

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ**

**MONITORAMENTO POR MICROSCOPIA ÓPTICA E
PROCESSAMENTO DIGITAL DE IMAGENS DO PROCESSO
DE CONFORMAÇÃO CERÂMICA POR CONSOLIDAÇÃO
COM AMIDOS COMERCIAIS**

**Guaratinguetá
2007**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

TESSIE GOUVEA DA CRUZ

MONITORAMENTO POR MICROSCOPIA ÓPTICA E
PROCESSAMENTO DIGITAL DE IMAGENS DO PROCESSO DE
CONFORMAÇÃO CERÂMICA POR CONFORMAÇÃO COM AMIDOS
COMERCIAIS

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Projetos e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luis Rogerio de Oliveira Hein

Co-orientador: Prof. Dr. Elson de Campos

Guaratinguetá
2007

DADOS CURRICULARES

TESSIE GOUVÊA DA CRUZ

NASCIMENTO	14.12. – GUARATINGUETÁ / SP
FILIAÇÃO	Paulino da Cruz Terezinha Gouvêa da Cruz
1995/2000	Curso de Graduação Curso de Licenciatura em Física na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2001/2003	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

de modo especial, à minha família: papai, mamãe e meus dois irmãos Pablo e Piero.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meu Deus Jeová, fonte da minha vida e força. Agradeço pelas oportunidades em minha vida, minha família e meus amigos,

aos meus pais, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos,

ao meu orientador, *Prof. Dr. Luis Rogerio de Oliveira Hein* pela oportunidade de trabalhar junto ao seu grupo e com isso crescer profissionalmente,

ao meu co-orientador, *Prof. Dr. Elson de Campos* pela amizade e incentivo demonstrados ao longo de todos esses anos,

à minha grande amiga Maria Odila pela amizade e apoio demonstrados em todas as circunstâncias,

aos amigos Vânia e Lucas pela amizade e profissionalismo demonstrados durante todos os anos de pesquisa no grupo,

às amigas Midori e Raquel pela amizade e momentos de descontração,

aos funcionárias do DMT-FEG e Pós-Graduação pela prontidão em contribuir ao andamento da pesquisa,

aos professores de Combustão e Propulsão (LCP) do INPE de Cachoeira Paulista pelo apoio técnico e colaboração.

ao AMR (DIVISÃO DE MATERIAIS) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), pela colaboração e apoio técnico.

Este trabalho contou com apoio da

- FAPESP – Processos n.º 03/04217-2 e 03/06769-2

“ Quanto melhor é obter sabedoria do que o ouro!
E obter compreensão deve ser preferido a prata. ”

Provérbios 16:16 - *Bíblia Sagrada*

CRUZ, T. G. Monitoramento por microscopia óptica e processamento digital de imagens do processo de conformação cerâmica por consolidação com amidos comerciais. 2007. 132 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2007.

RESUMO

Este trabalho propõe uma metodologia, baseada no processamento digital de imagens, para o monitoramento do processo de conformação cerâmica com amidos comerciais. No estudo da formação dos canais porosos e o processo de gelatinização foi utilizada a microscopia óptica a quente e análise do comportamento dos amidos com o aumento da temperatura. Para a caracterização dos poros durante as etapas da sua formação, foi utilizada a reconstrução por extensão de foco. Como resultado complementar às técnicas utilizadas foi desenvolvida uma metodologia, com base em tratamento estatístico, para caracterização espacial da porosidade. Foi feito o mapeamento das concentrações de porosidade e visualização em 3-D dessas regiões.

PALAVRAS-CHAVE: porosidade, conformação com amido, análise de imagens, visualização 3-D.

CRUZ, T. G. Monitoring of starch consolidation casting ceramics process by light microscopy and digital image processing. 2007. 132 f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2007.

ABSTRACT

A methodology is proposed to establish standards for consolidation casting ceramics process with commercial starches, based on digital image processing. Hot stage light microscopy has been used to study porous channels formation and gelling process, evaluating starches behavior with temperature rising. Depth-from-focus reconstruction and quantitative microscopy have been applied to characterize pores during their formation. As an supplementary result, a new method for statistical based spatial characterization of porous three-dimensional distribution has been developed. It provides 3-D maps for visualization of porosities concentration distribution.

KEYWORDS: porosity, starch consolidation casting, image analysis, 3-D visualization

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01	- Principais etapas usualmente envolvidas no Processamento de Materiais Cerâmicos	25
FIGURA 02	- Tamanho e utilização dos poros	27
FIGURA 03	- Etapas na técnica de conformação por consolidação com amido ..	37
FIGURA 04	- Esquema do monitoramento do processo cerâmico com base na microscopia quantitativa	38
FIGURA 05	- Processamento das imagens de amido	40
FIGURA 06	- Esquema da varredura de imagens obtidas das amostras sinterizadas	45
FIGURA 07	- (a) Esquema: divisão em quadrantes de cada superfície da amostra fatiada; (b) Esquema de varredura na amostra sinterizada.	49
FIGURA 08	- Histograma da área dos amidos de (a) milho; (b) mandioca e (c) batata	54
FIGURA 09	- Histograma do Diâmetro médio de Feret dos amidos de (a) milho; (b) mandioca e (c) batata	55
FIGURA 10	- Figura 10 – Histograma da circularidade dos amidos de (a) milho; (b) mandioca e (c) batata.	56
FIGURA 11	- Histograma da razão de aspecto dos amidos de (a) milho; (b) mandioca e (c) batata.....	57
FIGURA 12	- Histograma do fator de forma dos amidos de (a) milho; (b) mandioca e (c) batata.....	58
FIGURA 13	- Comportamento do amido de batata entre 25-55°C	59
FIGURA 14	- Comportamento do amido de batata no intervalo de 70-85°C.....	60
FIGURA 15	- Comportamento do amido de milho com o aumento da temperatura	61
FIGURA 16	- Comportamento do amido de mandioca até a temperatura de 55° C	61
FIGURA 17	- Comportamento do amido de mandioca no intervalo de 70-85°C	62
FIGURA 18	- Comportamento dos amidos de milho+batata no intervalo de 35-59°C.....	63
FIGURA 19	- Comportamento dos amidos de batata + milho em suspensão num intervalo de 60-79°C	64
FIGURA 20	- Comportamento dos amidos de milho + mandioca	65

FIGURA 21	- Amidos de milho + mandioca no intervalo de 80-88°C	66
FIGURA 22	- Formação dos poros nas etapas de (a) gelatinização, (b) etapa da queima e (c) etapa de pré-sinterização	68
FIGURA 23	- Formação de Poros – (a) Imagem (reconstrução) da porosidade da cerâmica sinterizada; (b) , (c) e (d) Detalhe dos canais.....	69
FIGURA 24	- Mapa com a distribuição da porosidade das Faces (a)I, (b)II e (c)III	71
FIGURA 25	- Distribuição da porosidade das cerâmicas conformadas com (a) 15% , (b) 20% e (c) 25% de amido de batata.....	74
FIGURA 26	- Matrizes resultantes das amostras com (a) 15 % , (b) 20% e (c) 25%.....	75
FIGURA 27	- (a) e (b) Reconstrução da imagem conformada com amido de milho (c) Detalhe da porosidade e (d) amido de milho durante gelatinização.....	77
FIGURA 28	- Distribuição da porosidade (%) na face analisada	78
FIGURA 29	- (a) Formação porosa (b) comportamento do amido de mandioca..	79
FIGURA 30	- Distribuição da porosidade ao longo da (a) amostra 1, (b) amostra 2, (c) amostra 3, (d) amostra 4 e (e) amostra 5.....	80
FIGURA 31	- Matrizes binárias da (a) amostra 1; (b) amostra 2; (c) amostra 3; (d) amostra 4 e (e) amostra 5.....	82
FIGURA 32	- (a) Imagem reconstruída da amostra 1; (b) Reconstrução do mapa de elevação da superfície.....	84
FIGURA 33	- (a) Imagem reconstruída da amostra 2; (b) Reconstrução da superfície da amostra 2.....	85
FIGURA 34	- (a) Imagem reconstruída da amostra 3; (b) Reconstrução da superfície da amostra 3.....	85
FIGURA 35	- (a) Imagem reconstruída da amostra 4 e detalhe de regiões com poros isolados; (b) Detalhe de regiões com poros formados do estágio viscoso.....	86
FIGURA 36	- (a) Imagem reconstruída da amostra 5 e (b) Reconstrução da superfície.....	86
FIGURA 37	- (a) Imagem reconstruída da amostra 1; (b) amostra 3;(c) amostra 4. (d) amostra 5.....	88
FIGURA 38	- Imagem reconstruída (a) amostra 1; (b) amostra 2; (c) amostra 3.	89
FIGURA 39	Imagem reconstruída (a) amostra 4; (b) amostra 5.....	90
FIGURA 40	- Comportamento em Mapas de Cores - camadas longitudinais.....	94
FIGURA 41	- Comportamento em Mapas de Contorno - camadas longitudinais.	95

FIGURA 42 - Matrizes Binárias das camadas longitudinais	96
FIGURA 43 - Comportamento da porosidade em Mapas de Cores - camadas transversais	97
FIGURA 44 - Comportamento da porosidade em Mapas de Contorno - camadas transversais.	98
FIGURA 45 - Matrizes Binárias das camadas transversais	99
FIGURA 46 - Imagens criadas em função dos seus valores de porosidade para as camadas no sentido longitudinal	100
FIGURA 47 - (a) Agrupamento das imagens; (b) Mapeamento em volume da distribuição de porosidade	101
FIGURA 48 - Visualização das camadas	102
FIGURA 49 - Visualização da porosidade: (a) no topo da amostra e (b) base.....	102
FIGURA 50 - Variações da porosidade em rotações diferentes	103

LISTA DE TABELAS

TABELA 01	- Influência da porosidade nas propriedades	28
TABELA 02	- Estrutura dos diferentes amidos	29
TABELA 03	- Morfologia dos diferentes amidos	29
TABELA 04	- Temperaturas de gelatinização para os diferentes amidos	30
TABELA 05	- Proporções de sólidos e líquidos adicionadas na rota de processamento	35
TABELA 06	- Quantidade de amido de batata, mandioca e milho no processamento	35
TABELA 07	- Quantidade de amido de batata e milho adicionadas no processamento	36
TABELA 08	- Quantidade de amido de batata e mandioca no processamento ...	36
TABELA 09	- Quantidade de amido de mandioca e milho no processamento ...	36
TABELA 10	- Parâmetros para determinação do campo de amostragem	51
TABELA 11	- Parâmetros morfológicos do amido de batata.	51
TABELA 12	- Parâmetros morfológicos do amido de mandioca	52
TABELA 13	- Parâmetros morfológicos do amido de milho.....	53
TABELA 14	- Porosidade nas diferentes cerâmicas conformadas com amido de batata	73
TABELA 15	- Valores da Segregação das poros	76
TABELA 16	- Resultados da Fração Porosa Média das amostras cerâmicas	79
TABELA 17	- Variação da Porosidade nas amostras cerâmicas.....	81
TABELA 18	- Valores de Segregação das poros.....	82
TABELA 19	- Valores dos Parâmetros nas camadas longitudinais.....	91
TABELA 20	- Valores dos Parâmetros nas camadas transversais	93
TABELA 21	- Variação dos Índices de segregação nas camadas longitudinais e transversais	93
TABELA 22	- Amostra 30% amido batata - fração Porosa da Face 1	122
TABELA 23	- Amostra 30% amido batata - fração Porosa da Face 2	122
TABELA 24	- Amostra 30% amido batata - fração Porosa da Face 3	122
TABELA 25	- Porosidade da amostra com 15% de amido de batata	123

TABELA 26	- Porosidade da amostra com 20% de amido de batata	123
TABELA 27	- Porosidade da amostra com 25% de amido de batata	123
TABELA 28	- Amostra com milho+batata - porosidade na amostra 1	124
TABELA 29	- Amostra com milho+batata - porosidade na amostra 2	124
TABELA 30	- Amostra com milho+batata - porosidade na amostra 3.....	124
TABELA 31	- Amostra com milho+batata - porosidade na amostra 4.....	125
TABELA 32	- Amostra com milho+batata - porosidade na amostra 5.....	125
TABELA 33	- Frações porosas da região da camada 1 - corte longitudinal	125
TABELA 34	- Frações porosas da região da camada 2 - corte longitudinal	126
TABELA 35	- Frações porosas da região da camada 3 - corte longitudinal	126
TABELA 36	- Frações porosas da região da camada 4 - corte longitudinal	126
TABELA 37	- Frações porosas da região da camada 5 - corte longitudinal	127
TABELA 38	- Frações porosas da região da camada 6 - corte longitudinal	127
TABELA 39	- Frações porosas da região da camada 7 - corte longitudinal	127
TABELA 40	- Frações porosas da região da camada 8 - corte longitudinal	128
TABELA 41	- Frações porosas da região da camada 9 - corte longitudinal	128
TABELA 42	- Frações porosas da região da camada 10 - corte longitudinal	128
TABELA 43	- Frações porosas da região da camada 1 - corte transversal	129
TABELA 44	- Frações porosas da região da camada 2 - corte transversal	129
TABELA 45	- Frações porosas da região da camada 3 - corte transversal	129
TABELA 46	- Frações porosas da região da camada 4 - corte transversal	130
TABELA 47	- Frações porosas da região da camada 5 - corte transversal	130
TABELA 48	- Frações porosas da região da camada 6 - corte transversal	130
TABELA 49	- Frações porosas da região da camada 7 - corte transversal	131
TABELA 50	- Frações porosas da região da camada 8 - corte transversal	131
TABELA 51	- Frações porosas da região da camada 9 - corte transversal	131
TABELA 52	- Frações porosas da região da camada 10 - corte transversal	132

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 MATERIAIS CERÂMICOS – ASPECTOS GERAIS	23
2.2 CERÂMICAS POROSAS	27
2.3 CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO	28
2.4 CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 MATERIAIS	34
3.1 FABRICAÇÃO DAS CERÂMICAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO	34
3.3 CARACTERIZAÇÃO BASEADA NA MICROSCOPIA QUANTITATIVA	38
3.3.1 Caracterização na Etapa da Preparação da Barbotina – Caracterização morfológica dos amidos em temperatura ambiente por microscopia quantitativa	39
3.3.2 Caracterização na Etapa de Gelatinização – Caracterização e determinação da temperatura de gelatinização dos amidos por microscopia com platina aquecida	42
3.3.3 Caracterização nas Etapas da Queima e Pré-Sinterização – Caracterização da formação de poros por reconstrução de extensão de foco	43
3.3.4 Caracterização na Etapa de Sinterização	44
3.3.4.1 Caracterização da porosidade por Reconstrução por extensão de foco	44
3.3.4.2 Caracterização da distribuição da porosidade ao longo da amostra por Microscopia Quantitativa	44
3.3.4.3 Caracterização da distribuição espacial da porosidade ao longo da amostra por Microscopia Quantitativa	45
3.3.4.4 Caracterização da distribuição espacial com a Reconstrução 3-D	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 CARACTERIZAÇÃO NA ETAPA DA PREPARAÇÃO DA BARBOTINA	51
4.2 CARACTERIZAÇÃO NA ETAPA DE GELATINIZAÇÃO	58
4.3 CARACTERIZAÇÃO NAS ETAPAS DE GELATINIZAÇÃO, QUEIMA E PRÉ-SINTERIZAÇÃO	67
4.4 CARACTERIZAÇÃO NA ETAPA DE SINTERIZAÇÃO	69
4.4.1 Cerâmicas com proporções diferentes de amido de batata	73
4.4.2 Cerâmicas com amido de milho	76
4.4.3 Cerâmicas com amido de mandioca	78
4.4.4 Cerâmicas com adição de amido de milho+batata	79
4.4.5 Cerâmicas com adição de amido de mandioca+batata	87
4.4.6 Cerâmicas com adição de amido de milho+mandioca	89
4.5 MAPEAMENTO EM VOLUME	91
4.5.1 Caracterização das camadas no sentido longitudinal e transversal	91
4.5.2 Mapeamento 3-D	97

5 CONCLUSÃO	104
BIBLIOGRAFIA.....	105
ANEXOS	115

1. INTRODUÇÃO

Na pesquisa de novos materiais, as cerâmicas porosas possuem um grande potencial para aplicações em muitas áreas. Diversas técnicas são empregadas para a obtenção de cerâmicas porosas (KIM, 2002; LEMOS, 2000). No método de agentes fugitivos, os poros resultantes têm tamanhos e forma relacionados com a morfologia dos agentes orgânicos. O tipo de poro, aberto ou fechado, vai depender da maneira como o material orgânico se distribuiu no corpo cerâmico. A técnica de conformação por consolidação com amido, que se baseia na característica de gelificação, é um exemplo desse método utilizado na obtenção de cerâmicas porosas (LYCKEFELDT & FERREIRA, 1998). Essa técnica tem sido pesquisada em virtude do baixo custo e fácil reprodutividade.

A microestrutura da cerâmica, em especial sua porosidade, está diretamente ligada à sua aplicação (DEHOFF, 1999). A porosidade em termos de fração de volume, tamanho e geometria é importante para obter propriedades particulares no produto final. Na caracterização dos poros as principais técnicas utilizadas são: Método de Arquimedes, Porosimetria com Mercúrio e Picnometria a Hélio. É importante ressaltar que todas essas técnicas utilizadas possuem algumas limitações com respeito ao tamanho dos poros e ao fato de serem poros abertos, fechados ou interconectados.

A técnica baseada no Princípio de Arquimedes, embora simples e de baixo custo operacional, não leva em consideração poros fechados e não distingue duas amostras com porosidades similares (ANDREOLA, 2000).

A Porosimetria com Mercúrio não considera poros fechados e determina somente os poros abertos conectados à superfície externa da amostra. Grandes poros conectados à superfície por canais de menor diâmetro terão seus respectivos volumes indicados por pressões que correspondem à dos canais de comunicação (PALLONE, 1995).

A Picnometria por Hélio mede poros fechados e abertos, mas não determina o diâmetro do poro ou a distribuição do tamanho de poro. A porosidade fechada não

pode ser medida diretamente, entretanto, isso é feito indiretamente pela determinação do volume total dos poros (ANDREOLA, 2000).

Enquanto tais técnicas possibilitam avaliar, quase sempre, um único parâmetro quantitativo (GROEN et al, 2003; TSURU et al, 2001), a materialografia quantitativa permite estudar uma mesma amostra em vários contextos, através de parâmetros globais, como frações de área, de fases e porosidade e específicos: como fatores de forma e tamanho de partículas, poros e outros constituintes da microestrutura (LEOFANT, 1997). Com uma boa amostragem e preparação ceramográfica adequada pode-se obter 95% de confiança nos resultados encontrados (TOWLER, 1990). O crescente desenvolvimento do processamento e análise de imagens tem feito da microscopia quantitativa uma técnica cada vez mais relevante na caracterização dos materiais (ABIDI et al, 1998; ALBUQUERQUE et al, 2000; ANDRADE et al, 1993; CARLE et al, 1991; GONZALEZ, 2000; MASSELIN et al, 2001; MICHELSEN et al, 2000; MORA et al, 1998; GONZALEZ, 1992; OULHAMA et al, 1997). Quando comparada com as demais técnicas, a microscopia quantitativa também mostra superioridade em relação a caracterização da porosidade, porque mede: os dois tipos de porosidade, aberta e fechada, bem como a distribuição da porosidade ao longo da amostra, além do ensaio não ser destrutivo, possibilitando o uso da mesma amostra em diferentes caracterizações. Recentemente, algumas técnicas, com base no processamento de imagens, tem utilizado a reconstrução em 3-D para a caracterização morfológica dos poros (LEE(a), 2006; SIDHU, 2004; SIGH, 2005). Dependendo do material, processamento e escala microestrutural de interesse, tem-se usado técnicas que incluem tomografia computadorizada, mapeamento por ressonância magnética e seccionamento serial (LEE(b), 2006). A técnica de seccionamento serial tem sido utilizada em caracterização e investigação de materiais opacos (WU, 2002), fazendo uso de equipamentos de metalografia e microscópio óptico com passo motorizado (SPOWART, 2003).

Este trabalho propõe uma metodologia, baseada no processamento digital de imagens, que estabelece padrões de monitoramento do processo de conformação cerâmica com amidos comerciais. Para o estudo da formação dos canais porosos e o processo de gelatinização foi utilizada a microscopia óptica a quente e análise do

comportamento dos amidos com o aumento da temperatura. Para a configuração morfológica e a densidade dos poros durante as etapas da formação porosa, foram utilizadas técnicas de microscopia quantitativa baseadas na reconstrução por extensão de foco. Para a análise espacial da distribuição dos poros, como dado complementar, as técnicas utilizadas na caracterização de cerâmicas porosas, foi desenvolvida uma metodologia em que o resultado é a reconstrução e visualização em 3-D das regiões porosas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS CERÂMICOS – ASPECTOS GERAIS

Os materiais cerâmicos, ou cerâmicas, compreendem todos os materiais inorgânicos não metálicos, de emprego em engenharia, ou produtos químicos inorgânicos (exceto os metais e suas ligas), que são utilizáveis após tratamento em temperaturas elevadas (ANUÁRIO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2003; NORTON,1973; VAN VLACK,1973). Algumas características importantes dos materiais cerâmicos estão: sua resistência mecânica; alta dureza; estrutura cristalina complexa; e suas características como isolante térmico e elétrico (ZAVAGLIA, 1991).

Os materiais cerâmicos podem ser classificados em dois grupos:

a) cerâmicas tradicionais: essas cerâmicas são obtidas a partir de matérias primas naturais, tais como argilo-minerais e areia (GEIGER, 2000).

b) cerâmicas avançadas: cerâmicas de engenharia ou cerâmicas tecnológicas, materiais que exibem propriedades mecânicas superiores, resistência a corrosão/oxidação, propriedades térmicas, elétricas, ópticas ou magnéticas. São obtidas a partir de óxidos, nitretos e boretos de alta pureza, possuem uma composição definida e o tamanho, a forma e a distribuição das partículas são controladas (PADILHA, 1997). As cerâmicas avançadas são divididas em duas categorias: *cerâmicas estruturais*, que são aproveitadas as vantagens tecnológicas propiciadas pelos materiais, incluem aplicações industriais como ferramentas de corte e componentes de engenharia; e *cerâmicas funcionais*, que possuem propriedades altamente especializadas, tais como funções elétricas (substratos de circuitos integrados, isolantes, capacitores), funções químicas (reatores de alta temperatura, suporte para enzimas, detetores de hidrocarbonetos), funções térmicas (refratários, radiadores de infravermelho), e funções biológicas (implantes, filtros biológicos) (ZAVAGLIA,1991;ANUÁRIO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2003).

Nos últimos anos, o estudo de materiais cerâmicos vem evoluindo muito rapidamente, principalmente nas pesquisas relacionadas com cerâmicas avançadas. As diversas aplicações envolvendo materiais justificam a necessidade de uma melhor compreensão dos parâmetros responsáveis pelas propriedades destas cerâmicas (LIANG, 2001). Alguns exemplos destas aplicações são: em células solares (GEBEYEHU et al, 2000), catalisadores (PASSALACQUA et al, 2001), termistores (FANG et al, 2001), capacitores (DITTRICH et al, 2000), sistemas contra surtos de energia (FANG, 2001), sistemas sensores para gases - tóxicos, poluentes, combustíveis e de umidade (BASU et al,2001; MULLER, 2001; SBERVEGLIERI et al, 2000) e como biocerâmicos (KAWACHI, E. Y. et al, 2000). Neste contexto as cerâmicas de TiO_2 , na forma porosa(LIANG, Y. et al, 2001), apresentam o uso difundido como biocerâmico por apresentar uma resposta interfacial mínima que não resulta na ligação ou na rejeição do tecido do hospedeiro, formando uma cápsula fibrosa ao redor do material (KAWACHI, E. Y. et al, 2000; POLONCHUCK , L. et al, 2000; TAMPIERI, 2001).

Os processos de fabricação empregados na obtenção de cerâmicas assemelham-se total ou parcialmente. Essa variação é consequência do tipo de peça ou material que se deseja obter. De uma forma geral, as principais etapas envolvidas no processamento de materiais cerâmicos podem ser observadas na Figura 1.

O tamanho do pó e a distribuição do tamanho do pó têm um efeito significativo sobre as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do produto final. Embora se saiba que em alguns casos essas informações são fornecidas (produtos comerciais) é de interesse que tais informações sejam checadas com o único objetivo de controle da qualidade do produto final. Por essas razões, a *matéria prima particulada* passa, normalmente, por um processo de caracterização e de acordo com o objetivo do processo e características das matérias-primas, como dureza e tamanho dos grãos, fragmentos a moer ou a granulometria final desejada; é feita a preparação do pó (mistura ou moagem).

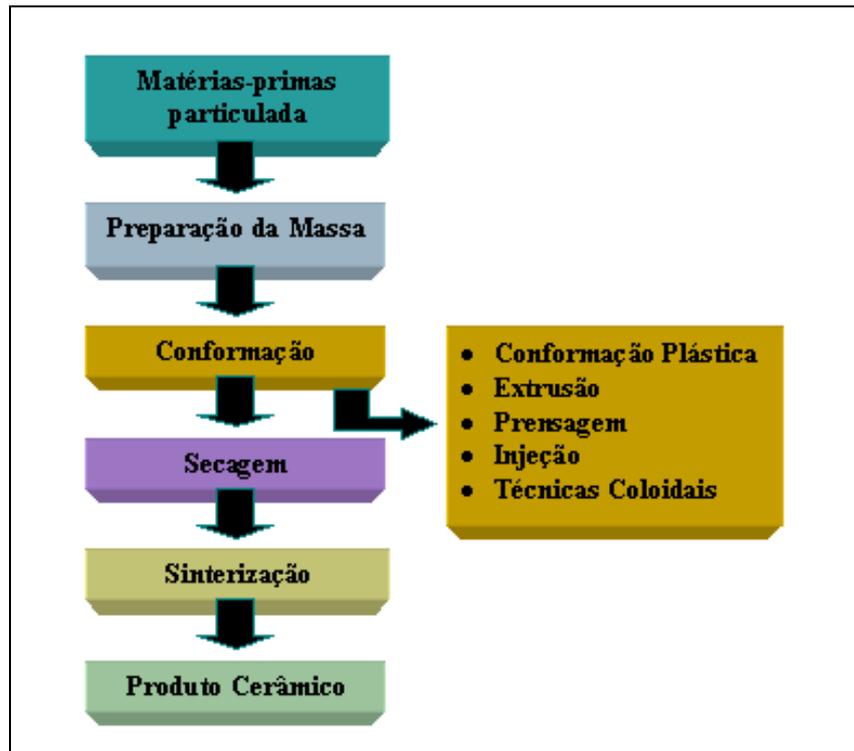


Figura 1 – Principais etapas usualmente envolvidas no Processamento de Materiais Cerâmicos (PANDOLFELLI, 2000).

O tamanho do pó e a distribuição do tamanho do pó têm um efeito significativo sobre as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do produto final. Embora se saiba que em alguns casos essas informações são fornecidas (produtos comerciais) é de interesse que tais informações sejam checadas com o único objetivo de controle da qualidade do produto final. Por essas razões, a *matéria prima particulada* passa, normalmente, por um processo de caracterização e de acordo com o objetivo do processo e características das matérias-primas, como dureza e tamanho dos grãos, fragmentos a moer ou a granulometria final desejada; é feita a preparação do pó (mistura ou moagem).

A próxima etapa do processamento é a *preparação da massa* para posteriormente ocorrer a etapa de conformação. Os diferentes tipos de massa são preparados de acordo com a técnica a ser empregada para dar forma às peças. De uma forma geral, as massas podem ser classificadas em:

⇒ suspensão: também chamada barbotina, para a obtenção de peças em moldes de gesso ou poliméricos. Normalmente são preparadas em tanques com

agitação mecânica e moinho de bolas, onde são colocadas as matérias-primas, os aditivos (defloculante, que tem por função a individualização das partículas e a redução do teor de água) e água;

⇒ massas secas ou semi-secas: na forma granulada, para obtenção de peças por prensagem;

⇒ massas plásticas: para obtenção de peças por extrusão, seguida ou não de torneamento ou prensagem;

A etapa seguinte é a *conformação*, que visa dar ao objeto cerâmico a forma mais próxima do produto final. Existem diversos processos para dar forma às peças cerâmicas, e a seleção deles depende fundamentalmente de fatores como geometria e características finais do produto. Os métodos mais utilizados são o da colagem, prensagem, extrusão e torneamento.

Após a etapa de conformação, as peças em geral continuam a conter água, proveniente da preparação da massa. Para evitar tensões e, conseqüentemente, defeitos nas peças, é necessário eliminar essa água, de forma lenta e gradual. Por isso, na etapa da *secagem* exige-se que se conheça a distribuição de líquidos no interior da peça e a cinética da movimentação (VAN VLACK, 1973). O tempo e a temperatura de secagem (que costuma variar de 50°C a 150°C) devem ser determinados com o objetivo de se evitar danificar a peça cerâmica com trincas ou empenamento, decorrentes das variações de volume.

Depois de secas as cerâmicas são submetidas a um tratamento, isto é, *sinterizadas* em temperaturas que variam de 700 a 1800°C, em fornos contínuos ou intermitentes, dependendo da composição e das propriedades desejadas (SILVA & JUNIOR, 1998). Durante esse tratamento ocorre uma série de transformações em função dos componentes da massa, tais como: perda de massa, desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea e crescimento dos grãos.

Normalmente, a maioria dos produtos cerâmicos é retirada dos fornos e remetida ao consumo. Parâmetros tais como: tipo do material, densidade inicial, área superficial e tamanho de partícula entre outras, devem ser monitorados durante todo o processamento dos materiais. Tendo em mente o objetivo final, variáveis que

influenciam na sinterização devem ser estipuladas e controladas, sendo estas: atmosfera de sinterização, temperatura, tempo e taxa de aquecimento.

2.2 CERÂMICAS POROSAS

Existem muitos materiais porosos com tamanho de poros variando de 0,1nm a 10mm. Os poros são classificados (TAKAHASHI and FUJI, 2002) como:

- Microporo: \varnothing varia de 1Å a 2nm;
- Mesoporo: \varnothing varia de 2nm a 50nm;
- Macroporo: \varnothing superior a 50nm.

Quando se considera a função mecânica desses materiais, o nível de porosidade e a distribuição porosa, é importante definir o tamanho dos poros. Tamanhos típicos de poros e alguns exemplos de sua utilização são observados na Figura 2.

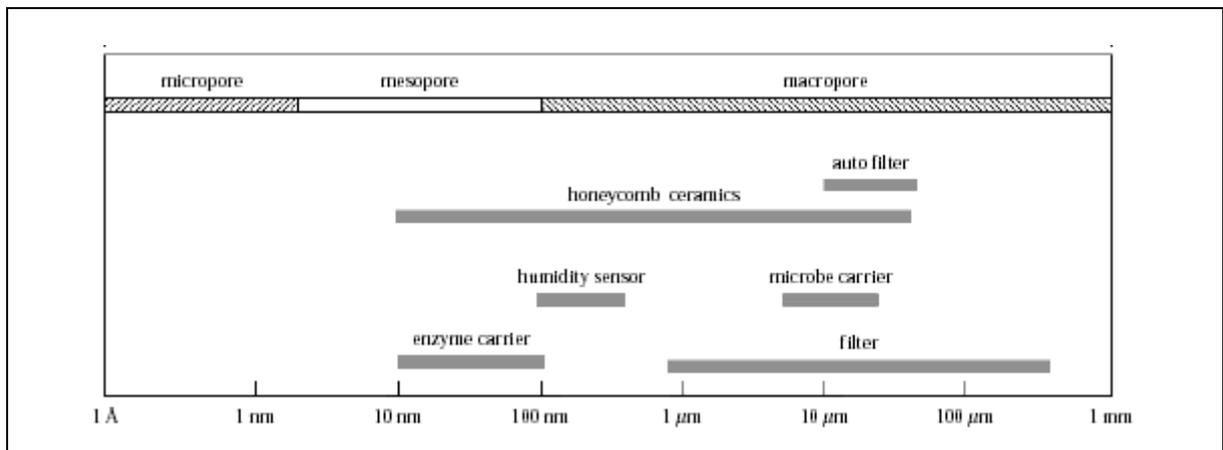


Figura 2 – Tamanho e utilização dos poros (Adaptado do TAKAHASHI, 2002).

Parâmetros incluindo porosidade, forma dos poros, conectividade dos poros, poros abertos e/ou fechados definem a função a qual a cerâmica é destinada, segundo RICE. A influência da porosidade em algumas propriedades pode ser observada na Tabela 1.

Para a obtenção de cerâmicas porosas, as técnicas utilizadas, normalmente, envolvem a dispersão dos pós em líquido e a modelagem é feita por colagem, injeção ou tape casting. Porém, existem técnicas chamadas de conformação direta em que os

moldes são impermeáveis, permitindo uma boa homogeneidade do material e logo, melhor controle da contração durante a sinterização e das dimensões finais dos corpos de prova. São exemplos desta família: reação de polimerização (gel casting), destabilização (consolidação por coagulação direta, DCC), reações de policondensation (solidificação assistida por hidrólise, HAS) e refrigeração ou glacial (Quick Set).

Dependência da Porosidade	Exemplos das Propriedades
Não depende da porosidade	parâmetros de rede, volume da célula unitária, expansão térmica, densidade, capacidade térmica por unidade de peso.
Depende somente da quantidade da porosidade	densidade aparente, constante dielétrica, capacidade térmica por unidade de volume.
Depende da quantidade e característica da porosidade	Propriedades mecânicas, condutividade elétrica e térmica.

Tabela 1 – Influência da porosidade nas propriedades (Adaptado de RICE, 1998).

Cada uma destas técnicas tem vantagens e desvantagens, mas em sua maioria requer equipamentos de alto valor e custos razoáveis para a produção. Na família da conformação direta, um método amplamente difundido e relativamente fácil e barato é a técnica da conformação por consolidação com amido.

2.3 CONFORMAÇÃO POR CONSOLIDAÇÃO COM AMIDO

Essa técnica da família dos métodos de conformação direta se baseia nas propriedades fundamentais do amido.

O amido tem como característica a capacidade de formar gel em água, o que o torna um material com capacidade de ser utilizado como ligante e elemento formador de poros. O amido é constituído de dois polissacarídeos, sendo um de cadeia linear, a amilose, e outro de cadeia altamente ramificada, a amilopectina. Em geral, o amido

está constituído por uma fração de cerca de 20% de amilose (solúvel em água) e por uma formação de cerca de 80% de amilopectina que é insolúvel em água (CAMARGO,1986). A proporção de cada cadeia varia de acordo com a espécie vegetal que gerou o amido (Tabela 2).

Espécie	% de Amilose	% Amilopectina
Milho	23 a 24	77 a 76
Batata	18 a 20	80 a 82
Trigo	25 a 30	70 a 75
Mandioca	17 a 20	80 a 83

Tabela 2 – Estrutura dos diferentes amidos (Adaptado de HEGENBART, 1996).

Estas variações têm influência direta nas propriedades reológicas das pastas e géis de cada amido. A amilose confere ao amido suas propriedades de gel em suspensão aquosa. As unidades de glicose que constituem as cadeias poliméricas no amido expõem um grande número de grupos hidroxilas, e portanto conferem ao grão um caráter fortemente hidrofílico. Geralmente a amilose é responsável pela formação de gel e a amilopectina determina o comportamento da viscosidade.

Portanto, amidos com altos índices de amilose têm predominância de suas propriedades gelificantes (HEGENBART, 1996). O amido granular é normalmente branco, denso e insolúvel em água à temperatura ambiente, variando em tamanho de 2 a 170 μm (Tabela 3). No que diz respeito à sua forma, os grânulos de amido podem ser esféricos simétricos ou assimétricos, discos simétricos ou assimétricos e alguns têm forma poliédrica (HEGENBART, 1996).

Tipo do Amido	Tamanho (μm)	Forma
Milho	5-20	Poliédrico irregular
Batata	15-75	Oval
Trigo	2-40	Esférica
Mandioca	5-25	Esférica Irregular

Tabela 3 – Morfologia dos diferentes amidos(Adaptado de HEGENBART, 1996).

A insolubilidade do amido em água abaixo de 50°C permite que este seja processado em temperatura ambiente sem impacto significativo em sua estrutura. O amido puro em contato com a água fria, sob agitação, produz uma suspensão leitosa e opalescente, uma vez que é insolúvel em água (CAMARGO, 1986).

Entretanto, em contato com a água aquecida, ao redor de 60 °C, não formará uma suspensão. Grãos de amidos em água e com a temperatura aumentada gradualmente, não sofrem mudanças significativas até se atingir uma determinada temperatura, mais exatamente um intervalo de temperatura, que é chamada de *temperatura de gelatinização*.

Nesta faixa, específica para cada tipo de amido, a energia cinética do sistema é suficiente para enfraquecer as ligações de hidrogênio no interior do grânulo, resultando na desorganização granular e hidratação dos polímeros naturais. As cadeias de amilose e de amilopectina são rompidas e os grãos de amido nessas regiões começam a intumescer e, como consequência disto, algumas moléculas de amilose passam do grânulo para a solução.

É também observável o aumento da viscosidade até o ponto em que o aumento da temperatura provoca o rompimento dos grânulos, liberando as moléculas de amilose e amilopectina formando soluções consideravelmente viscosas (BOBBIO & BOBBIO, 1989). Dependendo do tipo e da concentração a temperatura de gelatinização pode variar de 55 a 80°C (LYCKEFELDT & FERREIRA, 1998). As temperaturas de gelatinização para diferentes amidos são observadas na Tabela 4.

Espécie	Temperatura (°C)
Milho	62-72
Trigo	70-75
Mandioca	52-64
Batata	58-66

Tabela 4 – Temperaturas de gelatinização para os diferentes amidos (Adaptado de HEGENBART, 1996).

Se após o intumescimento o grânulo de amido receber mais calor, porém, em presença de pequena quantidade de água haverá a formação de uma pasta rígida, uma vez que as moléculas se unem diante da insuficiência de água. Deixando as pastas ao ambiente por tempo prolongado elas endurecem, porque aumentam a resistência entre os canais. As moléculas, como numa operação de recristalização, se unem umas as outras. Esse comportamento é chamado de fenômeno da retrogradação.

O intumescimento dos grãos e, portanto, o aumento da viscosidade das soluções está relacionado com a quantidade de água presente; a 120°C todos os grãos estarão dissolvidos. Durante este processo de gelatinização os grânulos sofrem um rápido e irreversível crescimento pela absorção da água, que resulta em um aumento de tamanho de até 25 vezes o original, sem perder a forma, adquirindo um aspecto transparente e viscoso. (LYCKEFELDT & FERREIRA, 1998; CAMARGO, 1986) .

Quando soluções de amido são resfriadas à temperatura ambiente, ou mesmo temperaturas mais baixas, haverá a formação de géis ou de precipitados microcristalinos, dependendo da concentração das soluções e da velocidade de resfriamento. Soluções concentradas e resfriadas rapidamente tendem a formar géis, enquanto soluções mais diluídas, deixadas em repouso, tendem a precipitar (BOBBIO & BOBBIO, 1989). Os amidos de origens diferentes retrogradam a taxas diferentes, devido ao teor de amilose presente nos grânulos (HEGENBART, 1996).

Quando suspensões aquosas de pós cerâmicos e amido são derramados em moldes e elevados a temperaturas entre 60 a 80°C ocorre o crescimento das partículas de amido, através da absorção da água da barbotina, promovendo a aglomeração das partículas cerâmicas, e conseqüentemente a conformação de um corpo sólido. Além disso, estas partículas ao incharem agem como ligantes, o que permite retirar o corpo sólido do molde após a secagem (LYCKEFELDT & FERREIRA, 1998).

Após a queima do amido e sinterização da matriz cerâmica o material obtido tem porosidade correspondente ao tamanho, forma e quantidade original das partículas de amido, incluindo o crescimento durante sua consolidação.

A obtenção de cerâmicas porosas utilizando o método da conformação com amidos vem sendo estudada visando a produção de peças de geometria complexa (KIM, J. G. ET AL, 2002; LEMOS, A. F. et al, 2000). Inicialmente os estudos visavam

somente a obtenção de cerâmicas porosas, porém com o avanço das pesquisas foi possível se obter cerâmicas de baixa porosidade e elevada resistência mecânica, demonstrando sua grande versatilidade no controle de formações porosas (LIANG, Y. et al, 2001). Em função da morfologia das partículas, os poros resultantes dos amidos possuem tamanhos e forma diferentes, o que resulta em cerâmicas com características mecânicas distintas.

2.4 CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS

Existem vários métodos para caracterização e determinação da porosidade, que são classificados como métodos diretos e indiretos (PALATIO, 1999). Entre eles se destacam:

- *Densidade aparente* (anexo I) – Absorção de água ou densidade aparente é uma técnica utilizada em caracterização na indústria cerâmica porque é simples e barata. Essa técnica embora seja simples e de baixo custo operacional, não permite levar em consideração os poros fechados, além de não conseguir distinguir duas amostras com porosidade quase similares (ANDREOLA, 2000). Uma consideração importante a ser feita é que embora se trate de uma técnica simples, em função da maneira em que é desenvolvida, existem limitações no que diz respeito ao operador, construção do equipamento, forma dos poros e sua distribuição.

- *Porosimetria com mercúrio* (anexo II) - A porosimetria por intrusão de mercúrio é considerada uma técnica importante para a descrição quantitativa da estrutura porosa de um sólido (TEIXEIRA, 2001). A técnica de porosimetria por mercúrio é considerada como uma técnica fácil e rápida de ser aplicada com a vantagem de usar um número pequeno de amostra para caracterização (ROELS, 2001). Sua caracterização é feita para intervalo de mesoporos e macroporos (LEOFANTI, 1997). Detecta porosidade aberta com precisão, mas tem valores inferiores quando comparados com outras técnicas, porque é incapaz de penetrar em porosidade fechada. Por isso ao considerar os

resultados obtidos como válidos, devem se considerar parâmetros como: modelo geométrico dos poros; valor do ângulo de contato entre o mercúrio e a superfície da amostra (DESHPANDE, 2004).

- *Análise de imagens (microscopia quantitativa)* - Através de parâmetros globais, como a frações de área, de fases e porosidade locais, como fatores de forma e tamanho de partículas, poros e outros constituintes da microestrutura são caracterizados (MATEJICEK, 2006). Considerando experimentos específicos e determinadas condições metalográficas pode-se obter 95% de confiança nos resultados obtidos (TOWLER, 1990).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para a fabricação de peças cerâmicas porosas, por conformação com amido, optou-se pelo uso do dióxido de titânio, que é um sólido de coloração branca, que se apresenta em forma de pó, sendo utilizado em catálise, em membranas orgânicas e no tratamento da água. O TiO_2 , portanto, pode ser utilizado em diversas aplicações, inclusive quanto ao aspecto de suas propriedades de ação bacteriológica já há tempos confirmadas (MATSUNAGA, 1988). Este sólido pode se apresentar na sua estrutura cristalina, sob a forma de rutilo, anatase ou ilmenita, sendo que neste trabalho será utilizado o rutilo. De um modo geral, sua densidade média é de $4,25 \text{ g/cm}^3$ e limite de cisalhamento variando entre 69 e 103 MPa. Seu módulo de Young é de aproximadamente 283 GPa e a condutividade térmica de $8,8 \text{ W/m.K}$, a 400K (KINGERY, 1976). Outra vantagem prática da utilização do dióxido de titânio na realização deste trabalho é a facilidade de sua observação por microscopia óptica de reflexão, o que possibilita uma sensível redução nos custos operacionais, em relação ao uso de outras técnicas, como a microscopia eletrônica de varredura.

Na escolha dos amidos, optou-se por estudar amidos estrutural e morfologicamente diferentes: o amido de milho com densidade igual a $1,524 \text{ g/cm}^3$ (produzido por Sustentare Produtos Alimentícios Ltda), o de batata com densidade igual a $1,542 \text{ g/cm}^3$ (produzido pela YOKI Alimentos S.A.) e o amido de mandioca com densidade igual a $1,550 \text{ g/cm}^3$ (fabricado pela Dafap's Industria e Comércio de Produtos Alimentícios Ltda).

3.2 FABRICAÇÃO DAS CERÂMICAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Com o objetivo de se monitorar, caracterizar e controlar os parâmetros de porosidade de cerâmicas obtidas por conformação com amidos comerciais, baseando-se em técnicas relacionadas ao processamento e análise de imagens, foram fabricadas diversas composições de cerâmicas porosas.

Foram fabricadas cerâmicas variando-se a quantidade de amidos de batata, milho e mandioca. A Tabela 5 mostra as composições de sólido e líquido e na Tabela 6 as variações nas proporções dos diferentes amidos. Numa etapa seguinte, foi usada a mistura dos amidos (batata, mandioca e milho) na fabricação das cerâmicas. A composição é apresentada na Tabela 5 e as proporções entre dois amidos (batata + milho / batata + mandioca / mandioca + milho) são apresentadas nas Tabelas 7 – 9.

Tabela 5 – Proporções de sólidos e líquidos adicionadas na rota de processamento.

Tipo do Amido	Proporção na Composição		
	50% sólido		50% líquido
	amido	dióxido de titânio	H ₂ O
Batata	30%	20%	50%
	25%	25%	50%
	20%	30%	50%
	15%	35%	50%
Milho	20%	30%	50%
Mandioca	20%	30%	50%
Batata + Milho	20%	30%	50%
Batata + Mandioca	20%	30%	50%
Mandioca + Milho	20%	30%	50%

Tabela 6 – Quantidade de amido de batata, mandioca e milho no processamento.

Amostra	Amido	Proporção
1	Batata	30%
2	Batata	25%
3	Batata	20%
4	Batata	15%
5	Milho	20%
6	Mandioca	20%

Tabela 7 – Quantidades de amido de batata e milho adicionadas no processamento.

Amostra	Amido de milho	Amido de batata
1	5%	95%
2	25%	75%
3	50%	50%
4	75%	25%
5	95%	5%

Tabela 8 – Quantidades de amido de batata e mandioca no processamento.

Amostra	Amido de Mandioca	Amido de Batata
1	5%	95%
2	25%	75%
3	50%	50%
4	75%	25%
5	95%	5%

Tabela 9 – Quantidades de amido de mandioca e milho no processamento.

Amostra	Amido de Milho	Amido de Mandioca
1	5%	95%
2	25%	75%
3	50%	50%
4	75%	25%
5	95%	5%

Após a definição das proporções de cada cerâmica, foram seguidas as etapas descritas na Figura 3.

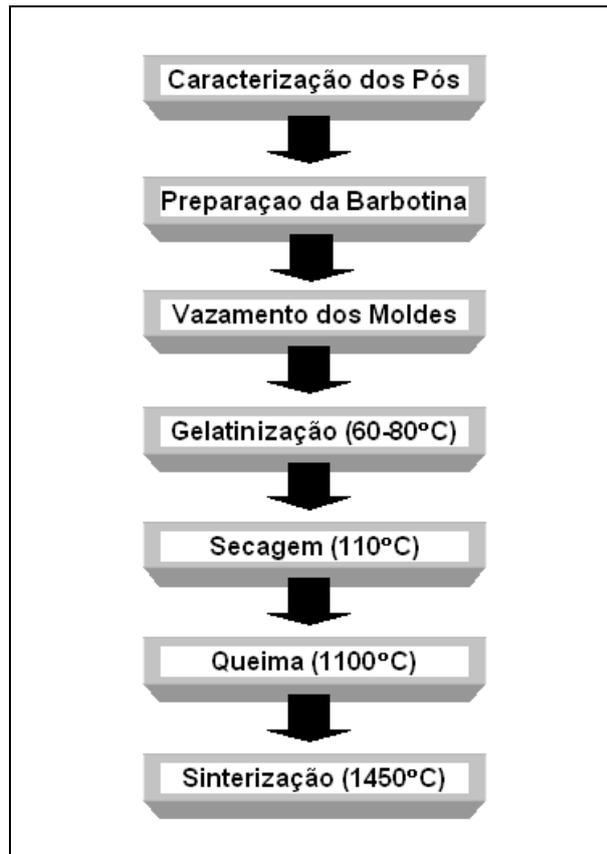


Figura 3 – Etapas na técnica de conformação por consolidação com amido.

Inicialmente, os pós secos são peneirados, visando diminuir aglomerados e agregados, e depois juntamente com a água e o defloculante, são colocados por 30 min em um agitador mecânico. Devido à capacidade do amido de atuar como ligante é preciso cautela nesta etapa para que não ocorra a aglomeração. Em seguida, a barbotina precisa ser colocada num moinho de bolas, com o objetivo de obter uma melhor homogeneização da suspensão.

O tempo de moagem ficou estabelecido em 30 min, este tempo de moagem foi estipulado com o objetivo de evitar um número muito grande de quebras das partículas de amido. Com a barbotina já pronta, dá-se a etapa de preenchimento dos moldes. Foram utilizados moldes cilíndricos de plástico de 25 mm de altura com diâmetro de 30mm. Os moldes foram então preenchidos até atingirem aproximadamente 15 mm de altura e tampados, para que não perdessem água durante o processo de gelatinização.

Para o processo de gelatinização do amido o conjunto é colocado em uma estufa, onde sofre um aquecimento indo da temperatura ambiente até uma temperatura num intervalo de 60-80°C, permanecendo por 2 h ,depois sofrendo um resfriamento. Para a secagem o conjunto de moldes, dessa vez abertos, é recolocado na estufa a uma temperatura média de 115 °C, durante 2 h .

A próxima etapa, a fase de pré-sinterização, ocorre a 1100 °C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min, com um patamar de 1h, em um forno EDG -FA IV. Finalmente, é feita a sinterização a 1450 °C, com taxa de 3 °C/min, com patamar de 1h.

3.3 CARACTERIZAÇÃO BASEADA NA MICROSCOPIA QUANTITATIVA

As caracterizações foram separadas com base nas etapas de processamento da técnica de conformação por consolidação com amido, conforme demonstrado no esquema da Figura 4.

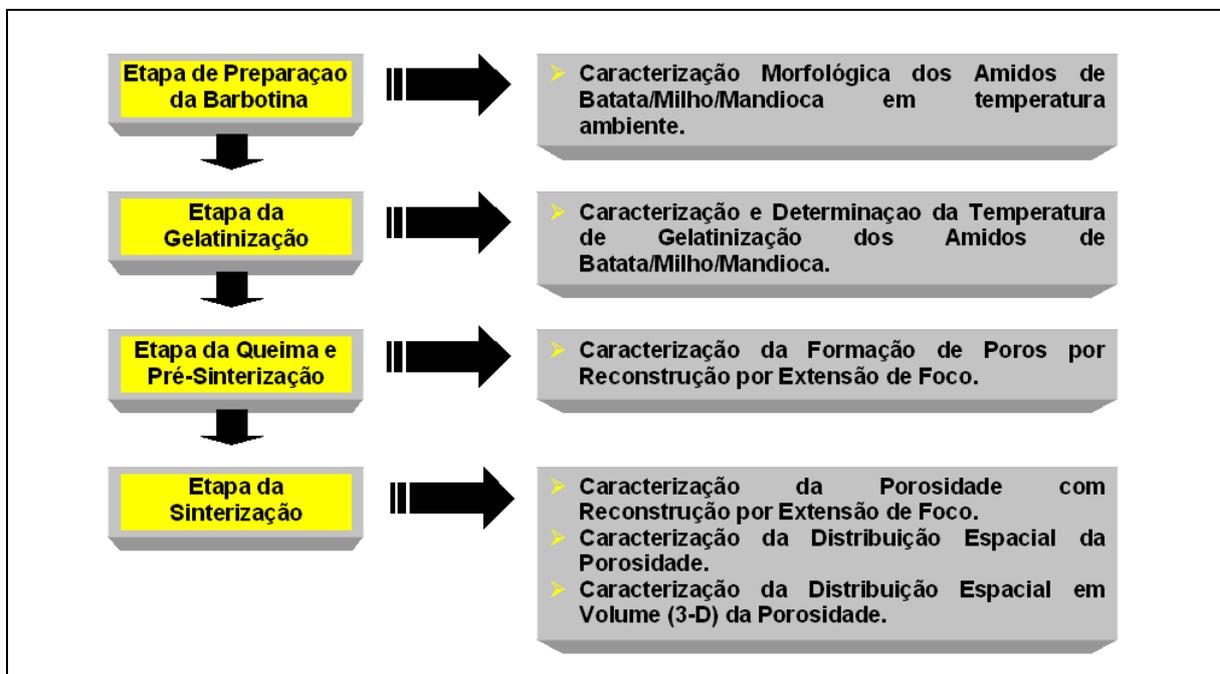


Figura 4 – Esquema do monitoramento do processo cerâmico com base na microscopia quantitativa.

3.3.1 Caracterização na Etapa da Preparação da Barbotina – Caracterização morfológica dos amidos em temperatura ambiente por microscopia quantitativa.

Foi elaborado um método baseado no processamento e análise de imagens digitais para estimar parâmetros morfológicos das partículas de amido, através de imagens obtidas por microscopia óptica. A praticidade de tal método está em função de se obter, além do tamanho das partículas, parâmetros morfológicos incluindo área, diâmetro de Feret, fator de forma, razão de aspecto, circularidade, etc.

Partículas dos diferentes amidos foram dispersas em água sobre lâminas de vidro, com espessura de 0,152 mm e observadas no microscópio óptico. Cada lâmina foi observada sobre iluminação de campo claro transmitido, com tensão da lâmpada de halogênio – tungstênio mantida em 7V, num microscópio óptico Nikon APOPHOT. As imagens foram adquiridas, de forma aleatória, usando uma câmera digital Pixera Professional, montada no microscópio óptico. As imagens adquiridas foram processadas seguindo uma rotina proposta por este estudo. Para todos os passos do processamento digital das imagens foi usado o programa ‘NIH IMAGEJ’. As imagens adquiridas foram binarizadas usando uma rotina de limiarização ('threshold') adaptativa (pixels com valores 1 e 0). Para eliminar regiões ocasionadas por diferenças de brilho foi utilizado um algoritmo de preenchimento ('Fill Holes'). As partículas foram separadas pelo algoritmo *watershed*.

A determinação do número de campos de amostragem (N) a investigar foi calculado com base no número médio de partículas (n) proposto por Mainy, descrita na (equação 1) (MAINY, 1995) . Isto foi possível porque o tamanho das partículas assume uma distribuição de Poisson. A distribuição de Poisson é descrita como uma ‘distribuição de várias variáveis aleatórias independentes e positivas, sob determinadas condições gerais’.

Portanto, esta distribuição discreta produz um modelo para fenômenos aleatórios, como no caso das partículas de amido e assim podemos adotar:

$$N \geq [(4/E_r) \cdot 1/n] \quad (1)$$

N = número de campos de amostragem;

E_r = Intervalo de confiança;

n = número médio de partículas.

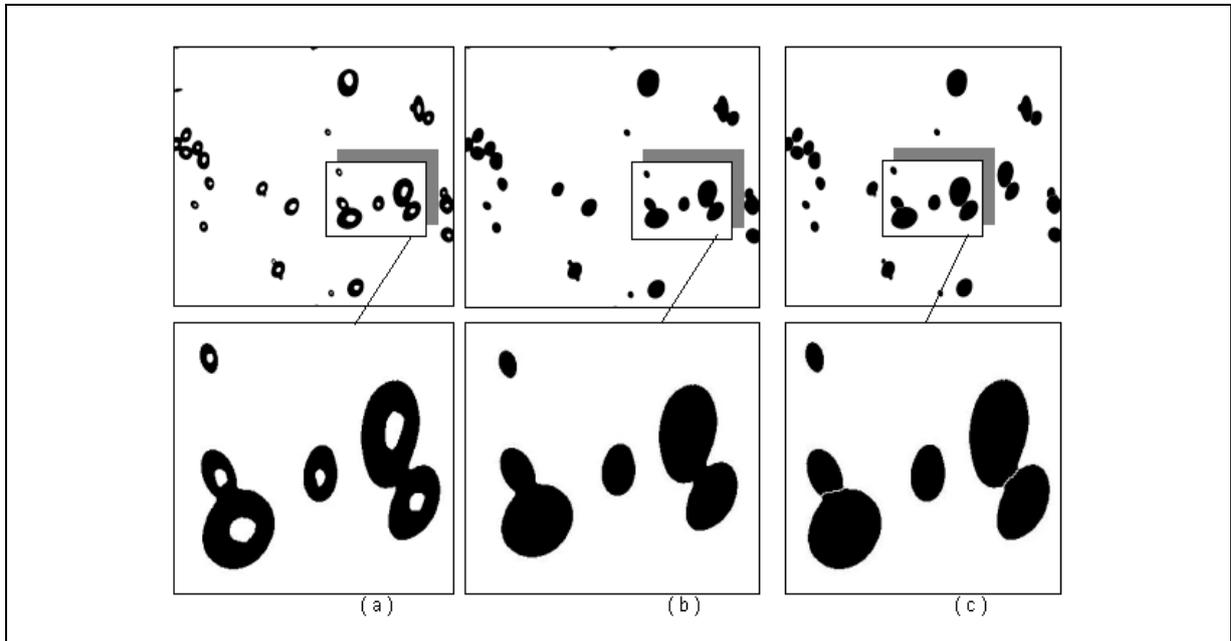


Figura 5 – Processamento das imagens de amido - (a) Imagem das partículas após aplicação de ‘ threshold automático’ ,com manchas claras por consequência de saturação de brilho (veja no detalhe). (b) Imagem das partículas após aplicação do operador morfológico ‘Fill Holes’ das partículas aglomeradas (em detalhe). (c) Imagens das partículas após aplicação do operador morfológico ‘Watershed’ (em detalhe).

Para o cálculo do número total de campos de amostragem foram processadas inicialmente 10 imagens adquiridas pela câmera digital. As imagens foram processadas e em função do número médio de partículas para cada amido (batata, mandioca e milho) estabeleceu-se o valor do campo de amostragem.

Para contornar os erros introduzidos pelo operador 'watershed', foi associado um procedimento de segmentação geométrica, tomando-se por base o parâmetro de razão de aspecto, que consiste na razão entre o maior e o menor eixos inscritos no objeto, tendendo a 1,000 para projeções circulares. Como as partículas de amido tendem à

forma globular, é bastante coerente avaliar suas dimensões restringindo-se a faixa de razão de aspecto entre 1,000 e um valor máximo.

A determinação do máximo também partiu da análise dos 10 campos de amostragem iniciais, selecionando-se manualmente aqueles objetos que eram evidentes artefatos produzidos pelo operador 'watershed'. Assim, definiu-se para o lote amostrado o máximo tolerável de 1,870 para a razão de aspecto, excluindo-se da análise estatística as partículas com valores superiores.

Após o processamento, parâmetros específicos aos objetos de forma individual, tais como: tamanho (área, diâmetro de Feret e perímetro) e forma (circularidade, razão de aspecto e fator de forma) foram determinados.

A área é calculada pelo número de pixels contidos em cada objeto. Os valores da área real são obtidos pela normalização direta da imagem analisada, de acordo com o tamanho real dos pixels (WOJNAR, pag 183, 1998).

A Razão de Aspecto é definida como a razão do eixo maior pelo eixo menor de uma elipse equivalente ao objeto (RUSS, pag 554, 2000).

O Diâmetro Médio de Feret (equação 2) é dado pela soma entre os diâmetros horizontal e vertical do objeto, dividido por 2 (WOJNAR, pag 183, 1998). O Comprimento do Eixo Maior pode ser obtido dos valores da área dos objetos (WOJNAR, pag 183, 1998):

$$D = [2 / (A/\pi)^{1/2}] \quad (2)$$

Sendo:

D = diâmetro do objeto;

A = área do objeto.

O perímetro (p) é o comprimento da borda dos objetos (WOJNAR, pag 183, 1998). O fator de forma (equação 3) é estimado de acordo com a equação (RUSS, pag 554, 2000):

$$ff = (4\pi A) / (p^2) \quad (3)$$

Sendo:

A = área do objeto;

p = perímetro do objeto.

O fator de forma é igual a “1” para objetos circulares e se aproxima de “0” para objetos alongados, rugosos ou com reentrâncias (RUSS, pag 555, 2000). A circularidade é calculada de acordo com a equação 4 (RUSS, pag 554, 2000):

$$\alpha = (4A) / \pi (D_m)^2 \quad (4)$$

no qual:

A = área do objeto;

D_m = diâmetro máximo.

A medida da circularidade é mais sensível ao alongamento do objeto do que a medida do Fator de Forma. Para objetos circulares seu valor é ‘1’ e valores menores para objetos mais alongados (RUSS, 2000).

3.3.2 Caracterização na Etapa da Gelatinização – Caracterização e determinação da temperatura de gelatinização dos amidos por microscopia com platina aquecida

Foram feitos ensaios visando a caracterização dos amidos com o aumento da temperatura. Os diferentes amidos (batata/milho/mandioca) foram colocados em meio aquoso para a análise qualitativa do comportamento deles com o aumento da temperatura. Um segundo ensaio, com os amidos misturados em meio aquoso foi feito com o objetivo de se analisar qualitativamente o comportamento deles com o aumento da temperatura.

Foram preparadas suspensões contendo água e amido (batata, milho e mandioca). A mistura foi agitada manualmente e gotas da solução colocadas sobre uma lâmina de vidro com espessura de 1mm. As lâminas foram colocadas num Microscópio MOLP Leica, modelo DMLS com uma placa Linkam de aquecimento até 600°C, com um resfriamento controlado por meio de nitrogênio líquido, acoplado a uma interface de aquisição de imagens LG-LGV-5446 TV. O equipamento controlador de aquecimento foi programado para uma taxa de 2°C/min, num intervalo de 0 à 90°C. Foram visualizadas e digitalizadas imagens do amido de batata, mandioca e milho em temperaturas que variaram de 24°C à 85°C. Tomou-se o cuidado de acompanhar o comportamento das mesmas partículas de amido com o aumento da temperatura. Uma seqüência de imagens foi digitalizada para a exemplificação do comportamento dos diferentes amidos e com base nas imagens foi determinada a temperatura de gelatinização dos amidos.

3.3.3 Caracterização nas Etapas da Queima e Pré- Sinterização – Caracterização da formação de poros por reconstrução de extensão de foco.

Foram separadas algumas amostras (cerâmicas com adição de 30% de amido de batata) durante as diferentes etapas do processamento: na queima (115°C), na etapa da pré-sinterização (1100°C) e na etapa de sinterização (1450°C). É importante ressaltar, que nessa etapa do trabalho, o objetivo principal foi constatar quando se dava a formação de poros. Por essa razão, apenas uma amostra foi submetida a caracterização.

A observação das amostras foi feita com base no método da reconstrução por extensão de foco (LUCENA, 2000). As imagens são obtidas em uma posição pré-estabelecida e fixa num determinado ponto da amostra com o deslocamento da elevação da mesa, ou a distância entre a objetiva e a amostra. As imagens foram obtidas em um microscópio NIKON modelo Epiphot 200 acoplado a uma câmera digital Diagnostic Instruments modelo Spot Insight Color QE no LAIMat – Laboratório e Análise de Imagens de Materiais.

A precisão das medidas de elevação depende da precisão no posicionamento da amostra em relação a objetiva do microscópio. Neste trabalho a progressão sucessiva de foco ficou estabelecida em 1 μm de passo.

3.3.4 Caracterização na Etapa da Sinterização

3.3.4.1 Caracterização da porosidade por Reconstrução por extensão de foco.

As cerâmicas foram caracterizadas utilizando a metodologia descrita no item 3.3.3 para cerâmicas pré- sinterizadas.

3.3.4.2 Caracterização da distribuição da porosidade ao longo da amostra por Microscopia Quantitativa.

As cerâmicas foram cortadas ao meio e a face a ser observada foi submetida a um processo de lixamento (lixas de granas 600, 1000 e 1200) e polimento (pastas diamante, sucessivamente de 6, 3 e 1 μm).

A observação da microestrutura foi feito a partir de imagens obtidas de toda a superfície da amostra embutida. Para isso a superfície da amostra foi dividida em diversas regiões (colunas e linhas) e feita a varredura de toda superfície. Essa varredura foi feita no sentido dos eixos 'x' (borda lateral para o centro da amostra) e 'y' (da base para o topo da amostra) conforme pode se observar na Figura 6.

As imagens obtidas foram processadas e analisadas através do programa ImageJ. Os parâmetros analisados foram área média e nível de porosidade. Após o processamento de todas essas imagens a fração porosa foi medida em toda a superfície com o objetivo de observar a homogeneidade da amostra. O resultado foi apresentado em forma de gráficos com códigos de cores relacionados aos valores de fração porosa calculados.

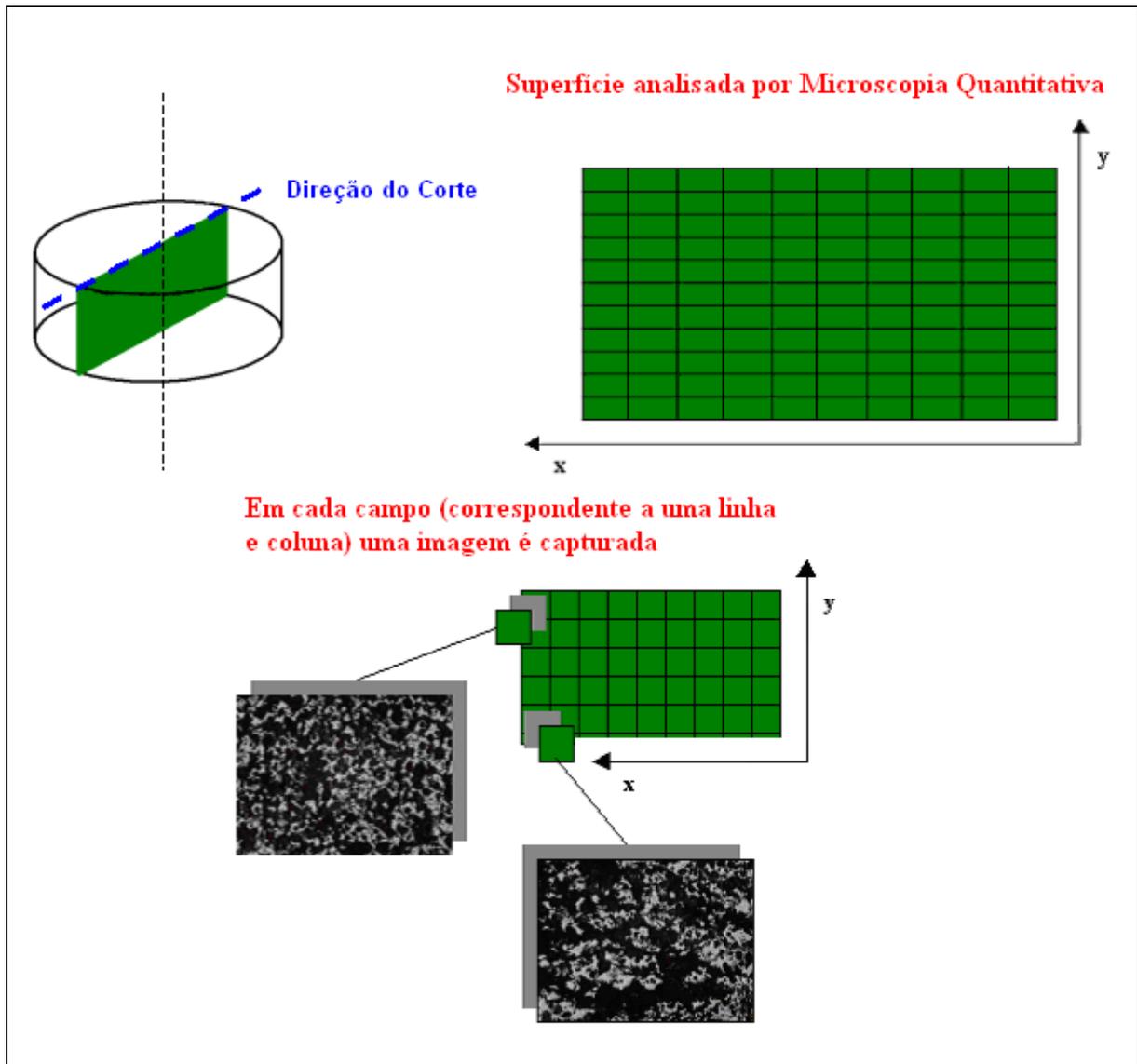


Figura 6 – Esquema da varredura de imagens obtidas das amostras sinterizadas.

3.3.4.3 Caracterização da distribuição espacial da porosidade ao longo da amostra por Microscopia Quantitativa.

Para a análise espacial da porosidade foi calculado o índice de aglomerados de poros, baseado no trabalho de *Atkinson* (2003). Neste trabalho, *Atkinson* calcula, com base na fração porosa, regiões de aglomerados de pits. Com a utilização de uma varredura similar, o objetivo foi verificar a reprodutibilidade do método na aplicação da determinação da distribuição dos poros.

No tratamento estatístico de *Atkinson*, para a exatidão dos resultados, as matrizes têm de ser quadradas. Para essa análise, foi capturada uma seqüência de 10 imagens na vertical e um total de 10 imagens na horizontal, formando uma matriz 10x10 com total de 100 imagens.

Com as imagens obtidas em toda superfície foi calculada a fração porosa (*Measure Area Fraction*) em cada campo individualmente (AF_{ij}). Os valores da fração porosa obtidos foram dispostos em linhas e colunas nas coordenadas que as imagens foram adquiridas.

Com os valores de fração porosa dos 100 campos, o valor médio da fração porosa da superfície analisada é obtido (\overline{AF}_{ij}). O tipo de dado consiste em uma série de coordenadas de pontos dos eventos de interesse dentro da área de estudo. O termo evento refere-se a qualquer tipo de fenômeno localizável no espaço que possa estar associado a uma representação pontual.

Para o tratamento estatístico, e com o objetivo de se estabelecer a representação pontual, a seguinte hipótese é estabelecida:

$$\text{se} \quad AF_{ij} \geq \overline{AF}_{ij} = 1 \quad (5)$$

$$\text{e} \quad AF_{ij} < \overline{AF}_{ij} = 0 \quad (6)$$

o resultado é uma matriz binária.

Em seguida, conta-se os números de “1” em cada coluna e soma-se o total. O mesmo se faz para as linhas. A razão da fase anisotrópica, que é a razão dos desvios padrão das somas de 1 nas colunas e linhas, é calculada:

$$\eta = \frac{S_r}{S_c} \quad (7)$$

sendo:

η = razão anisotrópica;

S_r = soma de números “1” em cada linha;

S_c = soma de números “1” em cada coluna.

Para a análise espacial da concentração de porosidade é feita uma contagem da quantidade de “1” em toda matriz (T_1). A frequência de ocorrência de concentração da porosidade (ρ) é calculada:

$$\rho = \frac{T_1}{t_m} \quad (8)$$

sendo:

ρ = frequência de ocorrência de concentração da porosidade;

T_1 = soma de números “1” na matriz;

t_m = número de termos da matriz.

Depois é gerado o índice de segregação (δ), onde quanto menor, mais uniforme é a distribuição espacial dos poros.

$$\delta = \frac{\eta}{\rho} \quad (9)$$

sendo:

δ = índice de segregação;

η = razão anisotrópica;

ρ = frequência de ocorrência de concentração da porosidade.

3.3.4.4 Caracterização da distribuição espacial da porosidade com a Reconstrução 3-D.

Para a reconstrução em 3-D da superfície analisada a amostra foi cortada em camadas. A amostra foi cortada no sentido transversal com o uso de uma máquina de precisão.

A distância entre as camadas ficou estabelecida em aproximadamente 1mm. Um total de 10 camadas foi embutido de forma que as superfícies analisadas estivessem todas no mesmo sentido. As amostras foram lixadas e polidas de forma a serem observadas no microscópio óptico. Cada região a ser analisada, conforme esquema da Figura 7, tem uma limitação de campo de amostragem, um total de 10 campos na direção 'X' e 10 campos na direção 'Y'. Com a preocupação de ser possível o alinhamento das amostras, que numa reconstrução em volume permite a observação da amostra como um todo e a varredura é feita tendo como base o centro da amostra [Figura 7(a)].

A superfície analisada foi dividida em quatro quadrantes: *quadrante I*, *quadrante II*, *quadrante III* e *quadrante IV*. Em cada um desses quadrantes a varredura foi feita seguindo o esquema da Figura 7(b), obtendo-se um total de 25 imagens para cada quadrante.

Cada superfície (10 camadas) foi mapeada e com base nos valores analisada e os parâmetros relacionados ao índice de segregação foram calculados. Com base na superfície analisada, dividida em diversos campos arrumados de forma contínua, (10 campos na direção X e 10 campos na direção Y) obteve-se uma matriz de mapeamento, com um total de 100 campos.

As matrizes binárias foram transformadas em imagens, tomando-se por base:

valores igual a 1 = região escura

valores igual a 0 = região clara

Essas imagens, obtidas com base nas matrizes binárias, foram agrupadas e uma superfície em 3-D foi gerada com o auxílio do software NIH IMAGE J . Com essa reconstrução foi possível a visualização da distribuição espacial dos poros na amostra.

As matrizes binárias obtidas são calculadas com base na média da porosidade apresentada na superfície. Para uma comparação e análise dos resultados na amostra como um todo, foram calculadas as matrizes binárias das superfícies levando em consideração a média da porosidade de todas as camadas.

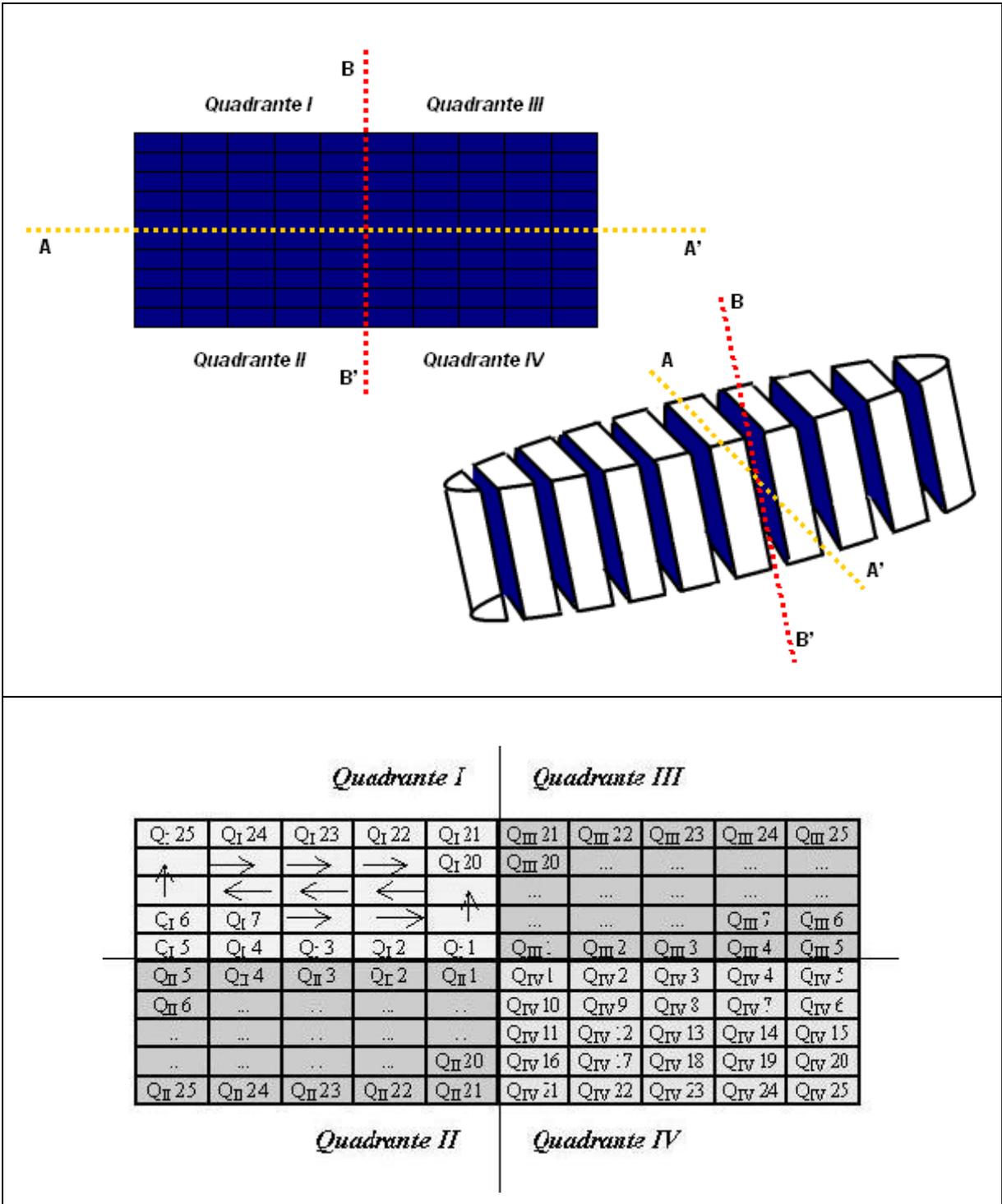


Figura 7 – (a) Esquema: divisão em quadrantes de cada superfície da amostra fatiada; (b) Esquema de varredura na amostra sinterizada.

Um outro tratamento adotado, em função da amostra ter sido cortada no sentido transversal, foi considerar o agrupamento das matrizes e adotar a distancia entre elas (1mm) como tendendo a zero. Como forma de complementação na caracterização da distribuição espacial dos poros, as 10 camadas utilizadas para a reconstrução em volume foram analisadas individualmente.

Na metodologia proposta, para se estimar a distribuição espacial dos poros, foi tomado por base a medida da fração de área calculados nos diversos campos, obtidos por microscopia óptica, das diferentes camadas. Neste estudo, estamos propondo, o uso dos valores da fração porosa como dados espaciais e com base em metodologia estatística, descrever e explicar o comportamento da porosidade. Essa análise, tomando por base dados espaciais, tem como objetivo básico analisar e verificar se os eventos observados na região de estudo, no caso os valores de fração de área na superfície analisada, apresentam comportamento sistemático, como por exemplo, agrupamento, regularidade ou aleatoriedade. O objetivo de interesse é a localização espacial dos eventos em estudo, isto é, regiões com maiores concentrações de porosidade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO NA ETAPA DA PREPARAÇÃO DA BARBOTINA

Com base na análise estatística de Mainy (1995) e o número médio de partículas por imagem, foram calculados os valores do campo de amostragem para os diferentes amidos (Tabela 10).

Tabela 10 – Parâmetros para determinação do campo de amostragem.

	Média de Partículas	Amostragem
Batata	37	43
Mandioca	47	34
Milho	36	44

Com o processamento das imagens foram obtidos os valores dos parâmetros morfológicos como: área, Feret médio, circularidade, razão de aspecto e fator de forma. Para o amido de batata os resultados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros morfológicos do amido de batata.

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
Área (μm^2)	34,13	1867,6	407,6	68,77
Feret Médio (μm)	22,41	29,40	26,22	1,93
Circularidade	0,63	0,74	0,70	0,04
Razão de Aspecto	1,40	1,80	1,75	0,27
Fator de Forma	0,42	0,86	0,72	0,12

As partículas de amido de batata possuem distribuição de tamanho variando de 22-29 μm . Quanto à sua forma, os valores obtidos na razão de aspecto dão evidência da sua forma oval, onde o valor máximo encontrado foi de 0,74 .

Nota-se o valor alto do desvio padrão, comprovando a grande variação na medida da área e Feret Médio dessas partículas. Embora se tenha variação na distribuição de tamanho das partículas, é digno de nota, levando em consideração os respectivos desvios, os valores encontrados estão no intervalo de tamanho citado na literatura.

Outra consideração, com base no intervalo de 15-75 μm (HEGENBART, 1996) e os resultados encontrados (22-29 μm) o tamanho da partícula nesta amostragem tende a ser homogênea.

Os parâmetros do amido de mandioca são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros morfológicos do amido de mandioca.

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
Área (μm^2)	107,7	198,5	163,4	21,1
Feret Médio (μm)	9,76	30,3	15,7	1,18
Circularidade	0,13	0,90	0,74	0,03
Razão de Aspecto	0,63	1,40	1,38	0,15
Fator de Forma	0,27	0,89	0,77	0,16

O amido de mandioca possui distribuição de tamanho variando de 9-30 μm . Quanto à sua forma, os valores obtidos na circularidade e razão de aspecto dão evidência da sua forma quase circular. Embora se tenha variação na distribuição de tamanho das partículas, levando em consideração os respectivos desvios, o intervalo encontrado confirma a literatura. Com o valor médio de 15,7 μm e seu valor de desvio padrão baixo, pode-se dizer que a distribuição do tamanho de partícula tende a ser homogênea.

Os valores obtidos para o Fator de forma (com a média de 0,77) nos dão uma idéia que embora o amido de milho possua uma forma que tende a ser circular, o amido de mandioca parece ser rugoso ou com reentrâncias.

Esses dados, embora fornecidos pela literatura, foram comprovados com a técnica proposta.

Na Tabela 13 são apresentados os parâmetros morfológicos das partículas de amido de milho.

Tabela 13 – Parâmetros morfológicos do amido de milho.

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
Área (μm^2)	103,3	183,5	152,3	20,1
Feret Médio (μm)	8,70	23,9	16	1,36
Circularidade	0,69	0,85	0,77	0,05
Razão de Aspecto	0,26	1,30	1,25	0,12
Fator de Forma	0,68	0,93	0,86	0,05

A distribuição de tamanho do amido de milho variou de 8-23 μm . Os valores de razão de aspecto dão evidência de sua forma tendendo a circular, onde o valor médio encontrado foi de 1,25.

Os valores do fator de forma (com média de 0,86) dão indício de uma superfície menos irregular quando comparado ao amido de mandioca.

Os gráficos da Figura 8 apresentam o histograma do parâmetro de área. A partícula de amido de batata é relativamente superior ao tamanho das partículas de mandioca e milho.

Observa-se que os valores das partículas de amido de batata concentraram-se em aproximadamente 600 μm^2 enquanto que os amidos de milho e mandioca, respectivamente, intervalos de 80-220 μm^2 e 125-350 μm^2 .

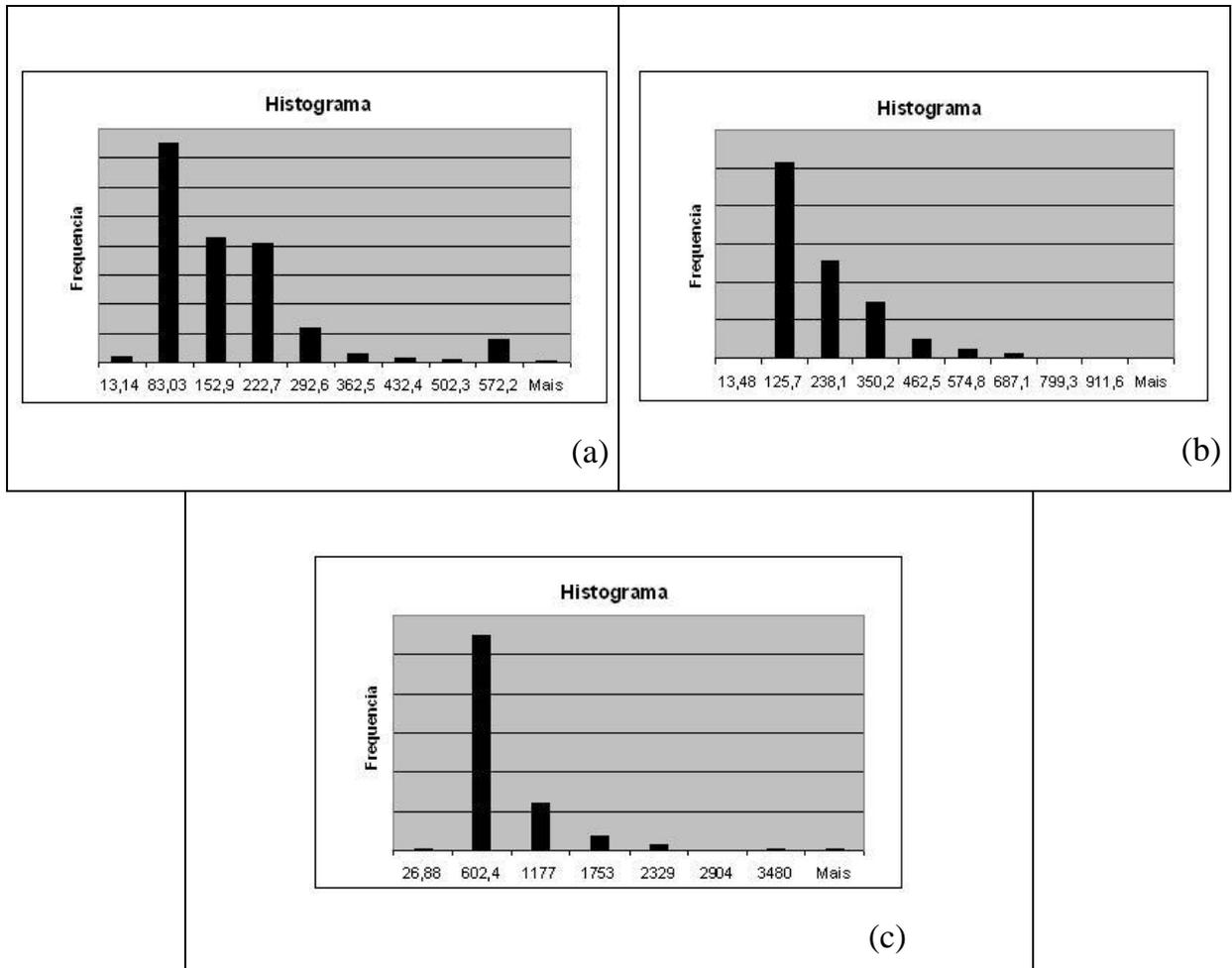


Figura 8 – Histograma da área dos amidos de (a) milho; (b) mandioca e (c) batata.

Os gráficos da Figura 9 apresentam o histograma do parâmetro de diâmetro médio de Feret. A partícula de amido de batata tem diâmetro muito superior ao das partículas de mandioca e milho.

Os valores das partículas de amido de batata concentraram-se em aproximadamente 21-60 μm enquanto que os amidos de milho e mandioca, respectivamente, intervalos de 12-28 μm e 11-30 μm .

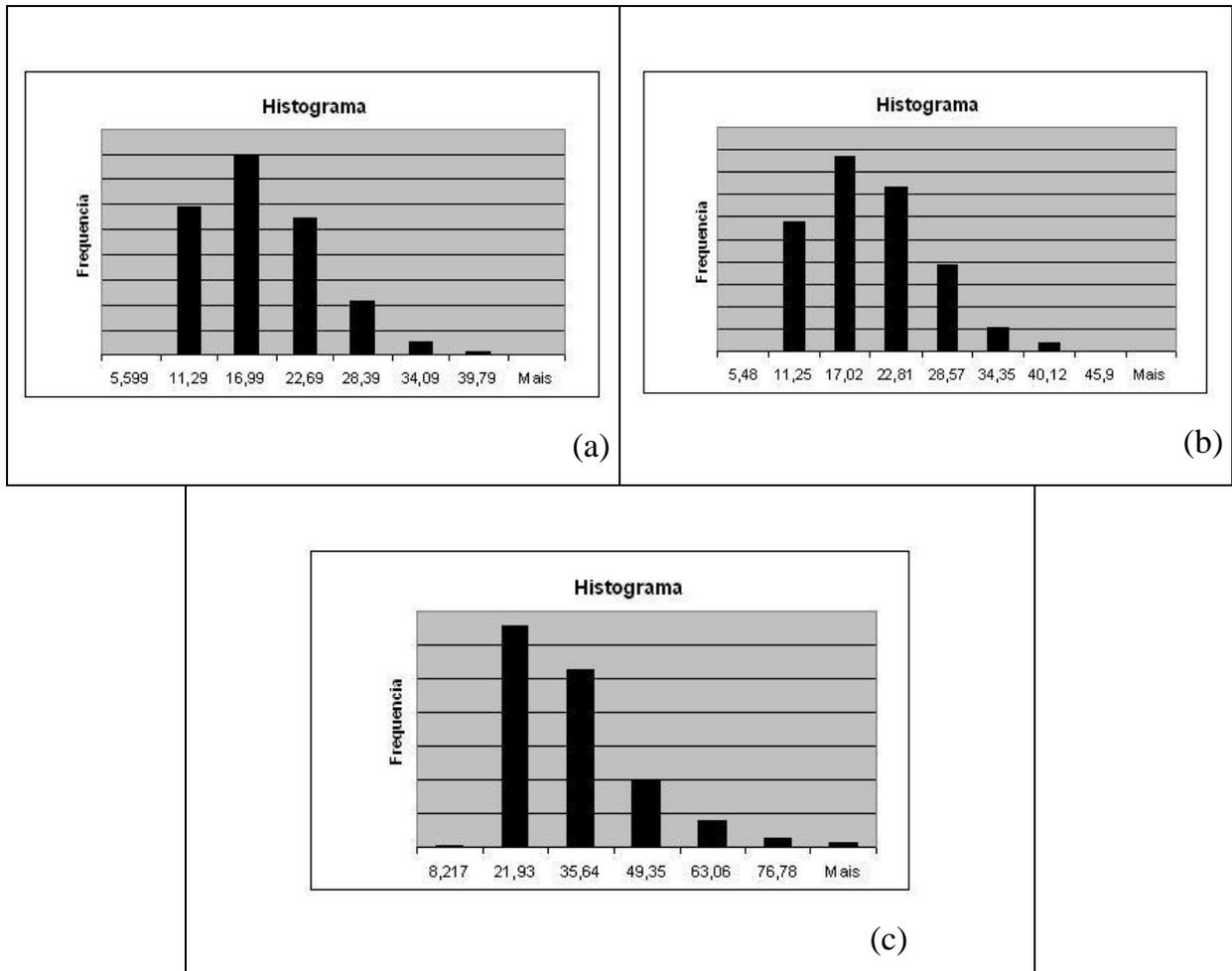


Figura 9 – Histograma do Diâmetro médio de Feret dos amidos de (a) milho; (b) mandioca e (c) batata.

Os gráficos da Figura 10 apresentam o histograma do parâmetro de circularidade. A diferença nos valores é relativamente pequena entre as partículas de milho e mandioca, onde se obteve valores iguais e maiores a 0,84.

Para as partículas de batata se observa uma distribuição com concentrações em valores iguais ou acima de 0,60, em função da sua forma oval. A diferença entre os amidos de milho e mandioca se dá em função da forma das partículas, onde as partículas de milho são irregulares quando comparadas a forma quase circular da mandioca.

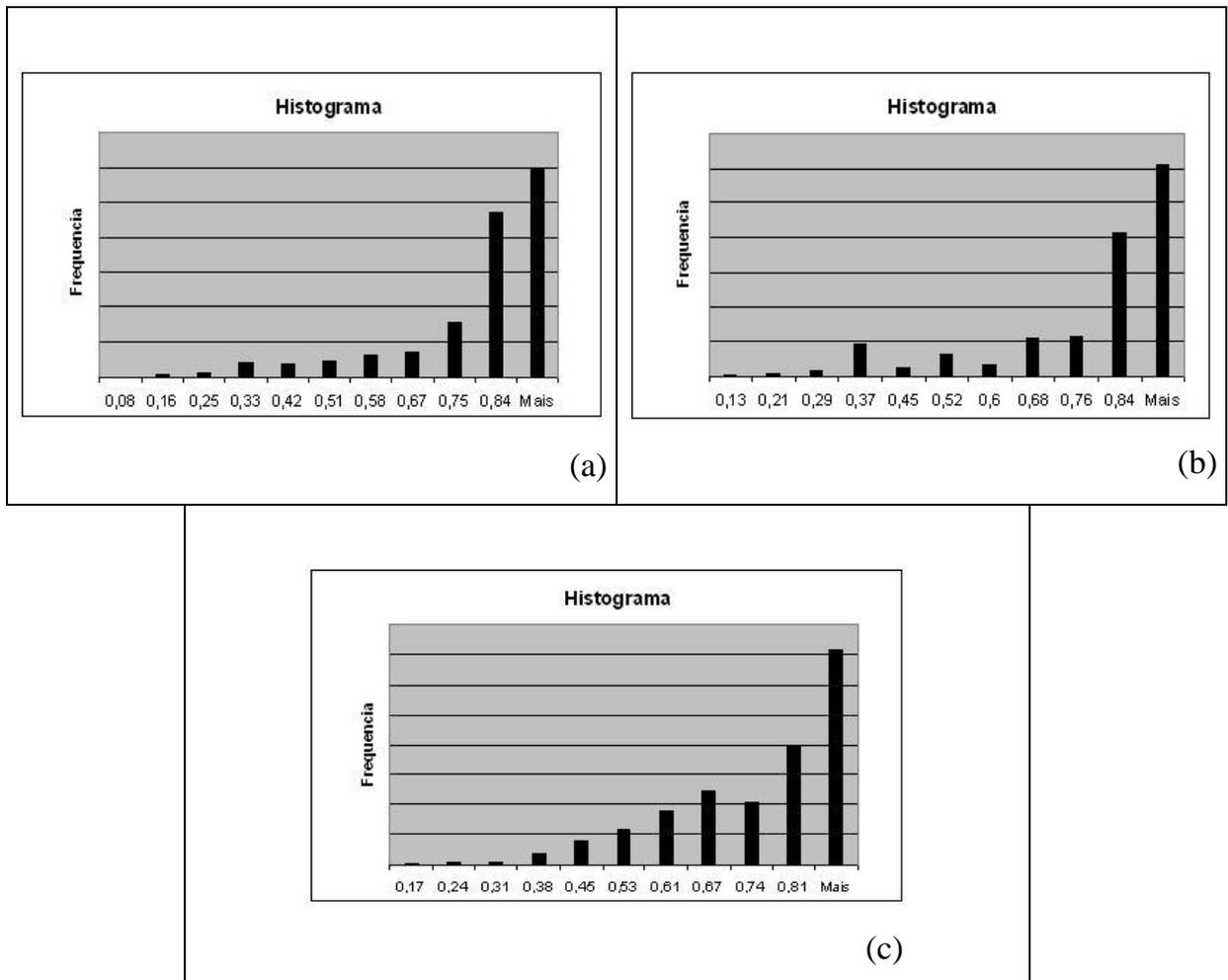


Figura 10 – Histograma da circularidade dos amidos de (a) milho; (b) mandioca e (c) batata.

Os gráficos da Figura 11 apresentam o histograma do parâmetro de razão de aspecto, que é definida como a razão do eixo maior pelo eixo menor (RUSS, pag 555, 2000).

Para os amidos de milho obteve-se valores num intervalo de 1 à maior igual 1,67 e no caso do amido de mandioca valores no intervalo de 1 à maior igual 1,23. Com base nesses dados, observa-se uma distribuição heterogênea das partículas, principalmente do amido de milho. O amido de batata tem distribuição homogênea com valores próximos a 1,74 que também é indício da forma oval.

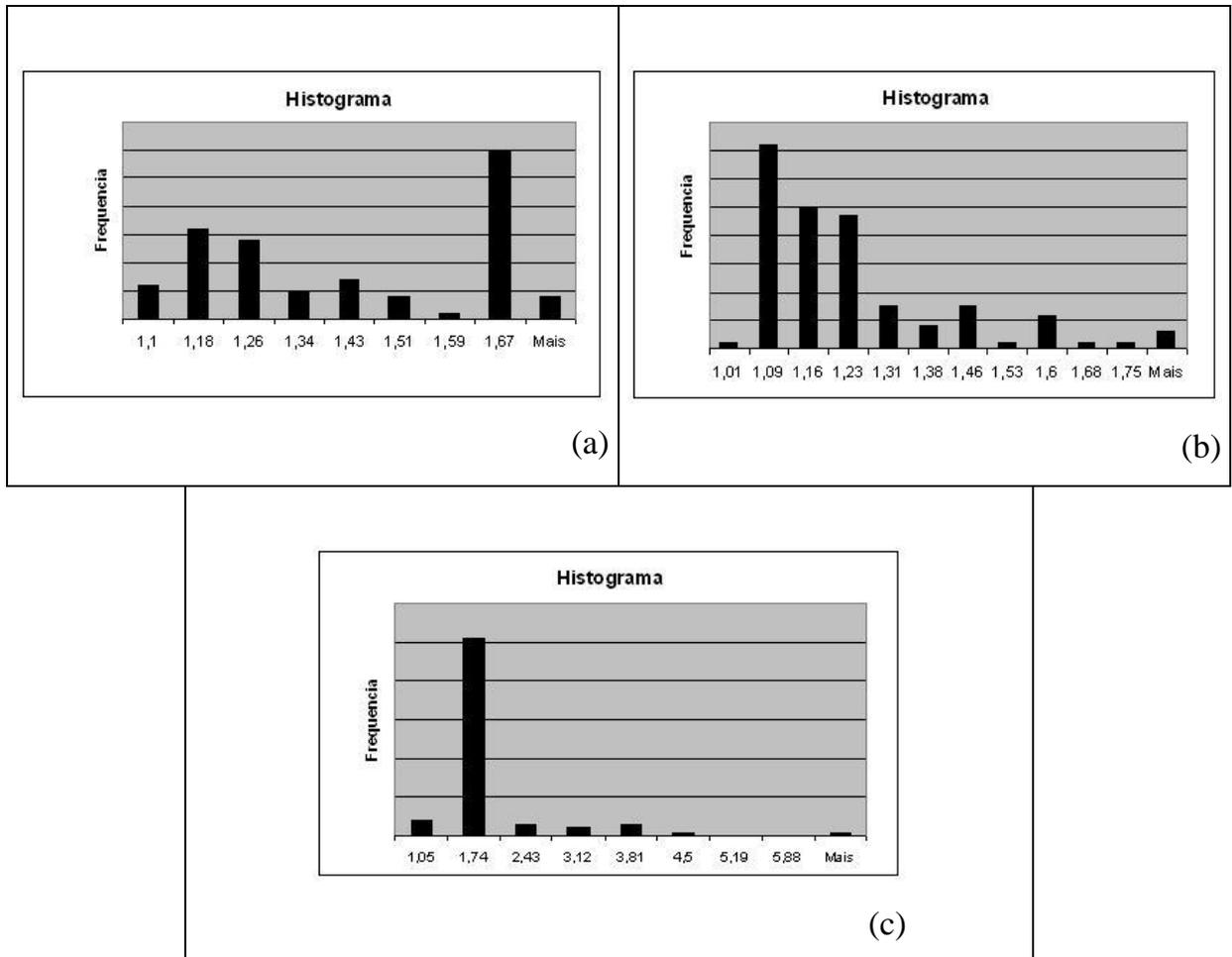


Figura 11 – Histograma da razão de aspecto dos amidos de (a) milho; (b) mandioca e (c) batata.

Os gráficos da Figura 12 apresentam o histograma do parâmetro de fator de forma, que é igual a “1” para objetos circulares e se aproxima de “0” para objetos alongados, rugosos ou reentrâncias. (RUSS, pag 555, 2000).

Para o amido de milho os valores ficaram num intervalo de 0,81 a 0,93, sendo que para o amido de mandioca os valores variaram entre 0,81 a 0,95.

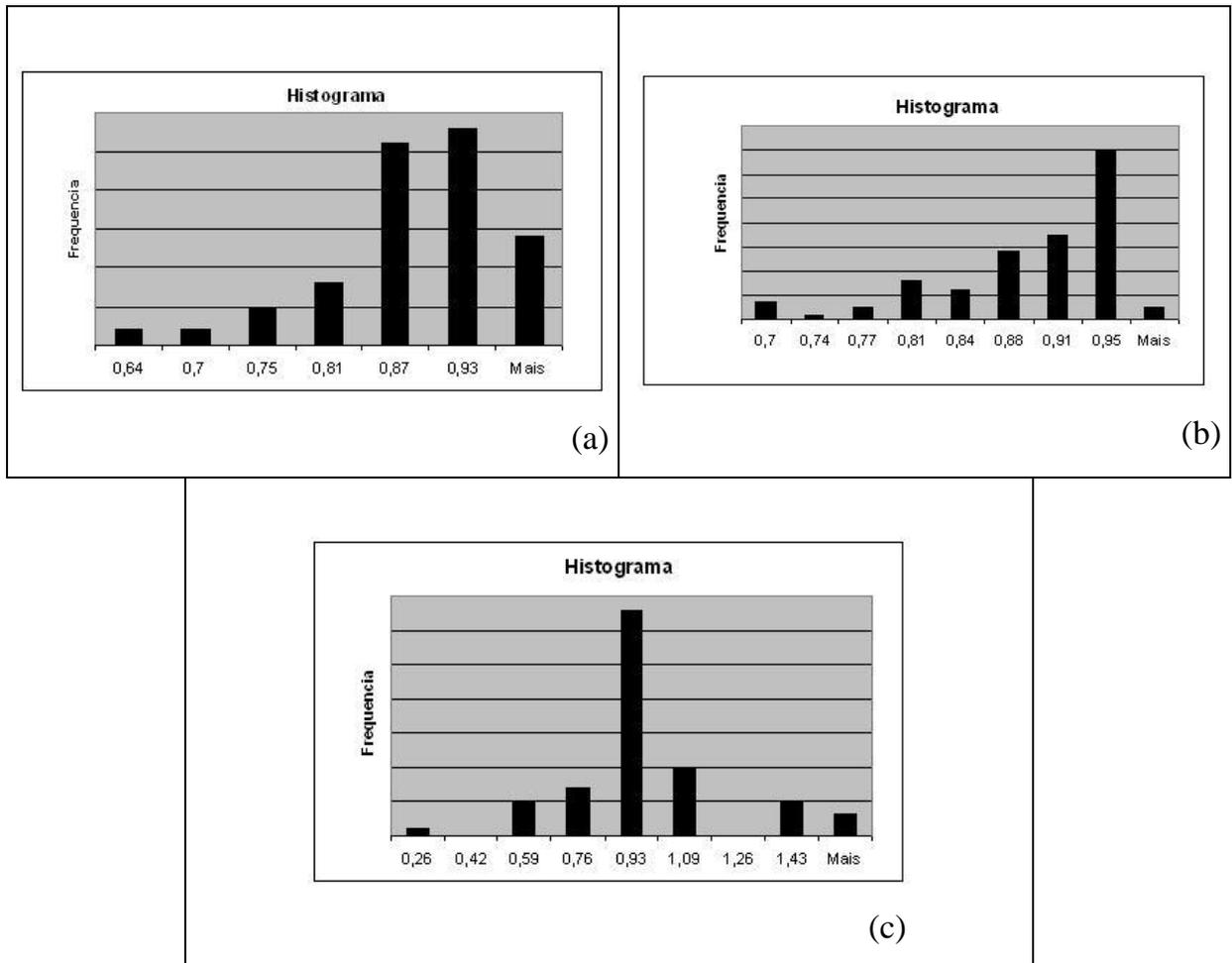


Figura 12 – Histograma do fator de forma dos amidos de (a) milho; (b) mandioca e (c) batata.

Esses valores, embora numa distribuição heterogênea, evidencia a forma circular dos dois amidos. No caso do amido de batata essa distribuição mostrou-se heterogênea.

4.2 CARACTERIZAÇÃO NA ETAPA DE GELATINIZAÇÃO

Na seqüência de imagens (Figura 13) é apresentado o comportamento do amido de batata. De acordo com a literatura, até a temperatura de 55°C o amido de batata não sofre nenhuma modificação (BOBBIO & BOBBIO, 1988), esse resultado foi confirmado com base nas imagens.

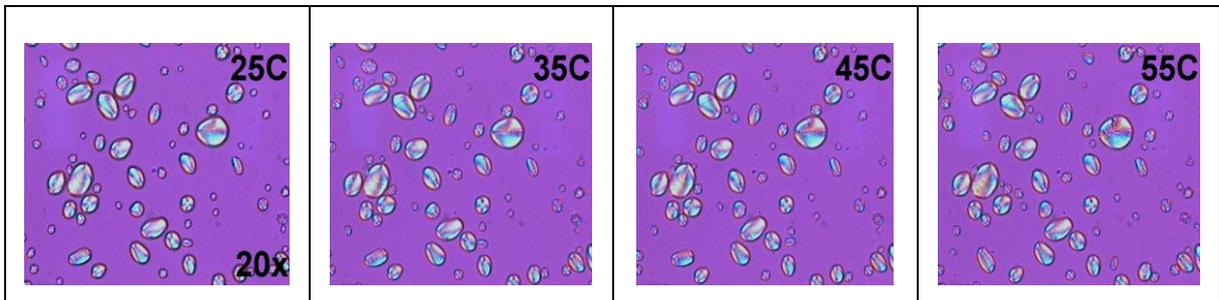


Figura 13 – Comportamento do amido de batata entre 25-55°C.

Na seqüência da Figura 14, à partir da temperatura de 62°C os amidos começaram a intumescer, o que significa o início da gelatinização.

De acordo com as imagens até 70°C todas as partículas de amidos sofreram intumescimento, significando o final do estágio de gelatinização. Se após o intumescimento o grânulo de amido receber mais calor em presença de pequena quantidade de água haverá a formação de uma pasta rígida, uma vez que as moléculas se unem diante da insuficiência de água, o que foi observado à partir da temperatura de 71°C .

Entre as temperaturas de 71°C à 77°C a água é totalmente absorvida e as partículas, já em forma de gel, sofreram o fenômeno de retrogradação. As moléculas, como numa operação de recristalização, se uniram umas as outras.

Dessa forma, nesta amostragem, a temperatura de gelatinização do amido de batata está no intervalo de 62-70°C.

Na seqüência de imagens da Figura 15 temos o comportamento do amido de milho com o aumento da temperatura.

Quanto a morfologia do amido, é observável que os grãos de milho são bem menores e irregulares em relação ao amido de batata. Com respeito ao comportamento reológico, de acordo com a literatura, entre as temperaturas de 30-50°C o amido não sofreu nenhuma modificação.

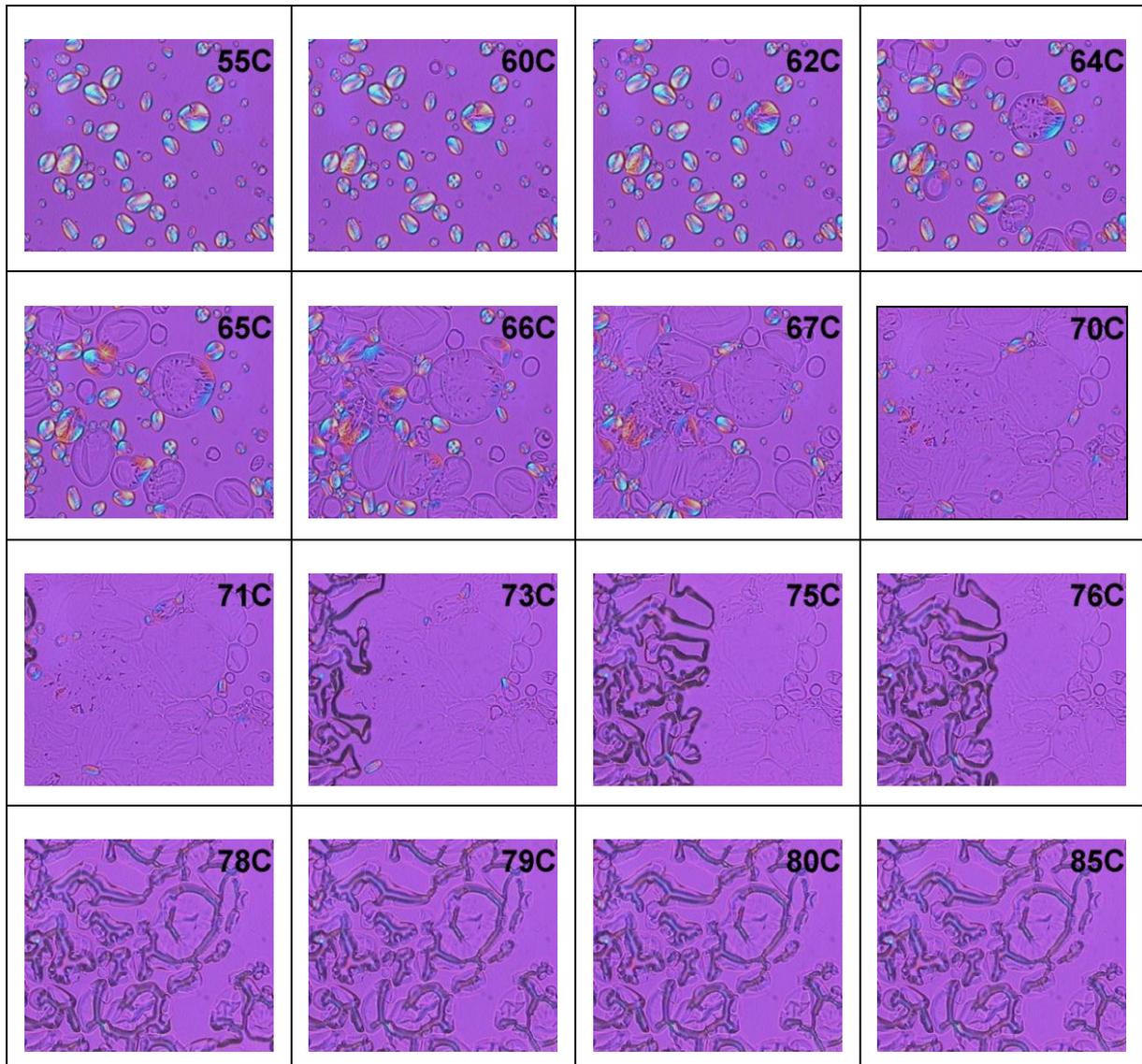


Figura 14 – Comportamento do amido de batata no intervalo de 70-85°C.

O amido de milho não sofreu nenhum tipo de alteração drástica na sua estrutura até a temperatura de 70°C, confirmando os dados da literatura, com início da temperatura de gelatinização no intervalo de 70-75°C (HEGENBART, 1996).

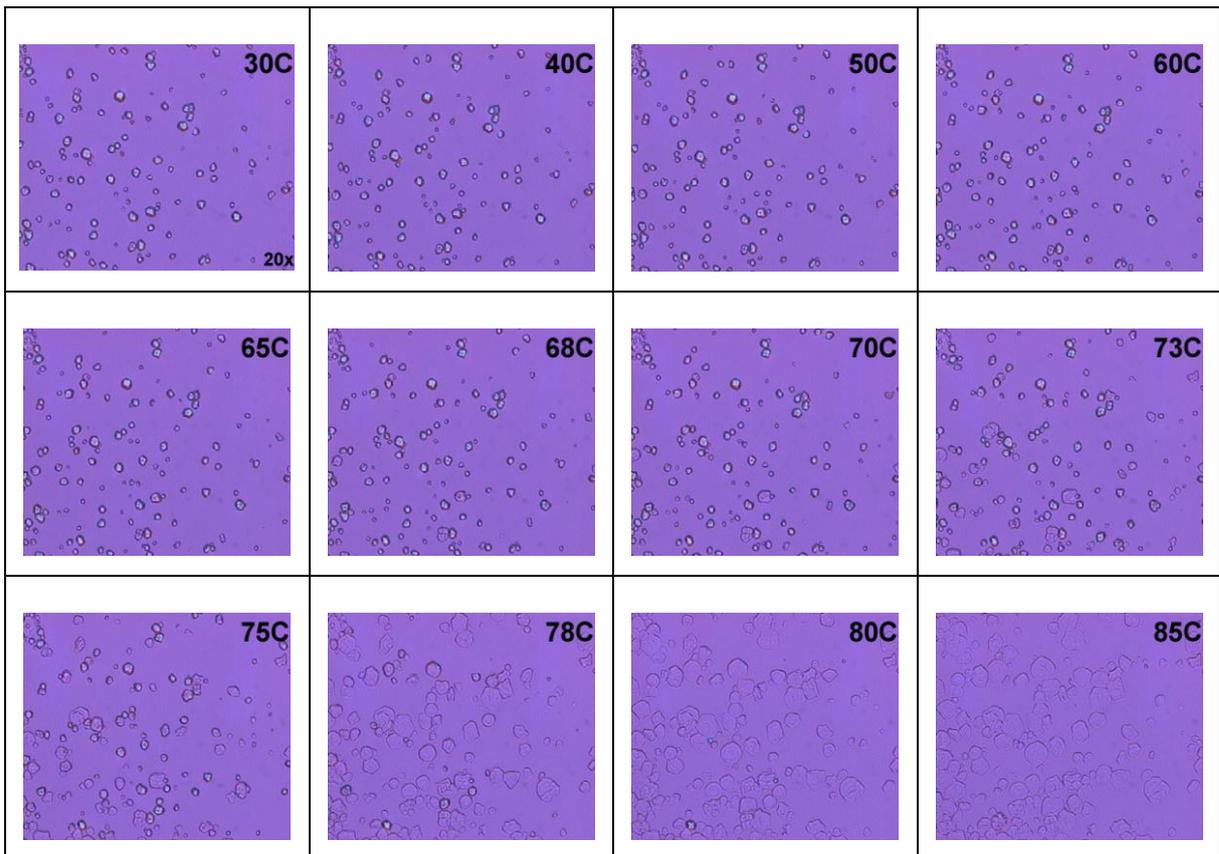


Figura 15 – Comportamento do amido de milho com o aumento da temperatura.

Nesta amostragem, o intervalo de gelatinização do amido de milho teve início à temperatura de 70°C e segundo as imagens se estende a temperaturas maiores que 85°C. De acordo com as imagens até a temperatura de 85°C não se observa o efeito de retrogradação.

Na seqüência das imagens na Figura 16 é apresentado o comportamento do amido de mandioca, que não sofreu mudança significativa até a temperatura de 55°C.

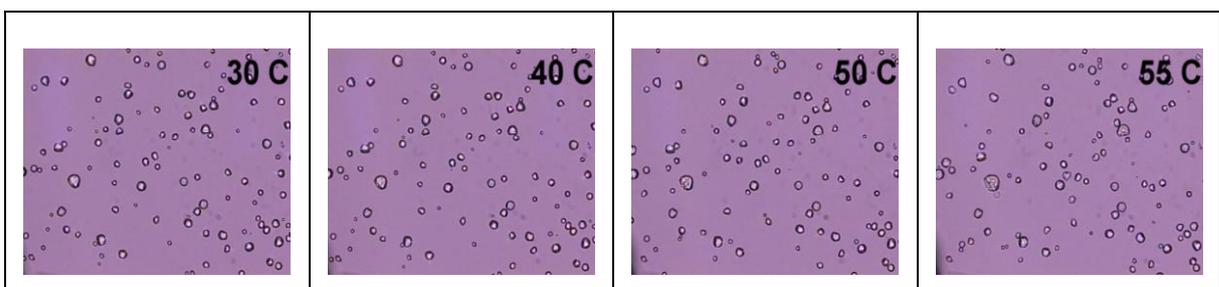


Figura 16 – Comportamento do amido de mandioca até a temperatura de 55° C.

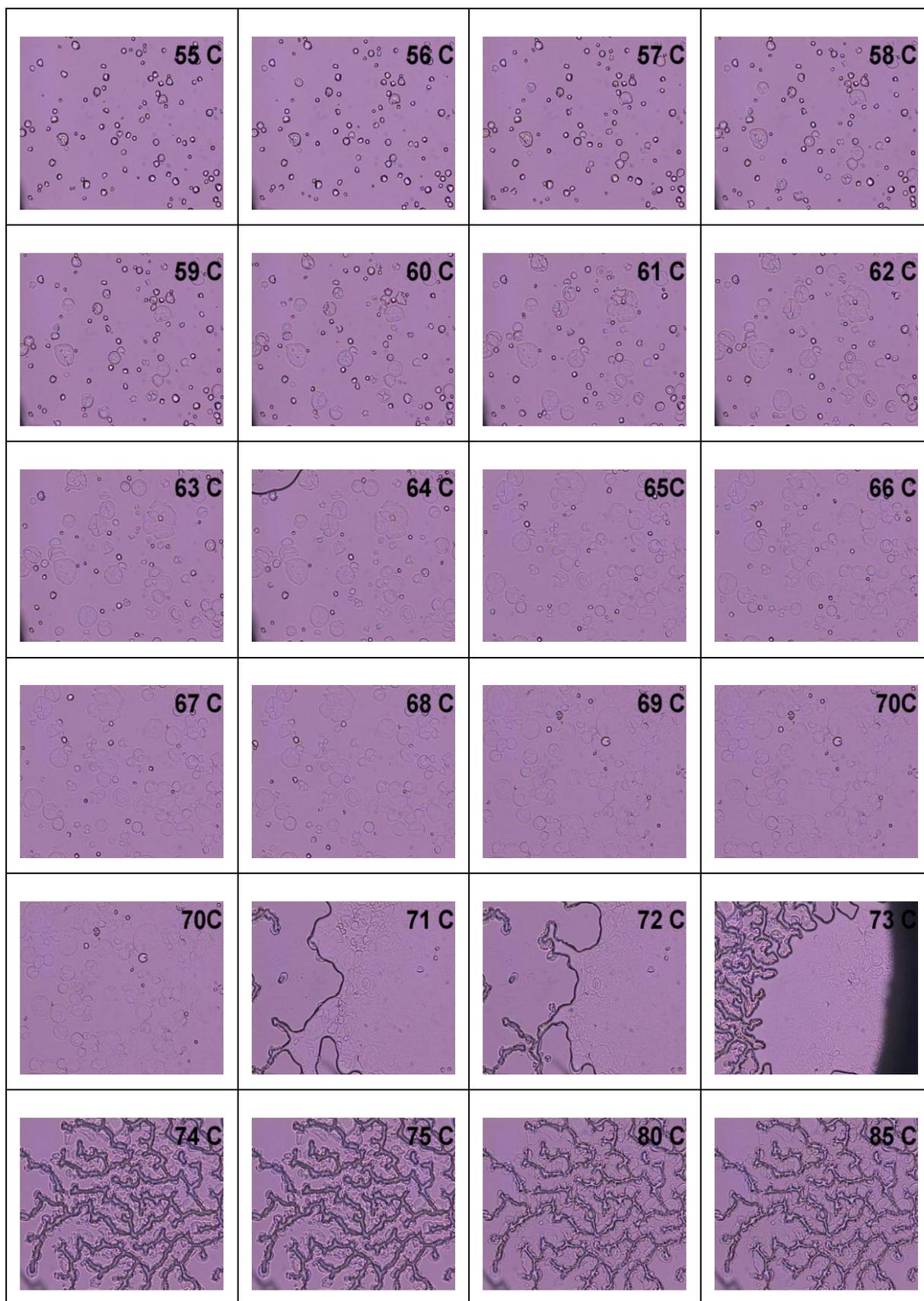


Figura 17 – Comportamento do amido de mandioca no intervalo de 70-85°C.

Como pode se observar nas imagens (Figura17) a partir da temperatura de 57°C os amidos começaram a intumescer, o que significa o início do intervalo de temperatura de gelatinização e até 70°C todas as partículas de amidos sofreram intumescimento, significando o final do estágio de gelatinização. Entre as temperaturas de 71°C à 77°C a água é totalmente absorvida e as partículas, já em forma de gel, sofreram o fenômeno de retrogradação. A temperatura de gelatinização do amido de mandioca está no intervalo de 57-70°C.

Na seqüência de imagens da Figura 18 temos o comportamento do amido de batata misturado ao de milho, que até a temperatura de 59°C não sofreram mudanças significativas

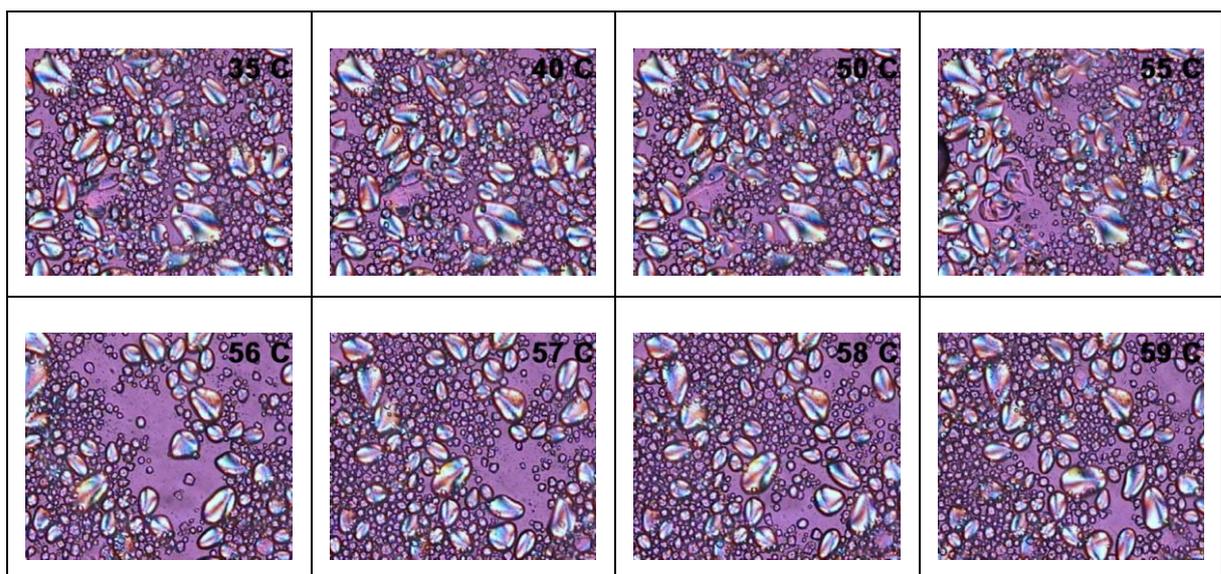


Figura 18 – Comportamento dos amidos de milho+batata no intervalo de 35-59°C.

Os amidos não misturados de batata e milho tiveram sua temperatura de gelatinização, respectivamente de 55°C e 70°C. Nas imagens da Figura 19 pode-se notar que à temperatura de 59°C os amidos não tinham intumescido. Na amostragem contendo amido de milho em suspensão a temperatura de gelatinização só ocorreu à 70°C, enquanto que nesta amostragem (mistura de amidos de batata + milho) a gelatinização se deu à partir de 60°C. É digno de nota que segundo a literatura o amido de milho possui sua temperatura de gelatinização num intervalo de 62-72°C, a qual se enquadra nas duas situações.

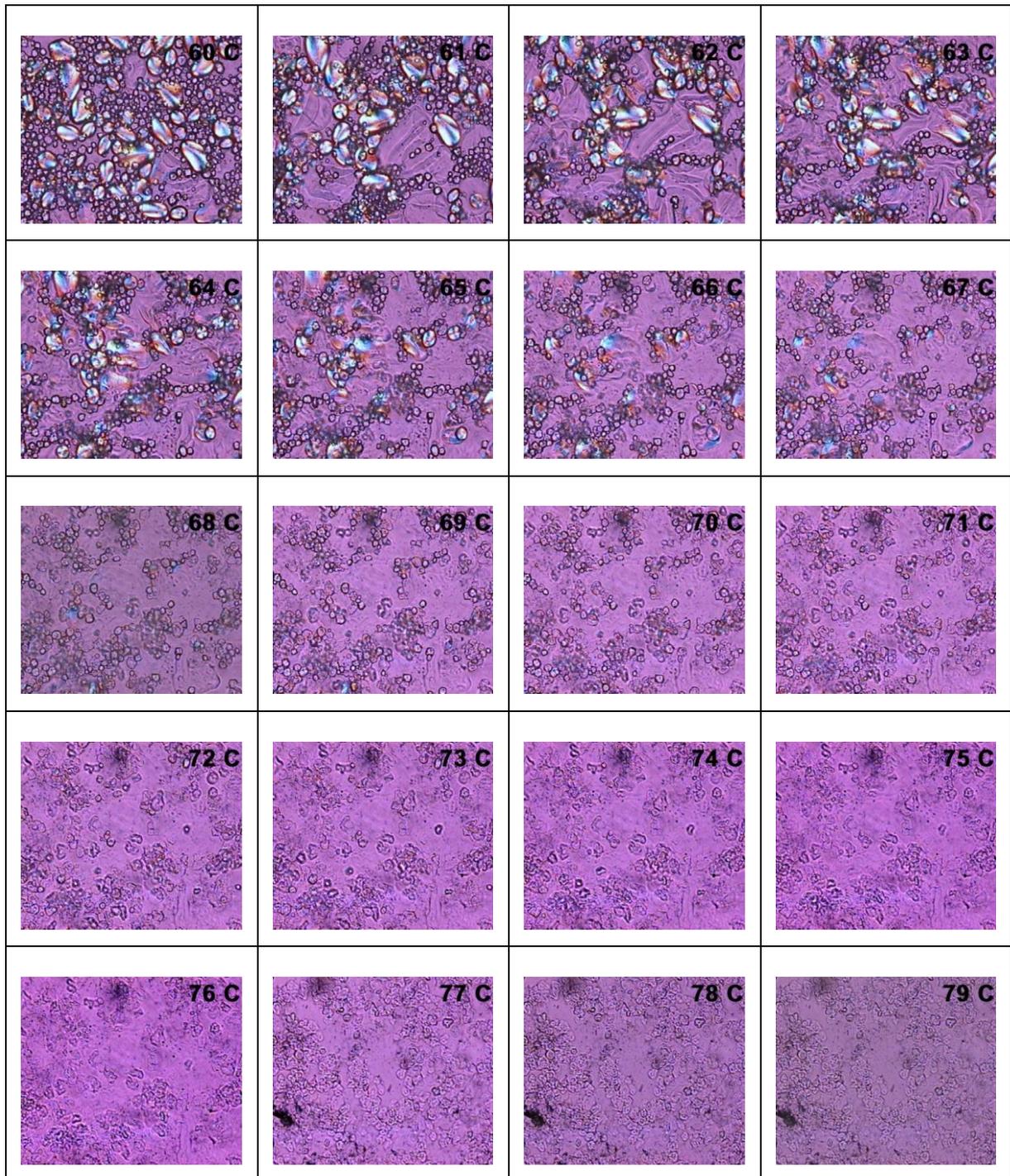


Figura 19 – Comportamento dos amidos de batata + milho em suspensão num intervalo de 60-79°C.

O amido de batata apresentou seus primeiros grânulos intumescidos na temperatura de 60°C, enquanto que o amido de milho teve o mesmo comportamento em temperaturas maiores que 65°C.

No caso do amido de batata na temperatura de 68°C ele se encontrava na forma de gel, o que aconteceu com o amido de milho na temperatura de 72°C. Outra observação é que a temperatura de 72°C os dois amidos estão em forma de gel, isto é, se encontravam no estágio final da gelatinização, confirmando os dados da literatura, onde os intervalos de gelatinização dos amidos de batata e milho são respectivamente, 58-66°C e 62-72°C.

Na seqüência de imagens da Figura 20 temos a mistura dos amidos de milho e mandioca que até a temperatura de 59°C não apresentaram mudança significativa na sua estrutura.

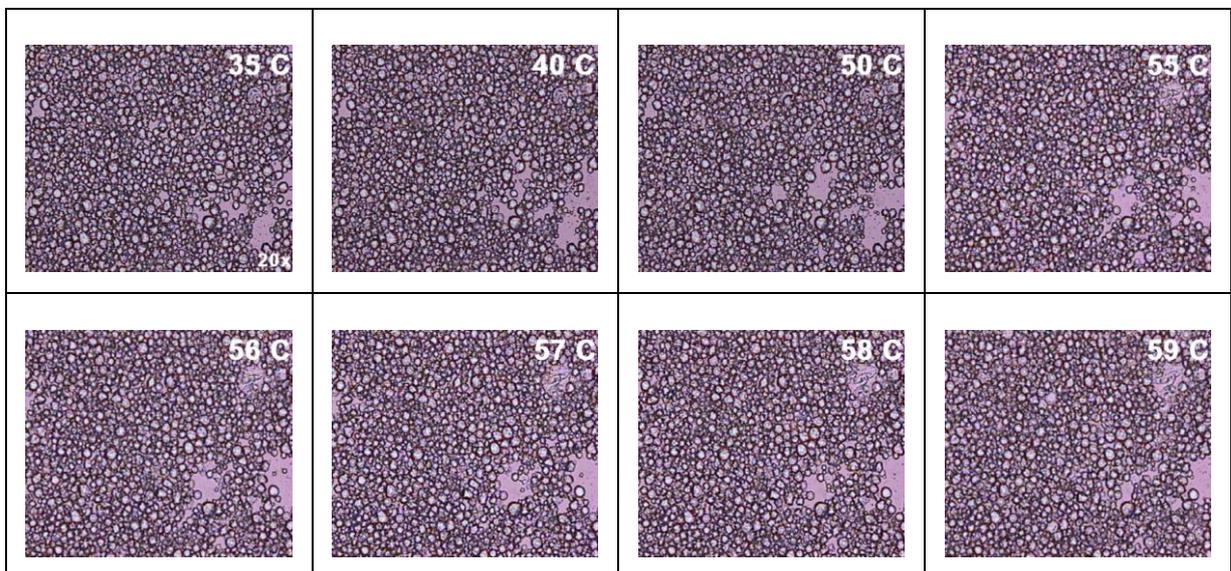


Figura 20 – Comportamento dos amidos de milho + mandioca em suspensão aquosa no intervalo de 35°C - 59°C.

Nessa amostragem, a morfologia equivalente dos dois amidos torna difícil a visualização do amido que possa intumescer primeiro. Em função dos intervalos de gelatinização dos amidos de milho e mandioca, respectivamente, 62-72°C e 52-64°C, a tendência seria o amido de mandioca intumescer primeiro. Até a temperatura de 72°C, que é a temperatura de estágio final do amido de milho, existiam partículas ainda não intumescidas. De acordo com as imagens da Figura 21, nesta amostragem, os amidos de milho e mandioca só ficaram completamente em forma de gel em temperaturas superior a 80°C.

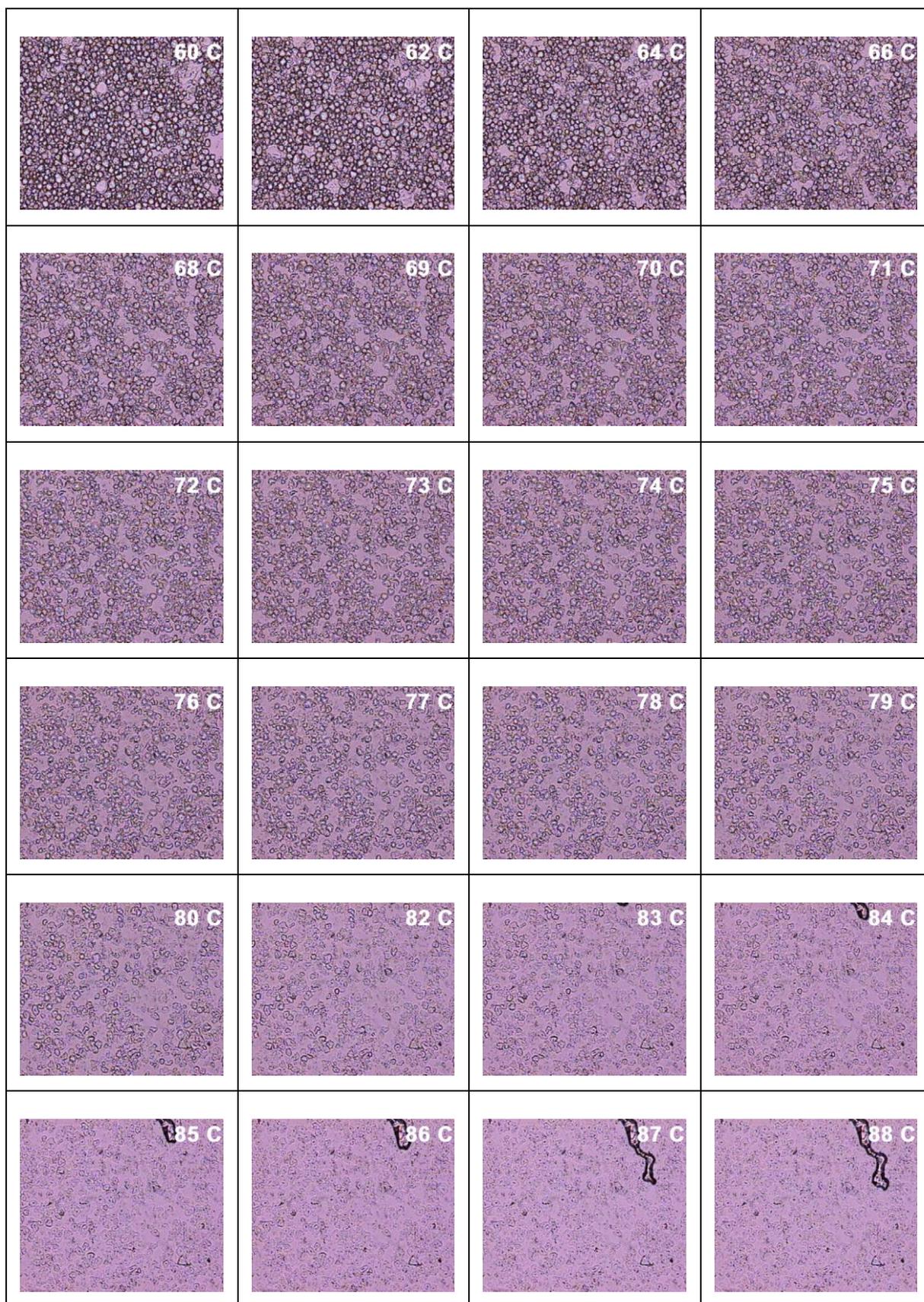


Figura 21 – Amidos de milho + mandioca no intervalo de 80-88°C.

O comportamento de gel dos amidos de milho e mandioca só foi alcançado na temperatura de 85°C, conforme as imagens da Figura 21. A insuficiência de água e o aumento da temperatura deram início ao efeito da retrogradação, observada na temperatura de 84°C.

A constatação do comportamento dos amidos é interessante no que diz respeito à formação da estrutura porosa das cerâmicas obtidas com a técnica de conformação por consolidação com amido.

4.3 CARACTERIZAÇÃO NAS ETAPAS DE GELATINIZAÇÃO, QUEIMA E PRÉ-SINTERIZAÇÃO

Amostras fabricadas com 30% de amido de batata foram separadas nas etapas de gelatinização, queima e pré-sinterização.

A cerâmica ainda no processo de secagem mostrou-se frágil ao corte e partiu-se, as outras foram possíveis de lixar a superfície antes de serem observadas no microscópio, utilizando a técnica de reconstrução por extensão de foco. A região onde se reconstruiu a imagem foi escolhida aleatoriamente.

Na Figura 22 (a), (b) e (c) apresentam-se, respectivamente, a amostra gelatinizada à 70°C, queimada à 110°C e pré-sinterizada à 1100°C.

Constata-se que existem poros formados em consequência de amido intumescidos, mas não rompidos (seta verde), amidos intumescidos que se romperam e formaram aglomerados (seta laranja), que também tem como consequência poros interligados (seta azul).

Com base nos resultados obtidos, pode-se afirmar que a estrutura porosa tem sua formação na etapa de gelatinização.

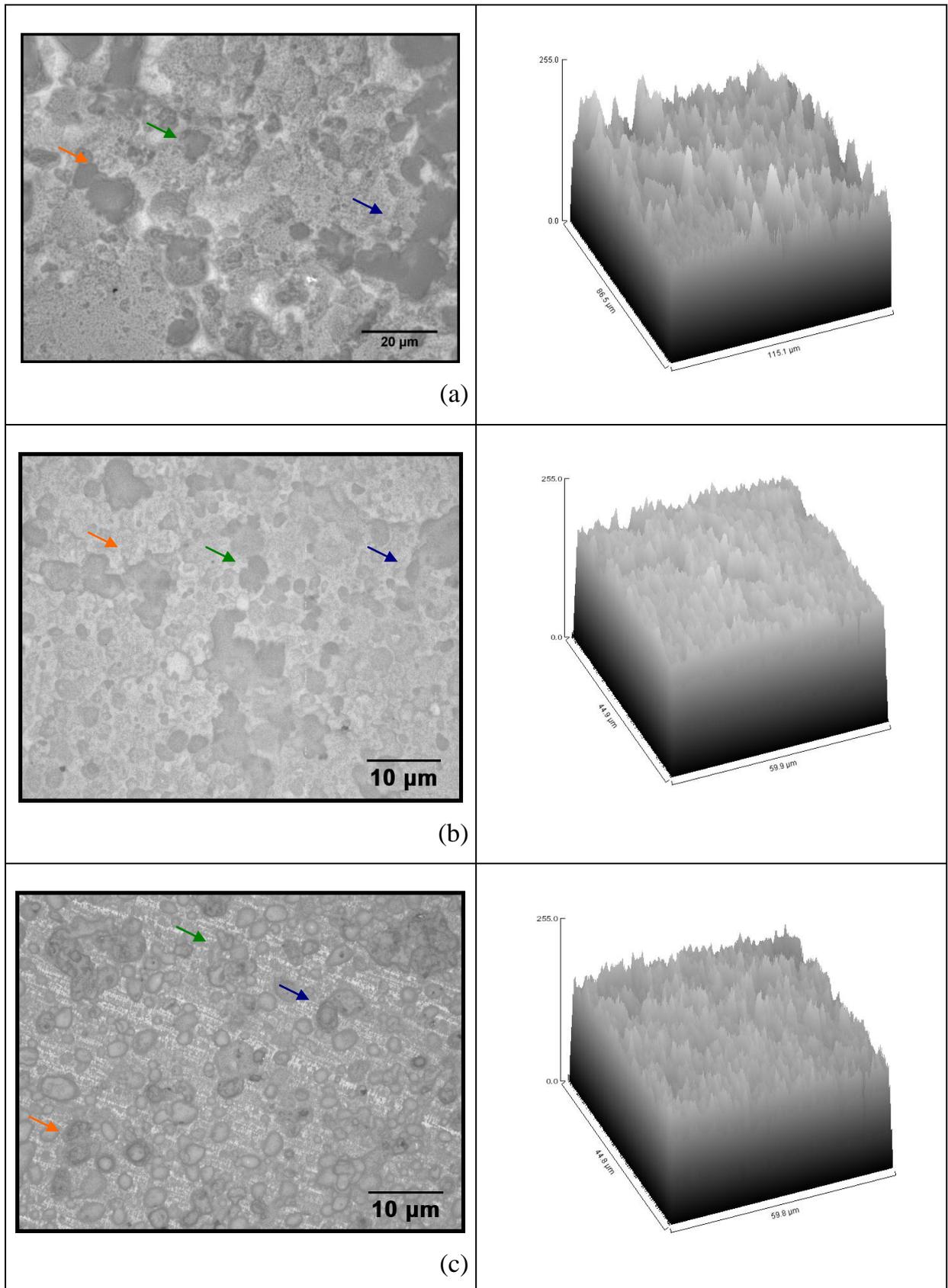


Figura 22 – Formação dos poros nas etapas de (a) gelatinização, (b) etapa da queima e (c) etapa de pré-sinterização.

4.4 CARACTERIZAÇÃO NA ETAPA DE SINTERIZAÇÃO

Para análise qualitativa a amostra foi observada aleatoriamente utilizando da técnica por extensão de foco [Figura 23(a), (c) e (e)].

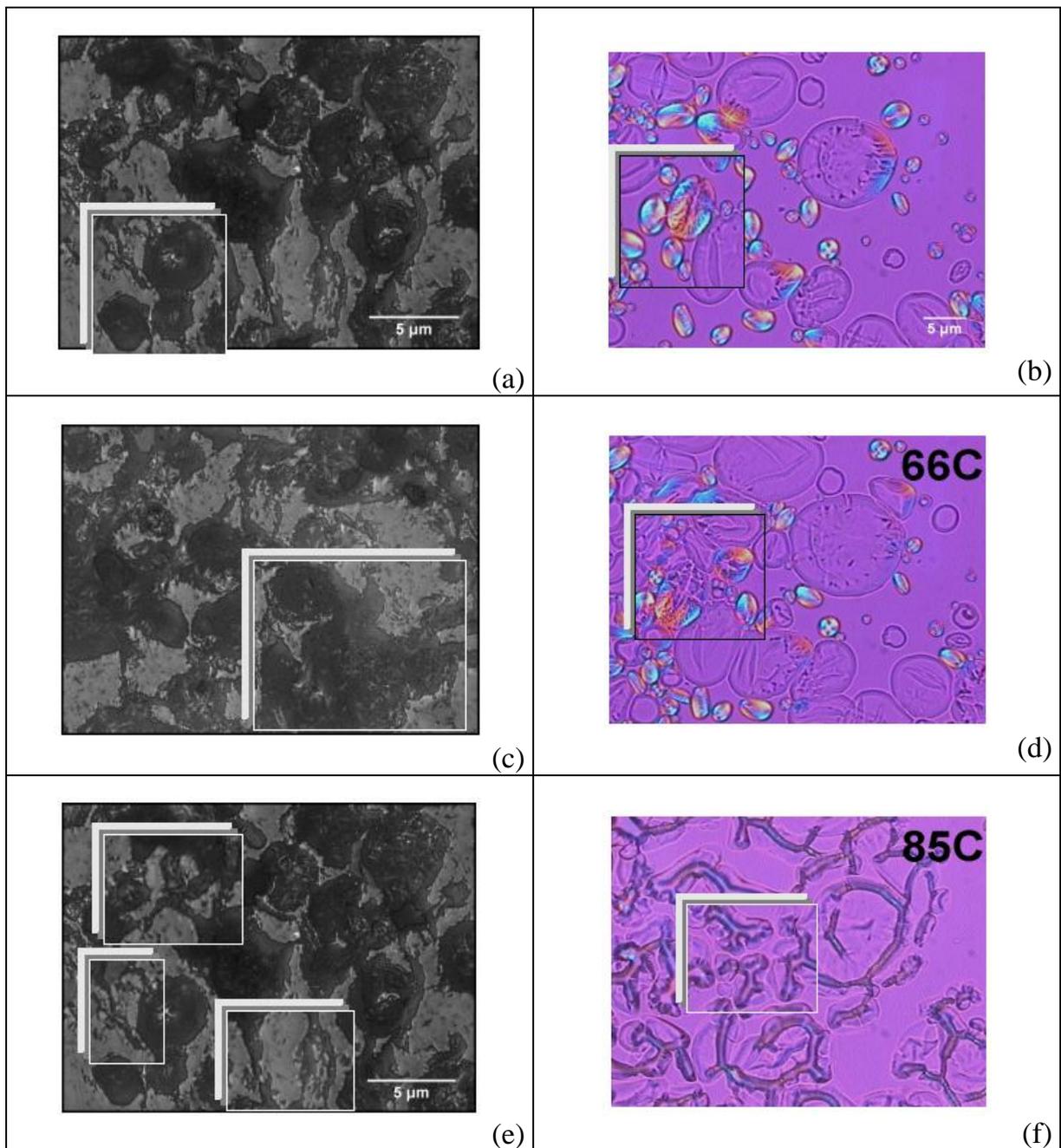


Figura 23 – Formação de Poros – (a), (c) e (e) Imagem (reconstrução) da porosidade da cerâmica sinterizada; (b) , (d) e (f) Detalhe dos canais.

Durante o processamento da cerâmica alguns poros [Figura 23(b)] são formados por amidos apenas insignificamente intumescidos, e amidos intumescidos que não chegaram a se romper. Outra característica observada é a formação de poros por amidos já rompidos e que formaram aglomerados viscosos (Figura 23 (d)). Formação de poros com a retrogradação (Figura 23(f)). Essas observações deixam claro que nesta amostra os poros tiveram a forma e o tamanho definidos pelo comportamento dos amido em diferentes temperaturas, embora desde o processo de secagem até a pré-sinterização a temperatura no forno variou da ambiente até 1100°C.

Neste ponto do trabalho fica evidente a necessidade de controle do crescimento do amido em interação com as partículas cerâmicas presentes na barbotina. Para análise quantitativa, foi usado um método baseado na microscopia quantitativa, como o cálculo da fração porosa e distribuição da porosidade. A observação da microestrutura foi feito a partir de imagens obtidas de toda a superfície das três faces. O resultado da porosidade da amostra pode ser observado na tabela 13.

Tabela 13 – Fração Porosa da amostra analisada.

	Face 1 (%)	Face 2 (%)	Face 3 (%)
Mínimo	20,56	20,57	17,69
Máximo	36,00	42,08	47,45
Média	28,99	27,39	28,67
Desvio Padrão	5,36	5,28	6,44

A amostra apresentou 28,35% de porosidade média, esse valor não é muito significativo quando se precisa saber como essa porosidade se distribui ao longo da amostra. Os valores da fração porosa de cada face caracterizada podem ser conferidos no Anexo III. Para uma visualização melhor do comportamento da porosidade foi plotado um gráfico, com códigos de cores, ao longo dos dois eixos (Figura 24). A amostra tem a tendência de apresentar uma porosidade maior no topo e uma densificação maior no centro. A porosidade diminui no centro da peça (do topo para a base). Existe uma concentração de maior porosidade no topo da amostra analisada.

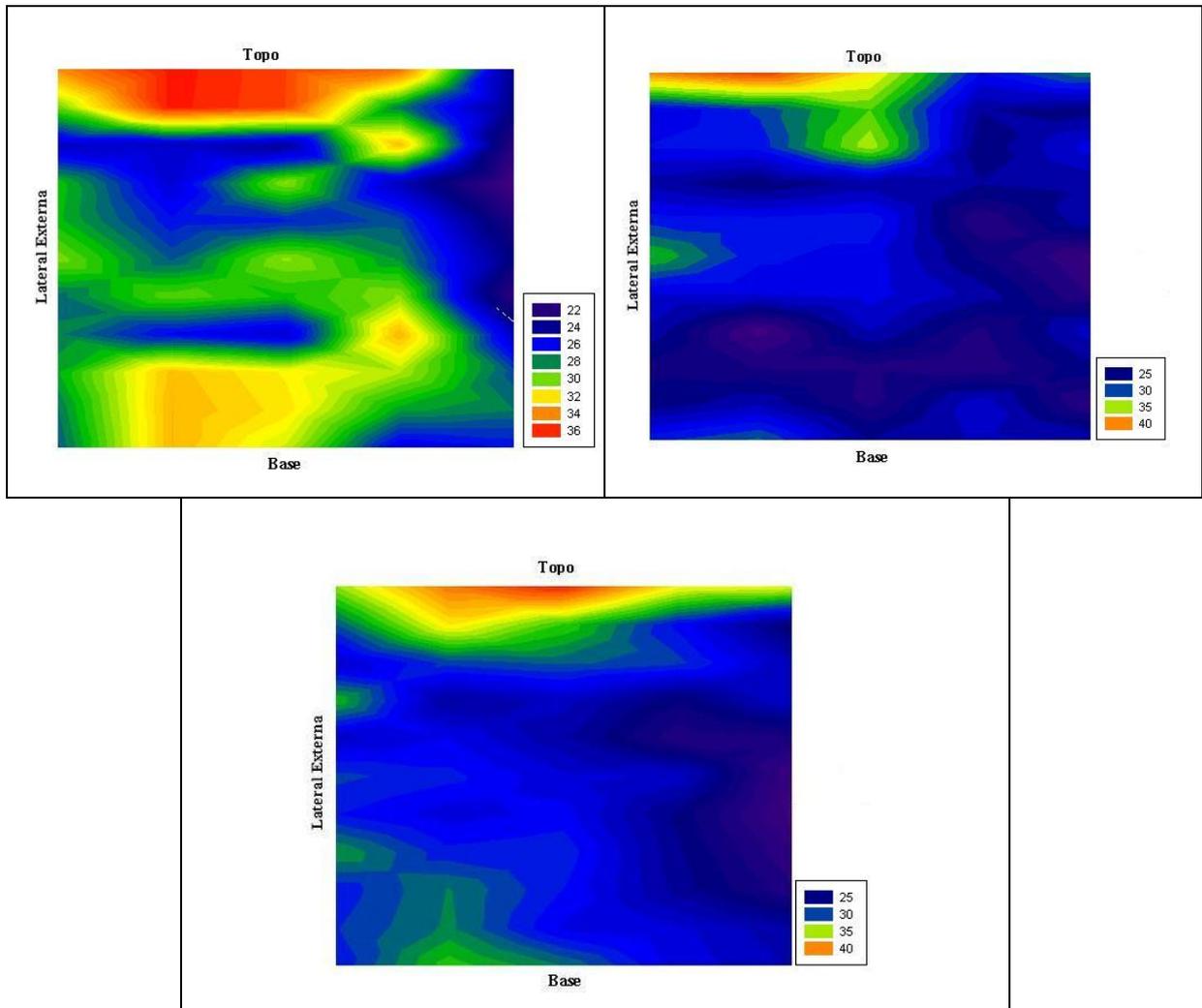


Figura 24 - Mapa com a distribuição da porosidade das Faces (a)I, (b)II e (c)III.

A porosidade no centro da ‘face I’ tem valores próximos a 30% e no topo chega a valores de 36%. A peça se torna mais densa no centro da amostra com valores de porosidade de 22%. A porosidade no centro da ‘face II’ tem valores próximos a 30% e no topo de 40%. No centro da amostra temos valores próximos a 25%. Nota-se uma homogeneidade nas ‘faces I e II’ na distribuição de sua porosidade.

A ‘face III’ apresentou porosidade com valores de 30% no seu centro e 40% no topo. Igual a ‘face II’, a ‘face III’ apresentou porosidade no centro da amostra com valores próximos a 22%.

A porosidade comportou-se de maneira homogênea em toda a amostra analisada, a amostra é mais porosa no topo e mais densa no centro.

Uma possível explicação para o fato de a porosidade ser maior no topo é o fato da densidade do amido ser menor que a do dióxido de titânio. As partículas de dióxido de titânio, mais densas, tendem a decantar mais rapidamente que as partículas de amido (TARÌ, 1999).

Em comparação, a amostra foi analisada com base na técnica de densidade aparente e porosimetria por Mercúrio.

A média da porosidade na técnica de densidade aparente apresentou um resultado inferior ao medido na microscopia quantitativa, com seus valores, respectivamente, 28,35% e 19,21%. A explicação para esse resultado é o fato de que os resultados da técnica baseada no princípio de Arquimedes são feitos com a medida da quantidade de água absorvida pelas amostras analisadas. Devido à constituição dos poros das cerâmicas, poros fechados e interligados entre si, existem regiões com poros menores que não absorvem a água, devido à tensão superficial, e por isso não entram no cálculo da porosidade. A microscopia quantitativa considera os valores dos poros fechados e interligados no interior da amostra e devido a isso obteve um valor superior.

Os poros caracterizados por meio da porosimetria com mercúrio possuem diâmetro médio de $0,5044\mu\text{m}$, enquanto que o valor médio do diâmetro de Feret obtido pela técnica da microscopia quantitativa foi de $1,5573\mu\text{m}$.

É importante ressaltar que a porosimetria de mercúrio determina somente os poros abertos conectados à superfície externa da amostra. Grandes poros conectados à superfície por canais de menor diâmetro, terão seus respectivos volumes indicados por pressões que correspondem à dos canais de comunicação (PALLONE, 1995). A existência de poros interligados entre si no interior da amostra provavelmente limitou as medidas obtidas pelo método de porosimetria de mercúrio. Por isso obteve-se um valor superior ao medido pela técnica de porosimetria de mercúrio, mas que, aproximadamente, condiz com a realidade da forma e tamanho dos poros da cerâmica analisada.

É importante ressaltar que o valor da porosidade média embora dê uma idéia do valor da porosidade, não é muito significativo porque não evidencia como essa porosidade se distribui ao longo da amostra (Anexo III).

4.4.1 Cerâmicas com proporções diferentes de amido de batata

Cerâmicas com adição de diferentes proporções de amido de batata foram caracterizadas com base na microscopia quantitativa em relação à sua distribuição porosa. Os resultados da fração porosa média podem ser comparados na Tabela 14.

Tabela 14 – Porosidade nas diferentes cerâmicas conformadas com amido de batata.

Porcentagem de Amido	Valor da Fração Porosa Média
15%	44% (± 2)
20%	44% (± 2)
25%	50% (± 2)

O mapeamento (Anexo III) da superfície, em gráficos de cores, está apresentado na Figura 25. Na cerâmica conformada com 15% de amido de batata, pode-se observar que a porosidade diminui no interior da amostra, com valores entre 40-44%, enquanto que nas bordas laterais obtêm-se valores de 45-50% de porosidade. Nota-se uma região mais densa na base da amostra.

Uma possível explicação é o fato da densidade do amido ser menor que a do dióxido de titânio, as partículas de dióxido de titânio tendem a decantar mais rapidamente que as partículas de amido. O mesmo comportamento pode ser observado na cerâmica conformada com 20% de amido de batata, uma porosidade entre 40-44%, enquanto que as laterais têm valores de 45-50%. O acréscimo de amido na barbotina não influenciou a porosidade média obtida e sim a distribuição da porosidade.

Comparando as porosidades nas cerâmicas, com 15% e 20%, constata-se que, embora tenham valores muito próximos de porosidade média, possuem um comportamento diferente com respeito à sua distribuição porosa. A cerâmica conformada com 20% de amido apresentou uma região menos porosa mais estreita que a conformada com 15% de amido.

Uma análise da região com porosidade num intervalo de 44-50% de porosidade [ressaltadas nas cores verde (44% e 45%), amarelo (48%) e vermelho (50%)] deixa

claro que as cerâmicas com 20% de amido ocupam uma região porosa maior quando comparada a região que tem a mesma porosidade na cerâmica com 15% de amido. A cerâmica conformada com 25% de amido apresentou valores de porosidade entre 47-55% ao longo de toda amostra.

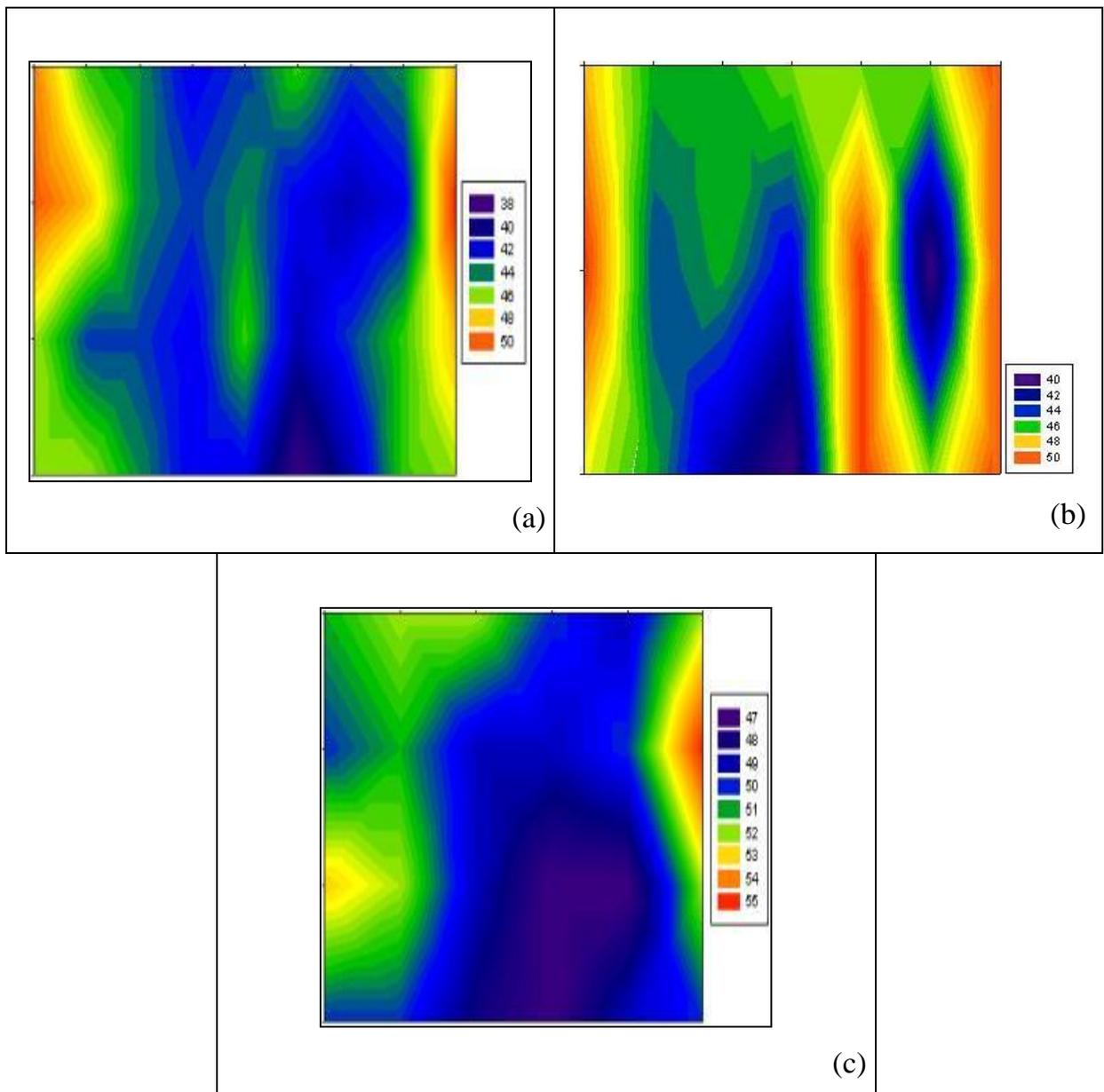


Figura 25 – Distribuição da porosidade das cerâmicas conformadas com (a) 15% , (b) 20% e (c) 25% de amido de batata.

Em todas as cerâmicas analisadas a porosidade não é homogênea, embora se note a tendência a uma maior densificação no centro, que variou em termos de valores

da porosidade e região ocupada na amostra, mas a tendência de maior densificação no centro da amostra repetiu-se para os três casos analisados.

O acréscimo de amido de batata na barbotina é um parâmetro que influencia não só a porosidade média final mas a forma da distribuição da porosidade ao longo de toda amostra.

Para uma análise quantitativa, foi calculado os valores da segregação das partículas com base no trabalho de H.V. Atkinson, G. Shi (2003). Com base nas medidas das frações porosas nas diferentes amostras, foram obtidas as matrizes para o cálculo dos parâmetros relacionados a segregação dos poros.

As matrizes podem ser observadas na Figura 26 para a amostra com 15% de amido, amostra com 20% de amido e amostra com 25% de amido.

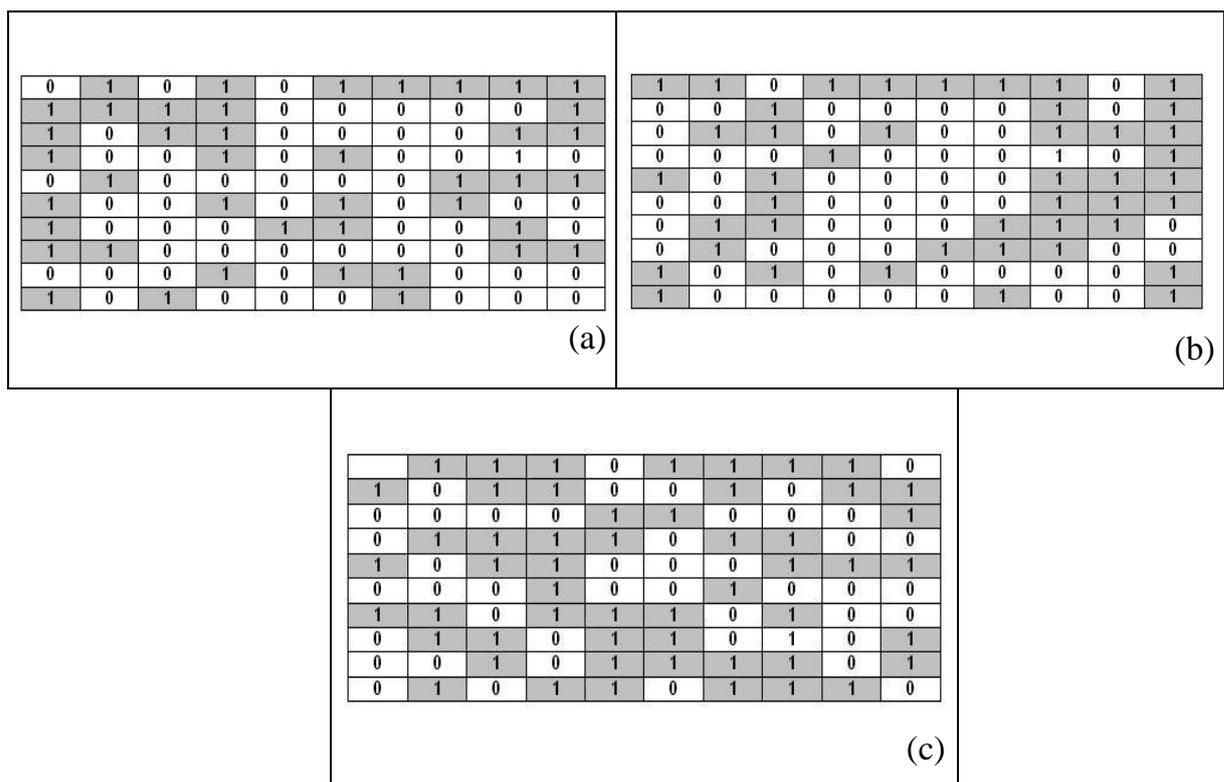


Figura 26 – Matrizes resultantes das amostras com (a) 15 % , (b) 20% e (c) 25%.

Com base nas matrizes binárias obtidas, foram calculados os parâmetros relacionados à distribuição espacial da porosidade (Tabela 15).

Tabela 15 – Valores da Segregação dos poros

Quantidade de Amido	15%	20%	25%
Razão Anisotrópica (η)	0,96	0,96	0,99
Frequência de ocorrências de poros (ρ)	0,43	0,45	0,54
Índice de Segregação de poros (δ)	2,23	2,13	1,84

A amostra com 25% de amido possui uma distribuição espacial dos poros mais homogênea, confirmado na matriz binária da amostra com 25% de amido, onde se vê os valores de regiões iguais a '1' distribuídas de uma forma mais uniformes, quando comparadas as matrizes correspondentes as outras amostras.

4.4.2 Cerâmicas com amido de milho

Amostras de cerâmicas fabricadas com 20% de amido de milho (50% sólido) foram caracterizadas quanto a morfologia dos poros usando a técnica de reconstrução a partir do foco.

Na Figura 27 (a), em relação a forma dos poros, alguns deles são formados por amidos insignificamente intumescidos (detalhe em verde), e outros por aglomerados viscosos (detalhe em azul), em função da gelatinização do amido [Figura 27 (c) e (d)].

Não observarmos canais entre os poros, é explicado pelo fato de que a temperatura de gelatinização adotada na etapa de fabricação da cerâmica não proporcionou o efeito da retrogradação, impossibilitando a formação de canais entre os poros. Apenas as aglomerações viscosas é que estiveram presentes e, mesmo assim, tendo como consequência apenas a existência de poros maiores e irregulares, mas provavelmente não interconectados entre si.

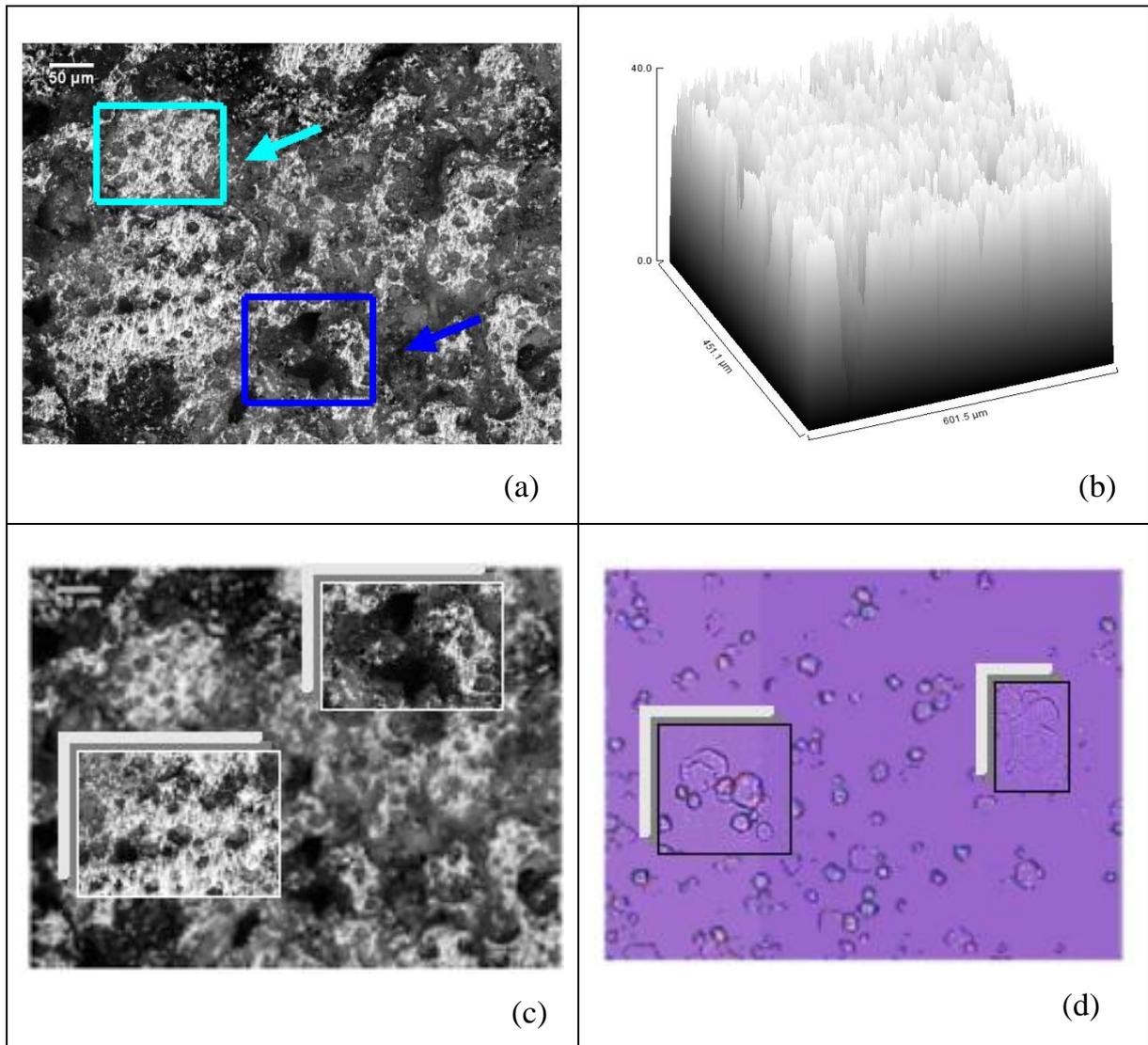


Figura 27 – (a) e (b) Reconstrução da imagem conformada com amido de milho (c) Detalhe da porosidade e (d) amido de milho durante gelatinização.

Baseado na microscopia quantitativa (Figura 28) encontrou-se o valor da porosidade média de 60,9%. Levando em consideração a distribuição dessa porosidade ao longo da face analisada, pode-se observar que existem pontos dispersos, na face analisada, que apresentaram valores próximos a 70% de porosidade.

A amostra apresentou 3 regiões mais densas com valores de porosidade de 50%.

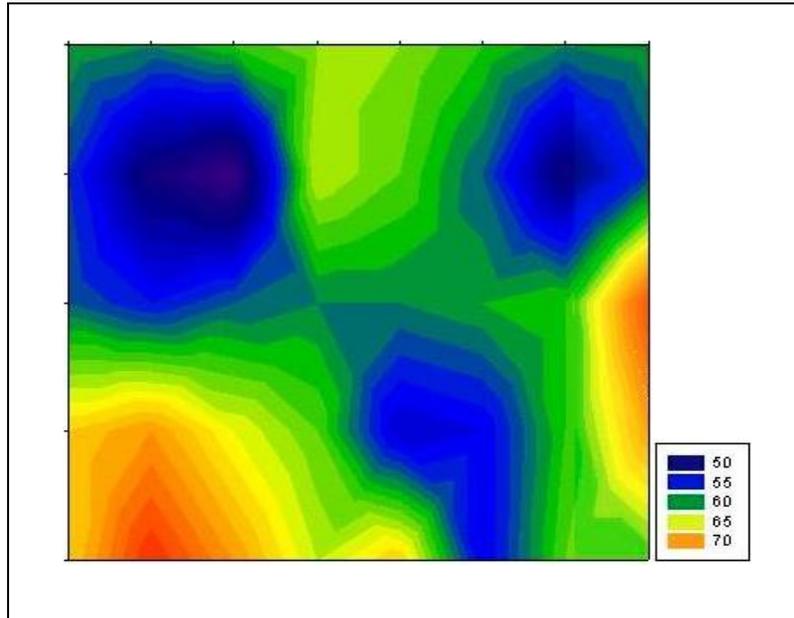


Figura 28 – Distribuição da porosidade (%) na face analisada.

Pode-se acrescentar como resultado a essas observações o fato de não se ter a presença de efeitos de decantação e/ou variações térmicas, uma vez que não surgiram gradientes de porosidade da base para o topo, bem como nas extremidades laterais das amostras; influências estas observadas em amostras cerâmicas obtidas com a utilização de amido de batata.

4.4.3 Cerâmicas com amido de mandioca

Amostras de cerâmicas fabricadas com 20% de amido de mandioca (50% sólido) foram caracterizadas pela técnica da microscopia quantitativa e analisadas quanto a morfologia dos poros. Na Figura 29 é observada a presença de poros interligados e isolados na porosidade obtida.

Na temperatura de gelatinização da cerâmica existiam grânulos levemente intumescidos que deram origem a poros isolados e grânulos já rompidos que deram origem a poros resultantes de aglomerados de gel.

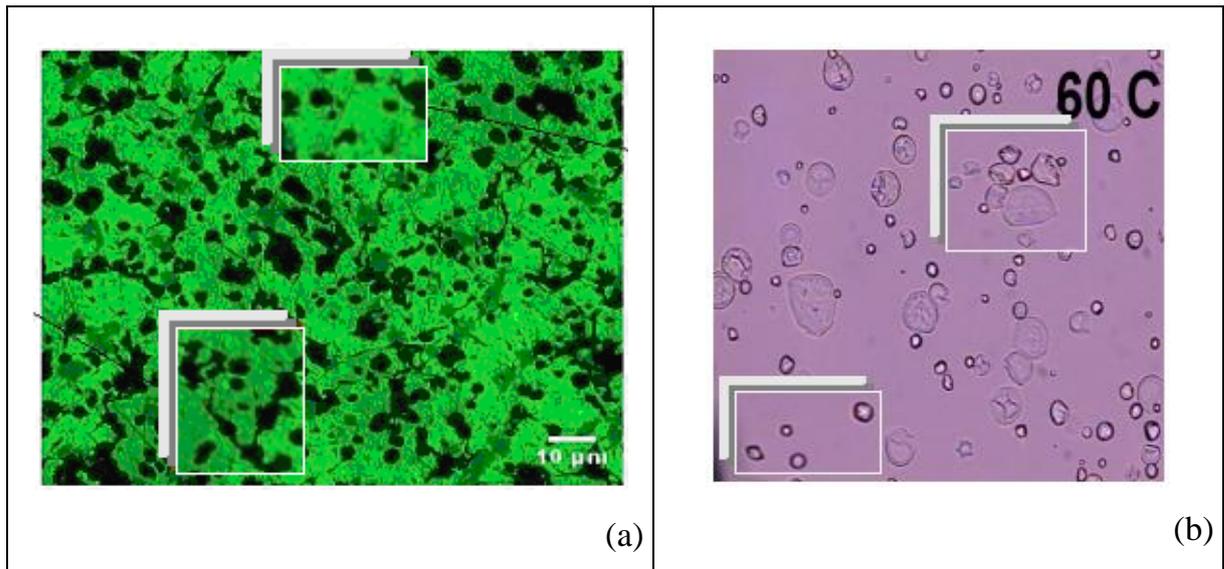


Figura 29 – (a) Formação porosa (b) comportamento do amido de mandioca.

Os resultados encontrados em cerâmicas conformadas com amido de mandioca apresentaram resultados relacionados ao comportamento dos amidos durante sua gelatinização.

4.4.4 Cerâmicas com adição de amido de milho + batata

Na Tabela 16 tem-se os valores médios da fração porosa de cada amostra (Anexo III) e os valores seguem uma tendência de crescimento com o aumento no teor de milho. O comportamento da porosidade é descrito em mapas de cores (Figura 30).

Tabela 16 – Resultados da Fração Porosa Média das amostras cerâmicas.

Amostra	Fração Porosa Média (%)	Desvio Padrão
1	45,3	6,3
2	56,9	6,3
3	46,9	4,6
4	57,4	5,9
5	60,9	5,8

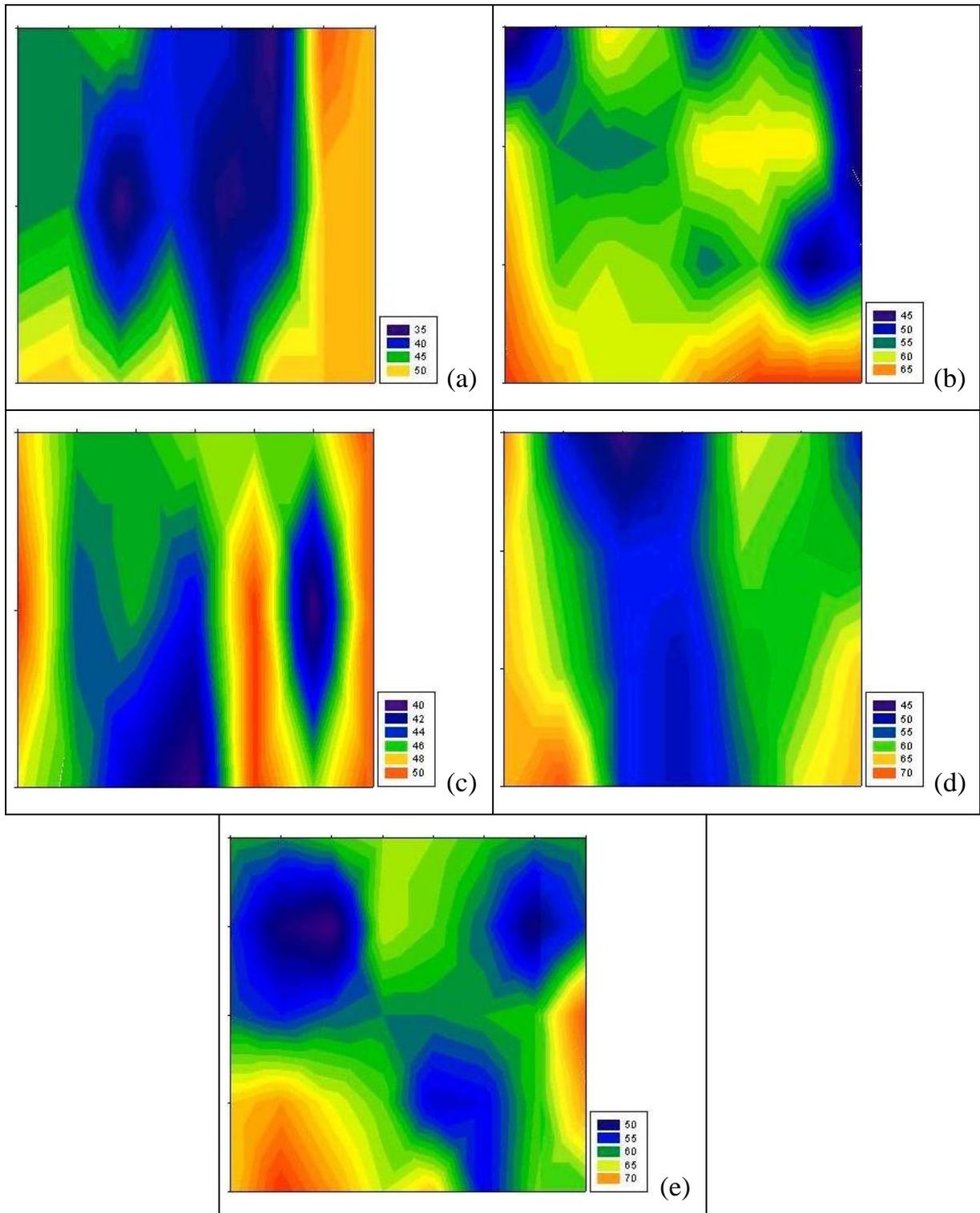


Figura 30 – Distribuição da porosidade ao longo da (a) amostra 1, (b) amostra 2, (c) amostra 3, (d) amostra 4 e (e) amostra 5.

A distribuição para todas as amostras não apresentou um comportamento padronizado.

No caso da distribuição descrita pela Figura 30(a) na amostra 1, se observa uma concentração de valores entre 35-40% de porosidade no centro e a direita da face observada. O aumento da porosidade, partindo dessa região, se deu do interior para as extremidades da amostra.

Na Figura 30(c), a amostra 3 possui uma maior densificação no centro e à direita da face, com valores de porosidade variando entre 42-44%. Na Figura 30(b) a distribuição da porosidade da amostra 2, onde não se observa nenhuma região com tendência a uma maior densificação. Os valores da porosidade, que variaram de 45-65% de porosidade, distribuíram-se de forma aparentemente aleatória, onde se observa, por exemplo, valores de menor porosidade nas extremidades, comportamento observado também na amostra 4 (Figura 30(d)).

Pode-se acrescentar a essas observações o fato de não se ter a presença de efeitos de decantação e/ou variações térmicas, uma vez que não surgiram gradientes de porosidade da base para o topo, bem como nas extremidades laterais das amostras; influências estas observadas em amostras cerâmicas obtidas com a utilização de amido de batata .

Com base nos gráficos são apresentados os valores do intervalo de variação da porosidade nas faces observadas, os resultados podem ser observados na Tabela 17.

Tabela 17 – Variação da Porosidade nas amostras cerâmicas.

Amostra	Intervalo de Variação da Porosidade	Variação da Porosidade
1	35 - 55%	20%
2	45 - 65%	20%
3	42 - 50%	8%
4	45 - 65%	20%
5	50 - 70%	20%

A amostra 3 (50% de milho e 50% de batata) apresenta a menor variação na porosidade, o que indica uma maior homogeneidade. Esse resultado pode ser complementado através dos dados obtidos na análise de distribuição espacial, baseado no método de H.V. Atkinson, G. Shi (2003).

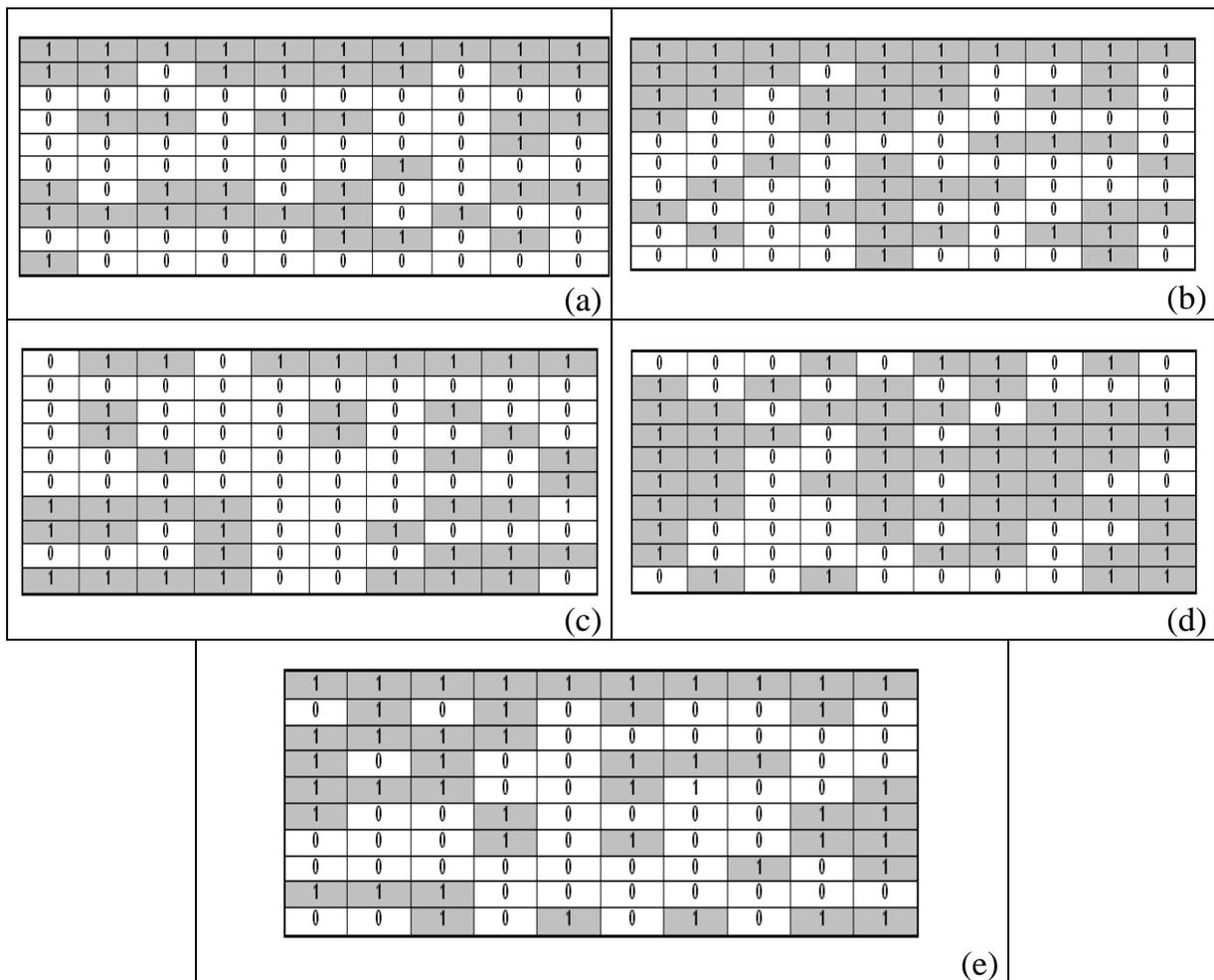


Figura 31 – Matrizes binárias da (a) amostra 1; (b) amostra 2; (c) amostra 3; (d) amostra 4 e (e) amostra 5.

Na tabela 18 apresentam-se os parâmetros de distribuição espacial dos poros nas diferentes amostras.

Tabela 18 – Valores de Segregação dos poros.

Amostra	1	2	3	4	5
Razão Anisotrópica (η)	43	47	39	48	46
Frequência de ocorrências de poros (ρ)	0,43	0,48	0,40	0,97	0,46
Índice de Segregação de poros (δ)	3,4	3,7	2,7	3,7	3,2

Os valores obtidos para as demais amostras confirmam os resultados qualitativos gerados do gráfico de cores. A amostra 2 e amostra 4 tiveram um comportamento de distribuição equivalente. Se observarmos as matrizes binárias das duas amostras [respectivamente, Figuras 31(c) e (d)] existe similaridade de regiões atribuídas o número 1. As duas amostras apresentaram regiões de concentrações de poros similares, o que é atestado pelo valor de segregação de ambas igual a 3,7. A amostra 1 e a amostra 5 apresentaram valores diferentes, porém próximos. Se observarmos a matriz binária da amostra 1 e amostra 5 (respectivamente, Figuras 31(a) e (e)) pode-se notar que as regiões de aglomerados de poros são relativamente menores quando comparados as matrizes da amostra 2 e amostra 4.

De acordo com os valores dos índices de segregação das partículas (δ) a amostra 3 possui uma distribuição espacial dos poros mais homogênea. Esse resultado é uma confirmação da distribuição observada nos gráficos de cores.

Nos resultados da Tabela 35 foi observado uma diferença relativamente menor, em relação as outras amostras, na variação da porosidade. Esse resultado foi confirmado com o valor de segregação obtido na amostra 3.

A caracterização visando a observação da conectividade entre os poros foi feita com base na reconstrução por extensão do foco. Na imagem reconstruída foi possível constatar a conectividade ou não dos poros nas amostras de cerâmicas conformadas com amido.

Na Figura 32(a), amostra 1 observa-se regiões em que os poros se comunicam em direção ao interior da face analisada. Observa-se na superfície a presença de poros que se interceptam, formando canais [em destaque na Figura 32 (b)].

Não foram observadas regiões com concentração de poros isolados. Resultado esperado em função do amido utilizado e a temperatura de gelatinização assumida.

O amido de batata, presente em 95% nesta composição, tem sua temperatura de gelatinização entre 55°-60°C, onde seu processo de gelatinização foi completo em função da temperatura de gelatinização utilizada no processo (80°C).

Nessa temperatura o amido já se encontrava na forma de gel e, provavelmente, existia pouco ou nenhum amido que não havia se rompido, inibindo a possibilidade de formação de poros isolados.

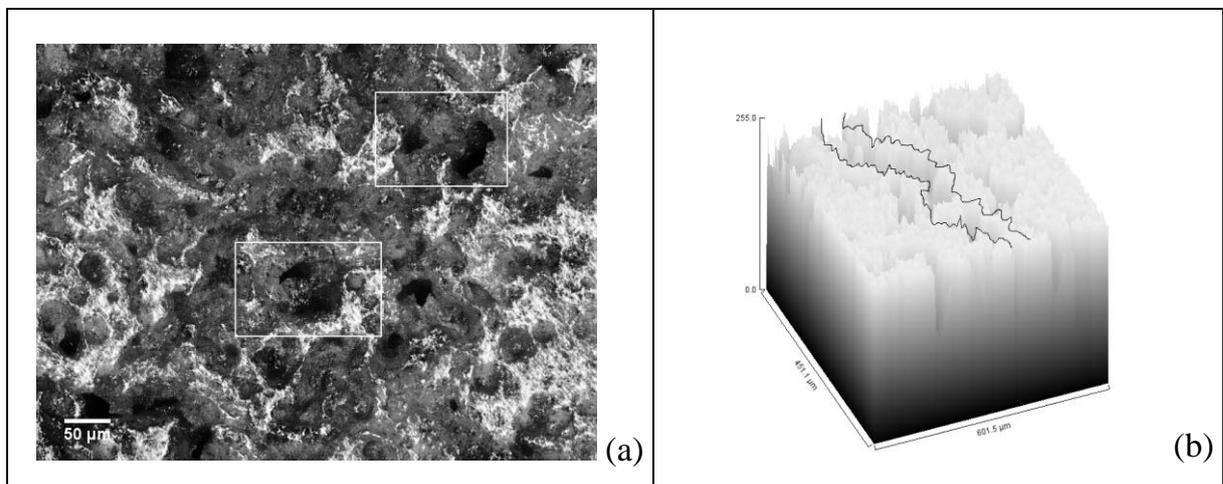


Figura 32 – (a) Imagem reconstruída da amostra 1; (b) Reconstrução do mapa de elevação da superfície.

A Figura 33 apresenta a superfície da amostra 2 e o mapa de elevações dessa superfície. A amostra 2 não teve muita alteração em relação a amostra 1, embora a quantidade de amido de batata fosse menor (75%).

Isto é explicado pelo fato de que nessa amostra o amido predominante ainda continuava sendo o de batata. A morfologia dos poros continuou sendo em função dos amidos já rompidos e que estavam no estágio de aglomerados viscosos.

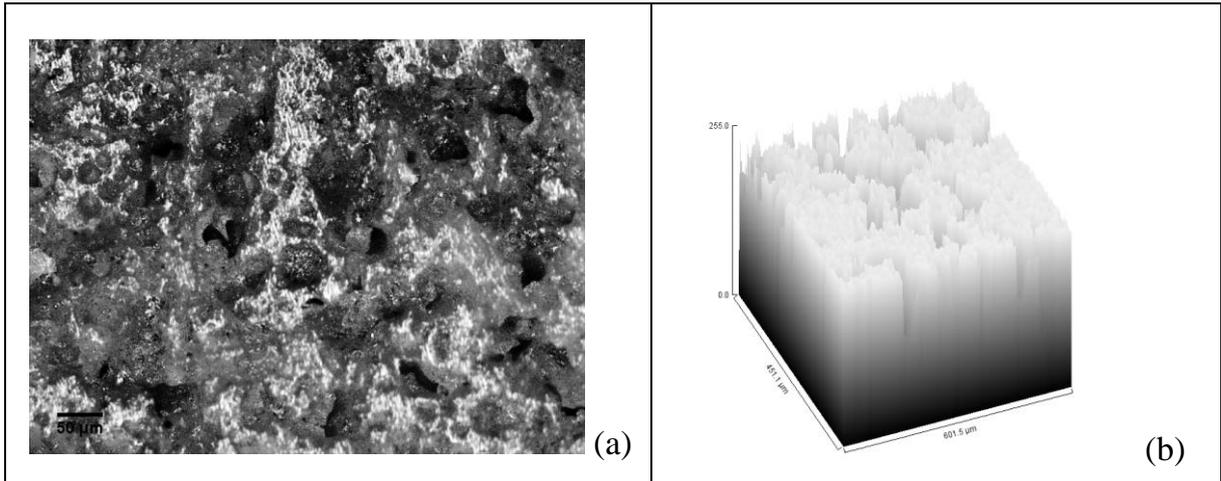


Figura 33 – (a) Imagem reconstruída da amostra 2; (b) Reconstrução da superfície da amostra 2.

Na reconstrução da superfície da amostra 3 (50% batata e milho) apresentada na Figura 34 nota-se um resultado expressivo em relação aos anteriores. Observa-se a presença de canais mais estreitos [em destaque na Figura 34 (b)] que os observados nas superfícies das amostras 1 e 2. Outra observação interessante seria o aparecimento de poros menores e mais regulares. A explicação para esse comportamento está na diferença entre temperaturas de gelatinização dos amidos de batata e milho, sendo que os intervalos da temperatura são, respectivamente, 55°-60°C e 65°-70°C.

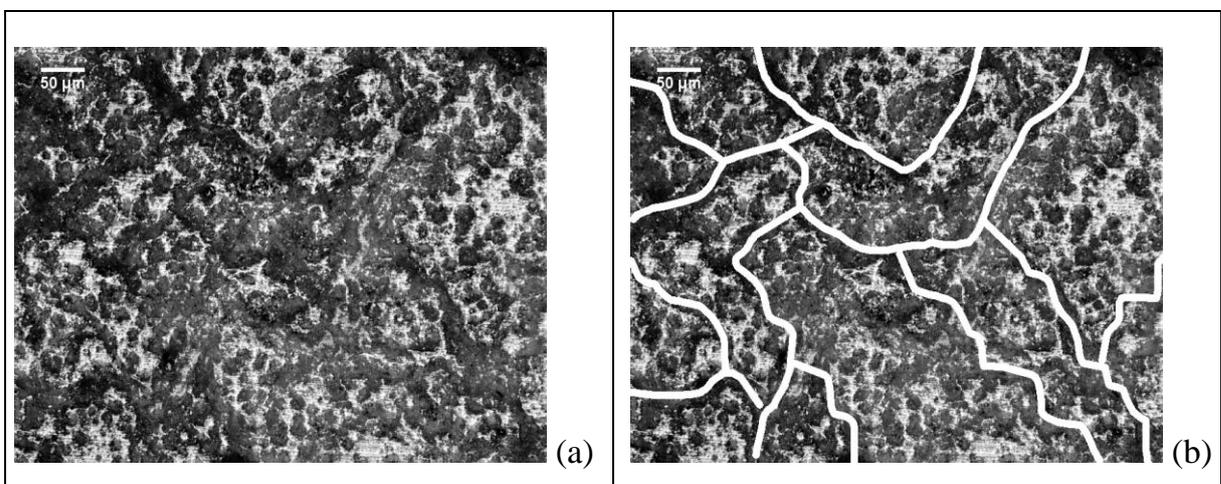


Figura 34 – (a) Imagem reconstruída da amostra 3; (b) Detalhe de alguns dos canais.

Na Figura 35 apresenta-se a superfície da amostra 4. Existiu uma diminuição dos canais e o surgimento de poros isolados. O aparecimento dos poros isolados provavelmente se deu em função da maior quantidade de amido de milho (75%) e poros formados em função da presença de gel do amido de batata são observados em algumas regiões. A amostra 5 (Figura 36) não traz muitas alterações.

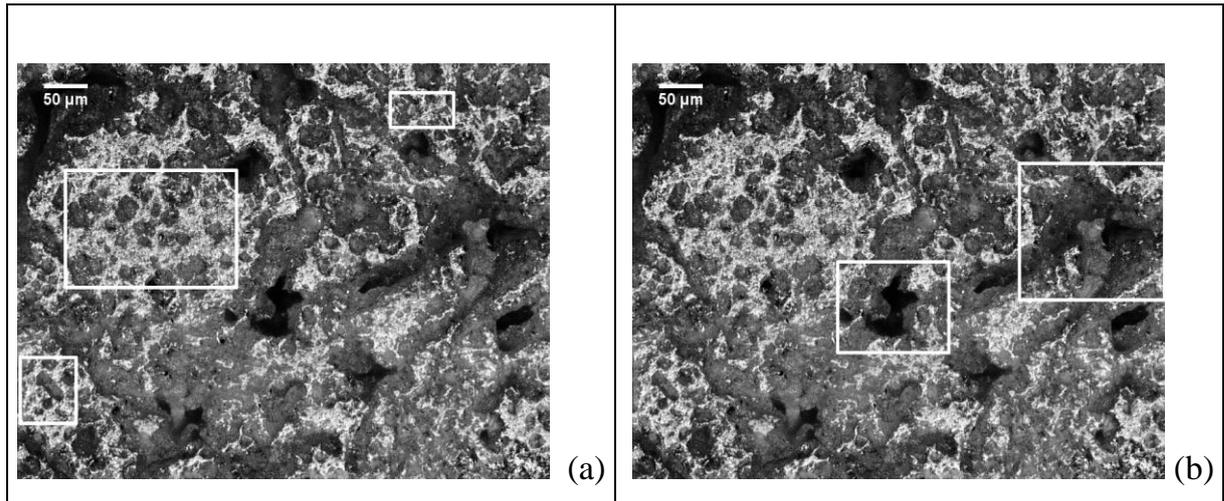


Figura 35 – (a) Imagem reconstruída da amostra 4 e detalhe de regiões com poros isolados; (b) Detalhe de regiões com poros formados do estágio viscoso.

O comportamento parecido das amostras 4 e 5 se deu em função da maior quantidade de amido de milho presentes nas duas amostras.

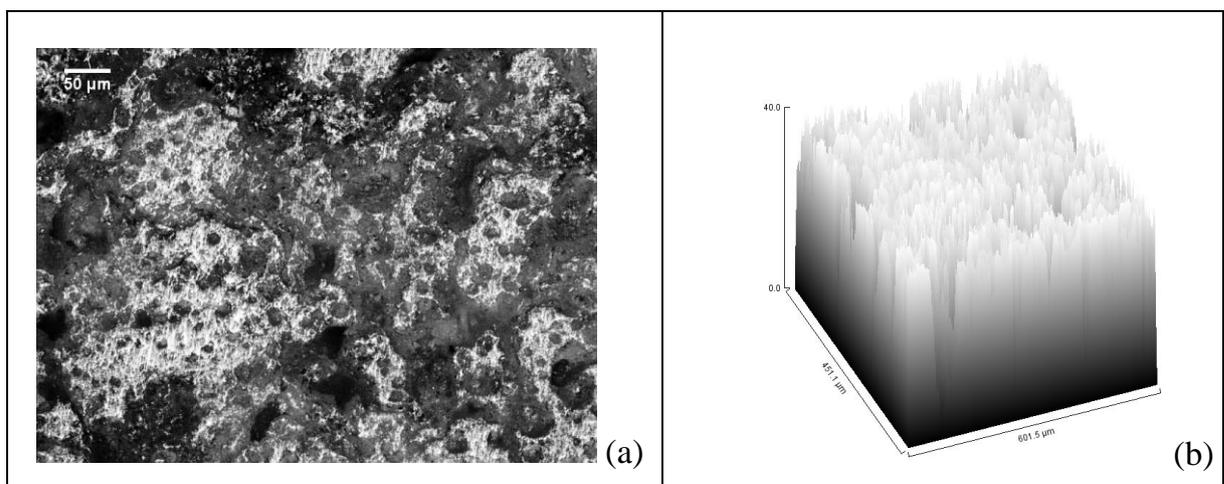


Figura 36 – (a) Imagem reconstruída da amostra 5 e (b) Reconstrução da superfície.

Com base nas amostras obtidas, utilizando o processo proposto, maiores quantidades de amido de batata tendem a formar poros maiores e interconectados, enquanto que as amostras onde prevalece teor de amido de milho tendem a ter poros menores, mais regulares, porém aparentemente isolados.

4.4.5 Cerâmicas com adição de amido de batata + mandioca

A caracterização visando a observação da conectividade entre os poros foi feita com base na reconstrução por extensão do foco e análise de toda superfície interna da amostra. A região onde se reconstruiu a imagem foi escolhida aleatoriamente nas diferentes amostras, estas apenas lixadas. Os comportamentos da porosidade em cada amostra podem ser observados na Figura 37.

A amostra 1 nota-se regiões em que os poros se comunicam e observa-se na superfície a presença de poros que se interceptam, formando canais. Esse comportamento se deu em função da presença do amido de batata (95% nesta composição) que tem sua temperatura de gelatinização entre 55°-60°C e nesta etapa o amido já se encontrava na forma de gel e conseqüentemente a formação de canais.

A amostra 2, constituída de 25% de mandioca e 75% de batata, ao ser cortada não mostrou resistência impossibilitando sua caracterização.

Na reconstrução da superfície da amostra 3 (50% batata e mandioca) nota-se a presença de canais mais estreitos.

Na amostra 4, observa-se a diminuição dos canais e o surgimento de poros isolados. O aparecimento dos poros isolados provavelmente se deu em função da maior quantidade de amido de mandioca (75%). Existiu a formação dos poros no estágio de intumescimento do amido de mandioca, o que resultou em poros aparentemente isolados.

A amostra 5, não traz muitas alterações em relação as outras. O comportamento parecido das amostras 4 e 5 se deu em função da maior quantidade de amido de mandioca presentes nas duas amostras.

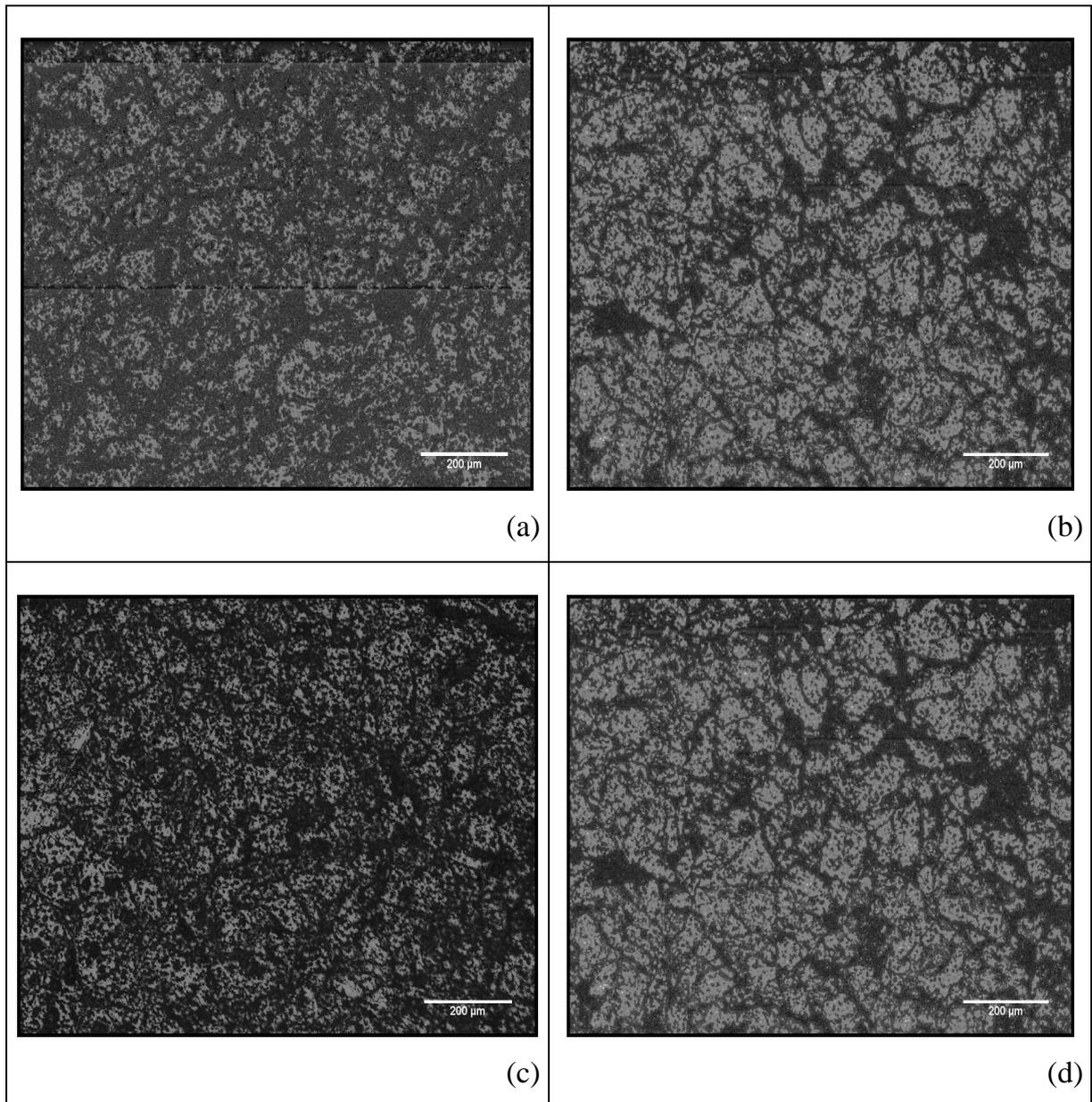


Figura 37 – Imagem reconstruída: (a) *amostra 1* contendo 95% batata e 5% mandioca; (b) *amostra 3* com 50% batata e 50% mandioca; (c) *amostra 4* contendo 25% batata e 75% mandioca; (d) *amostra 5* contendo 5% mandioca e 95% batata .

Utilizando o processo proposto, nesta análise preliminar, constatou-se que maiores quantidades de amido de batata tendem a formar poros maiores e interconectados, enquanto que as amostras onde prevalece teor de amido de mandioca tendem a ter a presença de poros isolados.

4.4.6 Cerâmicas com adição de amido de milho + mandioca

Na Figura 38 temos as imagens das diferentes amostras. Com a utilização da reconstrução por extensão de foco foi possível observar características qualitativas da superfície do material.

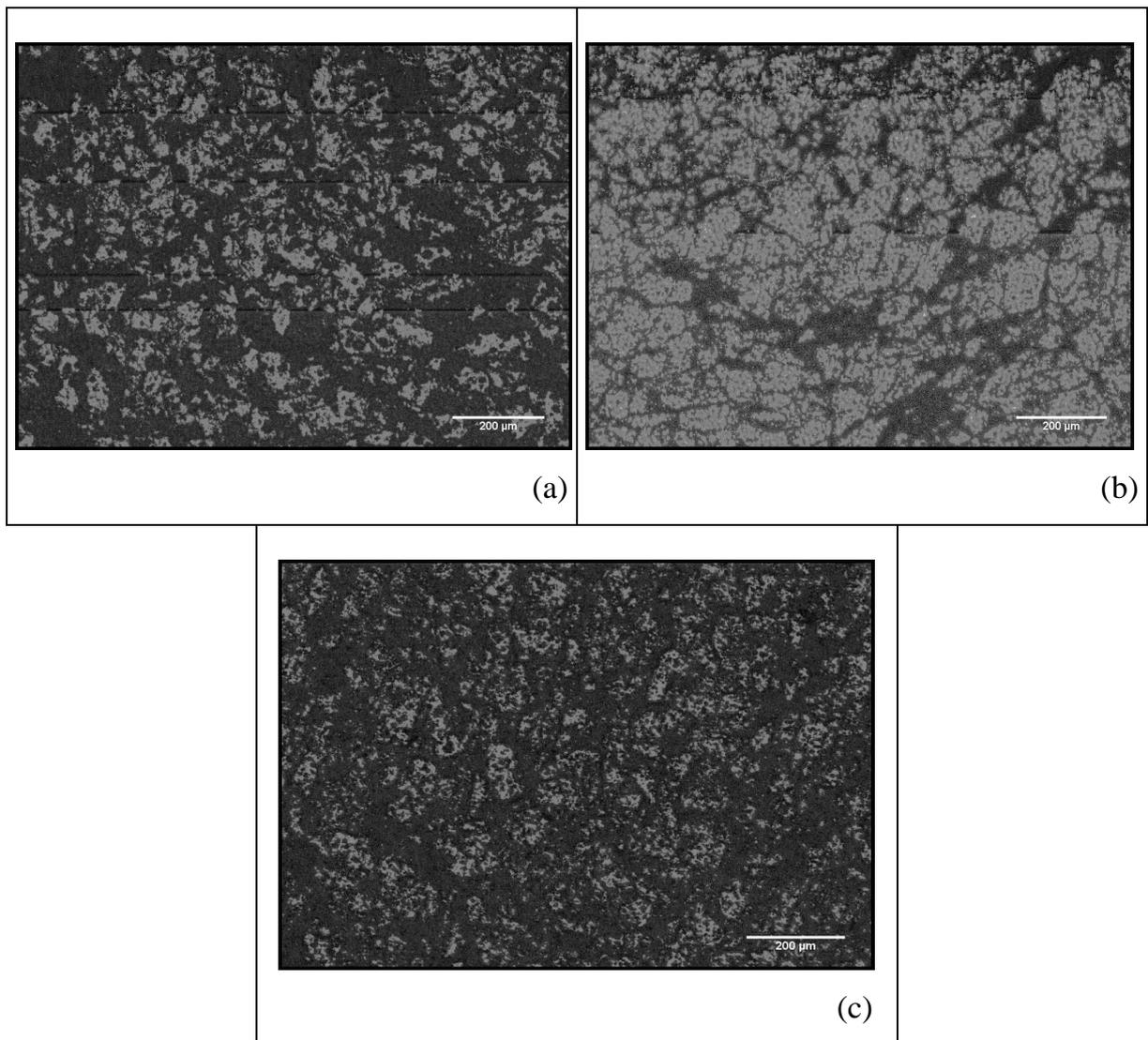


Figura 38 – Imagem reconstruída: (a) *amostra 1* contendo 95% milho e 5% mandioca; (b) *amostra 2* com 75% milho e 25% mandioca; (c) *amostra 3* contendo 50% milho e 50% mandioca;

Na amostra 1 observa-se regiões completamente comunicantes: poros que se interceptam, formando canais. Não se tem regiões com concentração de poros isolados, o que pode se estender para a amostra toda. Resultado esperado em função do amido utilizado e a temperatura de gelatinização assumida. O amido de mandioca (95%) se encontrava na forma de gel e conseqüentemente deu-se a formação dos canais. Nesse estágio, provavelmente, existia pouco ou nenhum amido que não havia se rompido, inibindo a possibilidade de formação de poros isolados. A amostra 2 não teve muita alteração em relação a amostra 1, em virtude do amido predominante ainda ser o de mandioca (75%). A amostra 3 (50% mandioca e milho) apresentou um resultado similar as amostras com 50% de amidos diferentes. Observa-se na imagem a presença de canais mais estreitos que os observados nas superfícies das amostras 1 e 2. As amostras 4 e 5 (Figura 39) observa-se comportamento similar as das amostras anteriores.

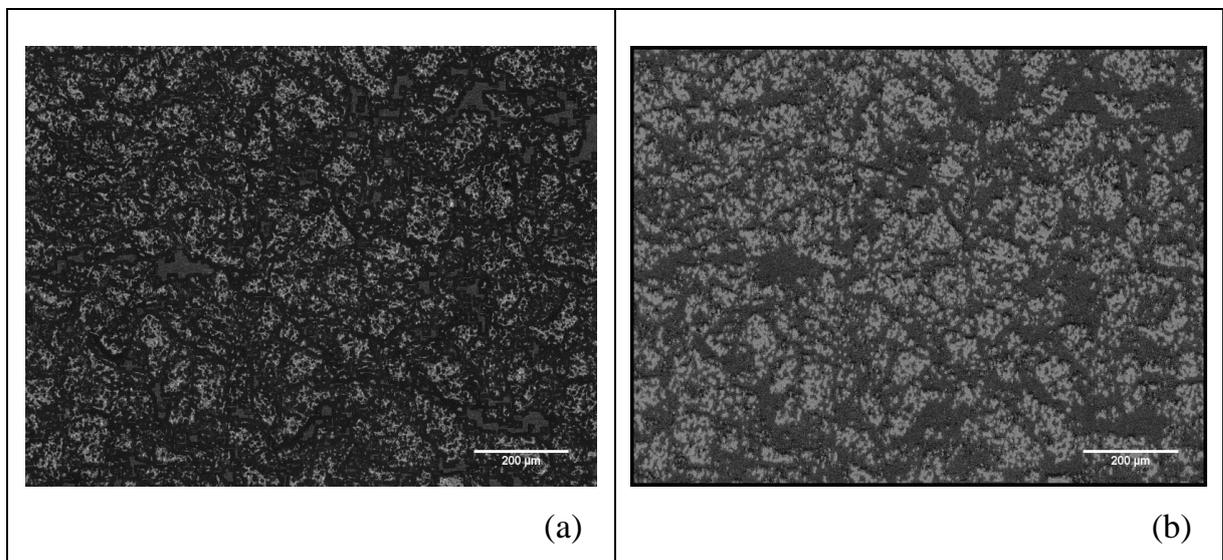


Figura 39 – Imagem reconstruída: (a) amostra 4 contendo 25% milho e 75% mandioca; (b) amostra 5 contendo 95% milho e 5% mandioca .

Uma possível explicação para esses resultados seria o fato desses dois amidos, mandioca e milho, possuírem características morfológicas similares, o que ocasionou amostras com comportamentos sem mudanças significativas.

4.5 Mapeamento em Volume

4.5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS NO SENTIDO LONGITUDINAL E TRANSVERSAL

As amostras foram analisadas, no sentido longitudinal e transversal, segundo seus parâmetros de fração porosa, matriz binária, índices de segregação e mapa de cores exemplificando a distribuição espacial dos poros. Os resultados relacionados aos índices de segregação da varredura longitudinal são apresentados na Tabelas 20. Na camada 1 o valor médio de fração porosa foi de 56,26 e pode-se observar que a concentração de porosidade se deu na região do quadrante IV (Figura 40). O índice de segregação apresentou um valor baixo de 1,661. Esse valor, com base na análise estatística, pode ser visto como um comportamento de agrupamento ou regularidade. A região de maior concentração de porosidade é evidenciada nas cores amarelo e vermelho, com valores entre 60% e 80% de porosidade, ao se analisar o gráfico de curvas (Figura 41). Na camada 2 o valor de 39,93 na fração porosa e, valores de razão anisotrópica e índice de segregação relativamente baixos (Tabela 19) nos possibilitam pensar na tendência de regularidade com respeito a distribuição da porosidade.

Tabela 19 – Valores dos Parâmetros nas camadas longitudinais.

Camada	Fração Porosa	Razão de Fase Anisotrópica	Índice de Segregação
1	56,26	0,83	1,66
2	39,93	0,77	1,51
3	36,17	1,85	4,22
4	38,68	0,80	1,40
5	43,52	0,66	1,18
6	43,52	0,79	1,49
7	45,27	1,44	3,20
8	47,03	0,65	1,29
9	53,96	1,18	2,45
10	49,10	1,09	2,15

A camada 3 em relação a camada 2, pode-se dizer que a porosidade não apresentou mudança relevante no valor da fração porosa média, mas é digno de nota que o valor do índice de segregação apresentou valor relativamente alto em relação a camada interior. Uma possível explicação é que embora a porosidade seja a mesma, a forma espacial foi aleatória.

Na camada 4 assumiu o valor de 38,68 e os valores de razão anisotrópica e índice de segregação relativamente baixos nos possibilitam pensar na tendência de regularidade com respeito a distribuição da porosidade.

Na camada 5 a distribuição espacial e os valores de fração porosa não apresentaram mudanças relevantes. Os valores da razão de fase anisotrópica e o índice de segregação de poros mostraram-se relativamente baixos.

A camada 6 tem valor médio de fração porosa 43,52 ; o mesmo valor camada 5. A observação da distribuição espacial é diferente nos dois casos, uma prova de que os métodos que analisam a distribuição de tamanho de poros não têm condições de fornecer essa análise. O método proposto completa os resultados obtidos em outras técnicas. Outra consideração relevante é o fato de que os valores da razão anisotrópica e o índice de segregação de poros na camada 6 é diferente da camada 5, outra prova de que fração porosa com mesmo valor não significa mesmo tipo de distribuição espacial.

Na camada 7 obteve-se valores de razão anisotrópica e índice de segregação relativamente baixos nos possibilitam pensar na tendência de regularidade com respeito a distribuição da porosidade.

O valor médio de fração porosa na camada 8 assumiu o valor de 47,03 e os valores de razão anisotrópica e índice de segregação relativamente baixos nos possibilitam pensar na tendência de regularidade com respeito a distribuição da porosidade.

Em relação aos índices, na camada 9, os valores relativamente mais altos em relação aos demais demonstra a perda da existência de padrão nas distribuição e conseqüentemente o aumento da aleatoriedade. Na camada 10 embora o valor da fração porosa média, os índices de segregação apresentaram valores relativamente altos em relação aos anteriores, em conseqüência da distribuição espacial.

Em relação a varredura no sentido transversal, os resultados são apresentados na Tabela 20. O valor médio da porosidade foi de 48,04, valor este, não muito diferente dos valores encontrados nas camadas anteriores. Quando comparado, as regiões transversais às longitudinais, o valor do índice de segregação dos poros é relativamente alto, em virtude das regiões analisadas não serem contíguas.

Tabela 20 – Valores dos Parâmetros nas camadas transversais.

Camada	Fração Porosa	Razão de Fase Anisotrópica	Índice de Segregação
1	48,04	1,80	3,60
2	46,84	1,83	3,39
3	46,20	2,11	4,14
4	45,46	2,50	4,80
5	43,78	2,35	5,10
6	45,48	3,89	7,48
7	45,54	2,76	5,87
8	45,02	2,91	6,76
9	45,03	2,86	6,35
10	43,90	2,56	4,57

Quando comparado o coeficiente de variação das camadas longitudinais e transversais (tabela 21), obteve-se um valor mais baixo para as camadas transversais. Esse resultado atesta a confiabilidade no método, visto que a tendência das camadas longitudinais foi reproduzida mesmo com o espaçamento das camadas.

Tabela 21 – Variação dos Índices de Segregação nas camadas longitudinais e transversais.

	Média	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
Camadas Longitudinais	2,05	0,98	0,48
Camadas Transversais	5,21	1,37	0,26

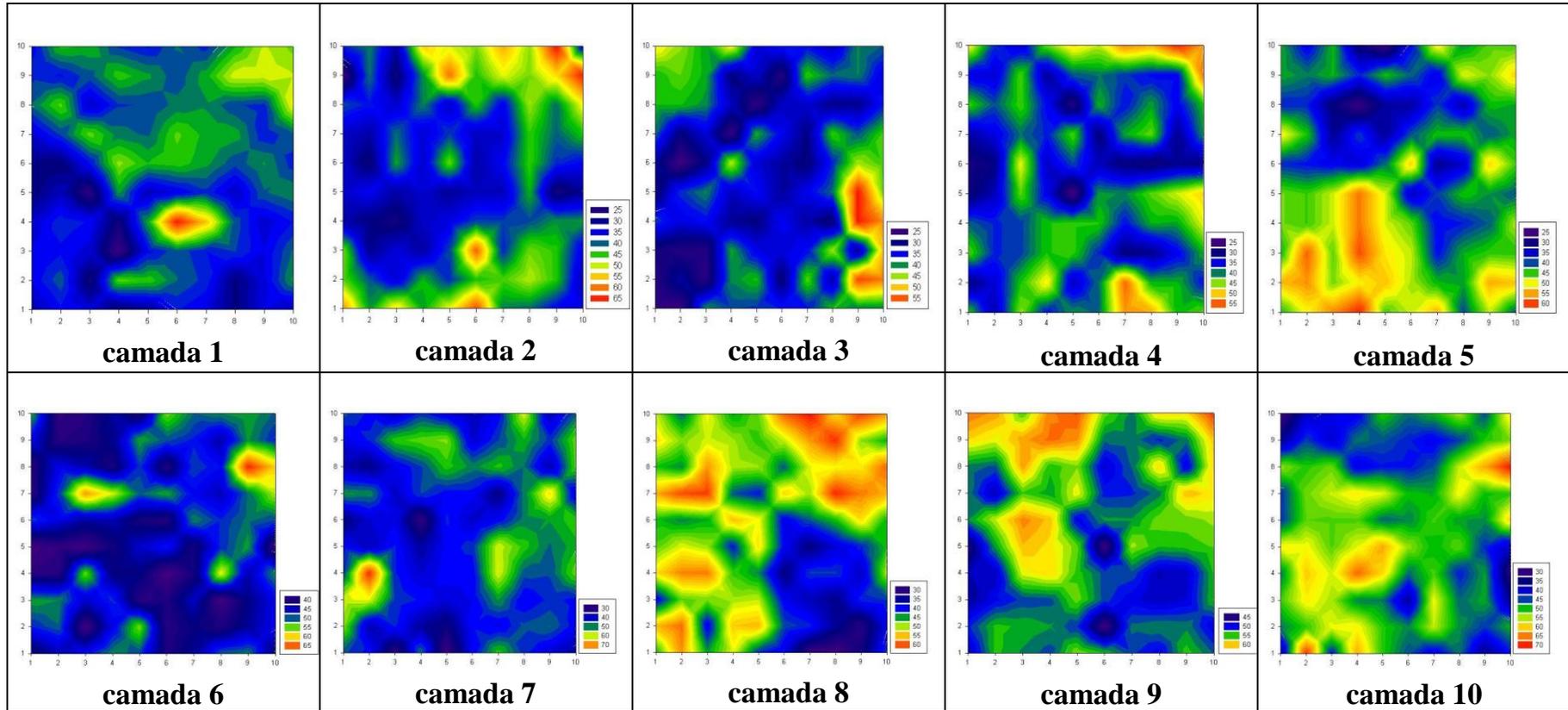


Figura 40 - Comportamento da porosidade em Mapas de Cores - camadas longitudinais.

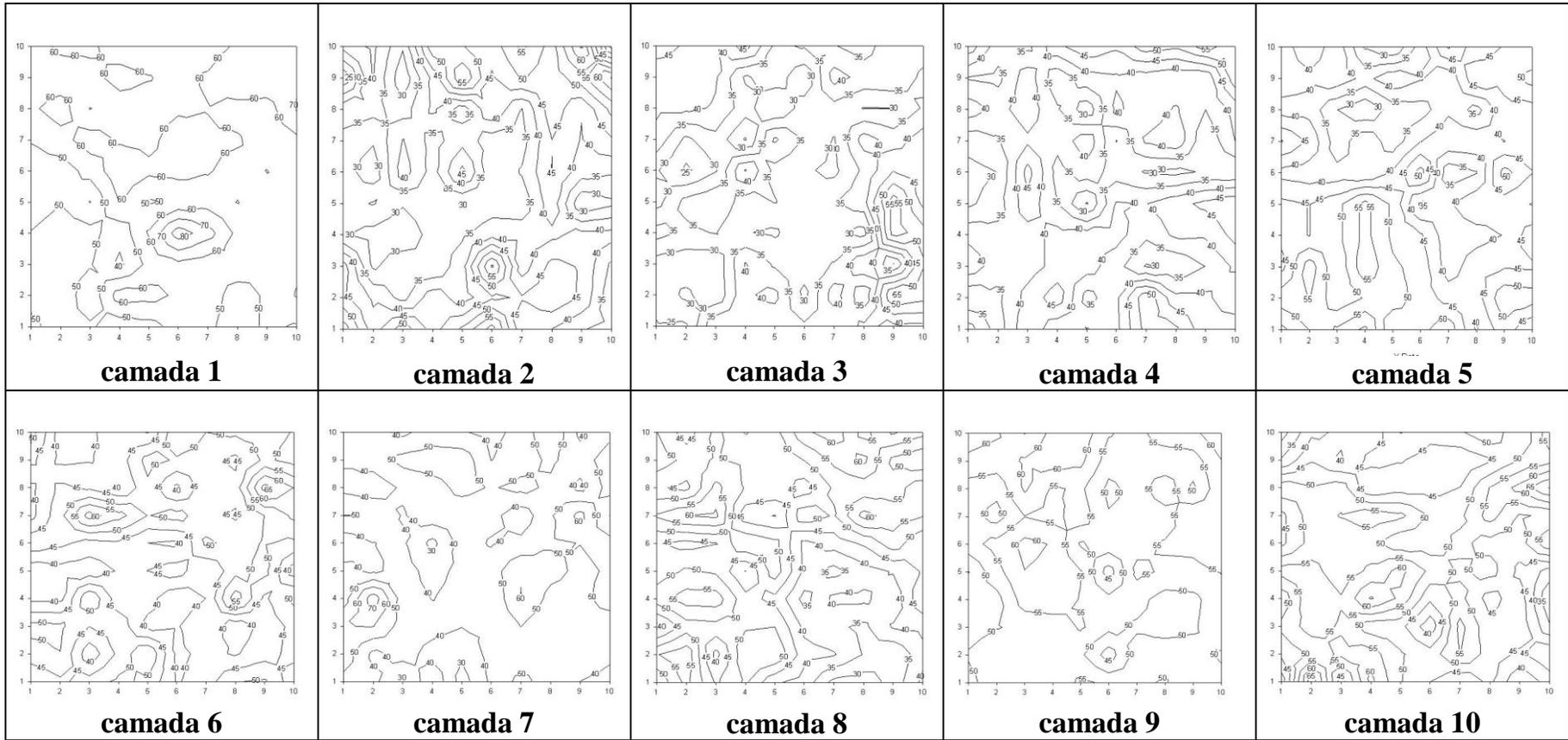


Figura 41 - Comportamento da porosidade em Mapas de Contorno - camadas longitudinais.

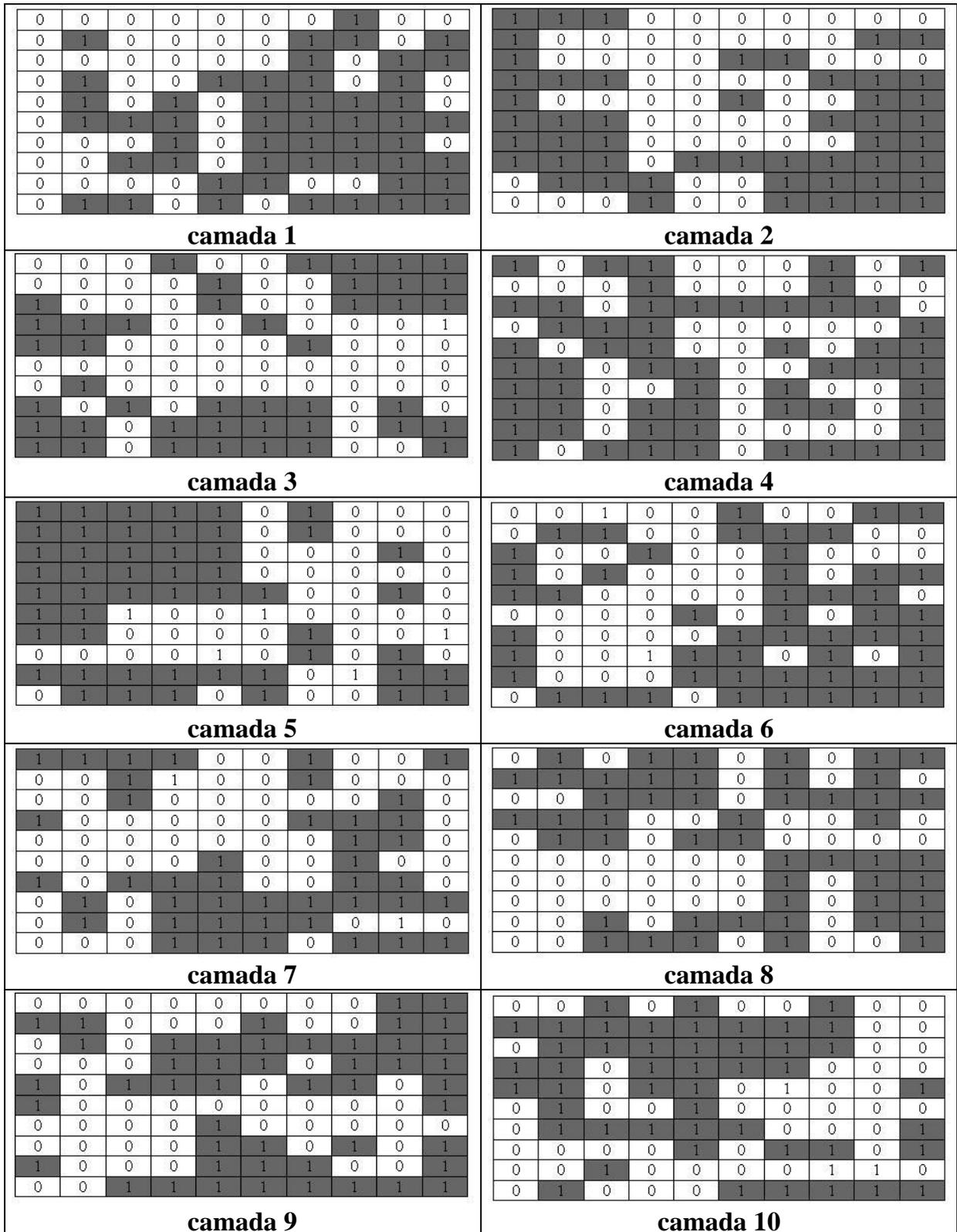


Figura 42 – Matrizes Binárias das camadas longitudinais.

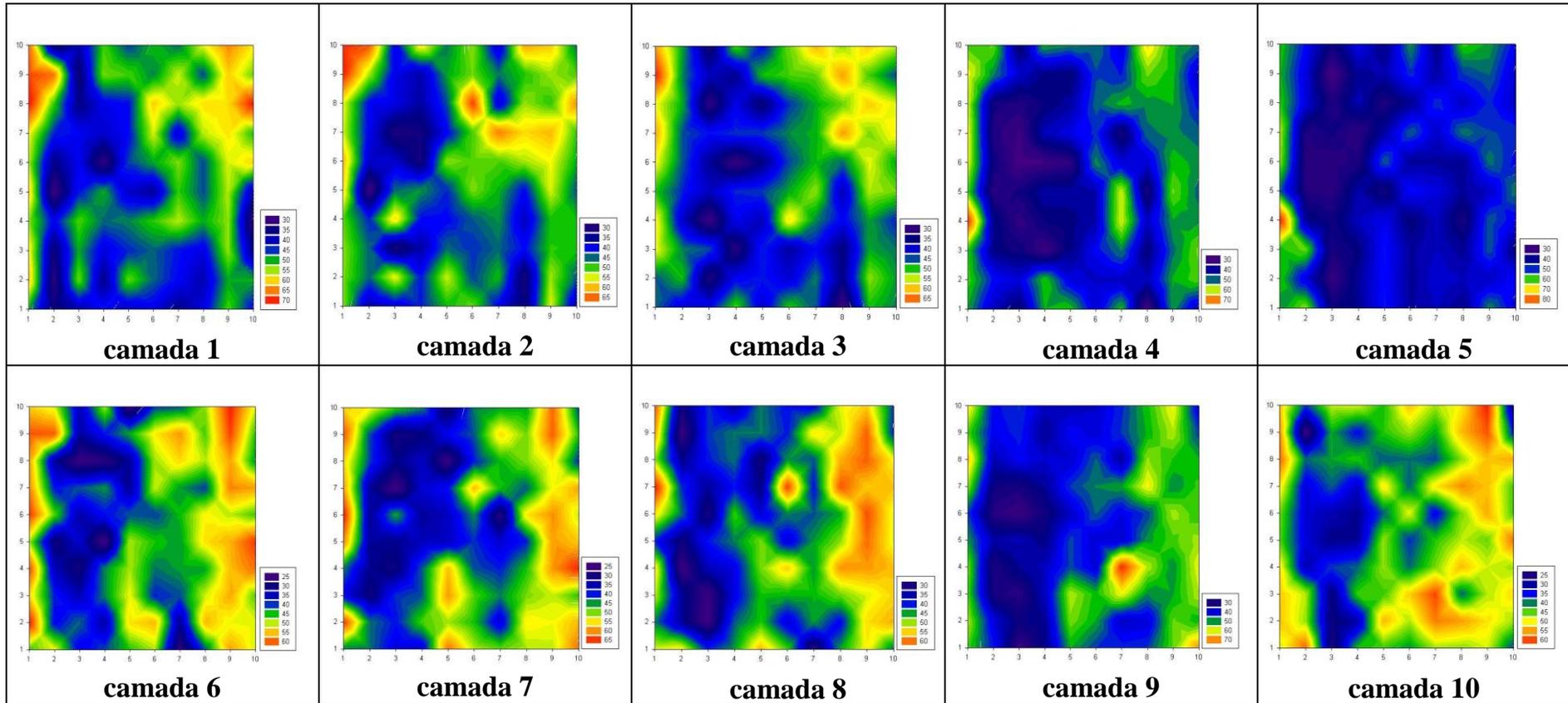


Figura 43 - Comportamento da porosidade em Mapas de Cores - camadas transversais.

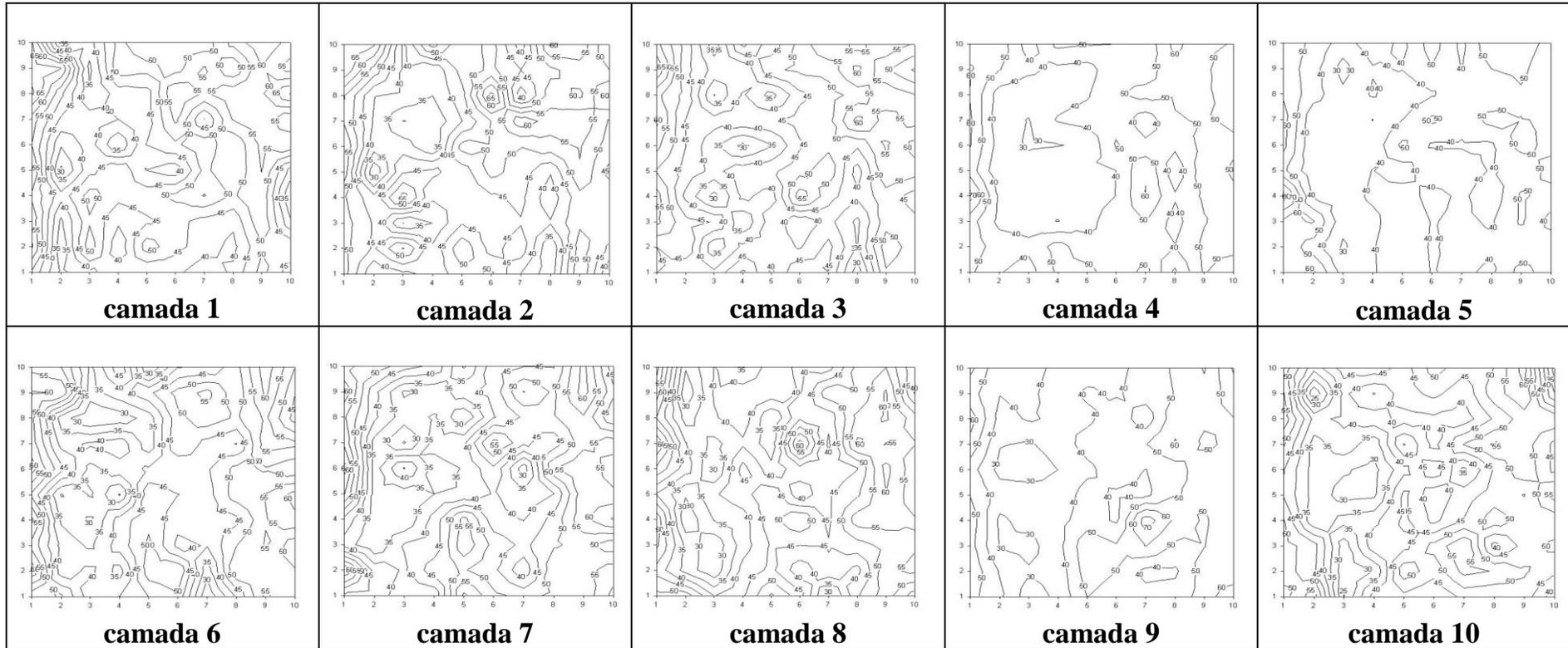


Figura 44 - Comportamento da porosidade em Mapas de Contorno - camadas transversais.

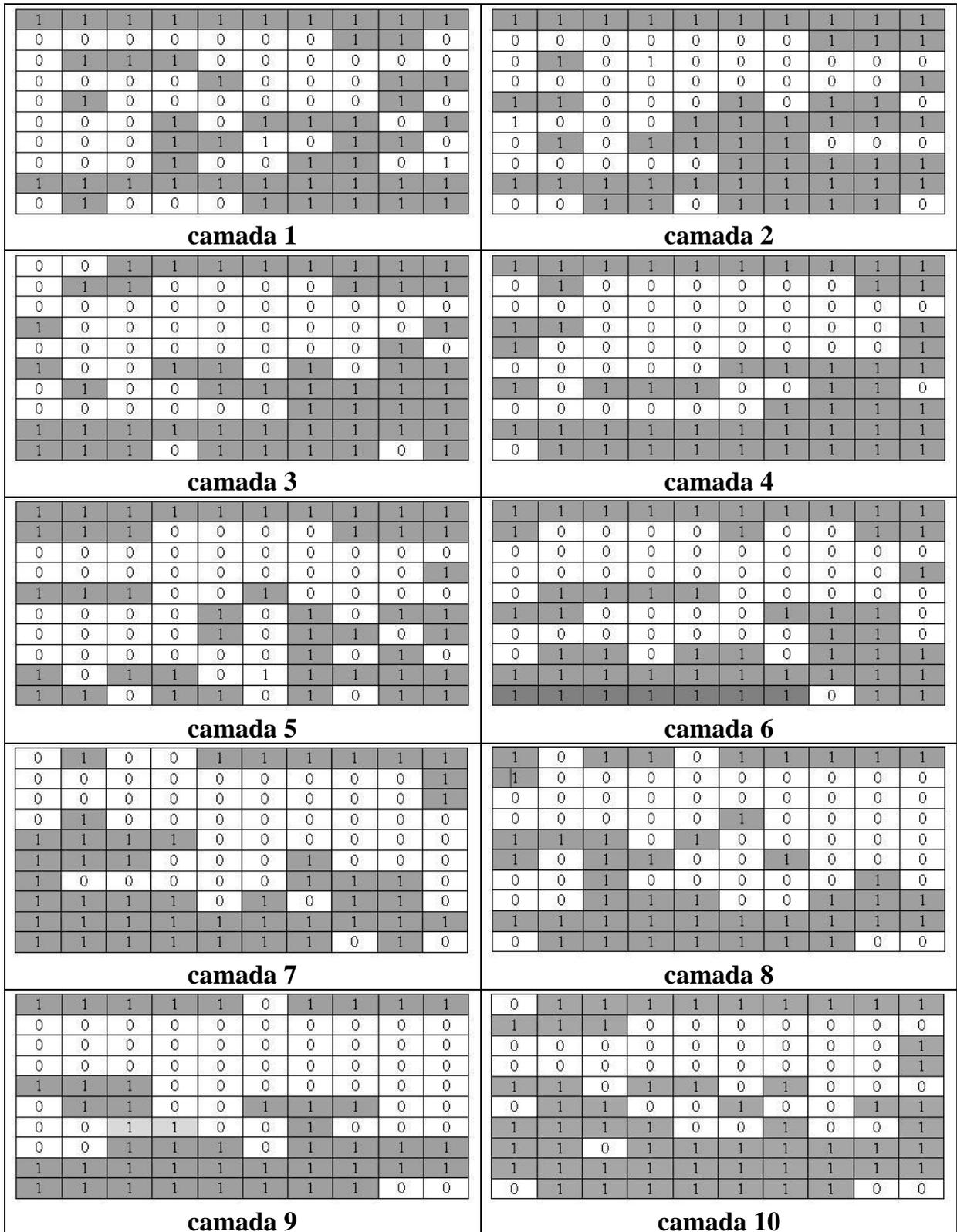


Figura 45 – Matrizes Binárias das camadas transversais.

4.5.2 Mapeamento 3-D

As matrizes binárias, referentes às camadas longitudinais, foram transformadas em imagens. Para os valores '1' atribuiu-se a tonalidade preta e para os valores '0', a tonalidade branca. As imagens são apresentadas na Figura 46.

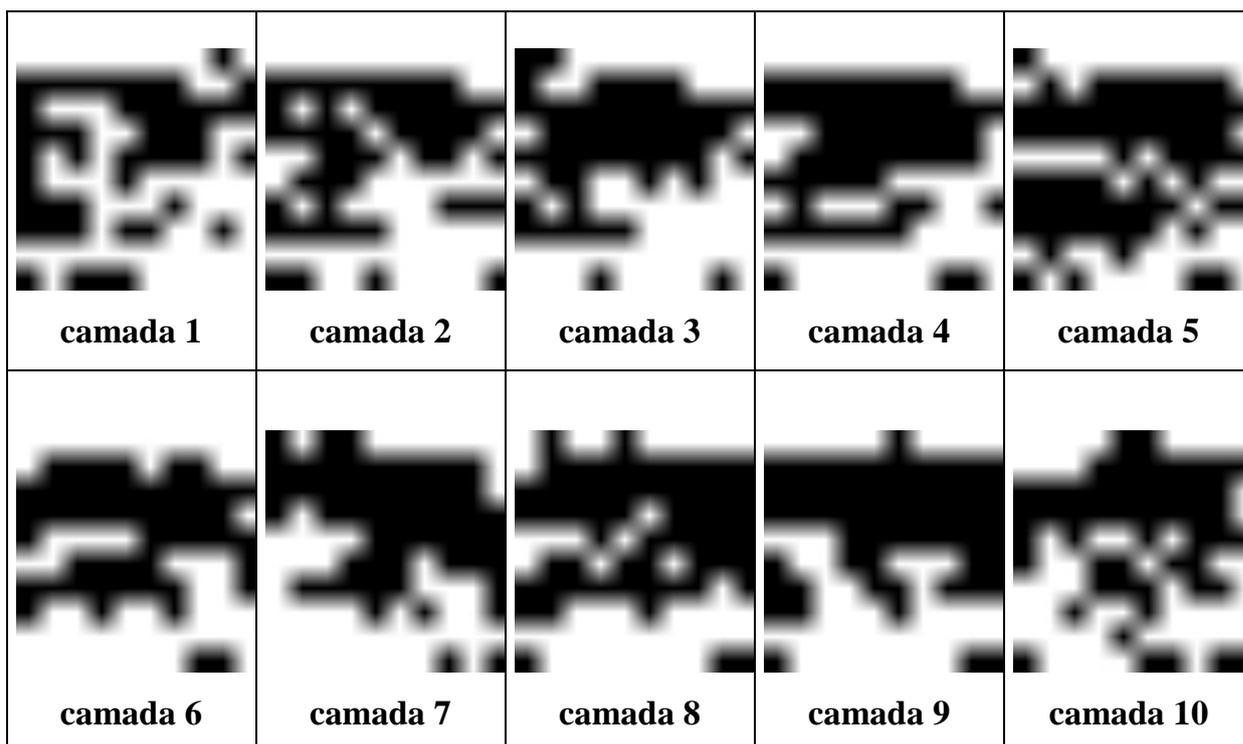


Figura 46 – Imagens criadas em função dos seus valores de porosidade para as camadas no sentido longitudinal.

Com o auxílio do programa NIH IMAGE J, essas camadas agrupadas obteve-se o mapeamento em volume (Figura 47). A visualização em volume possibilita a observação do comportamento da porosidade no interior da amostra, isto é, sua distribuição espacial.

Com base nas atribuições de cores 'preto' e 'branco', as regiões mais claras correspondem em regiões com frações porosas de valores menores, isto é, as regiões escuras possuem concentrações de alta porosidade.

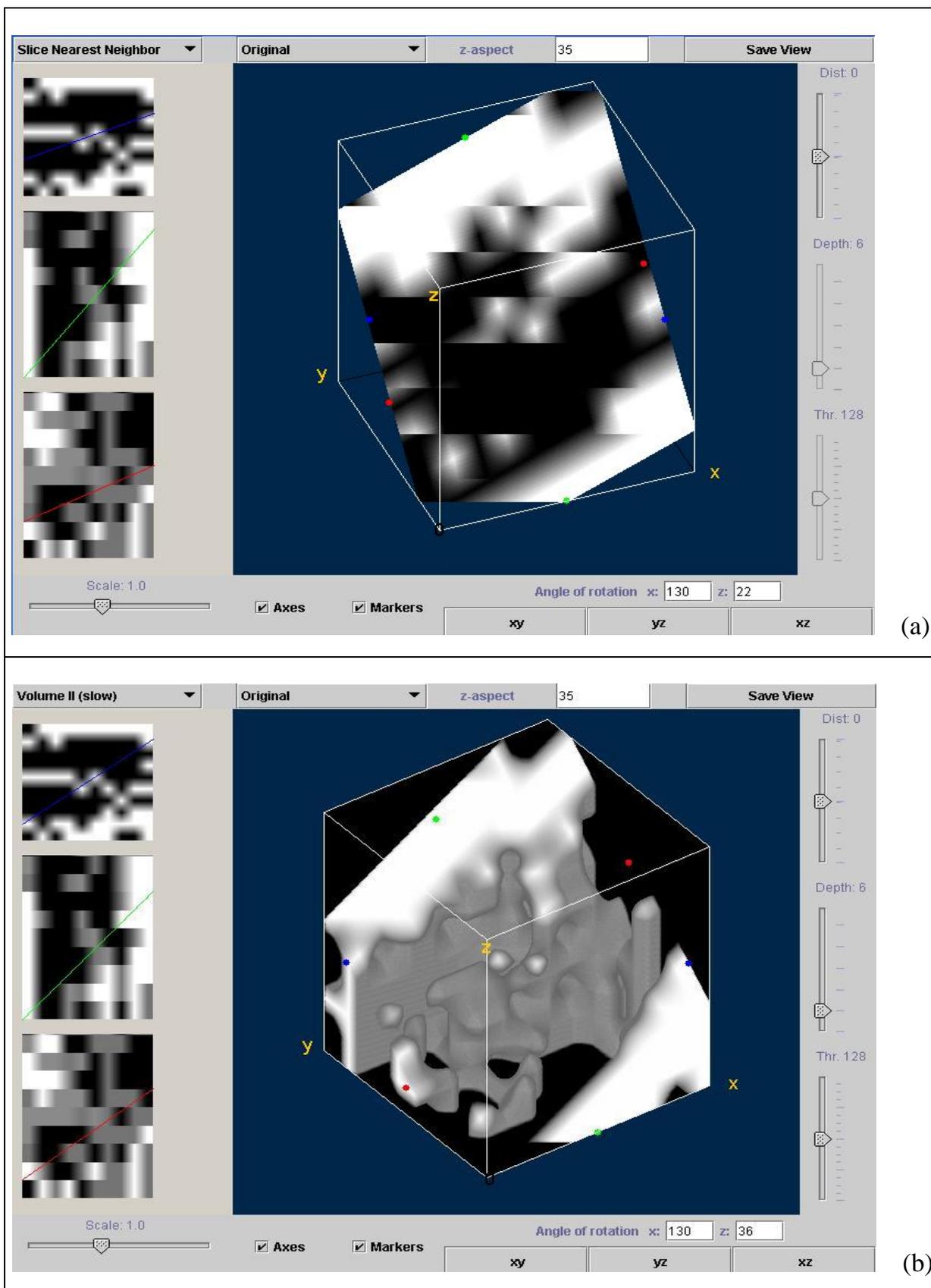


Figura 47 – (a) Agrupamento das imagens; (b) Mapeamento em volume da distribuição de porosidade.

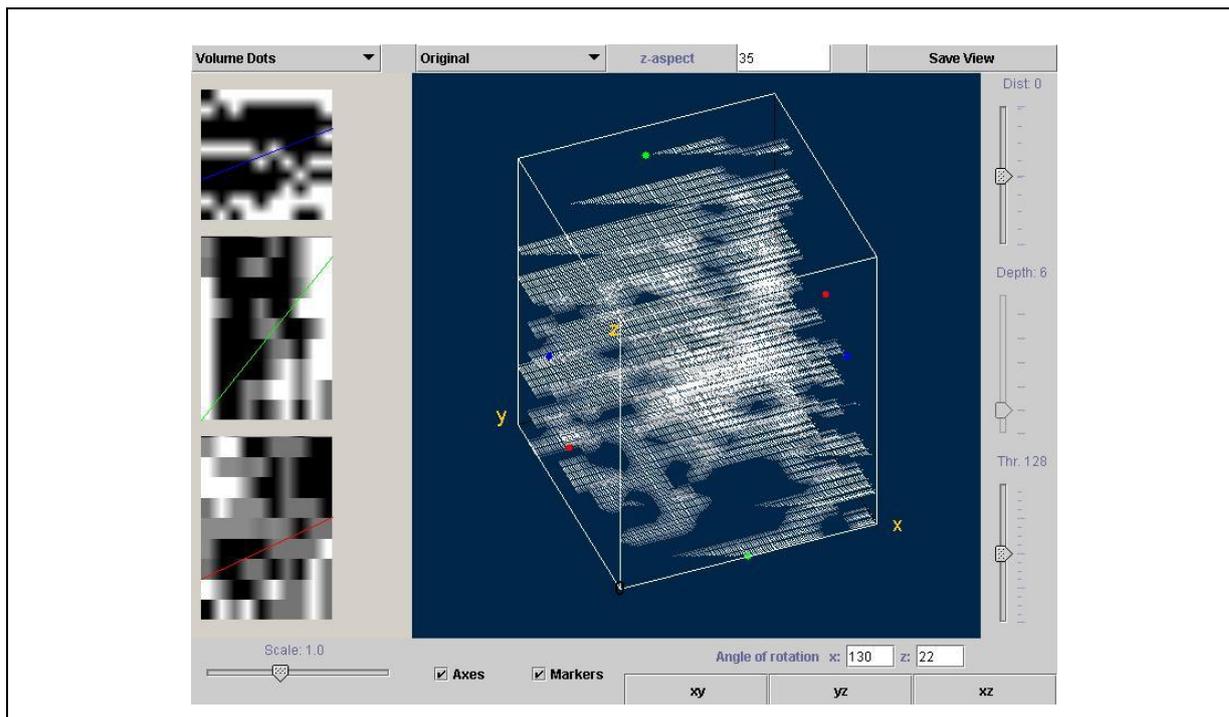


Figura 48 – Visualização das camadas.

O mapeamento em 3-D possibilita a visualização da distribuição porosa de todas as camadas em relação a amostra como um todo (Figura 48) e regiões específicas (Figura 49).

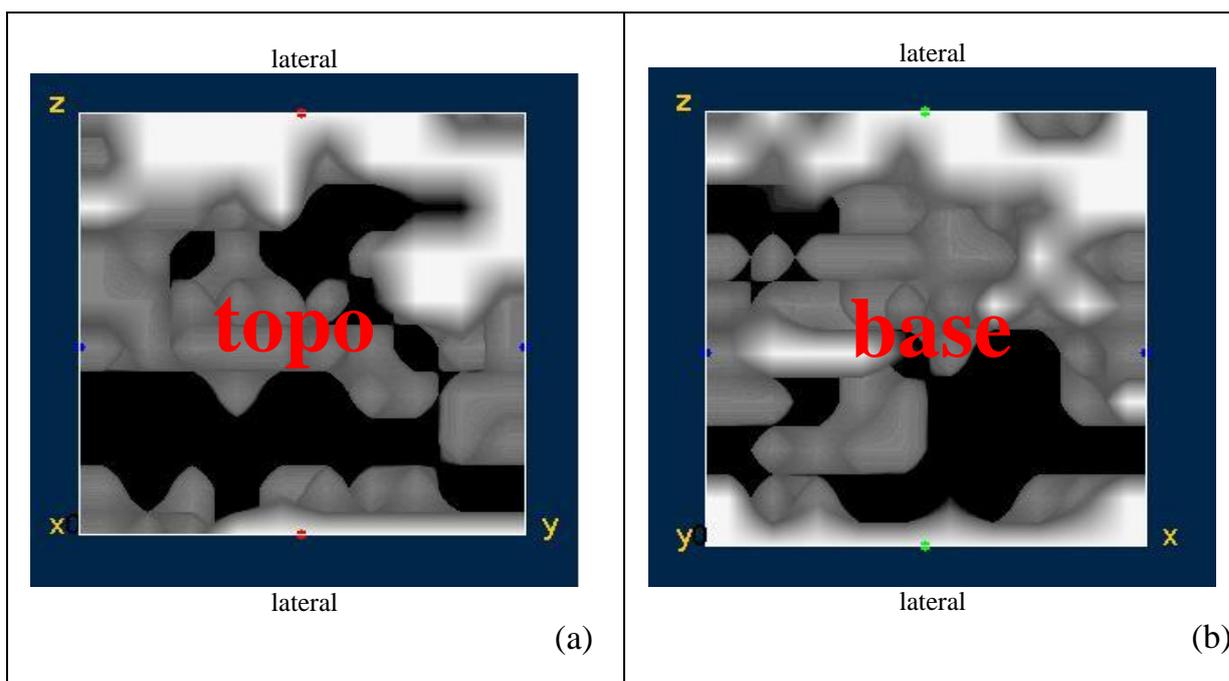


Figura 49 – Visualização da porosidade: (a) no topo da amostra e (b) base.

Com base no mapeamento a amostra possui baixa concentração de porosidade no topo e base. Com a rotação dos eixos (Figura 50), observa-se que a distribuição espacial da porosidade é completamente heterogênea.

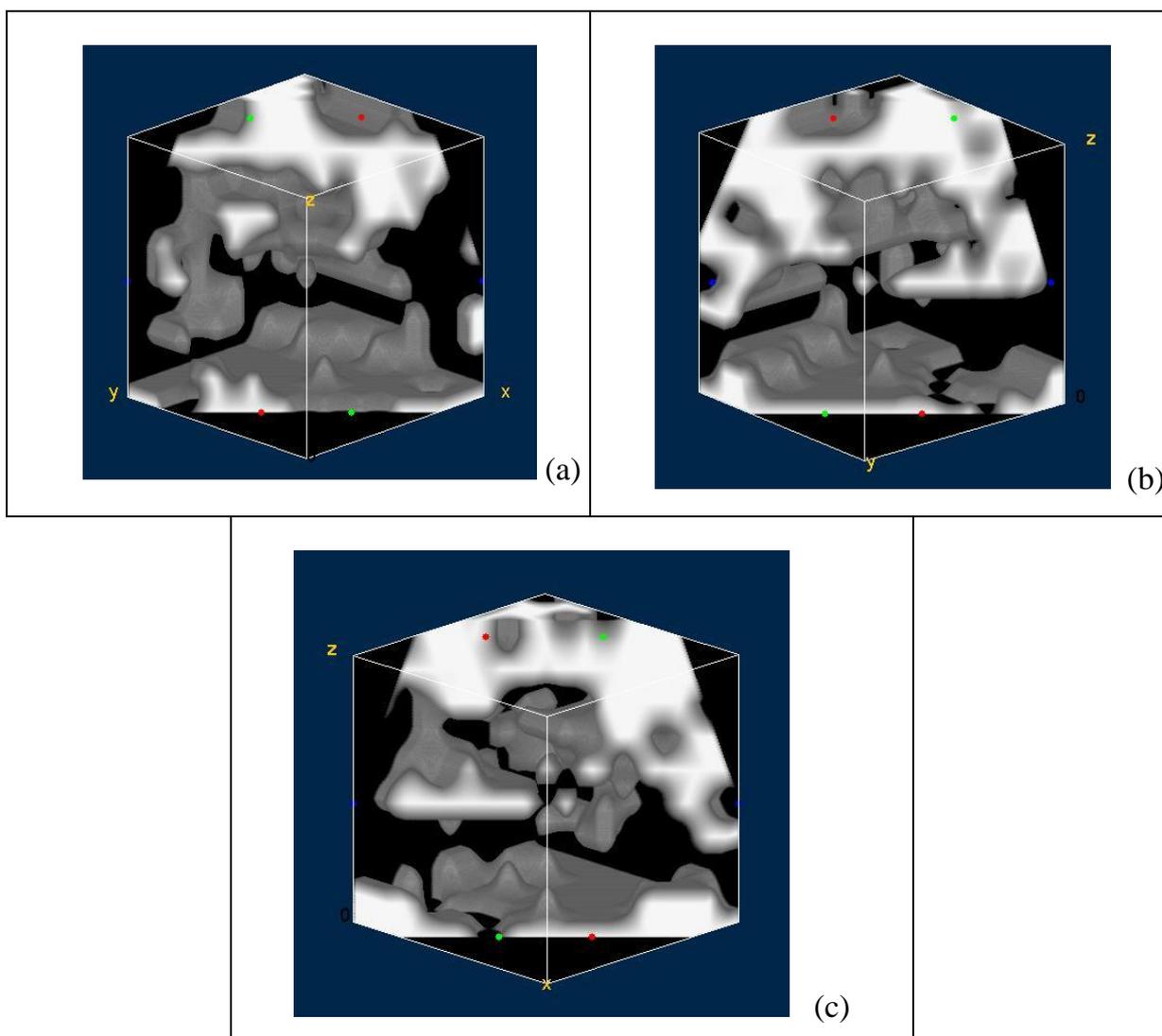


Figura 50 – Visualização da porosidade em rotações diferentes.

Nas técnicas normalmente utilizadas para a caracterização de cerâmicas porosas, a distribuição de tamanho de poros e a porosidade são calculadas, mas a forma como esses poros se distribuem na amostras e quais as regiões em que eles se concentram não são obtidos. Uma diferença na metodologia proposta se dá no fato de que essas medidas podem ser feitas com o uso da análise de imagens e dados complementares, referentes à distribuição espacial são obtidos.

5. CONCLUSÕES

- A técnica com platina aquecida permitiu determinar o comportamento e a temperatura de gelatinização das partículas de amido;
- A análise por microscopia confirmou que a forma dos poros está diretamente relacionada com o comportamento do amido durante a etapa de gelatinização;
- monitoramento das etapas de processo possibilitou conhecer a evolução da porosidade;
- mapeamento da porosidade em volume possibilita, diferente de outras técnicas, constatar a distribuição espacial dos poros.

BIBLIOGRAFIA

ABIDI B. R. et al. Facet Model and Mathematical Morphology for Surface Characterization. **Cement and Concrete Research** 28, pag 921-932, 1998.

ALBUQUERQUE, M. P. et al. Processamento de Imagens: Métodos e Análises. **Revista de Ciência e Tecnologia** (ISSN 1519-8022), vol 1, pag 10-22. FaCET, 2000.

ANDRADE, M. C. Imageamento Microscópico. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Minas Gerais-DCC, Belo Horizonte, 1993.

ANDREOLA, F. et al. Techniques used to determine porosity. **American Ceramic Society Bulletin** (49-52), 2000;

ANUÁRIO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anuário**. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2002. Anual. P. 26-27.

ANUÁRIO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anuário**. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2003. Anual.

BASU, S. et al. Porous Ceramic Sensor for Measurement of Gas Moisture in the ppm Range. **Materials Letters** 49, pag 29-33, 2001.

BOBBIO, F. O. , BOBBIO, P. A. **.Introdução à química de Alimentos**, 5. Ed. São Paulo: Livraria Varela, 1989. P., 51-55.

CAMARGO, R. et al. **Tecnologia dos Produtos Agropecuários-alimentos**, Editora São Paulo, 1986.

CAMPOS, E. – Síntese e caracterização de cerâmicas conformadas por conformação com amido – **Tese de doutorado** – UNESP;

CARLE V. et al. Ceramography of High Performance Ceramics – Description of Materials, Preparation, Etching Techniques and Description of Microstructures. **Practical Metallography** 28, pag 359-649, 1991.

CASSIA-SANTOS M. R. et al. Cerâmicas Eletrônicas à Base de SnO₂ e TiO₂. **Cerâmica** 47(303) 2001.

CINTRA, J. S. , SANTOS, W. N. Numerical analysis of sample dimensions in hot wire thermal conductivity measurements . **Journal European Ceramic Society** 20 (1871), 2000;

CRUZ, T. G. O Uso do Processamento e Análise de Imagens como Ferramenta Para Estudo Morfológico de Partículas. **Jornada de Pós-graduação da FEG-UNESP**, 2002.

CRUZ, T. G. et al. Análise Morfológica por Processamento de Imagens Obtidas no Microscópio Óptico de Partículas de Amido na Fabricação de Cerâmicas Porosas. **CD de Resumos do 15º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2002.

DEHOFF, R. T.. Engineering of Microstructures. **Materials Research** 2, pag 111-126, 1999.

DEVAUX M. F. et al. Particle Size Analysis of Bulk Powders Using Mathematical Morphology. **Powder Technology** 90, pag 141-147, 1997.

DITTRICH, J. et al. Thermal activation of the electronic transport in porous titanium dioxides .**Materials Science and Engineering** B69-70, pag 489-493, 2000.

DUTRA, R. P. S. ,PONTES, L. R. Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico. **Cerâmica** 48(308) 2002;

ECKERT K.L. et al. Preparation and in vivo testing of porous alumina ceramics for cell carrier applications. **Biomaterials** 21 pag 63-69, 2000.

FANG X. et al. Thermal Diffusivity of pure and impurity doped titanium dioxides ceramics. **Journal of Materials Processing Technology** 113, pag 474-476, 2001.

GEBEYEHU, D. et al. Hubrid solar cells basead on dye-sensitized nanoporous TiO₂ electrodes and conjugated polymers as hole transport materials. **Synthetic Metals** 21, pag 63-69, 2000.

GEIGER, G. **Introduction to Ceramics – Technical Information Manager-**
American Ceramic Society, 2001;

GOKHALE, A. M. , Drury, W. J. .A General Method for Estimation of Fracture Surface Roughness: Part II – Pratical Considerations. **Metallurgical Transactions** 21, pag 1201-1207, 1990.

GONZALEZ, R. C. **Digital Image Processing**. Editora Addison – Wesley Publishing Company – 1992.

GONZALEZ, R.C. **Processamento de Imagens Digitais**. Tradução R. M. C. Junior e L. F. Costa – Editora Edgard Bliicher Ltda – 2000.

GROEN, J. C. et al. Pore size determination in modifield micro-and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Microporous and Mesoporous Materials** , (60) 1-17, 2003;

HAYAKAWA, O. et al. Experimental Analysis of Sample Preparation conditions for Particle Size measurement. **Powder Technology** 100, pag 61-68, 1998.

HEGENBART, S. , Understanding Starch Functionality. **Food Product**. Págs. 01-07, 1996;

YOUNG & FREEDMAN. **Física IV**. Addison Wesley – 10^o Edição - SP – 2003;

JUNG, Y. et al. Effect of Particle size on geocasting process and green properties in alumina. **Materials Science and Engineering A337**, pag 212-221, 2002.

KAWACHI, E. Y. et al. Biocerâmicas: Tendências e Perspectivas de uma Área Interdisciplinar. **Química Nova** 23(4) 2000.

KIM, J. G. et al. Preparation of porous (Ba, Sn)TiO₃ by adding corn-starch. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 63 (2079-2084), 2002;

KINGERY, W. D. et al, **Introduction to Ceramics**. @ ed. New York: John Wiley & Sons, 1976. P. 3, 66, 787, 7888;

LANGSTON P. A .et al. Particle and Droplet size analysis from chord measurements using Bayes' theorem . **Powder Technology** 116, pag 33-42, 2001.

LEE(a), G. et al. Characterization of geometric and structural properties of pore surfaces of reactivated microporous carbons based upon image analysis and gas adsorption – **Microporous and mesoporous Materials** 10, pp. 217-225, 2006

LEE(b), S. G. , GOKHALE, A. M. , SREERANGANATHAN, A. Reconstruction and visulization of complex 3D pore morphologies in a high – pressure die-cast magnesium alloy. **Materials Science and Enginnering A** . 427, pp. 92-98, 2006.

LEMOS A . F., J. M. F. FERREIRA . Porous bioactive calcium carbonate implants processed by starch consolidation . **Materials Science and Engineering C11**, pag 35-40, 2000.

LEOFANTI, G. et al. Catalyst Characterization : Characterization Techniques. **Catalysis Today** 34, pag 307-327, 1997.

LIANG, Y. Application Trend in Advanced Ceramic Technologies. **Technovation** 21, pag 61-65, 2001.

LUM, L. S. H. et al. Standard Reference Materials for Particle size of Ceramic Powders by Gravity Sedimentation. **Powder Technology** 87 , pag 233-238, 1996.

LYCKEFELDT, O. , FERREIRA, J. M. F.. Processing of porous ceramics by “Starch Consolidation”. **Journal of the European Ceramic Society** V. 18, p. 131-140, 1998.

MACA, K. et al. Fabrication of graded porous ceramics using alumina-carbon powder mixtures. **Ceramics International**, 27 (577-584), 2001;

MAINY, D. Morphological and Analytical Characterization of Inclusions Relation with Process Parameters and Properties of Use. **Proceedings of the International Metallography Conference**, pag 161-166, 1995.

MASSELIN, I. et al. Membrane Characterization Using Microscop Image Analysis. **Journal of Membrane Science** 186, pag 85-86, 2001.

MATSUNAGA, T. et al, **Appl. Envirom. Microbio.** 54, 1330 (1988);

MICHIELSEN K. et al. Morphological Characterization of Spatial Patterns. **Program Theoretical Physics Supplement** 138, pag 543-548, 2000.

MICHELSEN K. et al. Morphological Image Analysis. **Program Theoretical Physics Supplement** 138, pag 543-548, 2000.

MORA C. F., et al. Particle Size Distribution Analysis of Coarse Aggregate Using Digital Image Processing. **Cement and Concrete Research** 28, n° 6, pag 921-932, 1998.

MORA, C. F. et al. Particle Size Distribution Analysis of Coarse Aggregate Using Digital Image Processing. **Cement and Concrete Research** 28, pag 921-932, 1998.

MULLER, J. W. et al. Porous ceramic sensor for measurement of gas moisture in the ppm rang. **Materials Letters** 49, pag 29-33, 2001.

MUNRO R. G. et al. Variances in the Measurement of Ceramic Powder Properties. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology** 100, n° 1, 1995.

NAKAMURA, T. et al. Preparation of titanium dioxide thin films by means of a hot wall technique. **Applied Surface Science** 142, pag182-187, 1999.

NAZAR, A . M. et al. Image Processing for Particle Characterization. **Materials Characterization** 36, pag 165-173, 1996.

NORTON, F. H. **Ceramica fina: tecnologia y aplicaciones**. 1 ed. Barcelona: Ediciones Omega S. A., 1975. P. 1-18.

NORTON, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1973. P. X, 1-21, 85-101.

OULHAMA, D. et al. Particle size Analysis of Bulk Powders using Mathematical Morphology .**Powder Tecnology** 90, pag 141-147, 1997.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia-Microestrutura e Propriedades**. Editora São Paulo, 1997;

PALATIO, L. et al , Porosity measurements by a gas penetration method and other techniques applied to membrane characterization. **Thin Solid Films**. 348 (22-29), 1999;

PALLONE, E. M. J. A . Sinterização de Compósitos de Matriz Cerâmica de Alumina e Alumina-Zircônia com Inclusões Metálicas de Níquel e Nióbio. **Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSC**, pag 3-24, 1995.

PANDOLFELLI, V. C. et al. Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicação em processamento cerâmico. **Fazendo arte Editorial**. P. 19-79, 119-137, 2000.

PASSALACQUA, E. et al. Porous Ceramic Membranes for Direct Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cells. **Materials Letters** 29, pag 177-183, 1996.

POLONCHUCK, L. et al. Titanium dioxide ceramic control the differentiated phenotype of cardiac muscle cells in culture . **Biomaterials** 21, pag 539-550, 2000.

PONS, M. N. et al. Particle Morphology: From Visualisation to Measurement. **Materials Characterization** 103, pag 44-57, 1999.

RICE, R. W. **Porosity of Ceramics**. Dekker, 1998.

ROELS, S. , Characterization of pore structure by combining mercury porosimetry and micrography. **E – Newsletter** 59 (01-20), 2001;

RUSS, J. C. **Computer – Assisted Microscopy**. Plenum, New York, 1992.

SANTOS, F. P. Desenvolvimento de Cerâmicas de Dióxido de Titânio para Utilização como Biomateriais. **Dissertação de Doutorado**. UNESP-FEG-Campus Guaratinguetá, 2002.

SBERVEGLIERI G. et al. Titanium dioxide thin films prepared for alcohol microsensor applications. **Sensors and Actuators B** 66, pag 139-141, 2000.

SCHENEIDER, S. J. **Engineered Materials Handbook - Vol 4**. ASM International, 1991.

SIDHU, R.S. and CHAWLA, N. Visualization of three-dimensional microstructures. **Materials Characterization**. V. 52, pp. 225-230, 2004.

SIGH, H. and GOKHALE, A. M. Visualization of three-dimensional microstructures. **Materials Characterization**. V. 54, 1 pp. 21-29, 2005.

SILVA, A. G. P. , JÚNIOR, C. A. .Teoria de Sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica**. V. 44, 289. P. 171-176, 1998.

SILVA, A. G. P. , JÚNIOR, C. A. .Sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**. V. 44, 290. P. 225-232, 1998.

SILVA, F. A., Obtenção e caracterização de hidroxiapatita sintética para utilização como biomaterial. **Dissertação**. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1992;

SIMMONS M. J. H., et al. Particle and droplet Size Analysis from Chord Distributions. **Powder Technology** 102, pag 75-83, 1999.

SYVERUD, K., CHINGA, G., JOHNSSSEN, P.O., LEIRSET, I. AND WIİK, K.: "Analysis of lint particles from full-scale printing trials". **Appita J.** 60(4): 286-290 (2007).

SPOWART, J. E. , MULLENS, H. E. and PUCHALA, B. T. Collecting and analyzing microstructures in three dimensions: a fully automated approach. **Journal of the Minerals, Metals and Materials Society** 55, 10 pp. 35-37, 2003;

TAMPIERI, A. et al. Porosity-graded hidroxyapatite ceramics to replace natural bone. **Biomaterials**, 22(1365-70), 2001;

TARÌ, G. Advances in Colloidal Processing of Alumina. **Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais**, pag 77-87, 1999.

TARÌ, G. et al. Influence of Particle Size Distribution on Colloidal Processing of Alumina. **Journal of the European Ceramic Society** 18, pag 249-253, 1998.

TAYLOR & FRANCIS .**Handbook of Biomaterials Evalution: Scientific, Technical and Clinical Testing of Implant Materials.** Recun , 1999

TAKAHASHI, M. and FUJI, M. , Synthesis and Fabrication of Inorganic Porous Materials: From Nanometer to Millimeter Sizes. **KONA** 20 (2002);

TEXEIRA, V. G. et al, Principais Métodos de Caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova.** V. 24, numero 6, (808-818), 2001;

TOWLER, D. B. et al, Inspecting thermal sprayed coatings. **Advanced Materials Processing.** 11 (41-42), 1990;

TSURU, T. et al. Permporometry characterization of microporous ceramic membranes. **Journal of Membrane Science.** 186 (257-265), 2001;

VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1973. P. 211-259.

WOJNAR, L. **Image Analysis – Applications in Materials Engineering**. Boca Raton, Washington, 1998.

WU, K. M. and CHAWLA, N. Visualization of three-dimensional microstructures. **Scripta Mater**. V. 46, pp. 569-574, 2006.

ZAVAGLIA, C. A. **Introdução à Tecnologia de Materiais Cerâmicos**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1991. P. 54-76.

XU, Z. et al. The preparation and Characterization of TiO₂ ultrafine particles. **Materials Science and Engineering B56**, pag 211-214, 1999.

ANEXO I - Absorção de Água ou Densidade Aparente

Essa técnica se baseia no princípio de Arquimedes. O princípio de Arquimedes afirma que: “quando um corpo está parcial ou completamente imerso em um fluido, este exerce sobre o corpo uma força de baixo para cima igual ao peso de volume do fluido deslocado pelo corpo” (YOUNG & FREEDMAN).

Segundo a norma ASTM C20-87, esse método visa determinar as seguintes propriedades das amostras analisadas:

- ⇒ porosidade aparente;
- ⇒ absorção de água;
- ⇒ densidade específica aparente;
- ⇒ densidade de volume;
- ⇒ volume de poros abertos.

A técnica avalia e compara diferentes amostras, que *não podem ser constituídas de materiais que são atacados por água*.

Os cálculos dos parâmetros são baseados nas seguintes considerações:

Levando em consideração o Princípio de Arquimedes, num sistema de empuxo (balança + água + bloco), temos que:

Sobre o bloco e em equilíbrio:

$$T + E = P \quad (10)$$

sendo:

T = a medida da balança (tração) dado por;

$$T = m_i \cdot g \quad (11)$$

E = empuxo é dado por:

$$E = \rho_L \cdot v_L \cdot g \quad (12)$$

P = peso (corpo + água absorvida) é dado por:

$$P = m_u \cdot g \quad (13)$$

sendo:

m_u = massa úmida;

m_i = massa imersa.

Logo, substituindo a (equação 11), (equação 12), (equação 13) na (equação 10):

$$m_i \cdot g + \rho_L \cdot v_L \cdot g = m_u \cdot g \quad (14)$$

Admitindo a densidade do líquido $1,0 \text{ g/cm}^3$ e dividindo a (equação 14) por g , podemos afirmar que o volume do corpo externo é igual ao volume do líquido deslocado

$$v_E = m_u - m_i \quad (15)$$

A norma ASTM C20-87 admite a (equação 15) e para o cálculo das expressões acima, são seguidos os seguintes procedimentos:

- ⇒ a amostra é colocada em um recipiente contendo água destilada por 2h. Após a fervura, esfria-se. Após 24h em temperatura ambiente, mede-se a massa imersa da amostra dentro da água.
- ⇒ Após a determinação da massa imersa, as superfícies da amostra são enxugadas com um pano levemente umedecido e então obtém-se o valor da massa úmida.
- ⇒ A amostra é colocada na estufa a 110°C por 1 h para a secagem e após 15 min de repouso no dessecador, determina-se a massa seca.

Para o cálculo dos diferentes parâmetros medidos, as seguintes equações são usadas:

- Para o cálculo de poros abertos (V_{AB}) é determinado sabendo-se a massa seca (m_s):

$$V_{AB} = m_u - m_s \quad (16)$$

- A porosidade aparente (P_A) dada por:

$$P_A = (V_{AB}) / (V_E) = (m_u - m_s) / (m_u - m_i) \quad (17)$$

- Absorção de água (A_A):

$$A_A = [(m_u - m_s) / (m_s)] \cdot 100\% \quad (18)$$

- Massa específica:

$$M_e = (P_A) / (A_A) = [(m_u - m_s) / (m_u - m_i)] / [(m_u - m_s) / (m_s)] = m_s / (m_u - m_i) \quad (19)$$

ANEXO II - Porosimetria por Mercúrio

No porosímetro, em um recipiente, amostra seca é colocada e evacuada, e depois preenchida com mercúrio, a determinação dos parâmetros baseia-se na correlação entre a pressão necessária para forçar a penetração do Hg para o interior dos poros e as dimensões dos canais (PALLONE, 1995).

Essa técnica se desenvolveu a partir da observação do comportamento de um líquido sobre um sólido poroso, o qual é molhado pelo líquido em questão em função de pressão atmosférica. Não sendo capaz de molhar a maioria dos sólidos conhecidos, o mercúrio só penetra nos poros dos materiais com aplicação de pressão, que será tão mais alta quanto menor for o tamanho do poro. A tensão superficial do mercúrio é alta, cerca de 485 dina/cm^3 . Esse valor alto mostra a tendência do líquido em se contrair para uma forma de área específica mínima, como resultado de forças intermoleculares em sua superfície. Por esta razão, o mercúrio apresenta ângulos de contato muito altos com a maioria dos sólidos (em torno de 130°) (TEIXEIRA, 2001).

Para a determinação dos raios dos poros parte-se da definição que a tensão superficial de um líquido é definida como trabalho necessário para produzir um centímetro quadrado de superfície.

Quando forçado sob pressão para dentro de um poro de raio r e comprimento l , a área do volume de mercúrio externo ao poro diminui por:

$$A = -2.\pi.r.l \quad (20)$$

Admitindo poros cilíndricos, o trabalho necessário para criar a área adicional será:

$$W_1 = -2\pi r l \gamma \cos\theta \quad (21)$$

O termo $\cos\theta$ é introduzido porque a força tende a mover o mercúrio, para fora do poro, atua através do ângulo de contato θ e a tensão superficial γ . O trabalho

necessário para forçar o mercúrio para dentro do poro é dado pela pressão aplicada (p), a área do poro (πr^2) e o comprimento do poro (l).

Assim:

$$W_2 = \pi r^2 l \quad (22)$$

Visto que W_1 deve ser igual W_2 as equações 21 e 22 podem ser combinadas resultando:

$$D = -4\gamma \cos\theta / p \quad (23)$$

onde:

D = diâmetro do poro

γ = tensão superficial do líquido

θ = ângulo de contato entre o líquido e o sólido

p = pressão

Essa equação é capaz de descrever o comportamento do mercúrio na superfície de um sólido e pode também ser expressa em função do raio r do poro, bastando dividi-la pelo fator 2.

A desvantagem da aplicação da equação 23 está no fato de que os poros não são normalmente circulares, levando assim a resultados somente comparativos. Outra desvantagem é observada quando poros grandes são ligados por canais de menor diâmetro e terão seus volumes indicados por pressões que correspondem à dos canais de comunicação (PALLONE, 1995; ROELS, 2001).

Observam-se ainda desvios devido à compressão tanto do mercúrio quanto da amostra nas pressões utilizadas. Alguns artifícios são empregados com o objetivo de diminuir tais distorções. O ensaio em branco pode ser usado para eliminar o efeito da compressão do mercúrio, enquanto que tratamentos matemáticos que levam em

consideração o módulo de compressão da amostra melhoram os resultados distorcidos por esse fator (TEIXEIRA, 2001).

A distribuição de tamanhos de poros pode ser obtida pela porosimetria por intrusões de mercúrio por meio da medida do volume de mercúrio penetrado a dada pressão. O volume de mercúrio é determinado pela diferença no nível de mercúrio em contato com o fluido que exerce a pressão. Normalmente observa-se um aumento brusco do volume cumulativo de mercúrio no início do processo devido ao preenchimento dos espaços intersticiais. Portanto, a determinação da distribuição de tamanhos de poro não deve levar em consideração os primeiros valores de volume cumulativo em função da pressão (TEIXEIRA, 2001).

Para determinar a distribuição do tamanho dos poros admite-se dV o elemento de volume de todos os poros com raio r e $r + dr$, dado por:

$$dV = D_v(r)dr \quad (24)$$

onde $D_v(r)$ é a função de distribuição do tamanho dos poros por volume definido como volume por intervalos de raio.

A diferencial da equação 24, sendo γ e θ constante, é dada por:

$$pdr + rdp = 0 \quad (25)$$

Considerando a equação 24 e 25, tem-se:

$$-dV = D_v(r) r/p dp \quad (26)$$

então:

$$D_v(r) = - p/r \cdot dV/dp \quad (27)$$

Visto que a mudança em volume é medida com uma diminuição do volume, o sinal negativo pode ser eliminado e a equação representa um meio conveniente de reduzir a curva acumulativa para uma curva de distribuição que fornece o volume de poros por unidade de intervalo de raio.

ANEXO III - Tabelas com a distribuição dos valores de fração porosa das diferentes amostras cerâmicas

Tabela 22 – Amostra 30% amido batata - fração Porosa da Face 1

33,68	36,23	35,21	34,40	23,60
29,69	36,18	35,19	27,60	23,31
24,72	24,73	23,74	32,63	21,65
28,70	25,09	30,09	24,51	20,43
28,55	26,09	26,34	26,97	22,10
29,89	27,10	30,10	27,89	23,20
27,43	29,49	28,69	30,06	21,34
27,69	25,86	24,87	32,78	24,77
28,30	32,58	31,52	30,42	26,98
27,55	32,81	31,81	28,13	27,61
27,09	32,81	30,70	25,38	26,00

Tabela 23 – Amostra 30% amido batata - fração Porosa da Face 2

39,52	42,08	36,44	28,02	30,80
26,91	29,18	33,03	25,03	24,50
28,08	28,44	34,71	24,20	27,46
25,49	23,97	25,42	25,04	25,30
28,54	28,32	28,72	22,07	25,88
32,09	28,22	27,56	23,78	20,84
27,18	27,20	27,50	25,59	21,86
25,72	20,56	26,11	22,82	26,55
23,76	22,86	22,83	22,19	24,68
24,28	25,82	22,74	26,78	21,81
28,76	30,25	25,02	26,29	26,10

Tabela 24 – Amostra 30% amido batata - fração Porosa da Face 3

35,77	43,83	47,44	38,48	37,85
29,92	39,10	33,93	27,72	21,91
25,61	29,38	30,25	29,35	25,15
33,01	23,87	25,37	22,16	25,84
25,71	27,01	24,20	20,23	20,68
29,31	28,34	26,26	25,84	18,12
28,04	26,48	27,41	22,72	17,68
32,03	28,31	28,77	23,24	19,11
28,28	31,07	27,99	23,58	20,31
28,89	31,24	26,81	26,24	24,17
28,10	33,64	31,00	26,71	24,86

Tabela 25 – Porosidade da amostra com 15% de amido de batata.

52,96	74,12	52,88	66,09	52,69	63,97	69,05	55,87	67,34	65,40
57,19	59,13	59,50	64,77	51,12	51,76	48,65	51,08	52,73	56,86
55,19	48,52	54,96	56,04	47,65	51,39	52,72	52,19	56,23	57,30
55,82	45,43	49,13	53,69	45,43	57,52	53,02	47,22	53,90	48,19
47,79	59,87	51,73	44,42	47,95	44,11	51,71	54,47	55,05	53,45
54,99	47,18	43,83	53,91	50,16	54,11	47,28	54,68	49,79	52,77
58,43	48,36	48,86	52,49	55,46	55,92	49,78	47,52	58,10	51,63
54,78	56,42	45,02	52,49	49,45	52,73	49,77	50,68	55,99	55,92
51,95	50,26	52,91	56,24	51,96	55,86	53,28	47,46	51,52	51,85
56,01	48,65	56,40	52,45	47,98	49,17	54,11	48,97	51,17	51,80

Tabela 26 – Porosidade da amostra com 20 % de amido de batata.

60,61	60,54	54,19	57,91	56,94	60,28	55,66	55,97	53,74	65,16
52,17	46,59	54,66	53,64	48,14	49,69	52,66	58,19	51,83	54,58
52,70	55,58	60,84	49,18	54,77	51,41	45,49	57,56	73,30	63,72
53,53	50,71	49,31	56,38	48,14	48,99	52,82	59,68	51,10	55,02
56,44	53,49	63,59	53,42	50,58	50,81	46,78	56,52	71,69	62,93
48,20	51,88	67,38	52,63	48,14	50,87	52,40	59,55	60,10	60,97
53,79	61,78	54,99	45,21	43,06	50,99	60,58	57,72	58,08	53,13
53,79	62,31	49,66	51,36	51,94	59,31	57,39	58,39	48,56	49,37
54,88	52,83	55,39	51,18	55,92	52,94	52,50	44,33	45,56	59,08
56,77	50,10	50,28	49,02	48,58	52,35	60,51	53,01	52,83	60,13

Tabela 27 – Porosidade da amostra com 25% de amido de batata.

39,53	51,26	53,59	50,33	46,91	51,28	52,66	51,19	53,69	48,33
50,37	48,09	56,06	57,36	37,24	45,33	52,87	47,14	56,97	51,26
43,80	41,84	46,19	48,82	51,81	50,87	48,62	47,27	49,60	53,23
41,05	52,33	55,74	55,65	58,04	48,03	51,55	55,44	47,25	49,79
51,81	48,12	51,23	51,88	47,50	45,59	46,53	57,99	58,11	50,52
46,01	46,85	46,85	52,19	41,60	42,83	56,92	49,81	47,76	48,60
51,81	54,54	47,13	54,56	52,84	53,96	46,97	51,66	47,33	47,26
42,25	58,42	54,43	49,92	57,65	53,54	45,08	53,44	44,06	53,37
42,88	46,61	52,08	48,35	50,60	60,04	53,81	50,95	49,41	51,34
48,13	50,43	48,15	57,41	52,23	47,25	50,72	55,86	50,69	48,80

Tabela 28 – Amostra com milho+batata - porosidade na amostra 1.

80,85	79,86	76,76	78,27	81,39	70,66	80,49	79,33	79,25	85,79
74,53	71,96	67,45	69,38	71,91	80,64	68,99	66,43	70,44	70,23
68,13	63,6	65,86	62,09	60,19	60,97	66,94	67,61	67,2	66,54
59,21	71,69	69,11	67,84	70,32	72,89	59,48	61,79	69,43	68,41
62,82	65,37	68,03	63,98	59,58	63,54	65,31	67,29	71,26	61,46
64,82	64,77	58,67	63,22	64,15	64,55	71,07	67,14	63,9	62,5
73,37	60,87	70,2	69,35	64,6	70,52	66,19	66,12	70,19	73,27
80,6	74,92	75,42	77,11	71,73	68,82	67,73	73,95	67,53	65,18
61,52	63,17	60,57	59,03	62,82	68,6	68,48	60,81	75,39	55,26
72,25	66,86	67,43	63,59	63,05	66,64	60,65	61,87	63,71	66,76

Tabela 29 – Amostra com milho+batata - porosidade na amostra 2.

81,4	86,95	82,93	78,35	85,55	84,13	77,02	78,53	72,73	80,16
83,54	85,37	81,2	71,51	75,98	72,55	71,14	69,96	72,57	69,39
75,72	74,63	68,07	75,58	84,05	75,15	71,58	73,09	72,84	70,82
74,63	65,55	71,72	72,6	79	65,73	65,8	64,67	66,76	68,32
65,71	71,47	67,02	66,01	69,56	71,29	77,76	73,57	74,04	64,52
66,07	66,07	76,98	67,87	74,63	70	68,83	67,17	68,87	73,46
63,38	72,67	71,15	68,16	82,7	83,65	75,08	67,73	66,03	70
73,4	65,03	70,7	74,2	73,13	65,17	69,05	70,45	78,08	72,95
71,65	74,66	65,56	69,14	74,42	73,1	71,8	74,82	74,81	65,76
64,51	57,79	71,45	69,09	75,52	71,53	65,52	69,72	72,91	60,16

Tabela 30 – Amostra com milho+batata - porosidade na amostra 3.

67,02	69,64	80,82	65,56	71,3	72	70,57	78,01	80,98	82,7
59,97	57,69	62,2	64,18	64,59	63,13	61,91	67,29	63,59	63,37
59,57	71,38	66,44	59,36	60,17	67,84	59,2	69,26	67,2	63,93
62,12	69,58	66,36	65	61,52	68,4	64,26	66,99	74,27	57,22
54,84	56,1	68,81	62,56	62,96	61,23	63,97	68,07	64,99	70,66
59,75	65,61	57,9	62,04	62,75	60,64	62,54	64,26	66,61	72,75
78,2	70,91	73,07	69,1	67,25	62,55	65,45	71,77	74,01	67,71
74,94	74,87	59,5	69,96	66,77	65,36	69,19	64,76	60,57	66,69
60,28	64,36	61,79	70,97	65,32	66,49	64,97	72,07	79,01	88,72
88,86	89,89	82,95	73,97	62,85	64,07	68,51	70,25	67,73	63,2

Tabela 31 – Amostra com milho+batata - porosidade na amostra 4.

54,86	57,37	56,87	61,17	56,86	60,92	60,77	54,69	65,86	51,96
68,39	50,91	62,19	57,32	58,58	51,15	59,60	51,73	56,82	51,05
59,33	63,26	57,53	62,39	58,71	59,85	54,96	58,86	61,84	66,58
62,55	60,52	59,19	51,81	63,39	55,26	58,76	61,04	62,63	64,02
62,65	59,45	53,08	57,13	64,88	59,32	58,98	58,45	59,56	54,65
59,08	60,98	53,67	59,52	64,40	55,08	58,53	59,55	51,14	55,35
61,84	60,65	50,73	54,53	58,43	64,53	58,45	64,78	59,17	60,60
61,76	56,73	53,29	53,90	59,56	47,18	58,28	51,35	51,47	59,93
60,16	56,12	47,65	53,87	56,11	59,16	58,10	53,47	61,73	63,55
54,79	60,45	54,35	58,77	55,90	47,63	55,55	55,58	60,84	62,77

Tabela 32 – Amostra com milho+batata - porosidade na amostra 5.

74,27	74,28	74,22	74,22	74,23	74,24	74,20	74,26	74,28	74,22
70,67	73,16	71,84	72,34	68,25	74,57	66,22	67,32	76,25	71,15
79,58	75,55	76,86	72,25	67,2	71,33	70,21	69,73	71,32	70,63
74,89	70,73	77,37	67,86	71,66	75,41	74,63	72,65	69,51	67,45
78,10	73,92	74,68	70,74	69,37	73,92	73,34	70,86	67,92	77,99
78,43	69,36	68,89	74,53	70,78	67,44	68,35	71,37	76,34	73,63
68,54	68,18	69,43	80,45	70,99	73,96	57,95	70,78	76,26	77,84
69,47	67,89	67,95	70,27	71,79	66,37	69,76	76,99	71,35	77,99
78,25	78,32	72,96	71,96	66,42	65,68	69,57	71,81	66,57	70,91
65,78	66,95	73,67	69,39	75,64	66,99	79,23	69,92	73,32	75,72

Tabela 33 – Frações porosas da região da camada 1 - corte longitudinal

48,1	52,4	52,2	50,4	44,5	45,3	50,6	58,2	55,2	52,9
53,5	57,4	53,5	55,5	49,5	44,4	56,3	64,6	53,7	62,6
51,5	43	51	53,7	39,7	53,7	64,9	49,7	57,2	61,7
43,9	64,8	37,8	43,4	60,4	66,8	58,9	55,8	63,2	55,7
46,2	63,5	53,2	61,1	48,8	62,1	57,6	56,2	60,5	53,6
54,2	58,1	57,4	85,6	52,1	63,1	64,5	58,7	56,6	58,2
51,8	55,2	54,1	74,2	55,4	60,7	61,3	59,7	61,2	55,1
45,2	45	56,2	57,2	49,6	56,6	61,1	56,3	69,4	61,7
51,8	51,6	52,1	50,6	57,8	60,2	54,4	55,3	69,2	68,3
49,1	60,6	58,3	54,1	59,8	54,9	57,5	70,8	68,2	65,2

Tabela 34 – Frações porosas da região da camada 2 - corte longitudinal

57,8	46,3	47,2	30,5	32,8	32,6	32,8	38,6	20,9	36,8
42,1	39,1	29,1	28,1	35,4	26,6	30,6	36,5	40,3	41,2
52,8	33,3	33,7	26,1	30,6	42,6	40,3	32,7	26,2	30,6
42,8	43,1	30,3	32,2	33,1	32,9	33,1	41,1	41,5	53,7
50,8	37,3	38,5	34,1	29,6	46,6	38,1	32,5	59,7	50,2
62,1	44,4	60,8	38,4	31,9	30,7	32,1	44,5	44,3	47,1
40,8	45,4	37,2	38,1	31,7	35,5	32,9	34,8	50,5	56,1
40,1	49,1	46,7	38,8	43,1	45,1	44,9	48,2	46,9	47,9
35,3	44,4	44,5	41,7	25,6	37,5	39,6	40,3	53,1	65,7
33,9	31,2	33,9	42,1	28,9	35,7	44,1	51,4	65,1	33,4

Tabela 35 – Frações porosas da região da camada 3 - corte longitudinal

24,7	26,2	27,7	36,9	28,1	30,6	38,2	41,1	41,1	47,7
24,4	31,2	26,5	33,9	36,5	23,9	28,9	41,1	43	44,2
39,7	25,7	26,1	35,3	39,3	29,5	33,4	39,5	40,5	40,2
37,2	39,3	40,3	30,3	32,4	45,3	24,6	32,3	29,3	47,2
36,6	41,3	34,1	29,2	35,3	33,3	40,7	25,1	32,7	33,9
35,9	28,4	33,3	34,7	30,7	30,8	34,6	32,4	26,2	35,6
35,5	42,8	35,2	31,1	34,6	28,7	29,7	33	42,1	35,3
41,1	31,1	44,7	28,2	38,5	36,1	42,2	29,8	38,2	32,3
38,9	55,4	29,9	57,5	57,5	44,7	37,7	29,9	39,1	39,2
38,7	53,1	49,3	52,2	43,3	42,1	42,4	35,6	33,8	37,9

Tabela 36 – Frações porosas da região da camada 4 - corte longitudinal

42,1	30,2	43,4	38,6	29	28,3	31,8	42,8	34,7	48,1
32,5	33,9	36,8	36,8	32,7	30,1	34,3	38,2	33,7	37,1
44,4	41,9	37,5	37,5	43,4	46,9	39,1	42,9	43,1	33,8
36,1	47,8	41,9	41,9	35	33,2	36,5	35,6	31,2	43,8
40,1	32,9	42,4	42,4	24,6	37,9	43,2	26,9	38,2	48,7
38,6	39,1	36,8	42,1	40,4	32,7	29,9	41,2	39,2	45,9
52,1	53,9	29,6	36,1	39,8	29,6	40,9	36,1	37,3	52,7
50,9	41,3	30,6	41,1	43,3	28,7	43,7	40,6	35,7	51
41,4	41,2	35,1	40,8	46,2	30,7	30,9	35,1	35,6	57,1
43,3	36,1	40,9	46,7	49,3	30,5	40	41,8	53,3	51,7

Tabela 37 – Frações porosas da região da camada 5 - corte longitudinal

43,7	53,1	43,5	46,2	46,2	38,4	50,4	38	42,9	42,6
50,2	55,4	57,7	44,9	44,9	37,3	44,1	38	41,3	36,3
55,8	46,2	45,7	48,5	48,5	36,5	32	30,1	43,3	43,1
61,1	50,5	58,9	56,7	56,7	35,3	39	25,6	38,3	29,4
45,2	52,7	50,9	48,9	48,9	40,6	32,1	32,3	43,8	25
48,3	47,8	48,2	45,7	34	52,2	39,9	32,7	40,5	37,4
53,4	43,2	37,3	36,9	39,2	31,5	43,7	39	35,9	50,5
39,3	42,5	42,9	38	44	34,7	44	33,2	49,1	41,9
48,2	53,9	44,6	40,2	42	51,9	39,9	43,4	46,9	45,4
40	52,7	44,2	47,8	39,8	45,2	42,4	42,9	51,9	45,1

Tabela 38 – Frações porosas da região da camada 6 - corte longitudinal

40	47,9	51,7	38,6	36,4	48,6	38,4	38,8	46,4	52,4
44	49,9	51	38,5	38	46,2	48,4	46,2	38,8	37,7
47,1	36,5	45,1	54,7	36,7	43,3	62,2	44	39,6	38,8
51,1	46,3	48,3	41,8	40,5	44	57	39,6	42,2	43,3
49	54,9	38,7	41,8	45,1	40	49,8	48,6	52	39,7
39,5	38,8	39,4	36,2	47,5	39	52,1	38,7	49,3	54,8
42,6	41,4	44,8	40,1	40	51	46,6	49	47,7	50
49,7	39,5	36,5	57,7	48,2	48,1	44,3	47	43,7	51
50,7	43	42	44	51,6	50,4	50,1	67	51,2	52
41,6	46,6	46,4	51,2	37	49,1	56,1	60	47,8	49,7

Tabela 39 – Frações porosas da região da camada 7 - corte longitudinal

46,6	56,6	59,8	45,3	42,8	33,6	50,3	37,3	41,2	46,6
43	37,5	60,3	76	38	39,8	49,6	34,1	44,3	43,4
27,8	44,3	45,3	44,2	44,2	41,6	39,1	41,5	53,3	37,8
48,5	36,2	43,7	39,7	36,2	27,2	46,1	45,8	55,2	44,9
25,7	32,1	40,4	43,4	43	44,3	43,2	53,1	56,6	40,7
42,1	43,7	42,1	42,2	44,9	39,1	43	49,1	39,8	37,5
53,3	41,4	50,2	60,2	59,7	42,5	33,9	52,8	45,8	42,7
44,9	46,5	41,7	46,9	53,1	48,9	48,6	48,1	51,7	59,9
40	48,1	44,6	46,3	47,7	50,2	63,1	37,2	45,1	37,5
36,2	42,6	43,4	55,3	51,3	53,6	39,9	54,3	55,5	47,1

Tabela 40 – Frações porosas da região da camada 8 - corte longitudinal

45,6	54,7	38,3	52,8	47,3	45,4	55,7	45,8	52,9	50,1
56,6	58,6	47,6	57,4	50,8	43,5	60	43,7	48,5	42,4
44,2	38,3	48,3	57,7	49,1	44,8	61	56,4	50,4	51,4
50,9	54	49,3	46,6	39,9	54,5	42	49,5	49,2	44,7
40,8	54,8	50	43,7	52,7	51,6	39,8	49,1	46,4	48,1
37,9	41,8	38,8	33,2	39,2	38,6	53,4	42,2	50,1	58,9
28,4	40,4	36,3	41,2	33,3	42,2	49,4	50,9	56,3	62,9
27,2	34,7	33,8	41,2	37,7	45,8	61,7	51,8	61,4	53,2
31,7	30	40,5	36,7	40,4	52,9	57,7	52,3	48,8	60,7
41,1	38,5	41,1	49,3	45,5	45,4	55,3	58,7	45,3	56,6

Tabela 41 – Frações porosas da região da camada 9 - corte longitudinal

47,9	50,7	47	48	44,8	52,9	52,6	52,6	59	62,1
54,3	54,3	49,7	48,3	53,3	57	47,9	51,8	57,6	60,7
52,8	53,8	51,3	57,6	59,9	61,6	54,9	60,7	60,6	54,9
51,4	53,1	51,6	59	58,6	59,6	53,3	54,3	62,4	61,7
56	51	55,6	54,6	55,3	49,4	57,8	55,9	61,2	63,2
54	42,5	51,5	51,5	42,6	53,2	50,5	48,7	52,3	55,5
51,3	52,3	49,3	51,7	56,4	53,1	50,7	52,1	52,6	52,7
49,4	52,9	48,1	47,9	54,1	55,6	52,5	58,9	50,7	58,9
54,6	52,7	49,1	48,4	54,5	55,5	59,8	49,1	52,5	58,7
51,9	49,2	54,2	54,1	55,1	56,3	58,5	59,1	59,7	64,1

Tabela 42 – Frações porosas da região da camada 10 - corte longitudinal

37,1	46,5	51,1	46,5	57,1	43,7	43,7	53,6	35,5	27,6
68,4	50,7	57,6	59,8	56,9	52	52,6	50,5	44,5	39
42,6	56,4	54,3	55,5	51,8	51,7	55,3	52,5	39,6	40,7
61,4	57,2	47,1	65,5	56,1	51,7	57,8	40,3	46,6	41,5
50,3	50,5	46,6	58,8	61,7	46	56,1	42,8	45,3	50,2
45,1	47,3	36,4	46,1	53,7	47,1	49,5	42,6	43,2	46,4
40,4	55,2	56,5	51,4	49,1	51,2	48,9	45,1	41,1	49,3
46,4	47,7	46,1	42,9	52,1	48,2	57,1	55,2	44,4	54,2
35,5	44,1	48,8	48,2	43,7	47,5	49,5	61,7	50,2	45,1
42,4	49,2	35,8	30,2	38,4	59,2	50,8	70,3	52,9	58,2

Tabela 43 – Frações porosas da região da camada 1 - corte transversal

49,1	60,6	58,3	54,1	59,8	54,9	57,5	70,8	68,2	65,2
33,9	31,2	33,9	42,1	28,9	35,7	44,1	51,4	65,1	33,4
38,7	53,1	49,3	52,2	43,3	42,1	42,4	35,6	33,8	37,9
43,3	36,1	40,9	46,7	49,3	30,5	40	41,8	53,3	51,7
40	52,7	44,2	47,8	39,8	45,2	42,9	42,9	51,9	45,1
41,6	46,6	46,4	51,2	37	49,1	56,1	60	47,8	49,7
36,2	42,6	43,4	55,3	51,3	53,6	39,9	54,3	55,5	47,1
41,1	38,5	41,1	49,3	45,5	45,4	55,3	58,7	45,3	56,6
51,9	49,2	54,2	54,1	55,1	56,3	58,5	59,1	59,7	64,1
42,4	49,2	35,8	30,2	38,4	59,2	50,8	70,3	52,9	58,2

Tabela 44 – Frações porosas da região da camada 2 - corte transversal

51,8	51,6	52,1	50,6	57,8	60,2	54,4	55,3	69,2	68,3
35,3	44,4	44,5	41,7	25,6	37,5	39,6	40,3	53,1	65,7
38,9	55,4	29,9	57,5	44,7	37,7	29,9	39,1	39,1	39,2
41,4	41,2	35,1	40,8	46,2	30,7	30,9	35,1	35,6	57,1
48,2	53,9	44,6	40,2	42	51,9	39,9	43,4	46,9	45,4
50,7	43	42	44	51,6	50,4	50,1	67	51,2	52
40	48,1	44,6	46,3	47,7	50,2	63,1	37,2	45,1	37,5
31,73	30	40,5	36,7	40,4	52,9	57,7	52,3	48,8	60,7
54,6	52,7	49,1	48,4	54,5	55,5	59,8	49,1	52,5	58,7
35,5	44,1	48,8	48,2	43,7	47,5	49,5	61,7	50,2	45,1

Tabela 45 – Frações porosas da região da camada 3 - corte transversal

45,2	45	56,2	57,2	49,6	56,6	61,1	56,3	69,4	61,7
40,1	49,1	46,7	38,8	43,1	45,1	44,9	48,2	46,9	47,9
41,1	31,1	44,7	28,2	38,5	36,1	42,2	29,8	38,2	32,3
50,9	41,3	30,6	41,1	43,3	28,7	43,7	40,6	35,7	51
39,3	42,5	42,9	38	44	34,7	44	33,2	49,1	41,9
49,7	39,5	36,5	57,7	48,2	44,3	47	43,7	51	52
44,9	46,5	41,7	46,9	53,1	48,9	48,6	48,1	51,7	59,9
27,2	34,7	33,8	41,2	37,7	45,8	61,7	51,8	61,4	53,2
49,4	52,9	48,1	47,9	54,1	55,6	52,5	58,9	50,7	58,9
46,4	47,7	46,1	42,9	52,1	48,2	57,1	55,2	44,4	54,2

Tabela 46 – Frações porosas da região da camada 4 - corte transversal

51,8	55,2	54,1	74,2	55,4	60,7	61,3	59,7	61,2	55,1
40,8	45,4	37,2	38,1	31,7	35,5	32,9	34,8	50,5	56,1
35,5	42,8	35,2	31,1	34,6	28,7	29,7	33	42,1	35,3
52,1	53,9	29,6	36,1	39,8	29,6	40,9	36,1	37,3	52,7
53,4	43,2	37,3	36,9	39,2	31,5	43,7	39	35,9	50,5
42,6	41,4	44,8	40,1	40	51	46,6	49	47,7	50
53,3	41,4	50,2	60,2	59,7	42,5	33,9	52,8	45,8	42,7
28,4	40,4	36,3	41,2	33,3	42,2	49,4	50,9	56,3	62,9
51,3	52,3	49,3	51,7	56,4	53,1	50,7	52,1	52,6	52,7
40,4	55,2	56,5	51,4	49,1	51,2	48,9	45,1	41,1	49,3

Tabela 47 – Frações porosas da região da camada 5 - corte transversal

58,1	58,1	57,4	85,6	52,1	63,1	64,5	58,7	56,6	58,2
62,1	44,4	60,8	38,4	31,9	30,7	32,1	44,5	44,3	47,1
35,9	28,4	33,3	34,7	30,7	30,8	34,6	32,4	26,2	35,6
38,6	39,1	36,8	42,1	40,4	32,7	29,9	41,2	39,2	45,9
48,3	47,8	48,2	45,7	34	52,2	39,9	32,7	40,5	37,4
39,5	38,8	39,4	36,2	47,5	39	52,1	38,7	49,3	54,8
42,1	43,7	42,1	42,2	44,9	39,1	43	49,1	39,8	37,5
37,9	41,8	38,8	33,2	39,2	38,6	53,4	42,4	50,1	58,9
54	42,5	51,5	51,5	42,6	53,2	50,2	48,7	52,3	55,5
45,1	47,3	36,4	46,1	53,7	47,1	49,5	42,6	43,2	46,4

Tabela 48 – Frações porosas da região da camada 6 - corte transversal

46,2	63,5	53,2	61,1	48,8	62,1	57,6	56,2	60,5	53,6
50,8	37,3	38,5	34,1	29,6	46,6	38,1	32,5	59,7	50,2
36,6	41,3	34,1	29,2	35,5	33,3	40,7	25,1	32,7	33,9
40,1	32,9	42,4	42,4	24,6	37,9	43,2	26,9	38,2	48,7
45,2	52,7	50,9	48,9	48,9	40,6	32,1	32,3	43,8	25
49	54,9	38,7	41,8	45,1	40	49,8	48,6	52	39,7
25,7	32,1	40,4	43,4	43	44,3	43,2	53,1	56,6	40,7
40,8	54,8	50	43,7	52,7	51,6	39,8	49,1	46,4	48,1
56	51	55,6	54,6	55,3	49,4	57,8	55,9	61,2	63,2
50,3	50,5	46,6	58,8	61,7	46	56,1	42,8	45,3	50,2

Tabela 49 – Frações porosas da região da camada 7 - corte transversal

43,9	64,8	37,8	43,4	60,4	66,8	58,9	55,8	63,2	55,7
42,8	43,1	30,3	32,3	33,1	32,9	33,1	41,1	41,5	53,7
37,2	39,3	40,3	30,3	32,4	45,3	24,6	32,3	29,3	47,2
36,1	47,8	41,9	41,9	35	33,2	36,5	35,6	31,2	43,8
61,1	50,5	58,9	56,7	35,3	35,3	39	25,6	38,3	29,4
51,1	46,3	48,3	41,8	40,5	44	57	39,6	42,2	43,3
48,5	36,2	43,7	39,7	36,2	27,2	46,1	45,8	55,2	44,9
50,9	54	49,3	46,6	39,9	54,5	42	49,5	49,2	44,7
51,4	53,1	51,6	59	58,6	59,6	53,3	54,3	62,4	61,7
61,4	57,2	47,1	65,5	56,1	51,7	57,8	40,3	46,6	41,6

Tabela 50 – Frações porosas da região da camada 8 - corte transversal

51,5	43	51	53,7	39,7	53,7	64,9	49,7	57,2	61,7
52,8	33,3	33,7	26,1	30,6	42,6	40,3	32,7	26,2	30,6
39,7	25,7	26,1	35,3	39,3	29,5	33,4	39,5	40,5	40,2
44,4	41,9	37,5	37,5	43,4	46,9	39,1	42,9	43,1	33,8
55,8	46,2	45,7	48,5	48,5	36,5	32	30,1	43,3	43,1
47,1	36,5	45,1	54,7	36,7	43,3	62,2	44	39,6	38,8
27,8	44,3	45,3	44,2	44,2	41,6	39,1	41,5	53,3	37,8
44,2	38,3	48,3	57,7	49,1	44,8	61	56,4	50,4	51,4
52,8	53,8	51,3	57,6	59,9	61,6	54,9	60,7	60,6	54,9
42,6	56,4	54,3	55,5	51,8	51,7	55,3	52,5	39,6	40,7

Tabela 51 – Frações porosas da região da camada 9 - corte transversal

53,5	57,4	53,7	55,5	49,5	44,4	56,3	64,6	53,7	62,6
42,1	39,1	29,1	28,1	35,4	26,6	30,6	36,5	40,3	41,2
24,4	31,2	26,5	33,9	36,5	23,9	28,9	41,1	43	44,2
32,5	33,9	36,8	36,8	32,7	30,1	34,3	38,2	33,7	37,1
50,2	55,4	57,7	44,9	44,9	37,3	44,1	38	41,3	36,3
44	49,9	51	38,5	38	46,2	48,2	46,2	38,8	37,7
43	37,5	60,3	76	38	39,8	49,6	34,1	44,3	43,4
44,2	38,3	48,3	57,7	49,1	44,8	61	56,4	50,4	51,4
54,3	54,3	49,7	48,3	53,3	57	47,9	51,8	57,6	60,7
68,4	50,7	57,6	59,8	56,9	52	52,6	50,5	44,5	39

Tabela 52 – Frações porosas da região da camada 10 - corte transversal

48,1	52,4	52,2	50,4	44,5	45,3	50,6	58,2	55,2	52,9
57,8	46,3	47,2	30,5	32,8	32,6	32,8	38,6	20,9	36,8
24,7	26,2	27,2	36,9	28,1	30,6	38,2	41,1	41,1	47,7
42,1	30,2	43,4	38,6	29	28,3	31,8	42,8	34,7	48,1
43,7	53,1	43,5	46,2	46,2	38,4	50,4	38	42,9	42,6
40	47	51,7	38,6	36,4	48,6	38,4	38,8	46,4	52,4
46,6	56,6	59,8	45,3	42,8	33,6	50,3	37,3	41,2	46,6
45,6	54,7	38,3	52,8	47,3	45,4	55,7	45,8	52,9	50,1
47,9	50,7	47	48	44,8	53,8	52,6	52,6	59	62,1
37,1	46,5	51,1	46,5	57,1	43,7	43,7	53,7	35,5	27,6

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)