPOS, E. et al. Analysis of Al_2O_3 ceramic conformed by commercial starch consolidation under low pressure. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. São José dos Campos, v.23, n.1, p.17 - 19, 2004.

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

CEREDA, M. P. Metodologias de Análise de amido. In: — **Propriedades Gerais do Amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001b. Cap. 9, p. 185-203 (Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas, v. 1).

CEREDA, M. P. Propriedades do Amido. In: — **Propriedades Gerais do Amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001a. Cap. 8, p. 141-184 (Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas, v. 1).

CHENG, J. et al. Microwave sintering of transparent alumina. **Materials Letters**, USA, v. 56, n.4, p. 587-592, 2002.

CRUZ, T. G. **Técnicas de Microscopia Óptica e Processamento Digital de Imagens na Caracterização Microestrutural de Cerâmicas Porosas Conformadas por Consolidação com Amido.** 2003. 122f. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica - Proje-

tos e Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2003.

DHARA, S. et al. Shape forming of ceramics via gelcasting of aqueous particulate slurries. **Bull. Mater. Sci.**, India, v. 25, n. 6, p. 565-568, nov. 2002.

FERRAZ NETTO, L. **Hidrodinâmica**. Feira de Ciências. Disponível em: <http://www.feiradeciencias.com.br/sala07/07_RHD.asp>. Acesso em: 15 fev 2005.

FERREIRA, J.M.F. et al. Design of porous microstructure by starch consolidation. ESAFORM - CONFERENCE ON MATERIAL FORMING, 2., 1999, Guimarães. **Proceedings...** Guimarães: J. A. Covas, 1999. p. 569-562.

GERMAN, R. M. Fundamentals of sintering. In: ____ **ENGINEERED materials handbook: ceramics and glasses**. Ohio: ASM International, 1991, v. 4, p. 260-269.

HAY, M. **The extent of gelatinisation and change to the microstructure of starch as a result of extrusion processing**. 2002. 64 f. Thesis (Doctorate of Chemical Engineering). University of Queensland, Australia. 2002.

HOTZA, D. Tratamentos Térmicos. In: ____ **Processamento de materiais cerâmicos**. Florianópolis: UFSC, 2001. Cap 9. Disponível em: <www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EQA5741/Aulas/PEMI_1%20sinterizacao.ppt>. Acesso em: 15 fev 2005.

INTERNATIONAL STARCH INSTITUTE. **Technical Memorandum on Production of Corn Starch**. Disponível em: <www.starch.dk/isi/starch/index.htm>. Acesso em: 15 fev 2005.

KARIM, A. A.; NORZIAH, M.H.; SEOW C.C. Methods for the study of starch retrogradation. **Food Chemistry**, Malaysia, v. 71, p. 9-36, 2000.

KERATEC ADVANCED MATERIALS. Soluções cerâmicas para a indústria.

Disponível em: <<http://www.keratec.com/index.htm>>. Acesso em: 15 fev 2005.

KIM, B-K. et al. Alternative explanation for the role of magnesia in the sintering of alumina containing small amounts of a liquid phase. Journal of the American Ceramic Society, Korea, v. 86, n. 4, p. 634-39, 2003.

LE MOS, A. F.; FERREIRA, J. M. F. Porous bioactive calcium carbonate implants processed by starch consolidation. Materials Science and Engineering C, Portugal, v. 11, p. 35-40, 2000.

LI et al. Factors having influence on the rheological properties of Ti_6Al_4V slurry. Journal of Materials Science materials in medicine, Catalunya, v.15, n. 9, p. 951-958, 2004.

LIGHT, J. M. Modified food starches: Why, what, where and how. The American Association of Cereal Chemists. v. 35, n. 11, nov. 1990. Disponível em: <www.foodstarch.com/products_services/pns_techart.asp>. Acesso em: 15 fev 2005.

LINO, F. J. Cerâmicos: materiais em que vale a pena pensar. In: ____ Conferência Plenária das 7as Jornadas de Fractura. UBI, Covilhã. 2000, p. 204-218. Disponível em: <www.fe.up.pt/~falves/materiaisceramicos.pdf>. Acesso em: 15 fev 2005.

LOBO, A. R.; SILVA, G.M.L. Amido resistente e suas propriedades físico-químicas. Revista de Nutrição, Campinas, v.16, n.2, p.219-226, abr./jun., 2003.

LYCKFELDT, O.; FERREIRA, J.M.F. Processing of porous ceramics by "Starch Consolidation". Journal of European Ceramic Society, Portugal, v.18, p.131-140, 1998.

MACÉA CERÂMICA TÉCNICA. Linha de produtos. Disponível em: <www.macea.com.br/produtos/index.htm>. Acesso em: 15 fev 2005.

MARINELLI, P. S. et al. Emprego de amidos de milho catiônico comum e híbrido como auxiliares de coagulação / floculação. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 27., 2000. Porto Alegre. **Trabajos Tecnicos...** Porto Alegre: AIDIS/ABES, 2000. Disponível em: <www.ciplima.org.pe/sanitaria/xxvii_con/tema02/ii-027.pdf>. Acesso em: 15 fev 2005.

MEZA, J.; CHAVES, C. Estimación de la tenacidad a la fractura mediante el método de indentación. DYNA, Medellín, Colômbia, v. 70, n. 139, pp. 53-58. 2003.

MONTEIRO, A. L. A. **Um sistema para o cálculo da resistência mecânica de materiais frágeis pelo uso do método estatístico de weibull**. 2001. 64 f. Monografia (Especialização em Informática Empresarial) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2001.

MOTTA, V.T. Carboidratos. In: ____ **Bioquímica Básica**. Caxias do Sul: Laboratório Autolab, 2003. Cap 5. p. 104-124. Disponível em <http://www.laboratorioautolab.com/infomed/fulltext/bioq_index.htm>. Acesso em: 15 fev 2005.

MULVANEY, S.J. **Manufacturing processes for the production of breakfast cereals and cereal-based snacks: Part A - treatment of "cooking" of cereal-based biopolymers as a thermomechanical process: batch vs. continuous extrusion processes**. 1997. Disponível em <<http://designstudio.mae.cornell.edu/realization/cereal-module/1-part-a-intro.html>>. Acesso em: 15 fev 2005.

NATIONAL STARCH FOOD INNOVATION. **Food starch technology**. 1996a. Technical articles. Disponível em: <www.foodinnovation.com/pdfs/foodstarch.pdf>. Acesso em: 15 fev 2005.



NATIONAL STARCH FOOD INNOVATION. **Viscosity Curve Waxy Maize**. 1996b. Technical articles. Disponível em: www.foodstarch.com/products_services/pns_fstech.asp. Acesso em: 19 jun 2004.

NIST. **Property Data Summaries**: sintered alumina (Al_2O_3). Ceramics WebBook. NIST - National Institute of Standards and Technology. Disponível em: www.ceramics.nist.gov/srd/summary/scdaos.htm >. Acesso em: 15 fev 2005.

OLIVEIRA, G. T. et al. Barbotinas contendo amido utilizadas na conformação de peças cerâmicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44., 2000, São Pedro. **Anais...** São Pedro: ABCERAM, 2000. p. 37601 - 37612.

ORTEGA, F. S. et al. Defloculação e propriedades reológicas de suspensões de alumina estabilizadas com dispersantes poliacrílicos. **Cerâmica Industrial**, v.2, n. 5/6, p. 34-37, 1997.

PANDOLFELLI, V.C. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas**: princípios e aplicações em processamento cerâmico. São Paulo: Ed. Fazendo Arte Editorial, 2000. 195 p.

PENNA, A.L.B. Hidrocolóides - usos em alimentos. **Caderno de Tecnologia de Alimentos & Bebidas**, São José do Rio Preto. Disponível em: www.revistafi.com.br/main/revistas/ed_17/pdf/p&da.pdf. Acesso em: 15 fev 2005.

PENNSYLVANIA state university. **Starch**. Carbohydrates 2001. Section 5. Disponível em: http://www.courses.psu.edu/fd_sc/fd_sc400_jnc3/carbs/Starch.ppt. Acesso em: 15 fev 2005.

PEREIRA, A.P.D. et al. Comportamento reológico de suspensões de gelcasting com alta carga de sólidos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ABCERAM, 2001. p. 1501601 - 1501612.

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

PRAES, P.E.; SILVA, M.M. **Uma revisão da síntese de pós cerâmicos via alcóxidos – estudo de caso: alcóxidos de terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM, 1995. 56 p. (Tecnologia Mineral, n. 71).

RASBAND, W. **ImageJ**. National Institutes of Health, USA. Disponível em: <<http://rsb.info.nih.gov/ij/>>. Acesso em: 15 fev 2005.

RUMBAO, A.H. Estudos de densificação do composto $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{NBC}$. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44., 2000, São Pedro. **Anais...** São Pedro: ABCERAM, 2000. p. 925401 - 925410.

SANTANA, J.G.A. et al. Caracterização de cerâmicas de TiO_2 conformadas por consolidação com proteína comercial de soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 48., 2004, Curitiba. **Anais...** Curitiba: ABCERAM, 2004. p. 120701 - 120712.

SANTOS, F.P. et al. Caracterização de cerâmicas de dióxido de titânio produzidas através de consolidação por amidos comerciais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 46., 2002, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABCERAM, 2002. p. 1604877 - 1604888.

SANTOS, M.A.P.; COSTA, C.A.; MAGALHÃES, E.P. Efeitos da adição de MgO e SiO_2 na sinterização de alumina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ABCERAM, 2001. p. 0900201 - 0900210.

SCHILLING, C. et al. The rheology of alumina suspensions: influence of polysaccharides. **Journal of the European Ceramic Society**, USA, v.22, p. 923-931, 2002.

SIKORA, M. et al. Rheological properties of some starch-water-sugar systems. **International Journal of Food Science and Technology**, Poland, v. 34, p.371-383, 1999.

SILVA, A.G.P.; ALVES JÚNIOR, C. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e reação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 44, n. 290, 1998.

SILVA, G. A. B.; VERNILLI JÚNIOR F.; RIBEIRO S. Desenvolvimento de cerâmicas de Al_2O_3 com alta densidade. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ABCERAM, 2001a. p. 1500801 - 1500807.

SILVA, G.A.B.; VERNILLI JÚNIOR, F.; RIBEIRO S. Comportamento de diversos defloculantes nas propriedades reológicas da alumina (Al_2O_3). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ABCERAM, 2001b. p. 1500901 - 1500910.

SOUZA, S.A. **Ensaaios mecânicos de materiais metálicos: fundamentos teóricos e práticos**. 5 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1982 286 p.

TARÌ, G.; FERREIRA, J.M.F.; LYCKFELD, O. Influence of magnesia on colloidal processing of alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, Portugal, v. 17, p. 1341-1350, 1997.

VAN VLACK, L. H.. O processamento dos produtos cerâmicos. In: ____ **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1973. Parte 3, p. 211-263.

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

WANG, T.L.; BOGRACHEVA, T.Y.; HEDLEY, C.L. Starch: as simple as A, B, C? **Journal of Experimental Botany**, Norwisch, UK, v. 49, n. 320, p. 481-502, 1998.

WU, D.; JIANG, H. Comment on "A new probability index for estimating weibull modulus for ceramics with the least-square method". **Journal of Materials Science Letters**, China, v. 22, p. 1745-1746, 2003.

XIE, Z-P. et al. Ceramic forming based on gelation principle and process of sodium alginate. **Materials Letters**, China, v. 57, p. 1635-1641, 2003.

YAN, M.F. Solid-state sintering. In: **ENGINEERED materials handbook: Ceramics and Glases**. Ohio: ASM, 1991, v.4, p. 270-282.



APÊNDICE A - MICROSCOPIA ÓPTICA DE AMIDOS

1.1 TRATAMENTO E AQUISIÇÃO DAS IMAGENS

A observação dos grãos de amidos foi feita em um microscópio óptico APO-PHOT da NIKON, sobre iluminação de campo claro transmitido, com tensão de lâmpada de halogênio de 9 V, uso de filtro verde e ampliação de 100 vezes.

O filtro de intensidade verde permite ocultar variação de tonalidades e manchas além de diminuir a saturação de brilho no centro das partículas, acentuando o contorno dos grãos.

As imagens foram adquiridas de forma aleatória (evitando-se apenas aglomerados e manchas), usando uma câmera digital Pixera Profissional montada no microscópio e foram salvas no formato TIF para evitar perdas de informação. As imagens selecionadas para ilustrar este trabalho, foram convertidas para o formato JPEG que melhor comprime as imagens.

O amido foi seco em estufa a 40-45°C por 8 horas, para eliminação da umidade.

Dada a sua natureza, se os grãos de amido secos não forem suficientemente dispersos sobre a lâmina de vidro, quando visualizados ao microscópio, se apresentam em aglomerados sobrepostos, como mostra a (Figura A1).

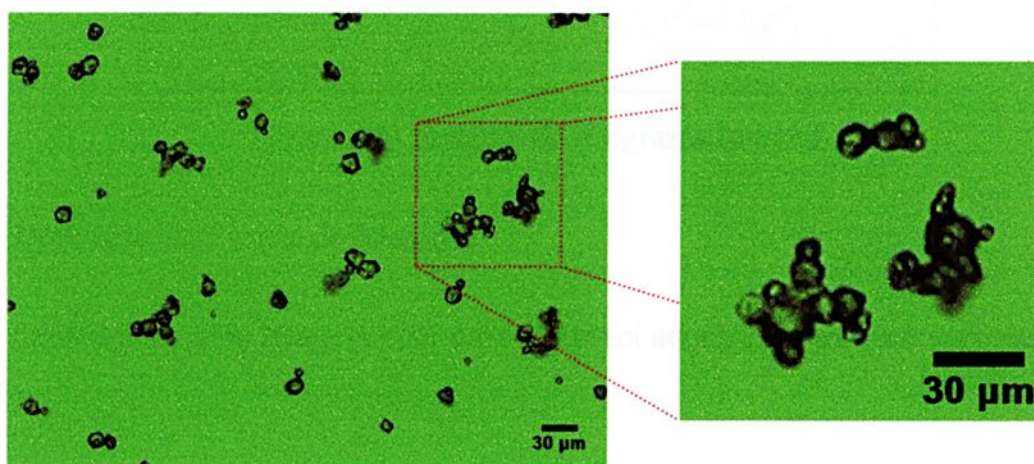


Figura A1: Imagem de amido de milho seco, mostrando os aglomerados – Detalhe ampliado.

Para melhor dispersar os grãos e obter uma melhor imagem para o posterior processamento, uma pequena amostra de amido foi transferida para a lâmina de vidro com o auxílio de um pincel, através de uma peneira (malha 270) conforme ilustra a Figura A2.

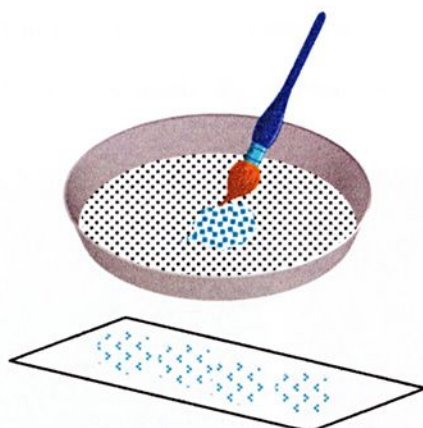


Figura A2- Transferência do amido para a lâmina de vidro com auxílio de peneira.

1.2 ROTINA DE PROCESSAMENTO DE IMAGENS

O processamento das imagens foi realizado no Image J (Figura A3), um software de domínio público desenvolvido pelo National Institutes of Health – USA (RASHBAND, 2004).

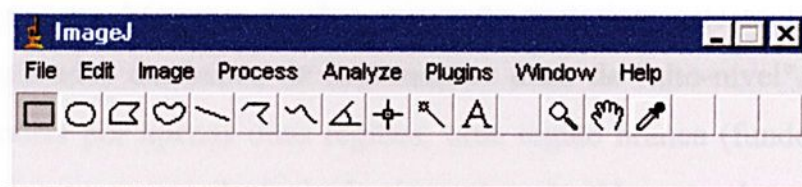


Figura A3- Imagem do programa Image J

1.2.1 Definição da Escala de Medidas

Inicialmente uma imagem com uma régua foi adquirida para fixar a escala (Figura A4).

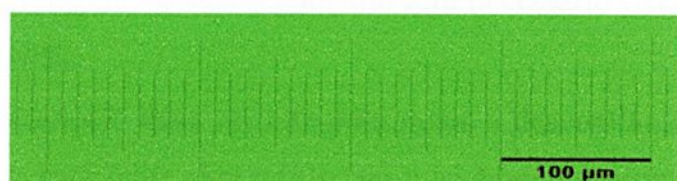


Figura A4- Imagem de uma lâmina com régua, cujos traços equivalem a 10 μ m.

1.2.2 Pré-tratamento das Imagens

1.2.2.1 Conversão para Escala de Cinza:

De modo geral, o primeiro passo é transformar a imagem em níveis de cinza para aumentar o contraste e reduzir a variação de tonalidades (Figura A5).

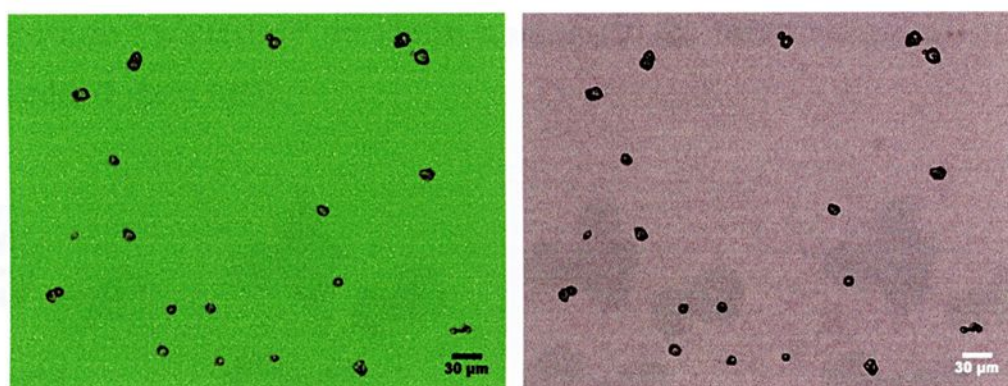


Figura A5- Imagem original do amido de milho e convertida para escala de cinza.

1.2.2.2 Segmentação ou Binarização da Imagem:

O segundo e mais importante passo é a segmentação da imagem, que consiste em dividir a imagem em diferentes regiões, que serão posteriormente analisadas por algoritmos especializados em busca de informações ditas de "alto-nível". Busca-se uma imagem composta por apenas duas regiões, uma região branca (fundo) e outra preta (objeto). Esta imagem, com 2 níveis de cinza, é conhecida como Imagem Binária e é freqüentemente utilizada no processo de tratamento da informação principalmente, porque a quantidade de dados é significativamente reduzida.

Existem várias técnicas para segmentar uma imagem, a mais comum é pelo recurso de limiarização (Threshold), porém deve-se ter o cuidado para que este tratamento não cause perdas significativas de informações. Em geral, quanto melhor a correção na aquisição da imagem, menos tratamento será necessário (ALBUQUERQUE e ALBUQUERQUE, 2000).

O ajuste do "Threshold" deve ser alto para evitar a descontinuidade no contorno dos grãos mas, baixo o suficiente para minimizar o enchimento entre os grãos e o aparecimento de manchas (Figuras A6a e A6b).

1.2.2.3 Preenchimento dos Grãos:

Através do algoritmo de preenchimento “Fill Holes”, as regiões com saturação de brilho são corrigidas (Figura A6c).

1.2.2.4 Separação das Partículas:

O algoritmo “Watershed” possibilita a separação das partículas que se apresentam encostadas (Figura A6d).

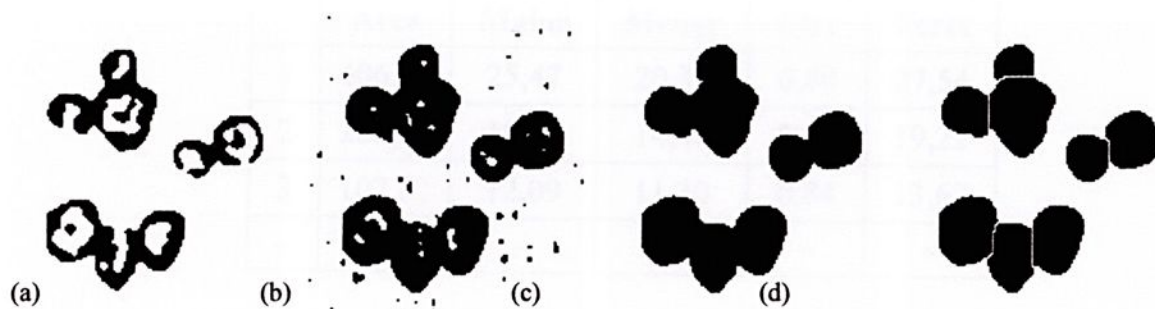


Figura A6- Recorte ampliado de imagens binarizadas do amido de milho exibindo: (a) grãos abertos num ajuste baixo do “Threshold” e (b) manchas num ajuste mais alto. (c) Preenchimento dos grãos após um ajuste intermediário do “Threshold” e (d) separação dos grãos encostados.

1.2.3 Parametrização

Para definição das variáveis a serem medidas, considera-se importante, no caso da granulometria do amido, os parâmetros: Área, Diâmetro máximo e mínimo, Circularidade e Diâmetro de Feret.

1.2.4 Reconhecimento

Após o processamento de reconhecimento, contagem das partículas e cálculo dos parâmetros solicitados, é exibida nova janela da imagem com os contornos dos grãos numerados (Figura A7) e a Tabela dos Resultados (Tabela A1). Os dados da janela de resultados devem ser salvos no formato texto podendo depois, serem estudados e processados em um editor de planilhas.

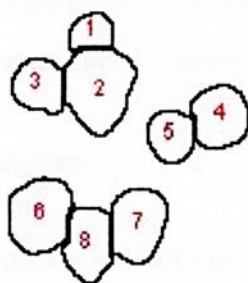


Figura A7- Recorte da imagem do amido de milho com a contagem de partículas.

Tabela A1- Parte da tabela de resultados.

	Area	Maior	Menor	Circ	Feret
1	406,90	25,47	20,34	0,80	27,54
2	203,69	18,01	14,40	0,80	19,22
3	107,32	12,09	11,30	0,84	13,67
~	~	~	~	~	~

A Razão de Aspecto é obtida pela divisão do comprimento maior pelo comprimento menor dos grãos (Maior /Menor) e, para o comprimento dos grãos, são utilizados os valores do comprimento maior (Maior). Calcula-se, então, para todas as variáveis, os valores Mínimo, Máximo, a Média e o Desvio padrão.

Os resultados dos parâmetros da granulometria dos amidos de batata e de milho, encontram-se nas Tabelas 18 e 19, respectivamente.

1.2.5 Determinação do Número de Campos de Amostragem (N)

A quantidade de imagens necessárias para o processamento é determinada pela equação A1.

$$N > \frac{4}{n \cdot (1 - \alpha)^2} \quad (\text{A1})$$

Onde, n é o número médio de elementos na imagem e

α o percentual de confiança (normalmente 95% - $\alpha=0,95$)

A partir de algumas imagens, os valores de n foram obtidos e, a partir da equação A1, verificou-se que seriam necessárias mais de 40 imagens para o amido de batata e

mais de 64 imagens para o amido de milho. Neste trabalho, foram utilizadas 103 imagens para o amido de batata e 150 imagens para o amido de milho.

1.2.6 Utilização de uma Pilha de Imagens.

Depois de toda esta análise preliminar e, tendo estipulado o número necessário de imagens a analisar, abre-se uma pilha para processar todas as imagens de uma vez. Nesta etapa, pode-se converter as imagens para cinza. Na seqüência, processa-se a pilha inteira passo a passo, como descrito acima.

1.2.7 Análise de Erros

Se as imagens a serem processadas possuírem grãos sobrepostos, não será possível a separação dos mesmos pelo recurso “Watershed” e serão contados como um único grão, de tamanho maior e disforme. Como resultado deste erro, os valores obtidos serão maiores que o real, deslocando as curvas de distribuição, seja de área ou tamanho, para a direita (Figura A8a).

Parte deste erro de sobreposição é minimizado pelos grãos encostados que são separados pelo recurso “Watershed”. Percebe-se pelo corte entre os grãos, que a sua fração arredondada é desprezada. Como resultado deste erro, os valores obtidos serão menores que o real, deslocando as curvas de distribuição, seja de área ou tamanho, para a esquerda (Figura A8b).

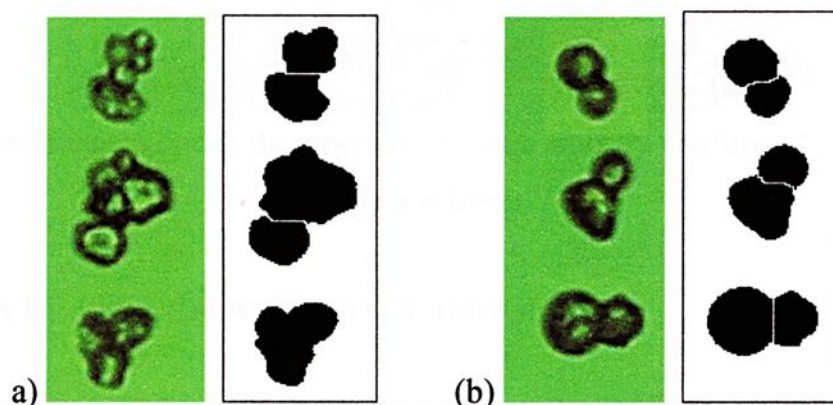


Figura A8- Recorte de imagens com amido de milho, antes e depois do processamento, exibindo: (a) grãos sobrepostos e (b) grãos encostados.

APÊNDICE B - MICROSCOPIA ÓPTICA DE CERÂMICAS DE ALUMINA

1.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E OBTENÇÃO DAS IMAGENS

A observação e análise de parâmetros relacionados com a microestrutura de um material pode ser feito a partir de imagens bidimensionais, utilizando métodos de contagem simples (CRUZ, 2003).

As amostras cerâmicas sinterizadas foram cortadas, lixadas (lixa de granas 600, 1000 e 1200) e polidas (pastas diamante de 6, 3 e 1 μm), sendo depois, submetidas a um tratamento térmico a 1450 °C por 60 minutos.

As imagens (Figura A9) foram obtidas em um microscópio NIKON modelo Epi-phot 200 acoplado a uma câmera digital Diagnostic Instruments modelo Spot Insight Color QE.

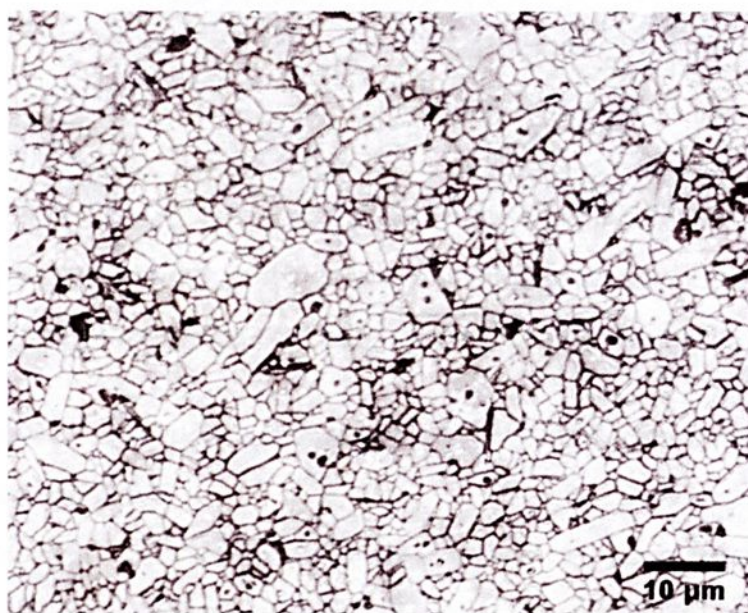


Figura A9- Imagem óptica da superfície de uma amostra conformada com amido pré-gelatinizado.

1.2 ROTINA DE PROCESSAMENTO DE IMAGENS

O processamento das imagens foi realizado no Image J (Figura A3).

Depois da fixação da escala, através de uma imagem secundária contendo uma régua, a imagem da superfície das amostras foi convertida para escala de cinza.

Na sequência foi feita a remoção do fundo (Background) e a segmentação da imagem pelo processo de limiarização (Threshold).

A aplicação de um filtro de mediana foi necessária para a remoção de ruídos da imagem.

Para obter a imagem da distribuição dos grãos de alumina (Figura A10), foi aplicado o recurso de “esqueletomização” (Skeletonization).

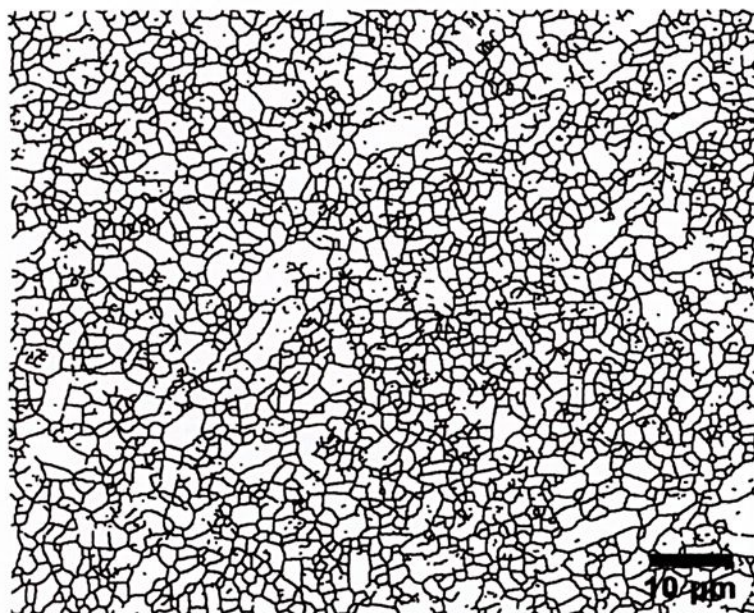


Figura A10- Distribuição dos grãos de alumina após processamento digital, com contornos de grãos realçados pelo recurso de dilatação.

As variáveis a serem medidas foram a Área, Diâmetro máximo e mínimo, Circularidade e Diâmetro de Feret.

Antes de efetuar o processamento de reconhecimento e contagem das partículas, a imagem foi invertida, para obter o preenchimento dos grãos.

Os dados da janela de resultados foram salvos e processados em um editor de planilhas.

A Razão de Aspecto foi obtida pela divisão do diâmetro maior pelo diâmetro menor dos grãos e, para o comprimento dos grãos, foi utilizado os valores do diâmetro maior. Foram calculados, para todas as variáveis, a Média e o Desvio padrão. Os resultados dos parâmetros dos grãos de alumina, estão listados na Tabela 25.

