

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Sileide de Oliveira Ramos**

**CERÂMICA POROSA OBTIDA A PARTIR DE ARGILAS UTILIZANDO SECAGEM  
POR CONGELAMENTO**

Campina Grande - PB  
2016

**Sileide de Oliveira Ramos**

**CERÂMICA POROSA OBTIDA A PARTIR DE ARGILAS UTILIZANDO SECAGEM  
POR CONGELAMENTO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

**Orientador:** Prof Dr. Hélio de Lucena Lira

Campina Grande - PB

2016

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG**

R175c Ramos, Sileide de Oliveira.  
Cerâmica porosa obtida a partir de argilas utilizando secagem por congelamento / Sileide de Oliveira Ramos. – Campina Grande, 2016.  
69 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.  
"Orientação: Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira".  
Referências.

1. Cerâmica Porosa. 2. Argila. 3. Amido. 4. Gelatina. I. Lira, Hélio de Lucena. II. Título.

CDU 666.3-127(043)

## **CURRICULUM VITAE**

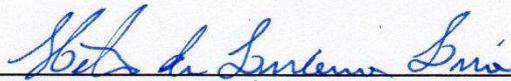
- Engenheira de Materiais pela UFCG (1984).
- Especialização em Segurança e Saúde no Trabalho pelo IESP (2010).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2010)

SILEIDE DE OLIVEIRA RAMOS

CERÂMICA POROSA OBTIDAS A PARTIR DE ARGILAS UTILIZANDO  
SECAGEM POR CONGELAMENTO

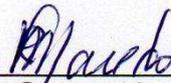
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 30/09/2016



---

Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira  
Orientador  
UAEMA/PPG-CEMat/UFCG



---

Dr. Reginaldo Severo de Macedo  
Examinador Externo  
UAEMA/UFCG



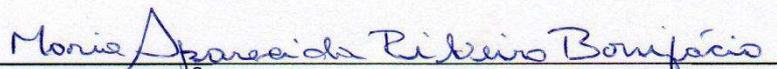
---

Dr.ª Jozilene de Souza  
Examinadora Externa  
IFRN



---

Dr.ª Daniella Cibele Bezerra  
Examinadora Externa  
UFCG



---

Dr.ª Maria Aparecida Ribeiro Bonifácio  
Examinadora Externa  
UFCG

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho ao meu Deus, Pai, Filho e Espírito Santo pelo imenso amor a toda humanidade. E ao amor maior da minha vida, Khadyja Michaella Oliveira Martins de Andrade, pessoa que tenho a honra de ser mãe.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus-Pai, Deus-Filho e a Deus-Espírito Santo, pelo dom da minha vida, pelo seu amor incondicional, por me dar fortaleza e sabedoria nos momentos mais cruciais dessa caminhada, por estar sempre ao meu lado, me iluminando, me guiando, me amparando!

À minha filha, Khadyja Michaella por todo o apoio, incentivo, pelas horas que estive ausente, me compreendeu e sempre me incentivou a ir em frente. Minha razão de viver!

Aos meus pais Severino Ramos (*in memorian*) e Raimunda, pelos ensinamentos, exemplo de honestidade, pelo incentivo, e por todo amor dedicado.

À minha irmã Suzana, meus irmãos Sinval e Sevinaldo pelo amor fraternal, pelo carinho, que mesmo distante souberam estar presente diariamente e por acreditar em mim em todos os momentos.

Ao meu orientador, Professor Dr. Hélio de Lucena Lira, pela paciência, pelo exemplo de ética e pela pessoa humana que ele é, e por toda contribuição para a finalização deste trabalho. Muito obrigada!

Aos examinadores, Prof. Dr. Reginaldo Severo de Macedo, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jozilene de Souza, Dr<sup>a</sup>. Maria Aparecida e Dr<sup>a</sup>. Daniella Cibelle Bezerra, pela gentileza de aceitar o convite para participação da banca examinadora e por toda contribuição.

Ao pesquisador Dr. Valmir José, por toda a ajuda psicológica e presencial nos momentos mais difíceis dessa caminhada, o meu muito obrigada!

Aos colegas e amigos do Laboratório de Tecnologia de Materiais – LTM, Sâmea Valensca, Ivna, Isabelle Albuquerque, Julliana Marques e Wherllyson o meu muito obrigada, por toda gentileza e ajuda sempre que necessitei.

A Márcia Quirino e Lilian, por todo o apoio e torcida para que essa caminhada fosse concluída.

## RESUMO

Cerâmicas porosas são materiais sólidos que tem uma combinação de uma estrutura continua e uma rede de poros abertos interligados que podem ou não serem permeados por um líquido ou gás. Embora diversas pesquisas sobre cerâmica porosa tenham sido realizadas, verifica-se que os resultados ainda são escassos para a aplicação desses materiais na construção civil com o intuito de melhorar propriedades acústicas e térmicas ao mesmo tempo. Dentre as pesquisas realizadas, várias utilizaram cerâmicas porosas, tais como: alumina, zircônia, mulita e cordierita e biocerâmicas. O objetivo deste estudo foi produzir massas cerâmicas a partir da mistura argilas, água, amido ou gelatina, destinada à produção de blocos cerâmicos porosos, utilizando secagem por congelamento. As matérias-primas foram beneficiadas e, em seguida, caracterizadas por fluorescência de raios X (análise química), difração de raios-X (análise mineralógica), análise granulométrica e análise termogravimétrica (TG/ATD). Posteriormente, foram preparadas massas cerâmicas com os diferentes tipos de argilas, e as respectivas quantidades de aditivos (água, amido ou gelatina), nas quantidades pré-determinadas. A partir destas massas, foram confeccionados corpos de prova, os quais foram submetidos a tratamento térmico na temperatura de 1100°C com taxa de aquecimento de 5°C/min. Após este procedimento, os produtos obtidos foram caracterizados por Difração de Raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise das propriedades físico-mecânicas. A partir dos resultados de difração de raios-X foi possível observar nas amostras após tratamento térmico a presença de picos de hematita, cristobalita, espinélio e os primeiros picos de mulita. Pelas imagens de MEV foi revelado que a adição de amido e a gelatina em maiores proporções geram maiores quantidades de poros, cujos dados corroboraram com os obtidos pelas análises físico-mecânicas (porosidade aparente e absorção de água) sendo o melhor resultado obtido para a amostra contendo gelatina (A1GEL15) cuja resistência a compressão simples foi maior do que 2MPa.

**Palavras Chave:** Argila, amido, gelatina e cerâmica porosa.

## ABSTRACT

Porous ceramics are solid materials which have a combination of a continue structure and a network of open pores interconnected that may or not be permeated by a liquid or gas. Although several researches on porous ceramics have been carried out, the results are still scarce for the application of these materials in construction to improve acoustic and thermal properties at the same time. Among the research conducted, several have used porous ceramics, such as alumina, zirconia, mullite and cordierite and bioceramics. The aim of this study was to produce ceramic masses from clays, water, starch or gelatin for the production of porous ceramic blocks, using freeze drying. The raw materials were processed and then characterized by X-ray fluorescence (chemical analysis), X-ray diffraction (mineralogical analysis), particle size analysis and thermogravimetric analysis (TG / DTA). Subsequently, ceramic bodies were prepared with different types of clays, and the respective amounts of additives (water, starch and gelatin), in predetermined amounts. From these masses, specimens were made, which were subjected to heat treatment at a temperature of 1100°C with a heating rate of 5°C/min. After this procedure, the samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and analysis of physical and mechanical properties. From the results of X-ray diffraction it was observed in the samples, after heat treatment, the presence of hematite peaks, cristobalite, spinel and the first peaks of mullite. From SEM images it was revealed that the addition of starch and gelatin in larger proportions generate increased amounts of pores, whose data corroborate with those obtained from physical-mechanical analysis (apparent porosity and water absorption) being the best result obtained for the sample containing gelatin (A1GEL15) whose simple compression resistance was greater than 2MPa.

**Keywords:** clay, starch, gelatin and porous ceramic.

## PUBLICAÇÕES

Artigo submetido:

RAMOS, S.O. CERÂMICA POROSA: PRODUZIDA COM AMIDO OU GELATINA UTILIZANDO SECAGEM POR CONGELAMENTO **Revista Cerâmica**  
**ISSN 0366-6913**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - MEV – Micrografia da superfície de fratura do Amido Poroso, preparado a partir de diferentes concentrações de pasta de amido pelo processamento de congelação única (a) PS5, b) PS8, c) PS10, d) PS15 e e) PS20). .....	19
Figura 2 - Tentativas de secagem: (a) corpos de prova argila + amido, secos à temperatura ambiente; (b) corpos de prova argila + gelatina secos em temperatura acima de estufa a 80 °C; (c), (d) e (e) corpos de prova argila + gelatina secos no liofilizador durante 24 horas a uma pressão de 260 mmHg.....	28
Figura 3 - Liofilizador L108 da marca LIOTOP .....	33
Figura 4 - Fluxograma do procedimento da pesquisa.....	36
Figura 5 - Espectros de difração de raios X das argilas. ....	38
Figura 6 - Curvas de distribuição granulométrica das argilas. ....	39
Figura 7 - Curvas termogravimétrica das argilas: a) ATD e b) TG. ....	40
Figura 8 - Espectros de difração de raios X dos corpos de prova A1 sinterizadas a 1100°C.....	43
Figura 9 - Espectros de difração de raios X dos corpos de prova A2 sinterizadas a 1100°C.....	44
Figura 10 - Espectros de difração de raios X dos corpos de prova A3 sinterizadas a 1100°C.....	45
Figura 11 - Espectros de difração de raios X dos corpos de prova A4 sinterizadas a 1100°C.....	46
Figura 12 - Espectros de difração de raios X dos corpos de prova A5 sinterizadas a 1100°C.....	47
Figura 13 - Espectros de difração de raios X dos corpos de prova A6 sinterizadas a 1100°C.....	48
Figura 14 - Micrografia obtidas por MEV dos corpos de prova com ampliação 40X (a) A1, (b) A1AM8, (c) A1AM15, (d) A1GEL8 e (e) A1GEL15.....	50
Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura em 500X das amostras (a) A1,(b) A1AM8,(c) A1AM15, (d) A1GEL8 e (e) A1GEL15. ....	51
Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura em 40 x das amostras (a) A2, (b) A2AM8, (c) A2AM15, (d) A2GEL8 e (e) A2GEL15. ....	53
Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura em 500 x das amostras (a) A2, (b) A2AM8, (c) A2AM15, (d) A2GEL8 e (e) A2GEL15. ....	54
Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras 40x (a) A3, (b) A3AM8, (c) A3AM15, (d) A3GEL8 e (e)A3GEL15.....	56
Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras 500x (a) A3, (b) A3AM8, (c) A3AM15, (d) A3GEL8 e (e)A3GEL15. ....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nomenclatura das matérias prima.....	27
Tabela 2 - Quantidade de aditivo utilizado nas misturas. ....	29
Tabela 3 - Dados da análise química das argilas. ....	37
Tabela 4 - Dados dos diâmetros obtidos a partir da análise granulométrica das argilas. ....	39
Tabela 5 - Dados das propriedades físicas das argilas. ....	41
Tabela 6 - Dados das propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova. ....	60

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>12</b>
2.1	Argilas .....	12
2.2	Materiais Cerâmicos .....	13
2.3	Cerâmicas Porosas .....	14
2.3.1	Técnicas de Obtenção de Cerâmicas Porosas .....	16
2.3.1.1	Produção de Cerâmica Porosa Utilizando Amido .....	18
2.3.1.2	Produção de Cerâmica Porosa Utilizando Gelatina .....	25
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>27</b>
3.1	Materiais .....	27
3.2	Métodos .....	28
3.2.1	Beneficiamento das matérias-primas .....	28
3.2.2	Mistura das matérias-primas para obtenção das massas cerâmicas e confeção dos corpos de prova. ....	29
3.2.3	Dosagem de amido ou gelatina .....	30
3.2.4	Confeção dos corpos de prova .....	30
3.2.5	Caracterização das matérias-primas .....	31
3.2.6	Congelamento e Liofilização .....	33
3.2.7	Tratamento térmico .....	34
3.2.8	Propriedades físico-mecânicas .....	34
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>37</b>
4.1	Análise química por Fluorescência de raios X .....	37
4.2	Difratogramas de Raios X .....	38
4.3	Análise Granulométrica .....	39
4.4	Análise Termogravimétrica .....	40
4.5	Difratogramas de Raios – X dos corpos de prova .....	42
4.6	Microscopia eletrônica de Varredura - MEV .....	49
4.7	Propriedades físico-mecânicas .....	58
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>61</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>62</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>63</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Existem vários estudos e em diversos segmentos para conseguir êxito em duas questões muito discutidas: a preservação do meio-ambiente e a redução de custos. Sabe-se que o consumo de energia em edifícios constitui uma média elevada do consumo total, e cerca da metade deste consumo é perdido através das paredes. Com o objetivo de reduzir o consumo energético, tem crescido o uso de cerâmicas porosas refratárias como isolantes térmicos para altas temperaturas (~ 1000°C) (Wouter P., 2004).

Os materiais cerâmicos são utilizados em aplicações, nas quais os metais, polímeros e compósitos, não podem ser utilizados ou apresentam um baixo desempenho. A maioria das aplicações tecnológicas envolve cerâmicas densas, mas há um crescente número de aplicações para as quais se utilizam cerâmicas porosas. Estas cerâmicas possuem um elevado potencial para serem usadas em diversas aplicações importantes, tais como: isolantes térmicos, filtros e membranas para filtração e separação de partículas, catalisadores e suportes de catalisadores, isolantes térmicos (Ohji *et al.*, 2012; Ruiping e Wang, 2014). O campo de utilização destas cerâmicas porosas tem ganhado espaço em outros setores tecnologicamente estratégicos, como por exemplo, de biomateriais, farmacêutico, alimentício, aeroespacial, petroquímico e de engenharia ambiental (Kim *et al.*, 2010; Vakifahmetaglu *et al.*, 2015). Estas aplicações por sua vez, estão diretamente relacionadas a uma série de propriedades que as cerâmicas porosas apresentam, tais como: baixa densidade, estabilidade a altas temperaturas, permeabilidade, elevada área superficial, resistência ao choque térmico, resistência à corrosão, módulo de resistência ao desgaste, baixo coeficiente de expansão térmica e excelentes propriedades mecânicas (Popovska *et al.*, 2010; Yakub *et al.*, 2012; Feng *et al.*, 2013; Vakifahmetoglu *et al.*, 2016). O conhecimento da influência da porosidade sobre as propriedades da peça cerâmica é de fundamental importância para se determinar o tipo de aplicação e a qualidade do produto.

De uma maneira geral, a obtenção de cerâmicas porosas segue algumas rotas clássicas, tais como: a queima de partículas orgânicas, réplica, materiais de sacrifício, *gelcasting* e sinterização de materiais cerâmicos. A vasta gama de

aplicações das cerâmicas porosas leva cada vez mais ao aprimoramento das diversas técnicas de processamento existentes e ao desenvolvimento de rotas que permitam a obtenção de produtos que reúnem alta porosidade e resistência mecânica, aliados ao baixo custo e fácil processamento. As condições de processamento interferem diretamente na estrutura do material, impactando em seu desempenho e aplicabilidade (Vasconcelos, 1997).

O interesse por um material com porosidade ou sem porosidade depende, sobretudo, da aplicação desejada, uma vez que algumas aplicações exigem materiais com porosidade satisfatória, enquanto que outros necessitam de um material mais compacto, ou seja, com uma menor porosidade possível. Correlacionando de maneira adequada e eficiente as matérias-primas com as técnicas de processamento, é possível obter cerâmicas porosas com resistência mecânica satisfatória, resistência a corrosão, alta refratariedade e uniformidade estrutural, cujas propriedades, as credenciam para serem aplicadas nas mais diversas áreas industriais, tais como: biomateriais, nas indústrias farmacêutica, alimentícia, aeroespacial e petroquímica nas quais tensões térmicas e mecânicas não permitem o uso de outros materiais, por exemplo, os materiais metálicos e poliméricos. (Nettleship, 1996; Guzman, 2003; Colombo, 2006; Studart *et al.*, 2006)

Diante do exposto, nota-se que o controle da porosidade e da homogeneidade microestrutural, são dois pontos de fundamental importância que podem influenciar as propriedades finais do produto, contudo esta abordagem ainda é limitada e complexa. Desta forma, o desenvolvimento de uma rota de processamento que permita controlar a porosidade e gerar materiais com microestruturas homogêneas, representa um avanço tecnológico significativo na produção de cerâmicas porosas. Assim, o objetivo desse trabalho consiste na formulação de massas cerâmicas obtidas a partir da mistura de argilas, água, amido ou gelatina, destinadas à produção de blocos cerâmicos porosos utilizando secagem por congelamento, com a finalidade de aplicação na construção civil.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Argilas

Argila é uma rocha constituída essencialmente de argilominerais que correspondem a silicatos hidratados de alumínio, magnésio ou ferro, constituídos em sua maioria por partículas finas de dimensões inferiores a 2  $\mu\text{m}$  e outros minerais, tais como: o quartzo, a mica, a pirita e a hematita, além de matéria orgânica e outras impurezas. São utilizadas pelo homem desde as antiguidades nas mais diversas aplicações (Souza Santos, 1992).

As argilas constituem as matérias-primas básicas utilizadas nas indústrias de produtos da cerâmica tradicional, como em telhas, blocos e produtos da cerâmica branca como louça sanitária, louça de mesa e isolantes elétricos (Michot *et al.*, 2008). No entanto, nas últimas décadas estão sendo cada vez mais utilizadas em aplicações mais avançadas, por exemplo, em suportes de catalisadores, como matéria prima para cimentos e na indústria de refratários (Gonçalves *et al.*, 2014).

Do ponto de vista mineralógico, as argilas são silicatos caracterizados por possuir uma estrutura lamelar, as quais compõem uma grande parte de solos, e podem ser encontradas no estado puro em depósitos minerais, em seu ambiente de formação e em ambientes naturais (Callister, 2002). É responsável por uma série de processos considerados naturais, atuando como catalisadores, como por exemplo, em transformações químicas em solos e formação de petróleo (Guerra *et al.*, 2008). Minerais argilosos do grupo da caulinita, por exemplo, quando ativados, têm amplo aspecto de aplicação em meio industrial (Guerra *et al.*, 2006). As composições químicas e mineralógicas, a granulometria, a capacidade de troca de cátions, a elevada área superficial específica, os sais solúveis e a quantidade de matéria orgânica são as principais propriedades primárias das argilas cerâmicas (Biondiv *et al.*, 2000).

A composição mineralógica, bem como a presença de outros elementos além de argilossilicatos, confere às argilas propriedades como plasticidade, permeabilidade, retração linear, porosidade e coloração, por exemplo (Morais, 2007). A plasticidade é uma propriedade de fundamental importância, em que na

presença de água, algumas argilas tornam-se facilmente moldáveis, recebendo a classificação de plásticas.

Segundo Grim (1962), não é possível descrever uma argila apenas levando em consideração as suas propriedades, nos quais, geralmente, os fatores que controlam as propriedades de uma determinada argila possuem: (i) composição mineralógica dos argilominerais qualitativa e quantitativa, e a distribuição granulométrica das partículas; (ii) composição mineralógica dos não-argilominerais, qualitativa e quantitativa, e a distribuição granulométrica das partículas; (iii) teor em eletrólitos quer dos cátions trocáveis, quer de sais solúveis, qualitativa e quantitativamente; (iv) natureza e teor de componentes orgânicos; (v) características texturais da argila, por exemplo, a forma dos grãos de quartzo, grau de orientação ou paralelismo das partículas dos argilominerais e silificação. Outras propriedades das argilas, tais como: o tamanho das partículas, plasticidade, retração, refratariedade estão diretamente relacionadas com suas aplicações.

## **2.2 Materiais Cerâmicos**

Cerâmicas são materiais inorgânicos e não metálicos, compostos de elementos metálicos e não-metálicos, podendo apresentar ligações totalmente iônicas, ou predominantemente iônicas com a presença de um caráter covalente (Callister Jr, 2002; ). As cerâmicas tradicionais (louças, porcelanas, tijolos, telhas, dentre outros) têm majoritariamente a argila como matéria-prima; aquelas denominadas de alto desempenho são constituídas normalmente de matérias primas sintéticas, tais como: a alumina, zircônia, carbetos, boretos e nitretos.

A utilização de materiais cerâmicos teve início na antiguidade, a partir da observação de que a argila endurecia quando sob a ação da temperatura do sol, podendo substituir assim utensílios antes feitos de cascas de árvores, ou frutos, para a armazenagem de alimentos e bebidas. Vasos de argila são uma das primeiras peças cerâmicas de que se têm notícias, devido à sua facilidade de moldar quando úmida, e rígida quando queimados (Montes, 2008). O setor cerâmico ganhou notoriedade e aperfeiçoamento das técnicas de processamento, bem como o estudo das matérias-primas, o que levou a uma vasta gama de aplicações deste tipo de material, em diversos níveis de avanço tecnológico, envolvendo setores desde a

construção civil até a indústria aeroespacial, eletrônica e médica. (Morais, 2007; Guzman, 2003; Colombo, 2006).

As principais propriedades dos materiais cerâmicos estão relacionadas à baixa condutividade térmica e elétrica, elevada resistência mecânica a altas temperaturas e comportamento frágil quando submetidos a tensões (Callister, 2001). Dentre estas propriedades, as mecânicas torna-se um dos principais fatores que limitam a utilização mais ampla das cerâmicas porosas, já que há uma relação inversa entre porosidade e resistência mecânica.

A porosidade em cerâmicos é gerada a partir de condições específicas de processamento influenciando significativamente nas suas propriedades e desempenho. A elevada presença de poros pode acarretar uma diminuição da resistência mecânica, porém, uma porosidade controlada é exigida para aplicações como membranas, filtros, adsorvente, materiais isolantes, suportes para catálise, matrizes para incorporação de outras fases (Vasconcelos, 1997). A relação entre as propriedades mecânicas e a porosidade de materiais cerâmicos vem sendo intensamente estudada (Gibson e Ashby, 1997; Pabst *et al.*, 2006). Diferentes abordagens indicam que a redução da resistência mecânica de materiais porosos pode ser relacionada tanto a fatores macroestruturais (diferentes características da estrutura de poros), quanto a fatores microestruturais como as características da matriz contínua, por exemplo, densidade e composição).

### **2.3 Cerâmicas Porosas**

Cerâmicas porosas são materiais sólidos que tem uma combinação de um isolado e uma rede de poros abertos interligados que são permeados de um líquido ou de um gás (Kauffman, 2009). Estes definem uma microestrutura porosa feita de suportes sólidos que conferem a resistência mecânica aos compactos e os espaços vazios porosos, geralmente, variam de forma irregular a partir da geometria esférica, dependendo do método de conformação utilizado (Studart *et al.*, 2006; Menchavez *et al.*, 2007; Kaufmann, 2009).

O desenvolvimento de materiais cerâmicos porosos é atraente porque cerâmicas porosas são mais estáveis em ambientes severos e podem ser modificadas para satisfazer as necessidades específicas de acordo com a aplicação

desejada. Além disto, a estabilidade em altas temperaturas da cerâmica porosa e a capacidade de adaptar o tamanho dos poros para operações específicas aumentou a demanda por cerâmica porosa em aplicações industriais (Efavi *et al.*, 2012). Corpos cerâmicos porosos são normalmente feitos a partir de aluminossilicatos, e várias tecnologias estão disponíveis para a sua produção. A natureza das matérias-primas, no entanto, afeta a porosidade (tamanho dos poros), a superfície, inércia química e a resistência ao choque térmico (Taliscukur *et al.*, 2007).

As cerâmicas porosas têm atraído cada vez mais atenção devido às suas excelentes propriedades as quais podem ser controladas levando-se em consideração à estrutura e a natureza dos precursores (Yakub *et al.*, 2012). Dentre estas propriedades pode-se citar: elevada área superficial específica, boa permeabilidade, resistência ao desgaste e à corrosão, alta estabilidade química e baixa condutividade térmica (Fei *et al.*, 2012; Onji e Fukushima, 2012; Heidenreich, 2013; Zhang *et al.*, 2015). Em decorrência destas propriedades estas cerâmicas têm sido utilizadas em aplicações diversas, tais como: filtros, catalisador e isoladores de calor (Gu *et al.*, 1999; Saremi *et al.*, 2008; Ruiping *et al.*, 2014).

A temperatura de queima é um fator de extrema importância quando se deseja controlar a porosidade de corpos cerâmicos, uma vez que o tratamento térmico influencia na porosidade final do corpo conformado e no grau de sinterização. Para temperaturas mais elevadas, ocorre uma maior sinterabilidade, provocando, geralmente, uma diminuição dos vazios entre os grãos, melhorando a resistência mecânica, porém, acarretando em uma menor porosidade. O tipo de aplicação desejado deve ser levado em conta para o estabelecimento da temperatura de sinterização, ou seja, em se tratando da obtenção de peças porosas, é necessário um estudo detalhado da curva de sinterização de modo a se manter os níveis de porosidade alcançados durante a conformação.

As cerâmicas porosas podem ser classificadas quanto à interconectividade dos poros em duas categorias gerais: as cerâmicas reticuladas, que apresentam estrutura de poros ordenada e simétrica, e as espumas cerâmicas, cujos poros são distribuídos de maneira homogênea na matriz cerâmica. Estas diferentes estruturas de poros determinam em grande parte as características (por exemplo, permeabilidade e condutividade térmica) e possíveis aplicações destes materiais. Contudo, para cada uma destas diferentes estruturas, a distribuição do tamanho e a fração volumétrica dos poros presentes também interferem fortemente nas

características e propriedades do material. A vasta gama de aplicações das cerâmicas porosas faz com que cada vez mais suas técnicas de obtenção venham sendo estudadas. As condições de processamento interferem diretamente na estrutura micro e macroscópica do material, e a existência de poros pode impactar tanto positiva quanto negativamente no desempenho e aplicabilidade do material processado, uma vez que a resistência mecânica pode ser altamente prejudicada em materiais de elevada porosidade.

Diversas abordagens indicam que a redução da resistência mecânica de materiais porosos pode estar relacionada tanto a fatores macroestruturais (diferentes características da estrutura de poros) como a fatores microestruturais (características da matriz contínua, por exemplo, densidade e composição). O comprometimento das propriedades mecânicas é um dos principais fatores que limitam a utilização mais ampla das cerâmicas porosas, já que existe uma relação inversa entre porosidade e resistência mecânica.

### **2.3.1 Técnicas de Obtenção de Cerâmicas Porosas**

As cerâmicas porosas podem ser obtidas por diferentes métodos de fabricação, os quais interferem significativamente nas características e propriedades dos produtos obtidos. Dentre os principais métodos utilizados para a produção de cerâmicas porosas podem ser citados os seguintes: réplica, materiais de sacrifício, *gelcasting* e sinterização de materiais cerâmicos. No entanto, pode haver uma complementação de um método com outro, ou serem adaptados e/ou adequados de modo que possibilite obter estruturas com as mais variadas características, envolvendo diferentes materiais cerâmicos. As características de uma estrutura de poros englobam a porosidade total, a distribuição de tamanho de poros, a conectividade entre os mesmos (poros abertos ou fechados), além da geometria, por exemplo, esféricos e cilíndricos. (Park *et al.*, 2002; Ortega, 2003; Tang *et al.*, 2004; Rambo *et al.*, 2008).

O método da réplica é baseado na impregnação de substratos de estruturas celulares com uma suspensão cerâmica ou solução precursora cerâmica, de maneira a produzir uma estrutura porosa similar à do substrato. Muitas estruturas celulares sintéticas e naturais podem ser usadas como substratos, sendo que o exemplo mais comum é o de espumas poliméricas. As cerâmicas obtidas pelo

método da réplica podem apresentar porosidade entre 40% e 95%, com uma estrutura reticulada e altamente interconectada, com o tamanho médio de poros variando entre 3 mm a 200  $\mu\text{m}$ . A grande desvantagem dessa técnica é o surgimento de trincas nos filamentos durante a pirólise do substrato, o que compromete suas propriedades mecânicas (Pu *et al.*, 2004; Studart *et al.*, 2006; Rambo *et al.*, 2008).

Outro método utilizado com frequência é o de materiais de sacrifício (fase sacrificial). Este método consiste na conformação de corpos a partir de uma mistura contendo uma matriz cerâmica contínua (ou precursores cerâmicos) e uma segunda fase sacrificial dispersa de maneira homogênea. A partir da eliminação desta fase sacrificial (normalmente por pirólise), os espaços ocupados pela mesma se transformam em poros com tamanho e forma similares aos das partículas da fase eliminada. A eliminação desta fase sacrificial é a etapa mais crítica do processo, requerendo normalmente tratamentos por longos períodos. Além disso, o processo de eliminação desta fase sacrificial gera uma quantidade significativa de produtos gasosos que podem ser danosos à saúde e/ou ao meio ambiente. A principal vantagem do método da fase sacrificial, se comparada aos outros métodos, é a possibilidade de controlar a porosidade, distribuição de tamanhos e a forma dos poros no produto final pela escolha adequada da fase sacrificial. Podem ser obtidas porosidades de 20 a 90% e poros de 1 a 700  $\mu\text{m}$  (Tang *et al.*, 2004; Kumar *et al.*, 2005; Studart *et al.*, 2006; Decamps *et al.*, 2008).

O método *gelcasting* de espumas é uma variação do método *gelcasting* originalmente desenvolvido para a produção de corpos densos. Partindo-se de uma suspensão cerâmica estável, contendo monômeros ou polímeros específicos (além de outros componentes, como surfactante, espumante, etc.), produz-se uma espuma por meio da aeração (normalmente por agitação mecânica), que é vertida em molde, passando então por um processo de gelificação (ou polimerização), de modo que o corpo rígido obtido mantenha a estrutura porosa originada pelas bolhas da suspensão aerada. Variáveis de processo que influenciam nas características e propriedades da cerâmica obtida por este método são as características da suspensão inicial, o método de aeração, presença de surfactantes, espumantes ou outros modificadores que permitem o controle do processo e a estabilização da espuma, etc. (Montanaro *et al.*, 1998; Zhang *et al.*, 2001; Ortega, 2003; Garrn *et al.*, 2004). A grande desvantagem do método *gelcasting* de espuma originalmente

proposto é que apresenta os mesmos problemas que o método desenvolvido para a produção de cerâmicas densas: os agentes gelificantes são neurotóxicos e exigem que se trabalhe em atmosfera controlada (isenta de oxigênio). Devido a estes problemas, grandes esforços vêm sendo feitos no sentido de se desenvolver métodos alternativos de *gelcasting*, utilizando-se agentes gelificantes atóxicos, que não necessitam de atmosfera controlada e que, além disso, sejam de custo relativamente baixo. Exemplos destes agentes gelificantes que vêm sendo propostos são o ágar, a gelatina, o amido e a albumina (Barea *et al.*, 2005; Salvini *et al.*, 2006; Gregorová e Pabst, 2007; Bhattachanjee *et al.*, 2007; Almeida *et al.*, 2008). Pelo método *gelcasting* de espumas é possível obter poros na faixa de 1,2 mm a 35  $\mu\text{m}$  e porosidades variando de 40% até 97%, com filamentos entre os poros isentos de trincas e altamente densificados, o que proporciona altos valores para as propriedades mecânicas das cerâmicas (Stuart *et al.*, 2006).

#### 2.3.1.1 Produção de Cerâmica Porosa Utilizando Amido

O amido, por suas características específicas, pode ser utilizado na obtenção de cerâmicas porosas, tanto como fase sacrificial quanto como agente gelificante no método *gelcasting*. Pode ser extraído de diferentes vegetais, tais como: o milho, a mandioca, o arroz e a batata, sendo que suas características e propriedades variam significativamente, dependendo da sua origem. Por exemplo, o tamanho médio das partículas do amido pode variar entre 2 e 170  $\mu\text{m}$ , assim como sua forma, arredondada ou anisométrica. Quando em contato com a água e aquecida, que também varia conforme a sua origem, o amido tem as suas ligações intermoleculares enfraquecidas, ocorrendo a absorção de água de maneira irreversível pelas partículas, com o conseqüente inchamento das mesmas, que podem atingir até 20% de expansão. As partículas de amido são formadas por misturas de dois tipos de polissacarídeos, um linear (amilose) e um altamente ramificado (amilopectina), sendo a amilose a responsável pela gelificação do amido em suspensões aquosas. As unidades de glicose, que compõem as cadeias poliméricas deixam exposta uma grande quantidade de grupos hidroxila, fazendo com que as partículas de amido sejam fortemente hidrofílicas (Gregorová *et al.*, 2006; Gregorová e Pabst, 2007; Almeida *et al.*, 2009).

Existem duas maneiras de se utilizar o amido para a produção de corpos cerâmicos porosos: como material de sacrifício, ou seja, é adicionado à mistura cerâmica (em suspensão ou mistura sólida) e após a conformação do corpo cerâmico, este é submetido a tratamento térmico para eliminação dos orgânicos, e a consequente formação de poros nas posições que estes ocupavam. A outra maneira é a sua utilização como agente gelificante no processo *gelcasting*, aproveitando-se ainda da expansão volumétrica que experimenta quando aquecido em contato com a água: a suspensão cerâmica contendo amido é vertida em molde (com ou sem agitação anterior para a formação de espuma) e aquecida adequadamente de maneira que o amido absorva água e gelifique, enrijecendo a suspensão e, posteriormente, seguem-se as etapas de desmoldagem, secagem, eliminação de orgânicos e sinterização dos corpos produzidos (Barea *et al.*, 2005; Almeida *et al.*, 2008).

Segundo Qian, D *et al.*, (2011) a água utilizada como um agente de sopro, com o vapor superaquecido deixa as misturas extrusadas, e as propriedades reológicas permitem expandir e daí formar a estrutura porosa, conforme a Figura 1, que mostra diferentes concentrações da pasta do amido.

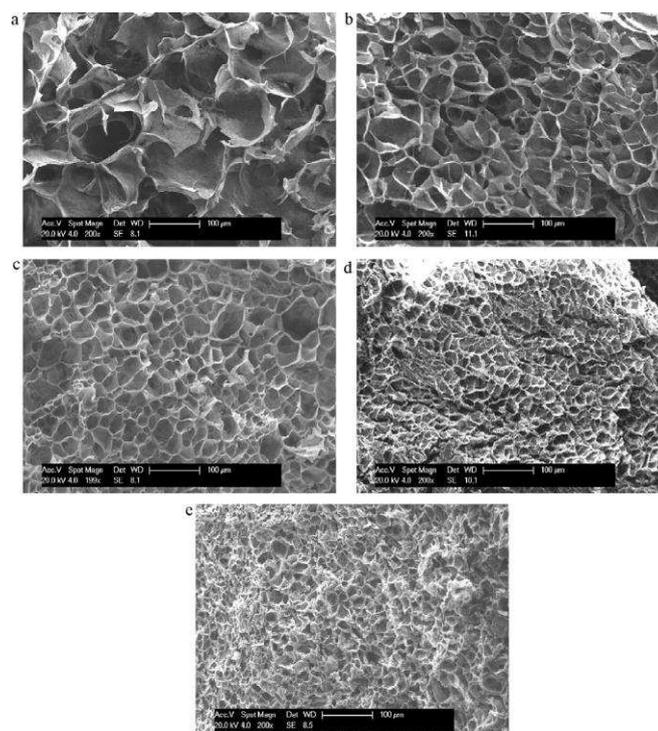


Figura 1 - MEV – Micrografia da superfície de fratura do Amido Poroso, preparado a partir de diferentes concentrações de pasta de amido pelo processamento de congelação única (a) PS5, b) PS8, c) PS10, d) PS15 e e) PS20). ( Qian, D.*et al.*, 2011).

Vários autores têm relatado o uso do amido em composições para obtenção de massas cerâmicas com o objetivo de produzir cerâmicas porosas, dentre esses trabalhos serão mencionados alguns da literatura recente, abordando tanto as cerâmicas tradicionais quanto as avançadas.

Sutcu e Akkurt (2009) conseguiram produzir tijolos porosos e de peso leve, com uma menor condutividade térmica e resistência à compressão considerável, utilizando resíduos de papel (fonte de amido) como aditivo para produzir poros. Foram analisados através dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho e análise termogravimétrica (TG-ATD). Foram investigados também os seguintes parâmetros: comportamentos dilatométricos, secagem e retração à queima, perda ao fogo, densidade e porosidade aparentes, absorção de água e os valores de condutividade térmica das amostras queimadas. Foram analisadas, também, as propriedades mecânicas e microestruturais. Os resultados obtidos mostraram que a utilização de resíduos de papel processado diminuiu a densidade dos tijolos em até  $1,28 \text{ g/cm}^3$ . A condutividade térmica do tijolo poroso produzido nesse estudo foi de  $0,4 \text{ W/mK}$  mostrando uma redução superior a 50% em relação ao tijolo sem resíduo produzido com a mesma composição ( $0,8 \text{ W/mK}$ ). A conversão deste produto a um tijolo perfurado pode reduzir a sua condutividade térmica para valores muito baixos.

Chen *et al.*, (2011), utilizou o amido em pó para preparar a cerâmica de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) porosa adicionado ao fosfato de zircônia ( $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ ). O amido funcionou como um agente formador de poros na técnica de sinterização sem pressão. Os resultados encontrados mostraram que a porosidade do amido pelo processo de sinterização foi 25% em peso de  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  ligado ao  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e a cerâmica porosa de 36 - 62%. Todas as amostras apresentaram um baixo encolhimento linear. Os poros foram formados pela reação contínua de  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  em aproximadamente  $250^\circ\text{C}$ , e a neutralização do amido a  $550^\circ\text{C}$ , durante o qual, uma grande quantidade de poros com tamanhos menores do que  $0,5 \mu\text{m}$  e em torno de  $10 \mu\text{m}$  foram formados.

Sandoval *et al.*, (2011) relataram o estudo sobre o comportamento de sinterização em microondas de discos a verde preparados pelo método de consolidação utilizando amido para produzir materiais porosos a base de cordierita. Os discos foram formados por suspensão aquosa termogelificante de talco, caulim e alumina (29,6% em volume) e amido de batata (11,5% em volume) a  $75$  e  $85^\circ\text{C}$

durante 4 horas, secagem e calcinação. Foram caracterizados pela densidade e porosidade aparentes e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A sinterização por microondas foi realizada em temperaturas entre 1300 e 1330°C durante 15, 20 e 25 minutos, aplicando-se uma taxa de 50°C/min. Para fins de comparação, os autores realizaram uma análise dos discos a verde que foi preparado e calcinado nas mesmas condições e convencionalmente sinterizado a 1330°C durante 4 horas. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), densidade e porosidade aparentes e análise microestrutural por MEV. Os resultados foram analisados quanto ao comportamento do amido em suspensão aquosa a temperaturas variadas, e as condições experimentais de consolidação e de sinterização. Concluíram que aumentando a temperatura de sinterização dos materiais consolidados a 75 e 85 °C levou a uma maior densificação e favoreceu a evolução da reação. Embora o volume de poro conseguido por sinterização de micro-ondas dos materiais preparados a 75 °C foi menor do que a obtida pela via convencional, a utilização de radiação de microondas permitiu uma redução considerável do tempo requerido para promover a reação de sinterização e de produzir uma alta porosidade.

Taillades *et al.*, (2011) utilizou o amido com o objetivo de avaliar a influência da formação de poro observando a quantidade e a forma da porosidade, de modo a obter uma microestrutura adequada para que o próton seja aplicado em células de cerâmica para combustível. Obteve como resultado utilizando a amostra preparada com 10% de amido, uma condutividade mais elevada do que o cermet (cerâmica – metal) feito a combustão sem um formador de poros. Concluíram que o uso do amido gelificado como formador de poros sacrificial demonstrou ser um método atraente para a elaboração de cermets de  $\text{Ni-BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$  com a porosidade necessária e alta condutividade elétrica. Depois da redução, o metal é altamente disperso na rede cerâmica dos cermets, e o uso de amido na forma de gel dá origem a uma porosidade aberta homogênea. A um baixo teor de amido, o agente formador de poros abre canais entre os poros que resultam na redução de óxido de níquel. Pelo teor mais elevado, o amido cria um adicional de porosidade. Estes cermets tem condutividade metálica mais elevada do que a dos cermets obtidos por método convencional e em teores de metais mais baixos. Concluiu também que o amido é prontamente disponível, barato e fácil de processar, e que o método descrito na pesquisa tem a vantagem de ser fácil, ambientalmente benigno, passíveis de

aumento de escala e transponível para outros materiais compósitos ou materiais cerâmicos.

No trabalho de Chang *et al.*, (2011), o amido poroso foi produzido através da substituição de cristais de gelo em gel de amido congelado com um solvente selecionado utilizando uma técnica de troca de solvente e com a modificação química do ácido cítrico para melhorar a estabilidade da estrutura em solução aquosa. O amido poroso modificado por ácido cítrico resultante pode ser usado como agentes direcionador da estrutura para a preparação de materiais porosos de óxido de zinco (ZnO).

Talou *et al.*, 2012 avaliaram o comportamento de discos a verde de mulita porosa (porosidade volumétrica > 55%), preparados pelo método da termogelificação de suspensões aquosas de mulita com diferentes tipos de amidos naturais ( batata, mandioca e amido de milho). Um conjunto de discos foi preparado por consolidação térmica, no intervalo de temperatura entre 70-80°C durante 2 horas de suspensões aquosas de mulita (40% volume) contendo 10% em volume de amido pré-gelificado, a 55-60°C e secou-se a 40°C durante 24 horas. Outro conjunto de amostras foi preparada a 650°C durante 2 horas, para queimar os amidos. Ambos os conjuntos de discos foram caracterizados por medidas de densidade (método de Arquimedes), porosidade aparente e análise microestrutural por MEV. Os parâmetros mecânicos, tais como: resistência à flexão, módulo de elasticidade aparente, fratura, deformações e tensão de escoamento foram determinadas a partir das relações tensão-deformação aparentes derivada das curvas de carga-deslocamento obtidos por testes de compressão diametral. Além disso, os padrões típicos e as características foram avaliadas, além da análise por MEV. Os ensaios mecânicos foram analisadas em relação ao comportamento do amido em suspensão aquosa e as propriedades dos géis desenvolvidos, em conjunto com as microestruturas respectivas antes e depois do processo de queima. Os dados mecânicos foram também considerados tendo em vista a possibilidade de usinagem, e os corpos verdes formados por pré-consolidação de gelificação do amido. Concluíram que os corpos verdes preparados a partir da consolidação térmica de suspensões pré - gelificada de mulita com mandioca e amido de milho nativo tiveram melhores propriedades mecânicas do que as que foram preparadas utilizando amido de batata natural. Isto foi atribuído para as características do gel e os tamanhos dos poros desenvolvidos para cada amido e o efeito positivo de

mecanismos irreversíveis de deformação, especialmente um certo grau de ductilidade. Uma vez que o amido foi removido, a superioridade mecânica daqueles discos preparados com mandioca e amido de milho foi mantida devido aos poros menores terem sido gerados durante o esgotamento; além disso, a compactação do material foi observada na região de contato das amostras com as placas de compressão, juntamente com uma alta susceptibilidade a tensão de cisalhamento. A partir da análise experimental dos dados, considerou-se que a mandioca possui o conjunto de propriedades mais adequadas para ser utilizada como um agente de ligação na formação de corpos de prova por consolidação direta, seguido do amido de milho nativo. Desta maneira, ambos os tipos de compactos porosos são capazes de ser usinado a verde a fim de reduzir os custos de produção. Além disso, ambos os amidos geram compactos verdes com poros de tamanhos menores, que contribuem para o desenvolvimento de materiais com porosidade finais nas microestruturas e mais adequado para a utilização em aplicações de isolamento térmico.

Yao *et al.*, (2012), prepararam cerâmicas de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) com porosidade de aproximadamente 72% via processo de adição de amido e secagem pela técnica de consolidação-congelamento. O Método de pré-gelificação foi usado para reduzir o tamanho de grãos de amido que atuaram como consolidador/aglomerante e agente formador dos poros. O álcool polivinílico (PVA) foi adicionado para controle de crescimento dos cristais de gelo. Os resultados indicaram que as porosidades da cerâmica de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foram controladas principalmente pela concentração da pasta, teor de amido/PVA e teve uma ligeira influência sobre a porosidade. Com um maior conteúdo de PVA, os grandes poros, cerca de 35  $\mu\text{m}$  foram diminuídos, a microestrutura ficou mais uniforme. As distribuições dos tamanhos dos poros trimodais típicos foram obtidos com uma variação entre 0 e 25% com a adição de PVA. A amostra com apenas 5% de PVA mostrou uma distribuição bimodal do tamanho do poro. A resistência à flexão foi aumentada de 6,7 a 42,3 MPa com o aumento do teor de PVA, concluindo que uma maior porosidade e uma resistência à flexão moderada pode ser obtido por este método.

Wu *et al.*, (2012), descreveram uma nova abordagem para preparar sílica porosa utilizando amido poroso e alcogel como um molde, e a sílica porosa obtida foi utilizada para melhorar a taxa de dissolução de lovastatina. O procedimento ocorre

em duas etapas: (1) preparação de um gel de amido solúvel monólito com uma estrutura porosa e bem definida (2) mineralização *in situ* do modelo de gel de amido com uma solução de precursor de sílica. A sílica porosa obtida tem um tamanho de poro grande, área superficial específica e volume de poros elevados. A lovastatina (fármaco BCS classe II) é capaz de reduzir o plasma total e a lipoproteína de baixa densidade (LDL) inibindo a HMG-COA reduzindo em doentes portadores de dislipidemias e diminui a formação da lesão aterosclerótica. Mas a bioabsorção da taxa de lovastatina é limitada pela dissolução. A taxa de dissolução da lovastatina depende da área de superfície efetiva e do retículo cristalino. O monólito de sílica porosa obtida é adequada para melhorar a má dissolução da taxa da droga solúvel em água (lovastatina). Ele é carregado pela sílica porosa por imersão/evaporação do solvente. As propriedades do estado sólido da amostra do monólito de sílica porosa foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios X (DRX) e DSC fazendo-se uma comparação com a Lovastatina pura e a carga da amostra de espuma de amido poroso. Assim, foi possível determinar se o monólito de sílica porosa pôde ser utilizada como um sistema de entrega oral para drogas que são mal solúveis em água.

Topates *et al.*, (2013) estudaram a possibilidade de aumentar a permeabilidade de cerâmicas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  porosas usando o amido de batata com um volume variando de 0 a 30% de volume. A porosidade das amostras foram alteradas de 52% a 66% e os valores dos tamanhos dos poros médio variou entre 0,9 a 4  $\mu\text{m}$ . Quando aumentou a adição de amido ele observou que a distribuição bimodal dos tamanhos dos canais dos poros acompanhou um abrupto incremento da permeabilidade nos valores de  $8,7 \times 10^{-10}$  para  $30,1 \times 10^{-10}$  m.

Lim *et al.*, (2013) estudaram cerâmicas porosas de carbeto de silício produzidas a partir de SiC, borato de sódio e amido, a temperaturas baixas de 650 - 800  $^{\circ}\text{C}$  por prensagem e processo de tratamento térmico. Os efeitos do tratamento térmico – temperatura e teor de amido sobre a porosidade e a resistência das cerâmicas foram investigados. Durante o tratamento térmico, o borato de sódio foi transformado em uma fase viscosa, atuando como agente de colagem entre o material e as partículas de SiC, o amido por sua vez se decompôs durante o tratamento térmico, originando, assim, poros na estrutura. Com essas condições de processamento, pôde-se alcançar uma porosidade das cerâmicas de SiC em torno

de 47-64% que foram fabricadas com sucesso com as microestruturas formadas com grandes grãos de SiC, e a fase de ligação de borato de sódio, e poros a partir do amido. O aumento do teor de amido melhorou a porosidade. A resistência à flexão aumentou com o aumento da temperatura de sinterização e foi máxima a 750°C. Houve uma diminuição na resistência à flexão das amostras sinterizadas a 800 °C, em comparação com aquelas sinterizadas a 750 °C, devido à formação de um produto de oxidação (SiO<sub>2</sub>, cristobalita) nas amostras. Foi obtido uma cerâmica porosa de SiC com uma resistência à flexão de 37 MPa e uma porosidade de 52% por tratamento térmico a 750 °C em um tempo de 0,5 h.

### 2.3.1.2 Produção de Cerâmica Porosa Utilizando Gelatina

A gelatina é derivada de tecido animal, sendo conhecida desde a antiguidade e foi usada primeiro como cola já em 6000 a.C. Durante o século XVI o rei Henrique VIII da Inglaterra usou a gelatina em seus pratos oferecidos em seus banquetes. Com o tempo, a sua industrialização e aplicações aumentaram, e agora é amplamente usada na indústria alimentícia, fotografias e na indústria farmacêutica (Duconseille *et al.*, 2015).

As fontes mais abundantes de produção de gelatina são as peles de porco (46%), couro bovino (29,4%) e ossos suínos e bovinos (23,1%). A gelatina de peixe representa menos de 1,5% da produção total deste produto (Gómez-Guillén *et al.*, 2009). Existem dois tipos de gelatina, A e B, que são produzidas a partir de pré-tratamentos ácidos e alcalinos, respectivamente. (Duconseille *et al.*, 2015). A solução de gelatina forma um hidrogel possuindo reversibilidade de sol-gel a uma temperatura de transição de 35°C. Esta mudança é regida pelas interações físicas entre as moléculas de gelatina. Um aumento da temperatura acima desta temperatura resulta na ruptura dessas interações e a conversão do hidrogel em solução (Thanasak *et al.*, 2016).

Alguns estudos têm relatado as aplicações da gelatina, dentre estes pode-se destacar o trabalho de Ren e colaboradores (2001). Os pesquisadores utilizaram o processo sol-gel, pós-imersão e secagem por congelamento para preparar Ca(II) e 3 (glicidoxipropil) trimethoxisilane (GPSM) contendo poros híbridos de gelatina com a finalidade de serem aplicados como novos materiais bioativos e biodegradáveis em engenharia de tecido ósseo. Os autores conseguiram fazer com que uma camada

de apatita óssea semelhante se formasse no Ca (II) contendo híbridos de gelatina-siloxano porosas após imersão em um fluido corporal estimulado. Os autores conseguiram que o Ca (II) contendo híbridos porosos apresentasse uma bioatividade *in vitro* como também depositar a apatita biomimeticamente.

Tulliani *et al.*, (2009) utilizaram um processo de fundição de um gel à base de gelatina natural e esferas de polietileno comerciais como formadores de poros para produzir corpos cerâmicos densos e porosos feitos de zirconia tetragonal policristalina estabilizada com Ytrio (Y-TZP). As amostras encontradas apresentaram valores de porosidade cerca de 40%. Eles concluíram que a utilização das esferas de polietileno e a presença de agregados não dispersos às esferas fizeram com que houvesse problemas na resistência à compressão, e concluíram que um pó de polímero mais regular teria sido melhor como agente formador de poros.

Aquino *et al.*, (2012) realizou um estudo sobre a degradação térmica de matéria orgânica derivada da gelatina que foi utilizada como um precursor orgânico na síntese de pós de  $\text{PrNiO}_3$  e  $\text{PrCoO}_3$ , os quais estão ligados a íons metálicos no sistema. Os resultados encontrados demonstraram que a gelatina, através dos seus grupos carboxilato e amina, é um modelo eficaz para ser usado na síntese de pós cerâmicos.

Como descrito anteriormente, a gelatina tem sido empregada em diversas aplicações, muitas delas em biomateriais, mas também em cerâmicas e, no presente trabalho foi aplicada em seis diferentes tipos de argilas para formar poros na estrutura.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Tecnologia dos Materiais – LTM, da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande. As matérias prima utilizadas na pesquisa os procedimentos experimentais e todas as caracterizações estão descritos nos tópicos a seguir, materiais e métodos.

#### 3.1 Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas seis tipos de argilas. Estas matérias-primas foram provenientes dos municípios de Santa Luzia (argila Santa Luzia), Massaranduba (argila Massaranduba). As argilas esmectita, Ball Clay e o Caulim foram provenientes da ARMIL Mineração do Nordeste localizada no município de Parelhas – RN, além de uma argila vermelha oriunda no município de Parelhas – RN. Estas argilas foram denominadas conforme é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Nomenclatura das matérias prima

Nomenclatura	Argilas
A1	Argila de Santa Luzia – PB
A2	Argila de Massaranduba – PB
A3	Argila de Parelhas – RN
A4	Caulim Parelhas – RN
A5	Esmectita Parelhas – RN
A6	Ball clay Parelhas – RN

A gelatina com açúcar e o amido de milho utilizados como aditivos nas misturas para formulação das massas cerâmicas, foram adquiridos em estabelecimentos comerciais alimentícios, cujas marcas foram as que estavam disponíveis.

Para que a pesquisa chegasse a resultados que se conseguisse realizar todos os ensaios, houve várias tentativas de secagem. Nas tentativas de processamento, na determinação do desmoldante foram testados dois tipos: silicone e óleo diesel reutilizado. O que foi utilizado na pesquisa foi o óleo diesel reutilizado. Em relação a secagem, a utilizada foi por congelamento a 48 horas.

A figura 1 mostra as várias tentativas efetuadas durante a pesquisa, na etapa de secagem dos corpos de prova adicionados com amido e gelatina. A figura 1 (a) mostra corpos de prova secos à temperatura ambiente e sinterizados a 1100 °C, ficaram deformados. A figura 1 (b) são corpos de prova secos em temperatura não aferida pois se encontravam acima de uma estufa a 80 °C, como resultado os corpos de prova derreteram em 24 horas. As figuras 1 (c), (d) e (e) são corpos de prova adicionados com gelatina e secos no liofilizador durante 24 horas e apresentaram fungos.

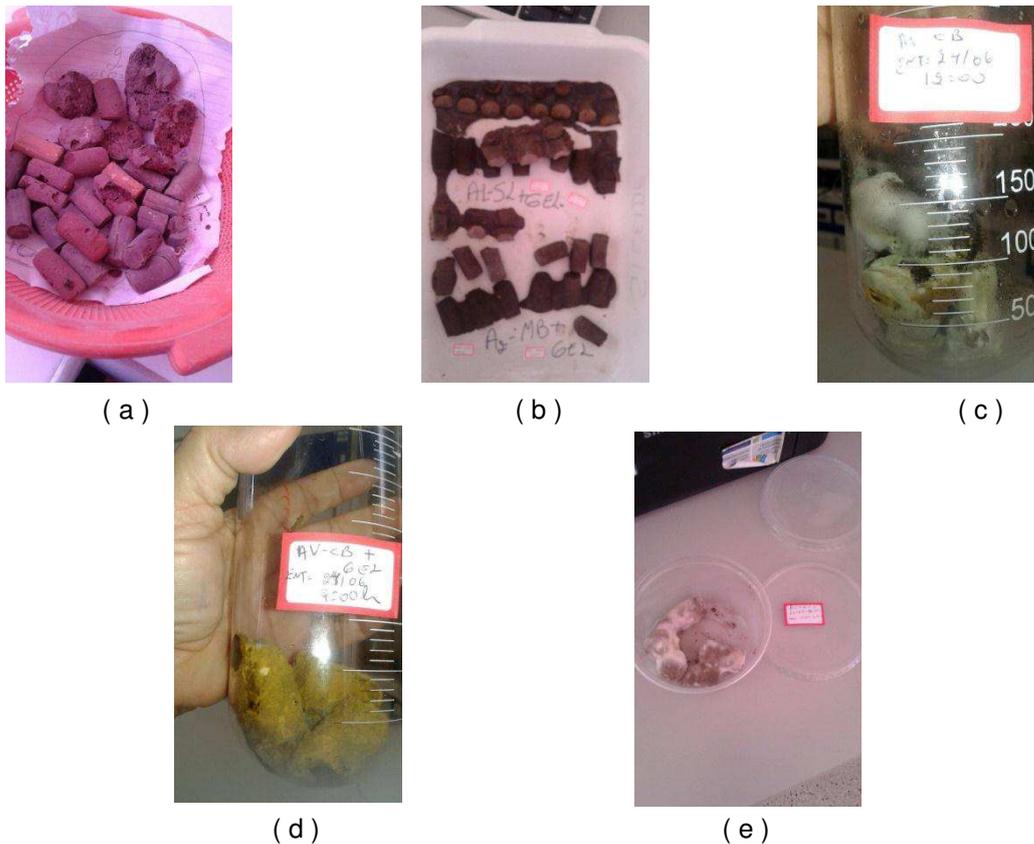


Figura 2 - Tentativas de secagem: (a) corpos de prova argila + amido, secos à temperatura ambiente; (b) corpos de prova argila + gelatina secos em temperatura acima de estufa a 80 °C; (c), (d) e (e) corpos de prova argila + gelatina secos no liofilizador durante 24 horas a uma pressão de 260 mmHg.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Beneficiamento das matérias-primas

O processo de beneficiamento das argilas A1 e A2 consistiu na secagem em estufa a 60°C, moagem em moinho de martelo e peneiramento manual em peneira de malha 30 e 80 mesh. Logo após, foi feita uma moagem em moinho de galga e

peneiramento em peneira vibratória ABNT em malha 200 mesh e, em seguida foram feitas as caracterizações: granulométrica, química, térmica e mineralógica.

As argilas A3, A4, A5 e A6 foram fornecidas já beneficiadas e em malha 200 mesh.

### 3.2.2 Mistura das matérias-primas para obtenção das massas cerâmicas e confecção dos corpos de prova.

As massas cerâmicas obtidas continham as argilas (A1; A2; A3; A4; A5 e A6), o amido, ou a gelatina, e a água. Formulou-se três misturas distintas e, a partir destas, foram confeccionados os corpos de prova para cada mistura.

Primeira mistura: A1 + amido + água; A2 + amido + água; A3 + amido + água; A4 + amido + água; A5 + amido + água; A6 + amido + água.

Segunda mistura: A1 + gelatina + água; A2 + gelatina + água; A3 + gelatina + água; A4 + gelatina + água; A5 + gelatina + água; A6 + gelatina + água.

Terceira mistura: A1 + água; A2 + água; A3 + água; A4 + água; A5 + água; A6 + água.

Tabela 2 - Quantidade de aditivo utilizado nas misturas.

AMOSTRA	H <sub>2</sub> O	AMIDO	GELATINA
A1	65 ml	-	-
A1AM8	65 ml	8 g	-
A1AM15	65 ml	15 g	-
A1GEL8	65 ml	-	8 g
A1GEL15	65 ml	-	15 g

As mesmas quantidades de água, amido e gelatina utilizadas para a amostra A1 (Tabela 2) foram, também, adotadas para as amostras A2 e A3.

### **3.2.3 Dosagem de amido ou gelatina**

Inicialmente, foram realizados ensaios para determinar a melhor proporção de amido e gelatina seguindo as porcentagens de acordo com a literatura que varia entre 0 e 30%, em um volume total de 100%, tanto para a massa ideal como para uma desmoldagem adequada sem danificar o corpo de prova. Foi determinada a partir do cálculo do volume total de 100% a dosagem de amido ou gelatina estabelecendo-se, respectivamente, 8 gramas e 15 gramas, o que correspondeu a 7,08 e 13,27% do volume total de 113 gramas, este volume correspondendo a 100 %, então foi calculado por regra três a porcentagem equivalente de 8 e 15 gramas.

O processo de preparação utilizando a gelatina difere da preparação do amido, metade da água utilizada é aquecida (~ 35°C) até o ponto da diluição do pó da gelatina, e, logo após é colocada o restante da água fria, a partir de então é misturada com a argila. Em seguida a mistura é vertida nos moldes e são colocados no refrigerador durante meia hora para estabilização da gelatina e logo após levada ao congelador.

O procedimento de mistura para obtenção das massas cerâmicas e dosagem de amido ou gelatina foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais.

### **3.2.4 Confeção dos corpos de prova**

Os corpos de prova foram confeccionados a partir das massas cerâmicas formuladas. Inicialmente, as massas foram colocadas em um misturador a uma rotação média de 630 rpm durante 30 minutos e vertidas em moldes cilíndricos com dimensões de 41 mm de altura x 21,5 mm de diâmetro, e, posteriormente, submetidas a congelamento. Em seguida foram confeccionados 5 corpos de prova a partir das massas cerâmicas obtidos de acordo com os três tipos de misturas, como descritas no item 3.2.3. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais.

Os corpos de prova obtidos a partir dos seis tipos de argilas com suas respectivas quantidades de água, amido e gelatina foram assim denominados, por exemplo:

A1+H<sub>2</sub>O: argila A1 + água

A1AM8 - argila A1 com 8 gramas de amido

A1AM15 - argila A1 com 15 gramas de amido

A1GEL8 - argila A1 com 8 gramas de gelatina

A1GEL15 - argila A1 com 15 gramas de gelatina

Esta mesma nomenclatura foi designada para as demais argilas: A2, A3, A4, A5 e A6.

### **3.2.5 Caracterização das matérias-primas**

As caracterizações das amostras avaliadas neste estudo foram realizadas em quatro laboratórios pertencentes à Universidade Federal de Campina Grande, são eles: Laboratório de Tecnologia de Materiais – LTM; Laboratório de Caracterização de Materiais – LCM; Laboratório de Reciclagem, Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas – LAMMEA.

#### **a) Análise térmica diferencial (TG/ATD)**

As curvas TG/ATD das argilas foram obtidas em uma termobalança, marca TA Instruments, modelo SDT 2960. Para esta finalidade utilizou-se cadinho de alumina e amostras na forma de pó, cuja análise procedeu-se sob atmosfera de nitrogênio até a temperatura máxima de 1000°C. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais.

#### **b) Espectroscopia de fluorescência de raios X**

A composição química das argilas foi determinada por um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX), da marca Shimadzu, modelo EDX-700. Esta técnica forneceu as porcentagens de óxidos presentes nas amostras e foi realizado o ensaio de Perda ao Fogo. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais.

c) Difração de raios X (DRX)

A determinação das fases presentes nas argilas e nas amostras após tratamento térmico, foi realizada utilizando um difratômetro de raios X da Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação  $K\alpha$  de Cu (40kV/30mA), velocidade do goniômetro de  $2^\circ/\text{min}$ , passo de  $0,02^\circ$  e varredura de 5 a  $60^\circ$ . Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais.

d) Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada utilizando um granulômetro CILAS modelo 1064 LD. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais.

e) Plasticidade

A plasticidade das argilas foi determinada segundo o método de Casagrande. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais. Os ensaios foram realizados de acordo com a NBR-6459 e 6457/ABNT e NBR-7180/ABNT. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais.

f) Perda ao fogo

O ensaio de perda ao fogo foi realizado no LTM – Laboratório de Tecnologia dos Materiais, utilizando um cadinho, estufa a  $110^\circ\text{C}$  e o forno convencional da marca INTI Equipamentos Termoelétricos. O procedimento utilizado está descrito abaixo:

1 – O cadinho é colocado em estufa a  $110^\circ\text{C}$ , durante 24 horas, logo após é pesado (Cs ).

2 – É colocado no cadinho 10 gramas da amostra e leva para a estufa a 110 °C por mais 24 horas, e logo após é pesado ( Ca ).

3 – Coloca o cadinho com o material para a queima a 1000 °C e pesa novamente (Cq).

O valor da Perda ao Fogo é calculado pela seguinte fórmula:

$$PF = \frac{(Ca - Cq)}{(Ca - Cs)} \times 100 \quad \text{Eq: 1}$$

### 3.2.6 Congelamento e Liofilização

Após vertidas as massas cerâmicas nos moldes lubrificadas com óleo Diesel reaproveitado, os corpos de prova a verde foram cobertos com filme plástico, com a finalidade de uniformizar o congelamento e, em seguida, foram colocados dentro de um freezer em refrigerador. Subsequentemente a etapa de congelamento, os corpos de prova foram submetidos à secagem por congelamento no Liofilizador L108 da marca LIOTOP' ( mostrado na Figura 3, ), durante 48 horas a uma pressão de 260 mmHg e temperatura entre 37 e 39 °C negativos. Estes procedimentos foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais.



Figura 3 - Liofilizador L108 da marca LIOTOP

### 3.2.7 Tratamento térmico

Após as etapas de congelamento e liofilização, os corpos de prova foram submetidos a tratamento térmico em forno convencional Flyever, nas temperaturas de 100, 300, 400 e temperatura máxima de 1100°C, com os seguintes valores para a Rampa, 2, 1, 1 e 5 e tempo de permanência de 120, 120, 120 e 60 minutos. Após este procedimento foram determinadas as propriedades de absorção de água, porosidade aparente, difração de raios X, espectroscopia por fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura e resistência a compressão. As etapas de tratamento térmico foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais.

### 3.2.8 Propriedades físico-mecânicas

a) Absorção de água (AA)

$$AA (\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad \text{Eq.2}$$

Calculada segundo a Eq.2, sendo AA a absorção de água (em %);  $P_u$  o peso do corpo de prova úmido (em g); e  $P_s$  o peso do corpo de prova seco (em g).

b) Porosidade aparente (PA)

$$PA (\%) = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad \text{Eq. 3}$$

sendo PA a porosidade aparente (em %);  $P_u$  o peso do corpo de prova úmido (em g);  $P_s$  o peso do corpo de prova seco (em g); e  $P_i$  o peso do corpo de prova imerso em água (em g), de acordo com a Equação 3.

As propriedades físico-mecânicas foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais.

c) Resistência à compressão (RC)

Os ensaios de resistência à compressão dos corpos de prova foram realizados utilizando um equipamento Universal, marca Shimadzu AG-IS 100 KN. A velocidade de carga foi de  $0,25 \pm 0,05$  Mpa/s de acordo com a NBR 7215 ABNT 1992. Os corpos de prova cilíndricos tinham dimensões de 41 x 21,5 mm de diâmetro. Este ensaio foi realizada no Laboratório de Reciclagem da Unidade Acadêmica de Engenharia Agrícola.

d) Microscopia de eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização microestrutural foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo Vega 3, tensão 20 Kv. As análises de MEV foram realizadas tomando como referência uma parte do corpo cerâmico. Este ensaio foi realizado no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas do Departamento de Engenharia Mecânica.

A sequência do procedimento completo da pesquisa está mostrado abaixo, através do Fluxograma na Figura 4.

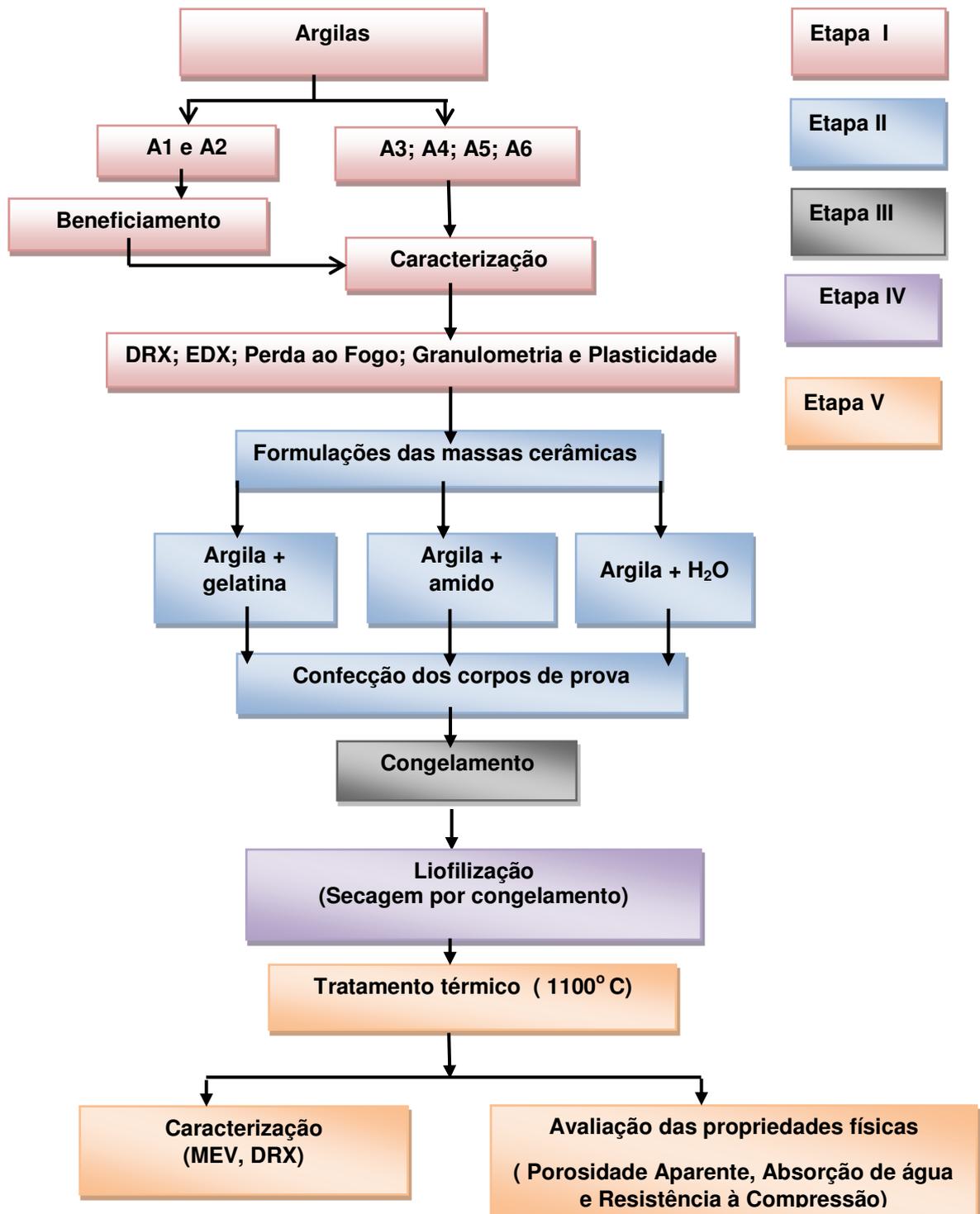


Figura 4 - Fluxograma do procedimento da pesquisa

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise química por Fluorescência de raios X.

A Tabela 3 mostra os dados da análise química obtidas por fluorescência de raios X das argilas.

Tabela 3 - Dados da análise química das argilas.

Argilas	*PF	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Outros Óxidos
<b>A1</b>	5,19	52,00	24,39	2,73	4,16	7,15	2,17	0,79	0,96	0,47
<b>A2</b>	6,51	58,67	21,25	1,29	3,10	5,39	1,23	0,79	0,91	0,86
<b>A3</b>	6,87	46,96	24,53	3,26	3,77	11,13	1,39	----	1,13	0,96
<b>A4</b>	13,27	45,13	39,19	0,94	0,87	0,46	----	-----	-----	0,14
<b>A5</b>	8,63	53,65	16,81	2,76	0,53	11,37	4,75	-----	1,07	0,43
<b>A6</b>	8,26	58,65	17,20	2,54	0,49	8,98	1,17	1,37	0,81	0,53

\*PF = Perda ao Fogo

A partir dos dados da análise química é possível observar que as argilas (A1, A2, A3, A5 e A6) apresentam elevados teores de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>), cuja relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é maior do que 2, com exceção para a argila A4 que apresenta uma relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de aproximadamente 1, uma vez que esta é constituída predominantemente pelo argilomineral caulinita. Além disso apresenta o menor teor de óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Para as demais argilas este óxido apresenta-se com valores acima de 5%. Os demais óxidos estão presentes como impurezas e, como o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, atuam como fundentes quando as amostras são submetidas a tratamento térmico.

## 4.2 Difractogramas de Raios X

A Figura 3 apresenta os espectros de difração de raios X das argilas.

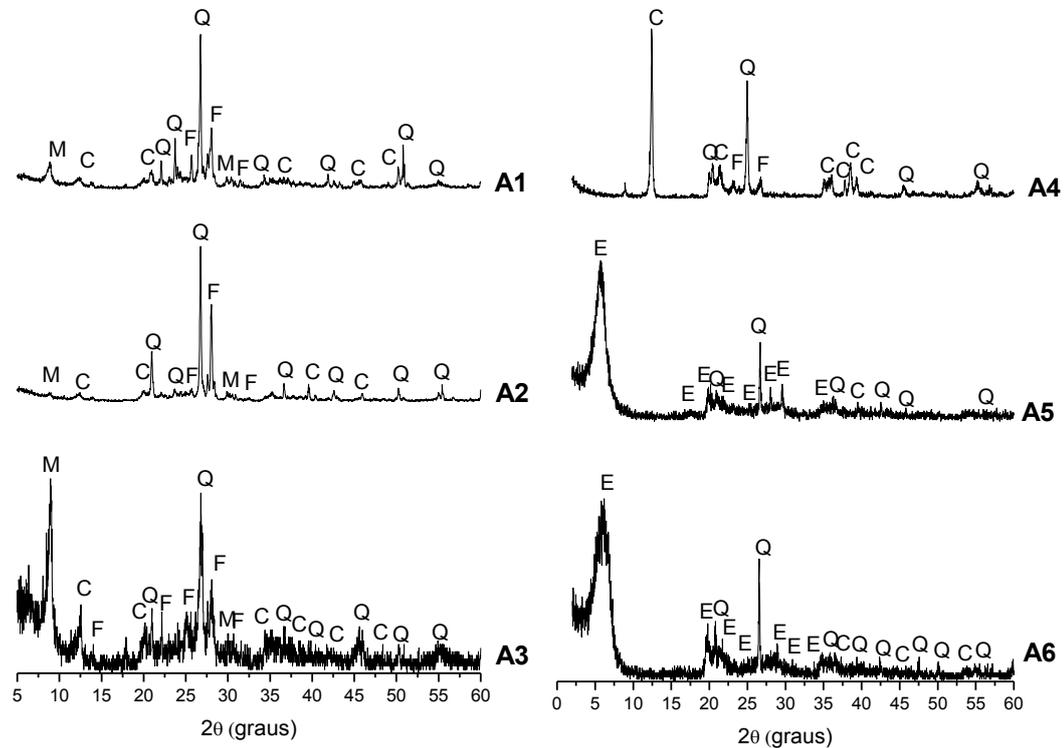


Figura 5 - Espectros de difração de raios X das argilas. *M* = mica; *C* = caulinite; *Q* = quartzo; *F* = feldspato; *E* = esmectita.

Os espectros de difração de raios X das argilas A1, A2 e A3 revelaram picos característicos da mica (JCPDS: 83-1808), caulinite (JCPDS: 78-2110), quartzo (JCPDS: 46-1045) e feldspato (JCPDS: 89-8575). A amostra A4 é predominantemente caulinítica, apresentando também picos de quartzo e feldspato. As amostras A5 e A6 são constituídas por esmectita (JCPDS: 13-0135) e quartzo.

A Figura 6 apresenta as curvas de distribuição granulométrica das argilas. A partir das curvas de distribuição granulométrica da Figura 6 é possível observar que as argilas A1, A4, A5 e A6 apresentam curvas do tipo bimodais. Por outro lado, as argilas A2 e A3 apresentam curvas com características multimodais.

### 4.3 Análise Granulométrica

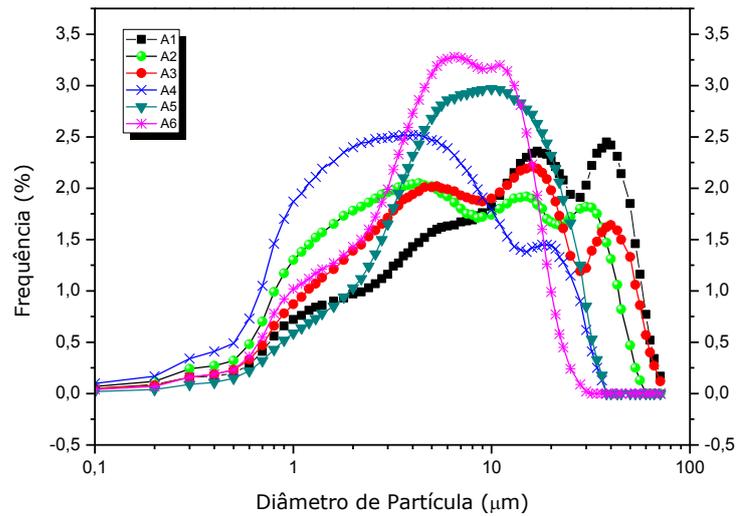


Figura 6 - Curvas de distribuição granulométrica das argilas.

Os valores dos diâmetros (D10, D50 e D90) e do diâmetro médio, obtidos a partir da análise granulométrica das argilas, estão relacionados na Tabela 2.

Tabela 4 - Dados dos diâmetros obtidos a partir da análise granulométrica das argilas.

Diâmetros	A1	A2	A3	A4	A5	A6
D 10 (µm)	1,18	0,83	1,07	0,66	1,53	1,03
D 50 (µm)	10,56	4,96	6,79	3,16	6,97	5,29
D 90 (µm)	39,81	27,9	34,70	15,69	19,65	13,97

Segundo Souza Santos (1992), a plasticidade das argilas está diretamente correlacionada com a granulometria, quanto menor for a granulometria das partículas maior será a plasticidade, pois a área específica aumenta com a diminuição da granulometria. Neste caso, analisando os dados da Tabela 2 e considerando o diâmetro D50, as argilas A4, A2 e A6 apresentem os menores valores que, provavelmente, podem apresentar uma melhor plasticidade quando comparadas as argilas A3, A5 e A1, respectivamente.

#### 4.4 Análise Termogravimétrica

A Figura 7 apresenta as curvas obtidas a partir da análise termogravimétrica (TG-ATD) das argilas.

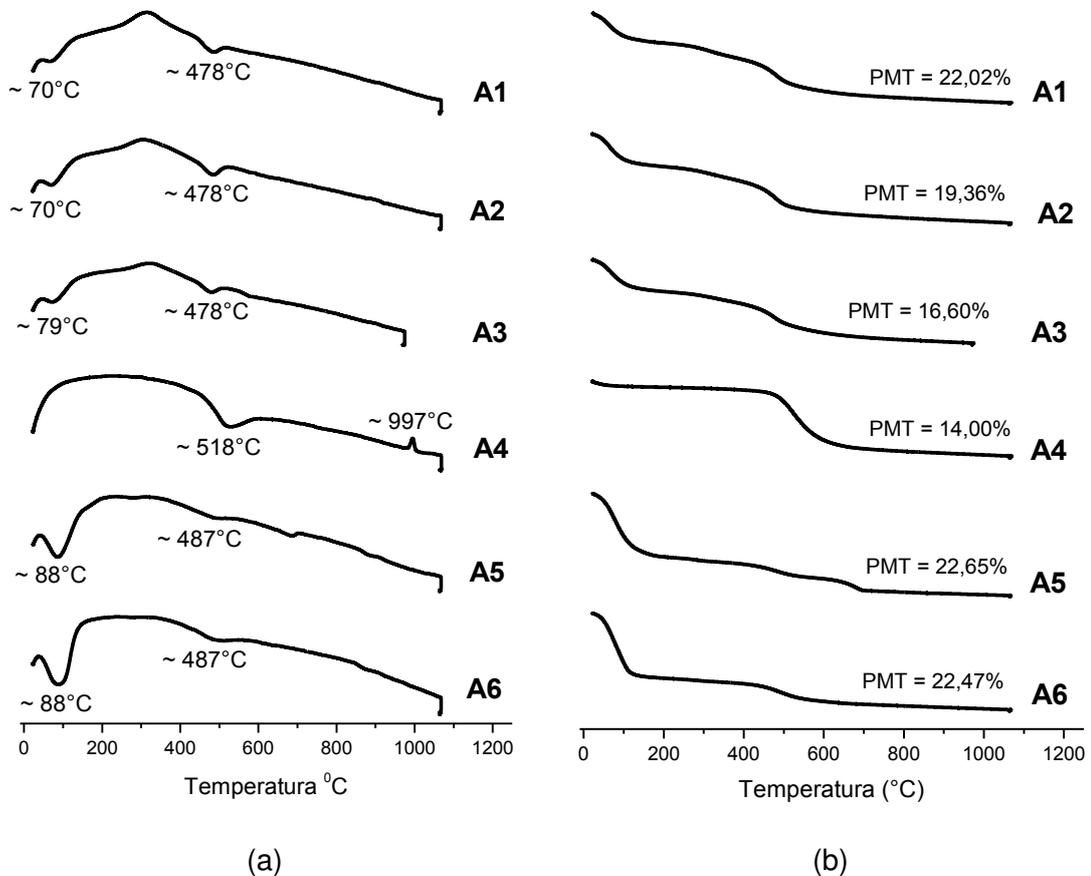


Figura 7 - Curvas termogravimétrica das argilas: a) ATD e b) TG.

De acordo com as curvas ATD é possível observar dois picos endotérmicos para todas as amostras, sendo o primeiro pico localizado entre ~ 70 e ~ 88°C relacionados a perda de água livre e adsorvida, uma vez que a evaporação é um processo endotérmico. O segundo pico endotérmico está localizado entre ~ 478 e ~ 510°C, cujo evento é característico, provavelmente, da desidroxilação dos argilominerais. Segundo Cheng et al., 2012, o processo de desidroxilação da caulinita ocorre na faixa de temperatura que varia de 450 a 650°C. Por outro lado, é possível observar, também, na amostra A4, um pico exotérmico em ~ 997°C, possivelmente, relacionado com o arranjo estrutural e com a nucleação dos primeiros critérios para a formação da fase mulita, dado que esta amostra é um

caulim e cuja composição é predominantemente caulinítica, favorecendo, assim, uma maior reatividade e um processo de nucleação e crescimento dos cristais de mulita de forma mais eficaz, devido a sua composição estrutural apresentar uma relação estequiométrica alumina/sílica de um para um ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ). Em estudos realizados por Selmani et al., (2015) quando avaliaram as características químicas e físicas de argilas da Tunísia, os autores observaram reações endotérmica e exotérmica dentro das faixas observadas neste trabalho, justificando que a baixa temperatura de desidroxilação pode ser um resultado da fraca cristalinidade de caulinita. Estes dados também corroboram com os observados por Brito et al., (2015), quando avaliaram novos depósitos de argilas do Estado da Paraíba visando sua aplicação como matérias-primas cerâmicas.

Pelas curvas de TG foi revelado uma perda de massa para a amostra A4 de ~ 14% e, para as demais amostras a perda de massa variou numa faixa de ~ 19,36 a ~ 22,65%. A menor perda de massa associada a amostra A4 pode estar relacionada com a característica composicional desta amostra.

A Tabela 5 apresenta os dados de propriedades físicas: limite de liquidez, limite de plasticidade e índice de plasticidade das argilas.

Tabela 5 - Dados das propriedades físicas das argilas.

<b>Argilas</b>	<b>Limite de liquidez</b>	<b>Limite de plasticidade</b>	<b>Índice de plasticidade</b>
<b>A1</b>	25,10	21,00	4,10
<b>A2</b>	30,44	25,15	5,29
<b>A3</b>	33,01	22,75	10,26
<b>A4</b>	45,72	28,17	17,55
<b>A5</b>	60,21	44,94	15,27
<b>A6</b>	84,12	54,67	29,45

De acordo com os dados das propriedades físicas das argilas, observa-se que as argilas que apresentaram os maiores limites de liquidez e de plasticidade foram as argilas A5 e A6, respectivamente, e isto pode estar relacionado com a

constituição destas argilas, ou seja, elas são predominantemente esmectíticas, apresentando por isso, uma granulometria mais fina e, conseqüentemente, uma maior área superficial de contato, o que contribui para uma melhor plasticidade (Souza Santos, 1992). Por outro lado, a argila que apresentou os menores valores destas propriedades foi a argila A1. De acordo com Luciano *et al.* (2012), a classificação das argilas pelo método de Casagrande encontram-se determinadas por intervalos: quando as argilas apresentam  $1 < IP \leq 7$  são consideradas fracamente plásticas; quando as argilas apresentam  $7 < IP \leq 15$  são consideradas medianamente plásticas e as argilas com  $IP > 15$  são fortemente plásticas. Diante do destas características, tem-se que as argilas A1 e A2 são fracamente plásticas, A3 medianamente plástica e A4, A5 e A6 altamente plástica.

#### **4.5 Difractogramas de Raios – X dos corpos de prova**

A Figura 8 apresenta os espectros de difração de raios X dos corpos de prova obtidos a partir da argila A1 e suas composições ou seja, com as respectivas quantidades de aditivos, água, amido e gelatina, sinterizadas a 1100°C. Foram identificados os seguintes argilominerais feldspato, espinélio, quartzo, cristobalita, hematita e mulita.

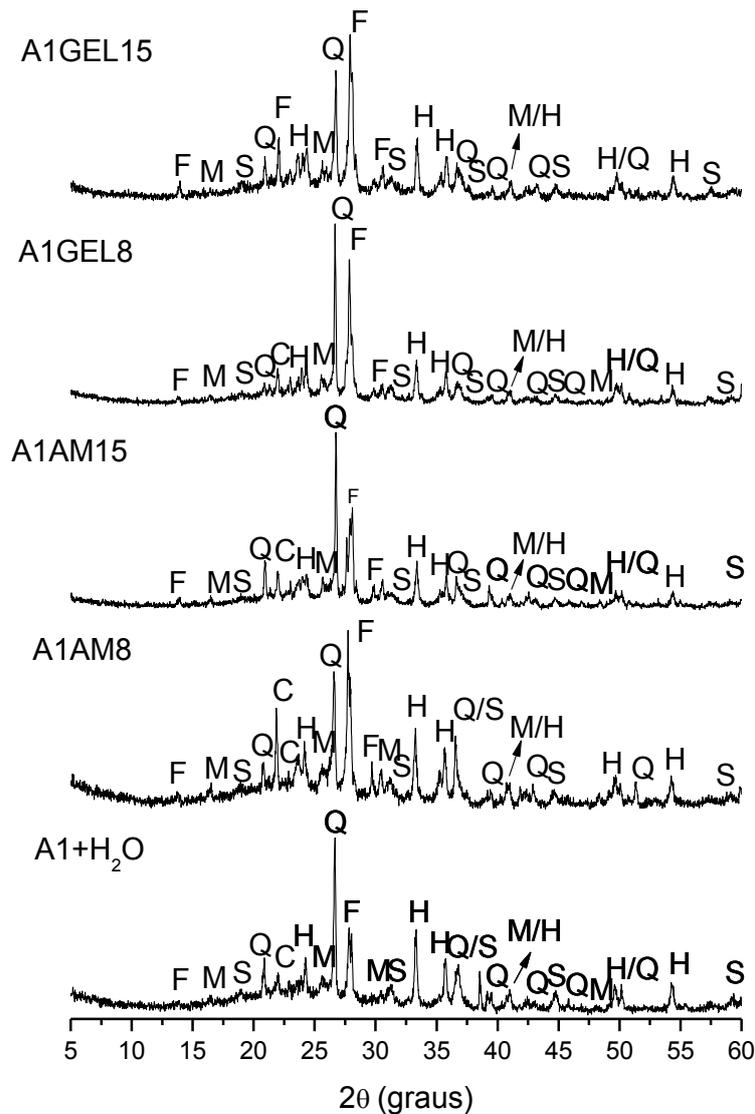


Figura 8 - Espectros de difração de raios X dos corpos de prova A1 sinterizadas a 1100°C. F = feldspato S = espinélio; Q = quartzo; C = cristobalita; H = hematita; M = mulita.

De acordo com os espectros de difração de raios X das amostras sinterizadas a 1100°C pode-se observar picos característicos de mulita (JCPDS 79-1276), cristobalita (JCPDS 82-0512), quartzo (JCPDS 46-1045), feldspato (JCPDS 89-8574), hematita (JCPDS 87-1164) e espinélio (82-2424), observa-se também uma banda característica de fase amorfa na região de 2θ variando de 18 a 33°.

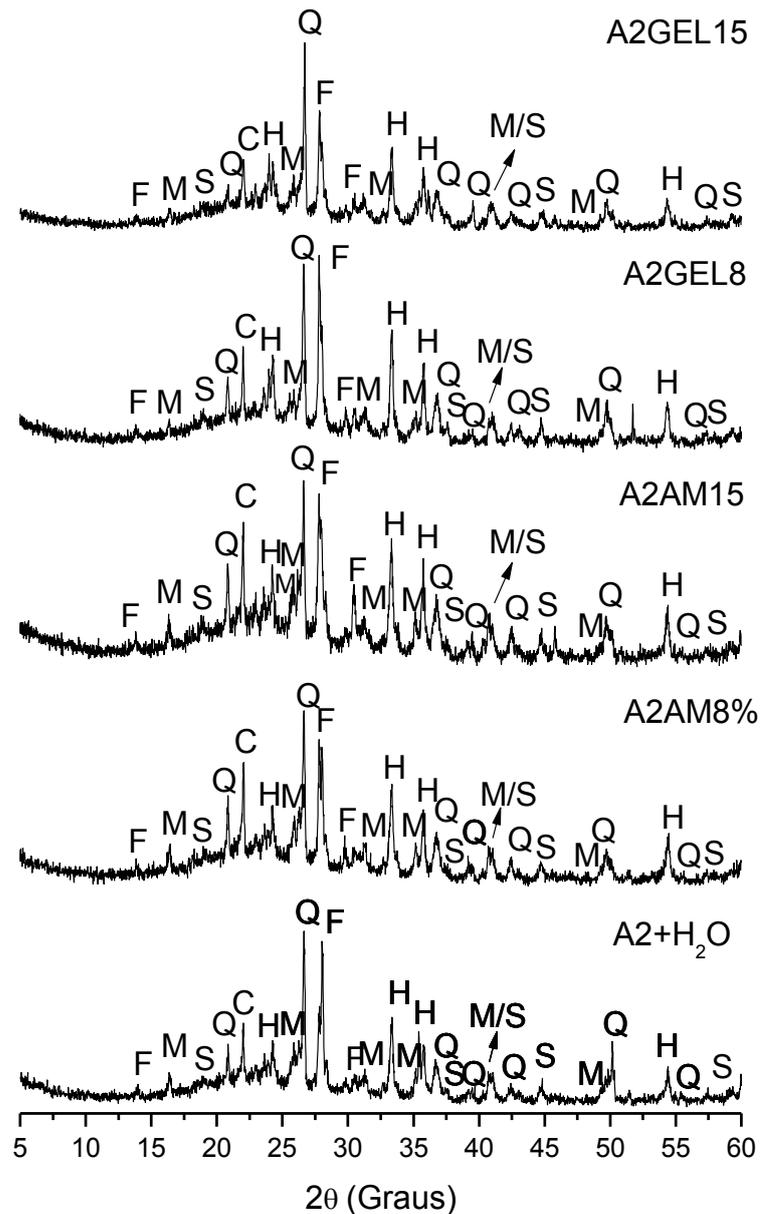


Figura 9 - Espectros de difração de raios X dos corpos de prova A2 sinterizadas a 1100°C. F = feldspato S = espinélio; Q = quartzo; C = cristobalita; H = hematita; M = mulita.

De acordo com os espectros de difração de raios X da amostra A2 sinterizada a 1100°C pode-se observar picos característicos de mulita (JCPDS 79-1276), cristobalita (JCPDS 82-0512), quartzo (JCPDS 46-1045), feldspato (JCPDS 89-8574), hematita (JCPDS 87-1164) e espinélio (82-2424). Além disso, observa-se uma banda característica de fase amorfa na região de 2θ variando de 18 a 33°,

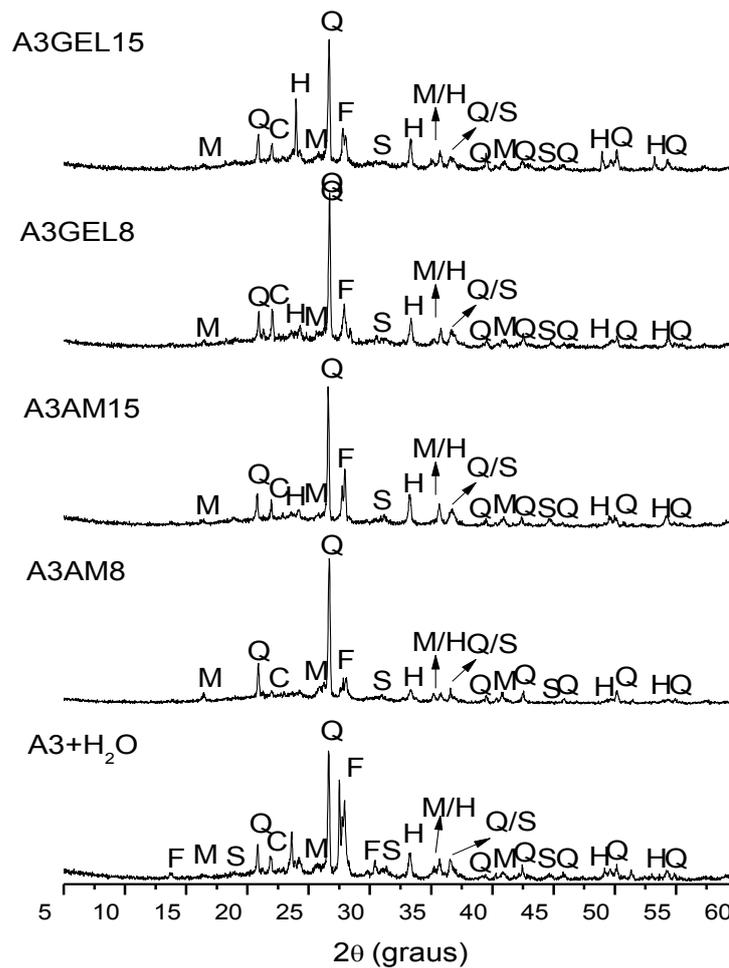


Figura 10 - Espectros de difração de raios X dos corpos de prova A3 sinterizadas a 1100°C. F = feldspato S = espinélio; Q = quartzo; C = cristobalita; H = hematita; M = mulita.

De acordo com os espectros de difração de raios X das amostras A3 sinterizadas a 1100°C pode-se observar picos característicos de mulita (JCPDS 79-1276), cristobalita (JCPDS 82-0512), quartzo (JCPDS 46-1045), feldspato (JCPDS 89-8574), hematita (JCPDS 87-1164) e espinélio (82-2424). Além disso, observa-se uma banda característica de fase amorfa na região de  $2\theta$  variando de 18 a 33°, para essa amostra A3 a intensidade dessa banda é menor do que as outras amostras, isto pode estar relacionado, provavelmente, com a maior quantidade de óxidos fundentes, especialmente o óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

A fase hematita surgiu devido à grande quantidade de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presente nessa amostra, com 11,13% (Tabela 3), cuja temperatura máxima de aquecimento, 1100°C, favorável para a nucleação e crescimento desta fase, no qual o ferro encontra-se depositado na fase amorfa e, posteriormente, a cristalização da mulita (McConville e Lee, 2005).

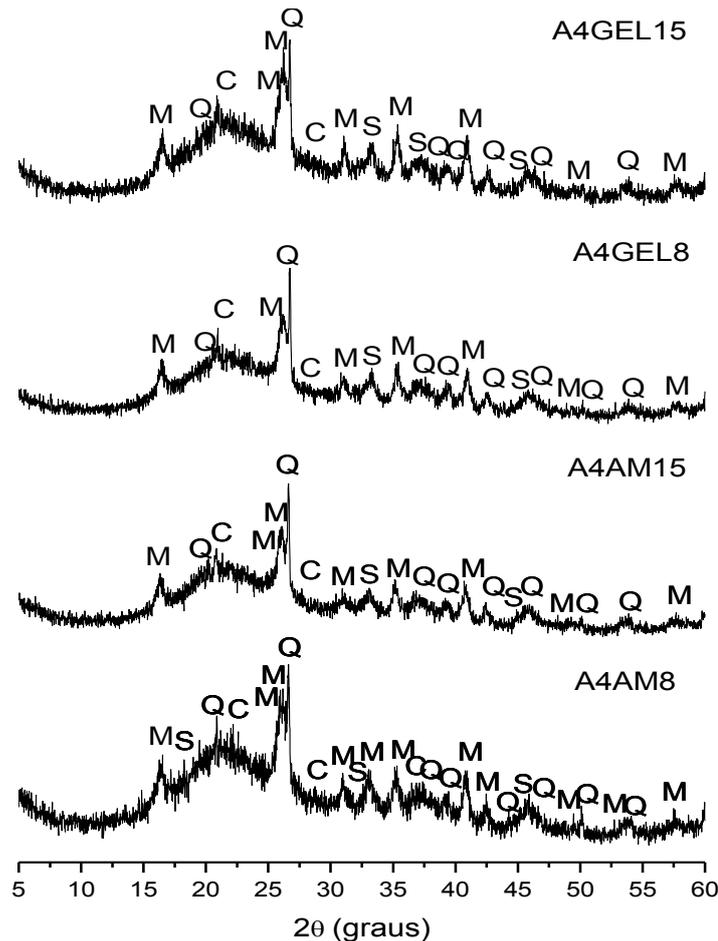


Figura 11 - Espectros de difração de raios X dos corpos de prova A4 sinterizadas a 1100°C. F = feldspato S = espinélio; Q = quartzo; C = cristobalita; H = hematita; M = mulita.

Para essa amostra A4 estão presentes as fases mulita, cristobalita (JCPDS: 82-05120, espinélio (JCPDS: 82-2424) e quartzo (JCPDS: 46-1045), e uma intensa banda característica de fase amorfa em  $2\theta$  variando de 15 a 30°. Esta amostra por ser predominantemente caulinítica, possivelmente, possibilitou uma maior reatividade por apresentar em sua composição uma relação estequiométrica alumina/sílica de um para um ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) e, também, por apresentar um processo de desidroxilação numa faixa de temperatura consideravelmente baixa, gerando, assim, uma maior nucleação e crescimento dos cristais de mulita, como pode ser observado pela maior intensidade dos picos de mulita para A4AM8%, A4AM15%, A4GEL8% e A4GEL15%. Segundo a literatura, o processo de desidroxilação da caulinita ocorre numa faixa de temperatura variando de 450 a 650°C (Cheng et al., 2012).

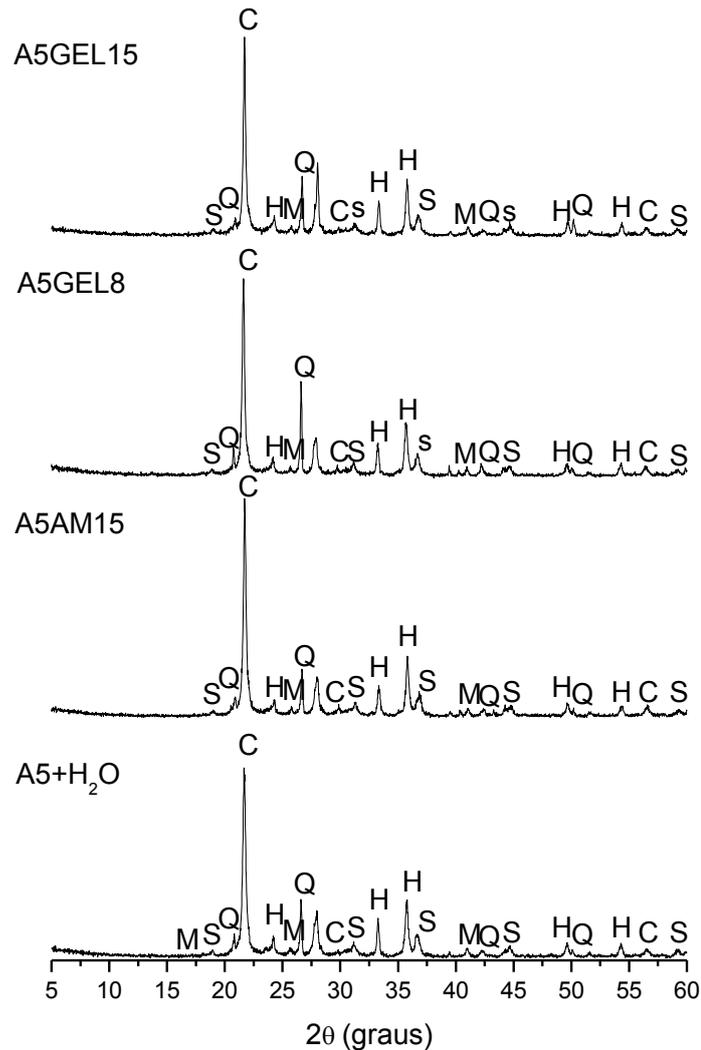


Figura 12 - Espectros de difração de raios X dos corpos de prova A5 sinterizadas a 1100°C. *F* = feldspato *S* = espinélio; *Q* = quartzo; *C* = cristobalita; *H* = hematita; *M* = mulita

Na amostra A5 observa-se a presença das fases espinélio (JCPDS: 82-2424), quartzo (JCPDS: 46-1045), hematita (JCPDS: 87-1164), mulita (JCPDS: 79-1276) e cristobalita (JCPDS: 82-0512) em grande quantidade como pode ser observado pela intensidade do pico característico desta fase em  $2\theta = 21,71^\circ$  que corresponde a uma distância interplanar basal de 4,10 Å.

Pode-se observar ainda que o pico referente à fase cristobalita, apresenta-se mais intenso na amostra A5 do que nas outras amostras, isto pode estar relacionado com a razão Al/Si desta amostra ser maior, com valor de 0,31 além da amostra A5 apresentar em sua composição uma maior quantidade de óxidos fundentes, com destaque para o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabela 1), que contribui para o abaixamento da temperatura de fusão das espécie envolvidas.

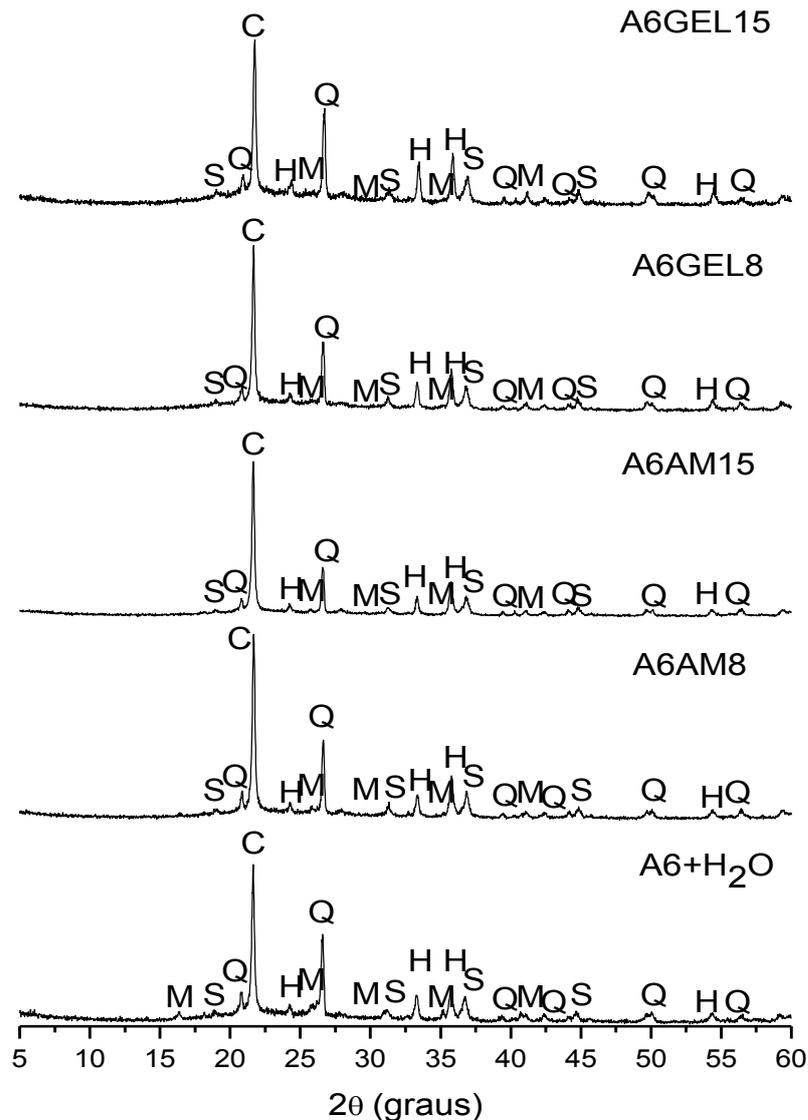


Figura 13 - Espectros de difração de raios X dos corpos de prova A6 sinterizadas a 1100°C. F = feldspato S = espinélio; Q = quartzo; C = cristobalita; H = hematita; M = mulita.

De acordo com os espectros de difração de raios X da amostra A6 sinterizada a 1100°C pode-se observar picos característicos de mulita (JCPDS: 79-1276), cristobalita (JCPDS: 82-0512), quartzo (JCPDS: 46-1045), feldspato (JCPDS: 89-8574), hematita (JCPDS: 87-1164) e espinélio (JCPDS: 82-2424).

Na amostra A6 estão presentes as fases espinélio, quartzo, hematita, mulita e cristobalita em grande quantidade como pode ser observado pela intensidade do pico característico desta fase em  $2\theta = 21,71^\circ$  que corresponde a uma distância interplanar basal de 4,10 Å.

Segundo a literatura, a reação de mulitização ocorre em várias etapas reacionais, e estas por sua vez são determinadas pela termodinâmica da reação. A

multitização se dá pelo mecanismo de nucleação e crescimento e, diversas variáveis podem influenciar neste processo, por exemplo, a temperatura, o tempo, a taxa de aquecimento e o tamanho de partículas. Em temperaturas superiores a 1200°C, ocorre uma redução na intensidade dos picos de cristobalita e o aparecimento de pequenos picos de mulita. O excesso de sílica, provavelmente, possibilitou a produção de uma quantidade significativa de fase líquida rica em sílica, nucleando a cristobalita (fase cristalina da sílica) como condição de equilíbrio termodinâmico do sistema, uma vez que a precipitação da mulita ocorre simultaneamente à dissolução da cristobalita no líquido (Magliano e Pandolfelli, 2010).

A Figura 14 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova produzidos a partir da argila A1 com suas respectivas quantidades de aditivos (água, amido e gelatina) sinterizadas a 1100°C.

Para as demais argilas A4, A5 e A6 não foi possível realizar os ensaios de microscopia e propriedades físico-mecânicas, pois os corpos de prova ficaram danificados após o processo de liofilização, dessa forma optou-se pela exclusão desse material. Como estas argilas são de média e alta plasticidade, conclui-se que ao ser misturadas com o amido elas não possibilitam uma trabalhabilidade com a secagem por congelamento. A argila A4 quando produzida a massa cerâmica (argila + água), nesse processo de congelamento e secagem por congelamento, os corpos de prova se transformaram em uma pasta, provavelmente, devido a esta argila ser predominantemente caulínica.

#### **4.6 Microscopia eletrônica de Varredura - MEV**

As Figuras 14 e 15 apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova, com aumento de 40X e 500X, respectivamente, produzidas a partir da argila A1 com suas devidas quantidades de aditivos (água, amido e gelatina) sinterizadas a 1100°C.

As imagens obtidas por MEV dos corpos de prova revelaram para todas as amostras uma microestrutura porosa com poros distribuídos ao longo de toda a superfície, considerando um aumento de 40 x de magnificação da varredura. No entanto, percebe-se claramente que os corpos de prova A1GEL8 e A1GEL15, apresentaram uma distribuição de poros mais homogênea, comprovando a eficácia da adição da gelatina nas formulações das massas como agente formador de poros,

quando comparado com as microestruturas dos corpos de prova A1+H<sub>2</sub>O, A1AM8 e A1AM15

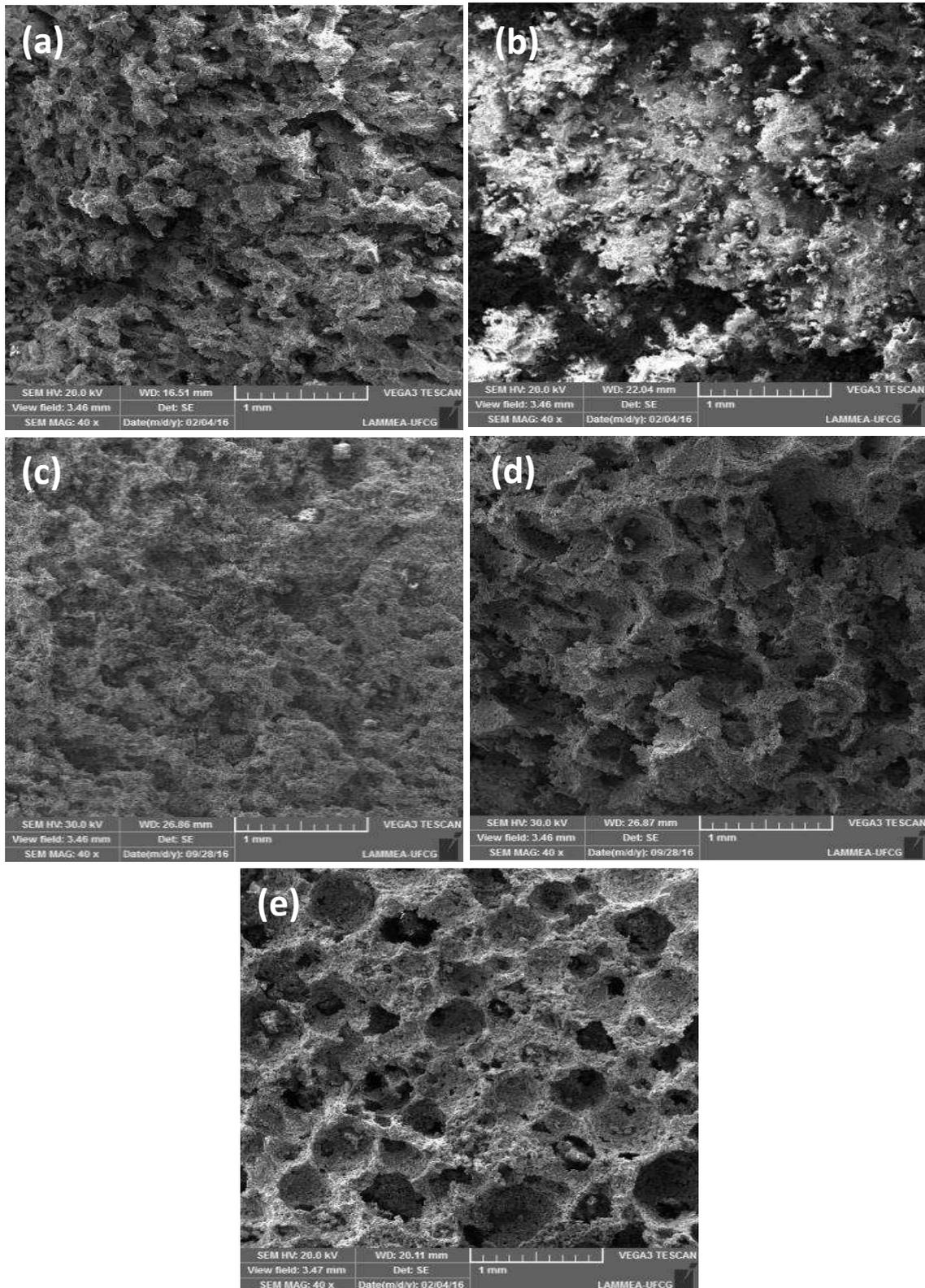


Figura 14 - Micrografia obtidas por MEV dos corpos de prova com ampliação 40X (a) A1, (b) A1AM8, (c) A1AM15, (d) A1GEL8 e (e) A1GEL15.

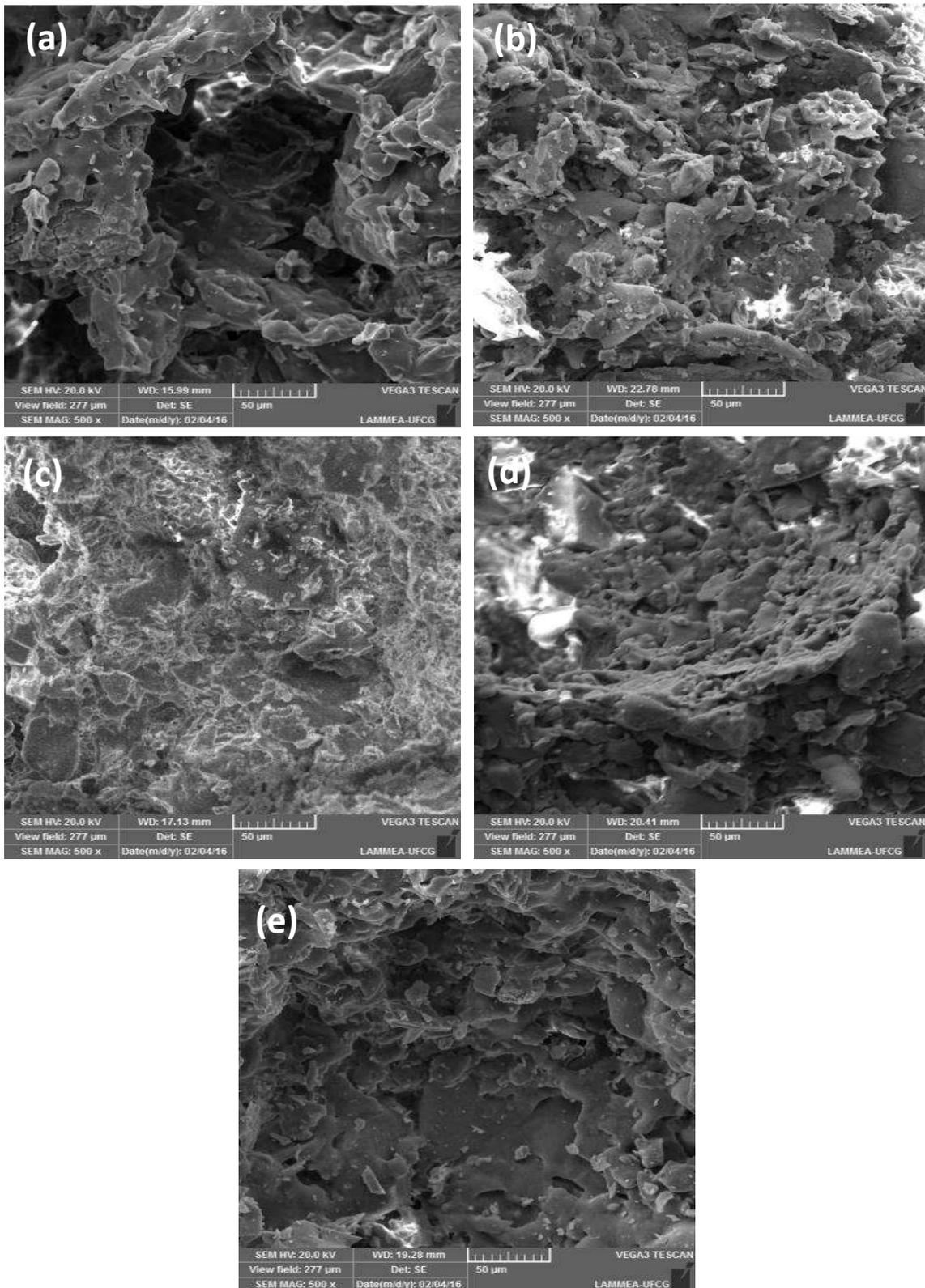


Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura em 500X das amostras (a) A1,(b) A1AM8,(c) A1AM15, (d) A1GEL8 e (e) A1GEL15.

Pelas imagens dos corpos de prova obtidas com ampliação de 500X ( Figura 15 ) foi revelado para todas as amostras, aglomerados de partículas com morfologia densa e presença de pequenos e grandes poros. Os corpos de prova A1+H<sub>2</sub>O, A1AM8, A1GEL8 e A1GEL15 apresentam uma distribuição heterogênea de poros, ou seja, pequenos e grandes, distribuídos ao longo da superfície. Para os corpos de prova A1AM15 observa-se a presença de fase amorfa que, provavelmente, não possibilitou observar com maior nitidez a presença de poros, contudo, comparando esta mesma amostra obtida com um aumento de 40x, observa-se uma morfologia menos densa e porosa. Esta presença de fase amorfa observada, corrobora com as análises de difração de raios X, nos quais mostram que existe uma banda característica desta fase localizada na região de 2 $\theta$  variando de 17 a 35°.

As Figuras 16 e 17 apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova ( 40X e 500X, respectivamente) produzidos a partir da argila A2 com suas respectivas quantidades de aditivos (água, amido e gelatina) sinterizadas a 1100°C.

As imagens obtidas por MEV dos corpos de prova revelaram para todas as amostras uma microestrutura porosa com poros distribuídos ao longo de toda a superfície, considerando um aumento de 40 x de magnificação da varredura. No entanto, percebe-se claramente que os corpos de prova A2GEL8 e A2GEL15, apresentaram uma distribuição de poros mais homogênea, comprovando a eficácia da adição da gelatina nas formulações das massas como agente formador de poros, quando comparado com as microestruturas dos corpos de prova A2+H<sub>2</sub>O, A2AM8 e A2AM15. Estas observações corroboram com as observadas para os corpos de prova obtidos a partir da argila A1, nos quais foi observado que a adição da gelatina possibilitou uma maior e melhor microestrutura porosa.

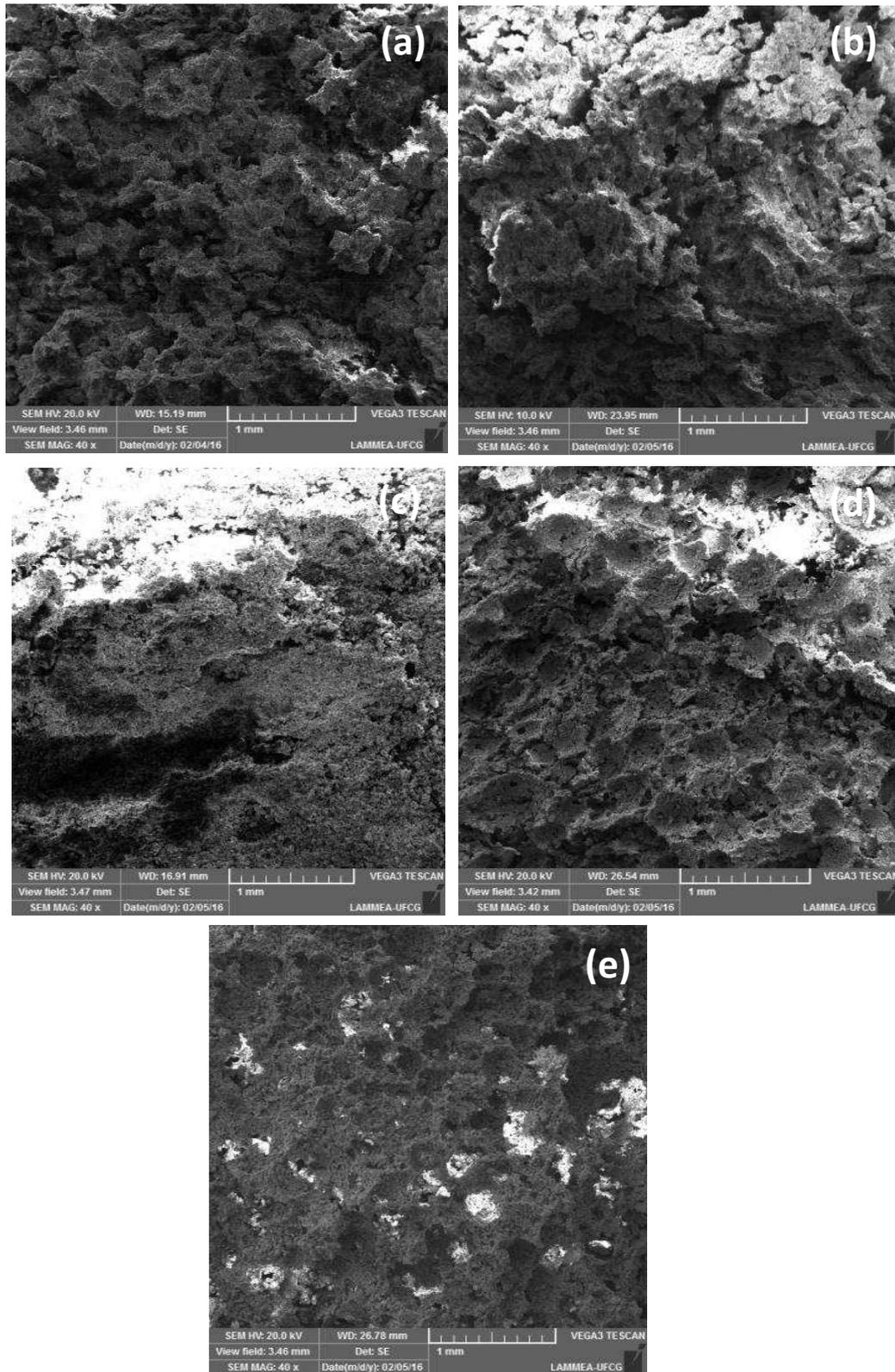


Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura em 40 x das amostras (a) A2, (b) A2AM8, (c) A2AM15, (d) A2GEL8 e (e) A2GEL15.

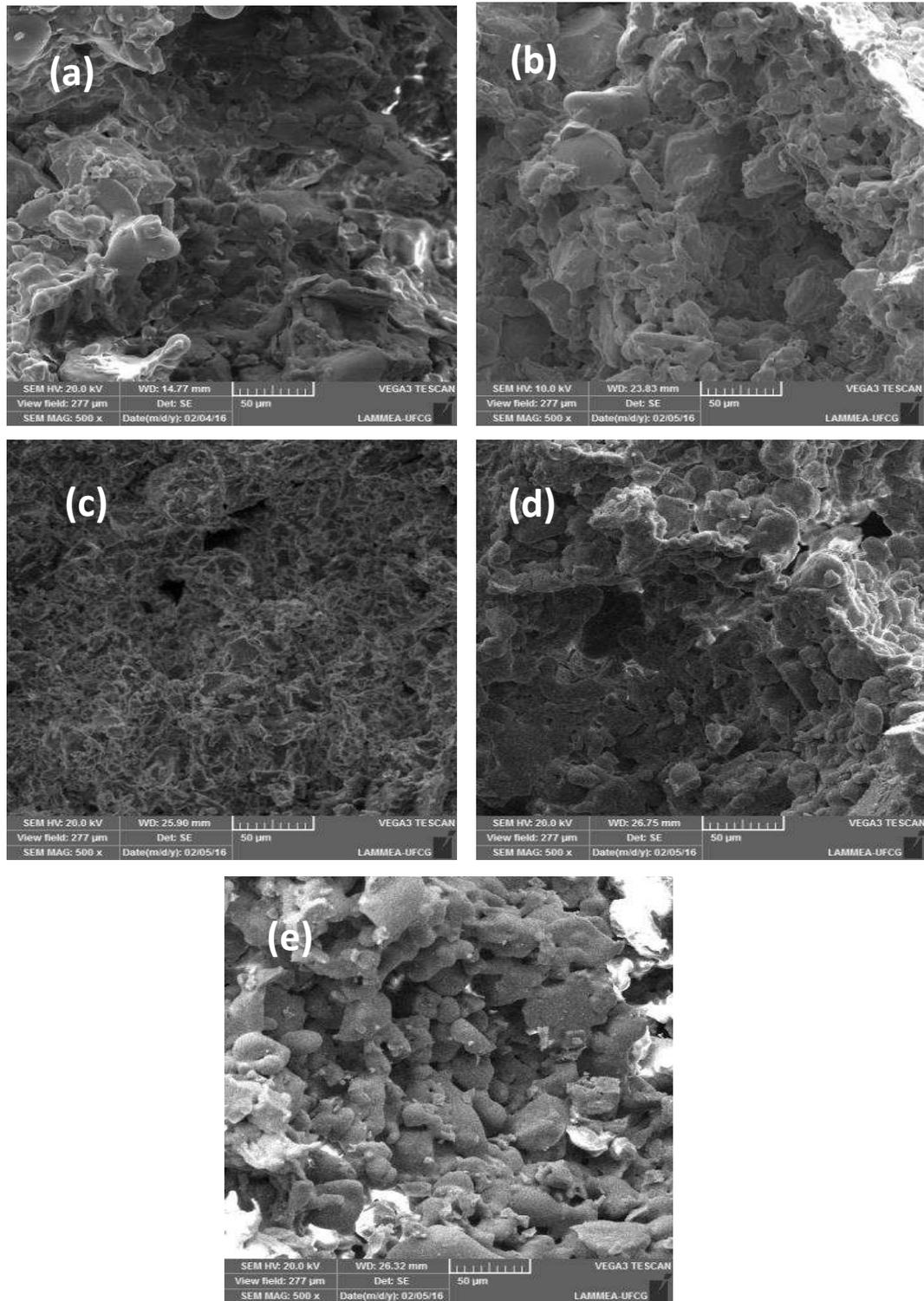


Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura em 500 x das amostras (a) A2, (b) A2AM8, (c) A2AM15, (d) A2GEL8 e (e) A2GEL15.

Pelas imagens obtidas dos corpos de prova obtidas com 500x, observou-se, também, para todas as amostras, uma microestrutura porosa com poros distribuídos ao longo de toda a superfície. No entanto, percebe-se claramente que os corpos de prova A2GEL15, apresentou uma distribuição de poros mais homogênea, comprovando a eficácia da adição da gelatina nas formulações das massas como agente formador de poros.

A Figura 18 e 19 apresentam as imagens, com aumento de 40X e 500X, respectivamente, obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova produzidos a partir da argila A3 com suas respectivas quantidades de aditivos (água, amido e gelatina) sinterizadas a 1100°C.

As imagens obtidas por MEV dos corpos de prova revelaram para todas as amostras uma microestrutura porosa com poros distribuídos ao longo de toda a superfície, considerando um aumento de 40 x de magnificação da varredura. No entanto, percebe-se que os corpos de prova A3GEL15, apresentaram uma distribuição de poros mais homogênea, comprovando a eficácia da adição da gelatina nas formulações das massas como agente formador de poros, quando comparado com as microestruturas dos corpos de prova A3+H<sub>2</sub>O, A3AM8 e A3AM15. Estas observações corroboram com as observadas para os corpos de prova obtidos a partir da argila A2, nos quais foi observado que a adição da gelatina possibilitou uma maior e melhor microestrutura porosa.

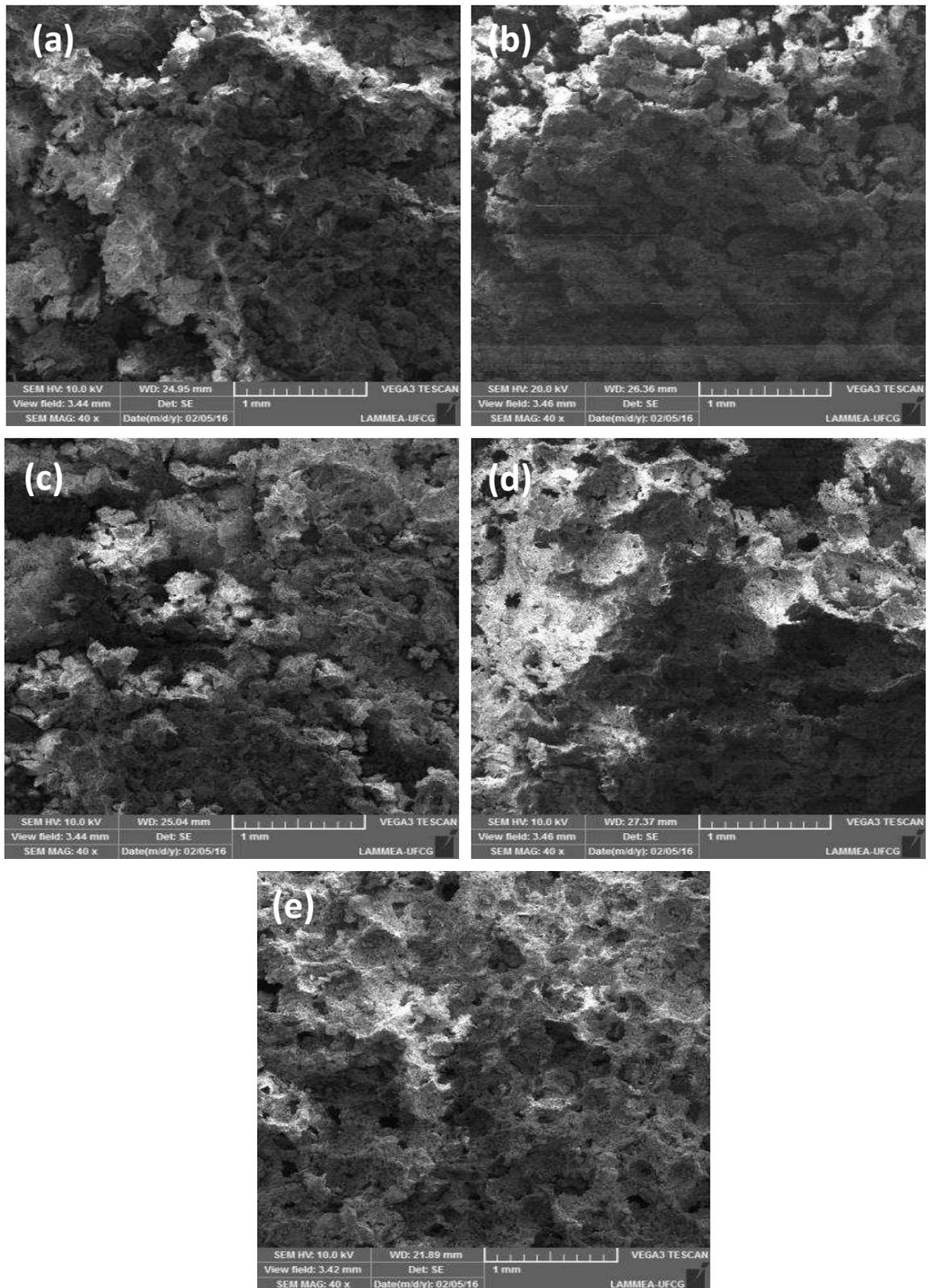


Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras 40x (a) A3, (b) A3AM8, (c) A3AM15, (d) A3GEL8 e (e) A3GEL15.

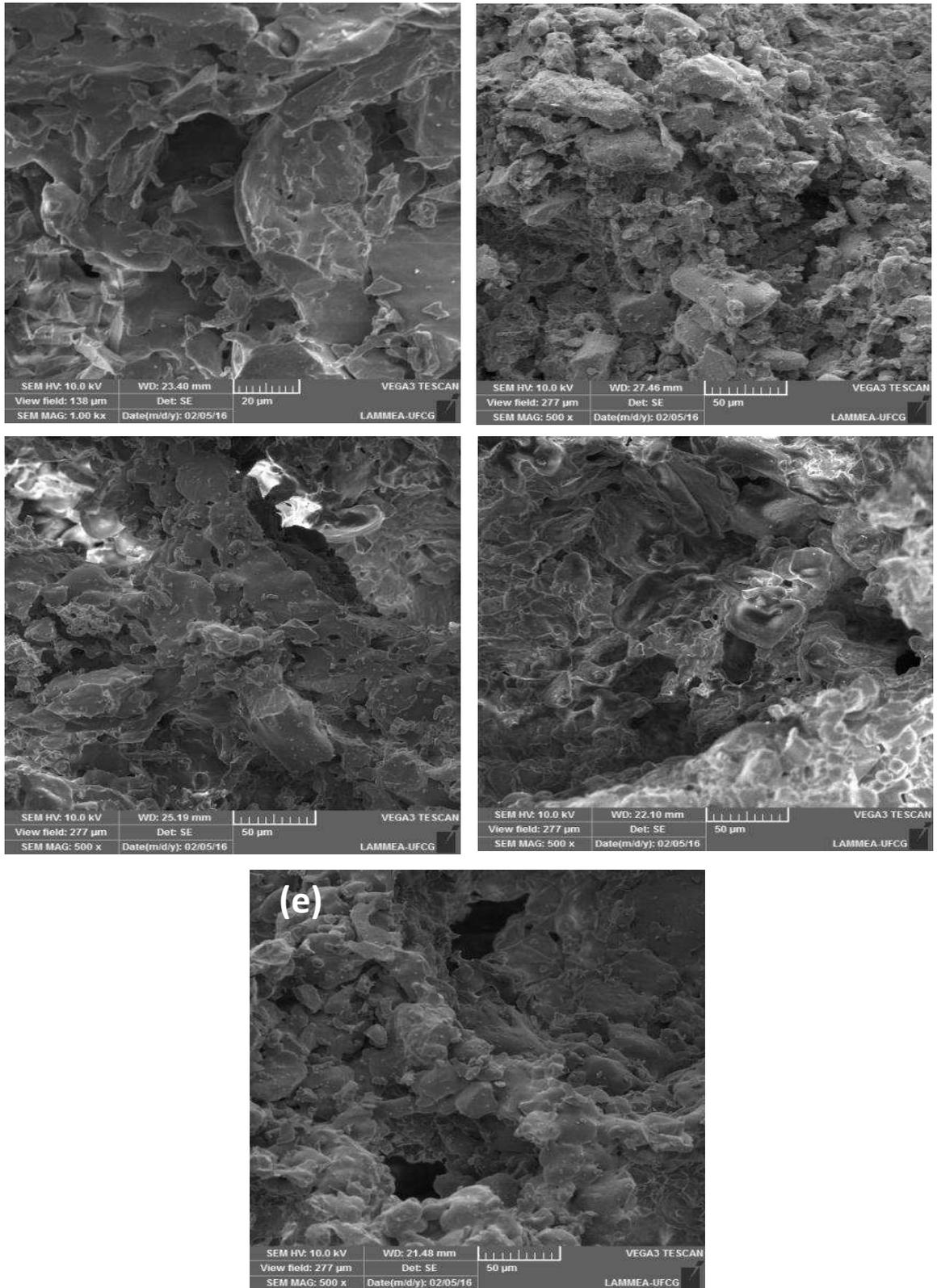


Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras 500x (a) A3, (b) A3AM8, (c) A3AM15, (d) A3GEL8 e (e) A3GEL15.

Pelas imagens obtidas dos corpos de prova obtidas com 500x (Figura 19), observou-se, para todas as amostras, uma microestrutura porosa com poros distribuídos ao longo de toda a superfície. No entanto, como para os demais corpos de prova obtidos a partir das argilas A1 e A2, percebe-se que os corpos de prova A3GEL15 foi o que apresentou uma maior distribuição de poros, comprovando para todas as amostras analisadas a eficácia da adição da gelatina nas formulações das massas como agente formador de blocos porosos.

#### **4.7 Propriedades físico-mecânicas**

Na Tabela 6 estão relacionados os dados das propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova obtidos a partir da mistura das argilas A1, A2 e A3 com suas respectivas quantidades de aditivos, água, amido e gelatina, sinterizadas a 1100°C.

Analisando os dados da Tabela 6, percebe-se que os corpos de prova A1AM15 e A1AM8 foram os que apresentaram os maiores valores de porosidade aparente e absorção de água, 65,82% e 61,00%, respectivamente, cujas propriedades, por sua vez, interferem diretamente nas propriedades físico-mecânicas dos materiais, neste caso, observa-se que os menores valores de resistência à compressão foram, exatamente, para os referidos corpos de prova. Estes dados corroboram com a análise de MEV (Figura 14), dado que foi observado que os corpos de prova A1AM15 e A1AM8 foram os que apresentaram uma distribuição de poros em quantidades mais significativas quando comparadas com os outros corpos de prova analisados. Estas mesmas observações são reveladas para os corpos de prova A2AM15 e A2AM8, respectivamente, fato este já esperado, uma vez que a composição química (Tabela 1) e a análise mineralógica (Figura 1) da amostra A2 são, basicamente, as mesmas observadas para a amostra A1.

Para os corpos de prova obtidos a partir das amostras A3 observa-se que, os que apresentaram os maiores valores de porosidade foram, respectivamente, A3AM15 e A3GEL15, porém, esta diferença não foi significativa. Com relação aos valores de absorção de água para os referidos corpos, nota-se que os corpos de prova A3GEL15, apresentaram um valor superior aos de A3AM15 em apenas aproximadamente 3%. Contudo, os corpos de prova que apresentaram os maiores valores de resistência à compressão foram os A3AM15 e A3GEL15, respectivamente.

De uma forma geral, percebe-se que a relação existente entre porosidade aparente, absorção de água e resistência mecânica, que deveria ser inversamente proporcional, não foi atendida, isto pode estar relacionado com a baixa temperatura de sinterização dos corpos de prova, uma vez que, mesmo formando uma estrutura porosa, existe uma grande quantidade de fase amorfa presente nos corpos de prova, como observado nos espectros de difração de raios X em  $2\theta$  variando de 15 a 33° (Figuras 6, 7 e 8), e isto não contribui para melhorar as propriedades físico-mecânicas nos materiais, pelo contrário, há uma diminuição destas propriedades. Observou-se também que a RCS para A1GEL15 foi a maior satisfazendo o que determina a ABNT:NBR 6136:2007 que no item 5.3 da norma onde fala sobre Requisitos físicos mecânicos de blocos de vedação de classe D a resistência à compressão simples deve atender ao limite de  $\geq 2,0$  MPa e a amostra teve uma RCS de 2,24 MPa, indicando a possibilidade de uso na construção civil.

Além disso, a temperatura utilizada de 1100°C não foi suficiente para possibilitar uma maior nucleação e crescimento de fases que proporcionariam uma maior resistência mecânica aos corpos de prova, com destaque para a formação da fase mulita. Segundo a literatura, o aumento da resistência mecânica dos materiais obtidos a partir de argilas, está relacionado com as transformações de fases que ocorrem durante o tratamento térmico a que as argilas são submetidas, considerando, sobretudo, a temperatura e o tempo de queima, com consequente densificação e formação da fase mulita (Chen e Tuan, 2002; Chen et al., 2004; Romero et al., 2006; Carbajal et al., 2007; Guo et al., 2010).

Tabela 6 - Dados das propriedades físico-mecânicas dos corpos de prova.

<b>Corpos de Prova</b>	<b>Porosidade Aparente (%)</b>	<b>Absorção de água (%)</b>	<b>Resistência a Compressão (MPa)</b>
<b>A1+H<sub>2</sub>O</b>	61,02	64,39	1,04 ± 0,44
<b>A1AM8</b>	60,81	64,36	1,00 ± 0,37
<b>A1AM15</b>	65,82	80,00	1,01 ± 0,13
<b>A1GEL8</b>	59,45	63,52	1,60 ± 0,97
<b>A1GEL15</b>	56,16	70,85	2,24 ± 0,91
<b>A2+H<sub>2</sub>O</b>	58,50	56,19	0,24 ± 0,05
<b>A2AM8</b>	63,35	68,43	0,44 ± 0,04
<b>A2AM15</b>	63,65	67,86	0,40 ± 0,05
<b>A2GEL8</b>	56,89	53,97	1,89 ± 0,21
<b>A2GEL15</b>	52,38	47,83	1,00 ± 0,22
<b>A3+H<sub>2</sub>O</b>	55,85	51,36	1,00 ± 0,19
<b>A3AM8</b>	60,70	63,64	0,31 ± 0,07
<b>A3AM15</b>	66,42	85,90	1,52 ± 0,28
<b>A3GEL8</b>	58,18	59,26	1,20 ± 0,06
<b>A3GEL15</b>	65,10	88,89	1,40 ± 0,33

## 5 CONCLUSÕES

Ao final deste estudo pôde-se chegar as seguintes conclusões:

✓ As argilas A1, A2 e A3 tem comportamento semelhantes, pois foram observados pelos espectros de difração de raios X picos característicos dos mesmos argilominerais, mica, quartzo, caulinita e feldspato, porém, a argila A3 apresenta um pico de mica mais intenso, caracterizando uma maior quantidade desta fase presente na amostra.

✓ Pelas difrações de raios X das amostras sinterizadas a 1100°C foi possível perceber que houve transformações de fases, nos quais foi revelado picos característicos da hematita devido ao elevado teor de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nas argilas, cristobalita devido ao excesso de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) nas argilas, espinélio e o aparecimento dos primeiros picos de mulita. Picos de hematita não foram observados na argila A4 por esta ser constituída basicamente pelo argilomineral caulinita,

✓ A análise de microscopia eletrônica de varredura revelou que os corpos de prova obtidos a partir das massas cerâmicas contendo gelatina foram os que apresentaram uma microestrutura com uma distribuição mais homogênea e em maior quantidade de poros quando comparada com as dos corpos de prova obtidos a partir das massas contendo água e amido bem como melhor valor de resistência.

✓ Pelas análises físico-mecânicas constatou-se que os corpos de prova que apresentaram maior quantidade de poros, também, apresentaram maiores valores de absorção de água, porém, esta relação que deveria ser inversamente proporcional à resistência à compressão não foi atendida para alguns corpos de prova, com destaque para os corpos de prova A3AM15 e A3GEL15.

✓ De forma geral, pode-se concluir que a amostra composta com gelatina A1GEL15 apresentou melhor resistência à compressão simples, sendo de 2,24 MPa, podendo em termos de resistência à compressão simples ser empregado em blocos de vedação interna, inclusive com funcionalidade termo-acústica.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### **Pesquisas sobre:**

- Utilizar o mesmo procedimento usando uma composição de uma mistura de amido e gelatina na mesma proporção, ou variando, contanto que as quantidades sejam de 8 e 15 g.
- Utilizar o mesmo procedimento variando as temperaturas no tratamento térmico
- Utilizar o mesmo procedimento utilizando o freezer para o congelamento

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, F. A.; BOTELHO, E. C.; MELO, F. C. L.; CAMPOS, T. M. B.; THIM, G. P. Influence of cassava starch content and sintering temperature on the alumina consolidation technique. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p.1587-1594, 2009.
- AQUINO, F. M.; MELO, D. M. A.; PIMENTEL, P. M.; BRAGA, R. M.; MELO, M. A. F.; MARTINELLI, A. E.; COSTA, A. F. Characterization and thermal behavior of  $\text{PrMO}_3$  (M = Co or Ni) ceramic materials obtained from gelatin. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 2605 – 2609, 2012.
- BAREA, R.; OSENDI, M.I.; MIRANZO, P.; FERREIRA, J. M. F. Fabrication of Highly Porous Mullite Materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 88, p. 777-779, 2005.
- BHATTACHARJEE, S.; BESRA, L.; SINGH, B. P. Effect of additives on the microstructure of porous alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, p. 47-52, 2007.
- BRITO, I. P.; ALMEIDA, E. P.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R.; SILVA, V. J.; SANTANA, L. N. L. Avaliação de novos depósitos de argilas do Estado da Paraíba visando sua aplicação como matérias-primas cerâmicas. **Cerâmica**, v. 61, p. 391-398, 2015.
- CALLISTER Jr. W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, Rio de Janeiro, 2002. LTC 4p, 266p.
- CARBAJAL, L.; RUBIO-MARCOS, F.; BENGOCHEA, M. A.; FERNANDEZ, J. F. Properties related phase evolution in porcelain ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 4065-4069, 2007.
- CHANG, P. R.; YU, J.; MA, X. Preparation of porous starch and its use as a structure-directing agent for production of porous zinc oxide. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1016-1019, 2011.
- CHEN, C. Y. and TUAN, W. H. Evolution of mullite texture on firing tape-cast kaolin bodies. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, p. 1121-1126, 2002.

CHEN, Y. F.; WANG, M. C.; HON, M. H. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 2389-2397, 2004.

COLOMBO, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 364, p. 109-124, 2006.

DESCAMPS, M.; DUHOO, T.; MONCHAU, F.; LU, J.; HARDOUIN, P.; HORNEZ, J.C.; LERICHE, A. Manufacture of Macroporous  $\beta$ -tricalcium phosphate bioceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 149-157, 2008.

DUCONSEILLE, A; ASTRUC, T.; QUINTANA, N.; MEERSMAN, F.; SANTE-LHOUTELLIER, V. Gelatin structure and composition linked to hard capsule dissolution: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 360-376, 2015.

EFAVI, J. K.; DAMOAH, L.; BENSAH, D. Y.; ARHIN, D. D.; TETTEH, D. Development of porous ceramic bodies from kaolin deposits for industrial applications. **Applied Clay Science**, v. 65-66, p. 31-36, 2012.

FEI, C.; FENG, C.; HAOLIANG, P.; KAIYU, W.; QIANG, S.; JIALIANG, L.; SIQING, W. Mechanical and dielectric properties of silicon nitride ceramics with high and hierarchical porosity. **Materials & Design**, v. 40, p. 562-566, 2012.

FENG, Y.; WANG, K.; YAO, J. F.; WEBLEY, P. A.; SMART, S.; WANG, H. T. Effect of the addition of polyvinylpyrrolidone as a pore-former on microstructure and mechanical strength of porous alumina ceramics. **Ceramics International**, v. 39, p. 7551-7556, 2013.

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

GIBSON, J. L.; ASHBY, M. F. Cellular solids Structure and properties – Second edition. Cambridge Solid State Science Series. Cap. 1, Introduction, p. 1-13, 1997.

GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; PÉREZ-MATEOS, M.; GÓMEZ-ESTACA, J.; LÓPEZ-CABALLERO, E.; GIMÉNEZ, B.; MONTERO, P. Fish Gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films. **Trends in Food Science and Technology**, v. 20, p. 3-16, 2009.

GONÇALVES, W. P.; SILVA, V. J.; GOMES, J.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; SANTANA, L. N. L. Avaliação da influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as transformações de fases esmectitas. **Cerâmica**, v. 60, p. 316-322, 2014.

GREGOROVÁ, E.; PABST, W. Porosity and pore size control in starch consolidation casting of oxide ceramics – Achievements and problems. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 669-672, 2007..

GUO, A.; Liu, J.; Xu, R.; Xu, H.; Wang, C. Preparation of mullite from desilication-flyash. **Fuel**, v. 89, p. 3630-3636, 2010.

GUZMAN, I, Y. Certain principles of formation of porous ceramic structures: properties and applications (A Review). **Glass and Ceramics**, v. 60, p. 280-283, 2003.

HEIDENREICH, S. Hot gas filtration – A review. **Fuel**, v. 104, p. 83-94, 2013.

KAUFMANN, J. Characterization of pore space of cement-based material by combined mercury and wood's metal intrusion. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, p. 209-216, 2009.

KIM, Y-W; JIN, Y-J.; FOM, J-H.; SONG, I-H.; KIM, H-D. Engineering Porosity in silicon carbide ceramics. **Journal Materials Science**, v. 45, p. 2808-2815, 2010.

KUMAR, B. P.; KUMAR, H. H.; KHARAT, D. K. Study on pore-forming agents in processing of porous piezoceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 16, p. 681-686, 2005.

LIM, K-Y.; KIM, Y-W.; SONG, I-H. Porous sodium borate-bonded SiC ceramics. **Ceramics International**, v. 39, p. 6827-6834, 2013.

LUCIANO, R.V.; ALBUQUERQUE, J.A.; COSTA, A.; BATISTELLA, B.; WARMLINY, M. T.; - **Atributos físicos relacionados à compactação de solos sob vegetação nativa em região de altitude no sul do Brasil**. Revista Brasileira Ciência do Solo 36: 1733-1744. 2012

LYCKFELDT, O.; FERREIRA, J. M. F Processing of Porous Ceramics by 'Starch Consolidation'. Influence of cassava starch and sintering temperature on the alumina consolidation technique. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 131-140, 1998.

- MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras – revisão. **Cerâmica**, v. 56, p. 368-375, 2010.
- MCCONVILLE, C. J.; LEE, W. E. Microstructural Development on Firing Illite and Smectite Clays Compared with that in Kaolinite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 88, p. 2267-2276, 2005.
- MENCHAVEZ, R. L.; FUJI M.; TAKEGAMI, H.; TAKAHASHI, M. Electrically conductive gelcast porous alumina sintered under argon atmosphere. **Materials Letters**, v. 61, p. 754-756, 2007.
- MICHOT, A.; SMITH, D. S.; DEGOT, S.; GAULT, C. Thermal conductivity and specific heat of kaolinite: Evolution with thermal treatment. **Journal of the European Ceramics Society**, v. 28, p. 2639-2644, 2008.
- MONTANARO, L.; JORAND, Y.; FANTOZZI, G.; NEGRO, A. Ceramics Foams by Power Processing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 1339-1350, 1998.
- NETTLESHIP, I. Applications of Porous Ceramics. **Key Engineering Materials**, v. 122-124, p. 305-324, 1996.
- OHJI, T. e FUKUSHIMA, M. Macro-porous ceramics: processing and properties. **International Materials Reviews**, v. 57, p. 115-131, 2012.
- ORTEGA, F. S. Propriedades Mecânicas de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting”. **Cerâmica**, v. 49, p. 01-05, 2003.
- PABST, W.; GREGOROVÁ, E.; TICHÁ, G. Elasticity of porous ceramics-A critical study of modulus-porosity relations. **Journal of the European Ceramics Society**, v. 26, p. 1085-1097, 2006.
- PARK, J.K.; LEE, J.S.; LEE, S.I. Preparation of porous cordierite using gelcasting method and its feasibility as a filter. **Journal of Porous Materials**, v. 9, p. 203 – 210, 2002.
- POPOVSKA, N.; ALKHATEEB, E.; FROBA, A. P.; LEIPERTZ, A. Thermal conductivity of porous SiC composite ceramics derived from paper precursor. **Ceramics International**, v. 36, p. 2203-2207, 2010.

PU, X. P.; LIU, X. J.; QIU, F. G.; HUANG, L. P. Novel method to Optimize the Structure of Reticulated Porous Ceramics. **Journal of the American Ceramics Society**, v. 87, p. 1392-1394, 2004.

QIAN, D., CHANG, P. R., MA, X., Preparation of controllable porous starch with different starch concentrations by the single or dual freezing process. **Carbohydrate Polymers** 86, 1181 – 1186. 2011.

RAMBO, C. R.; SIEBER, H.; GENOVA, L. A. Synthesis of porous biomorphic  $\alpha/\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  composite from sea sponge. **Journal of Porous Materials**, v. 15, p. 419-425, 2008.

RAMBO, C.R; ANDRADE, T.; FEY, T.; SIEBER, H.; MARTINELLI, A.E.; GREIL, P. Microcellular  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Ceramics from Wood for Filter Applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 91, p. 852-859, 2008.

REN, L.; TSURU, K.; HAYAKAWA, S.; OSAKA, A. Sol-gel preparation and in vitro deposition of apatite on porous gelatin-siloxane hybrids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 285, p. 116-122, 2001.

ROMERO, M.; MARTÍN-MARQUEZ, J.; RINCÓN, J. MA. Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. **Journal of the European Ceramic Society**, 26 (2006) 1647-1652.

RUIPING, L. e WANG, C. Synthesis of aluminum-doped mesoporous zirconia with improved thermal stability. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 186, p. 1-6, 2014.

SALVINI, V. R.; GARCIA, J. R.; OLIVEIRA, I. R.; PANDOFELLI, V. C. Foaming agent and the effects on the physical properties of porous alumina. **Cerâmica**, v. 52, p. 57-62, 2006.

SAREMI, M.; AFRASIABI, A.; KOBAYASHI, A. Microstructural analysis of YSZ and YSZ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  plasma sprayed thermal barrier coatings after high temperature oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 3233-3238, 2008.

SELMANI, S.; ESSAIDI, N.; GOUNY, F.; BOUAZIZ, S.; JOUSSEIN, E.; DRISS, A.; SDIRI, A.; ROSSIGNOL, S. Physical-Chemical Characterization of Tunisian Clays for the Synthesis of Geopolymers Materials. **Journal African Earth Sciences**, v. 10, p. 113-120, 2015.

SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia das Argilas**, v 1, Editora Blucher, 1992.

STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: A Review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, p. 1771-1789, 2006.

STUDART, A. R.; GONZENBACH, U.T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, p. 1771-1789, 2006.

SUTCU, M.; AKKURT, S. The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity. **Ceramic International**, v. 35, p. 2625- 2631, 2009.

TAILLADES, G.; BATOCCHI, P.; ESSOUMHI, A.; TAILLADES, M.; JONES, D. J.; ROZIÈRE, J. Engineering of porosity, microstructure and electrical properties of Ni-Ba Ce<sub>0,9</sub>Y<sub>0,1</sub>O<sub>2,95</sub> cermet fuel cell electrodes by gelled starch porogen processing. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 145, p. 26-31, 2011.

TALOU, M. H.; MARTINEZ, A. G. T.; CAMERUCCI, M. A. Green mechanical evaluation of mullite porous compacts prepared by pre-gelling starch consolidation. **Materials Science and Engineering A**, v. 549, p. 30-37, 2012.

TANG, F.; FUDOUZI, H.; UCHIKOSHI, T.; SAKKA, Y. Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 24, p. 341-344, 2004.

TASLICUKUR, Z.; BALABAN, C.; KUSKONNAZ, W. Production of ceramic foam filters from molten filtration using expanded polystyrene. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 637-640, 2007.

THANASAK, S. L.; BENJAKUL, S.; O`BRIEN, N. Effects of defatting and tannic acid incorporation during extraction on properties and fishy o dour of gelatin from sea bass skin – LWT. **Food Science and Technology**, v. 65, p. 661-667, 2016.

TOPATES, G.; PETASCH, U.; ADLER, J.; KARA, F.; MANDAL, H. Production and permeability of porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics produced by starch addition. **Journal of the Asian Ceramic Societies**, v. 1, p. 257-261, 2013.

TULLIANI, J-M.; BARTULI, C.; BEMPORAD, E.; NAGLIERI, V.; SEBASTIANI, M. Preparation and mechanical characterization of dense and porous zircônia produced by gel casting with gelatin as a gelling agent. **Ceramics international**, v. 35, p. 2481-2491, 2009.

VAKIFAHMETOGLU, C.; BULDU, M.; KARAKUSCU, A.; PONZONI, A.; ASSEFA, D.; SORARU, G. D. **Journal of the European Ceramics Society**, v. 35, p. 4447-4452, 2015.

VAKIFAHMETOGLU, C.; ZEYDANLI, D., COLOMBO, P. Porous polymer derived ceramics. **Materials Science and Engineering R**, v. 106, p. 1-30, 2016.

VASCONCELOS, W. L. Descrição da Permeabilidade em Cerâmicas Porosas. **Cerâmica**, v. 43, p. 120-123, 1997.

WOUTER, P. - Energy Performance of Building: Assessment of Innovative Technologies, **ENPER-TEBUC, Final Report**, 2004.

WU, C.; WANG, J.; YANCHEN, H.; ZHI, Z.; JIANG, T. ZHANG, J. WANG, S. Development of a novel starch-derived porous silica monolith for enhancing the dissolution rate of poorly water soluble drug. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, p. 201-206, 2012.

YAKUB, I. A. B.; DUA, J. B.; SOBOYEJO, W. O. A. B. N. Mechanical properties, modeling and design of porous clay ceramics. **Materials Science and Engineering A**, v. 558, p. 21-29, 2012.

YAO, D., YONGFENG, X., YU-PING, Z., KAI-HUI, Z., DONGLIANG, J. Fabrication porous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics via starch consolidation-freeze drying process. **Materials Letters**, v. 68, p. 75-77, 2012.

ZHANG, G. J.; YANG, H. F.; OHJI, T. Fabrication of Porous Ceramics with Unidirectionally Aligned Continuous Pores. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 84, p. 1395 -1397, 2001.

ZHANG, X-Y; WU, J-M; YANG, J-L. Pore morphology designs of porous  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based ceramics using  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poly-hollow microspheres as pore-forming agents. **Materials Letters**, v. 144, p. 39-42, 2015.