

POLÍMEROS NATURAIS COMO AGENTE LIGANTE PARA CERÂMICAS AVANÇADAS E REFRAATÁRIAS

Jamile Brandi, Júlio Ximenes, Mariselma Ferreira, Rafael Salomão
jamilebrandi@gmail.com ou rafael.salomao@ufabc.edu.br
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados
Universidade Federal do ABC
Rua da Catequese, 242 09090-400 Santo André, SP – Brasil

RESUMO

Ligantes são componentes fundamentais para o processamento de materiais cerâmicos, pois consolidam as partículas e garantem resistência mecânica mínima para que as peças possam ser manipuladas antes das etapas de aquecimento inicial e sinterização. Como os ligantes, em geral, podem representar de 0,5 até 10% em peso da formulação do material, a presença de ligantes inorgânicos (como os cimentos de aluminato de cálcio ou à base de fósforo) pode causar diversos efeitos colaterais como perda de refratariedade, dificuldades de sinterização ou crescimento exagerado de grãos, durante o aquecimento. Devido a isso, sua substituição por compostos orgânicos tem despertado grande interesse científico e tecnológico, já que sua decomposição não deixa uma quantidade significativa de resíduos. Este trabalho apresenta uma comparação entre três sistemas ligantes baseados em polímeros naturais (alginato, amido e quitosana), utilizados em cerâmicas avançadas e refratárias, considerando aspectos como mecanismo de ligação e facilidade de processamento.

Palavras-chave: cerâmicas refratárias, polímeros naturais, alginato, quitosana, amido.

1) INTRODUÇÃO

As cerâmicas porosas apresentam propriedades e características especiais e encontram diversas áreas de aplicação como filtragem de gases e metais líquidos⁽¹⁾, implantes ósseos⁽²⁾, suporte para reações catalíticas⁽³⁾, isolantes térmicos, entre outros. Esta última tem despertado um grande interesse atualmente principalmente devido à necessidade de se minimizar os elevados custos com o gasto energético. As cerâmicas porosas são utilizadas para este fim, pois combinam a alta refratariedade e inércia química das cerâmicas com a baixa condutividade térmica dos materiais porosos.^(4,5)

A maioria dos materiais cerâmicos utilizados em aplicações que requerem ótimo desempenho é produzida a partir da consolidação de partículas de diferentes

tamanhos via sinterização. Essa estratégia apresenta uma série de vantagens em relação aos processos que envolvem a fusão do material, como menor consumo de energia, maior homogeneidade microestrutural e menor presença de defeitos. No entanto, para que o material sinterizado apresente propriedades adequadas, é importante garantir que a estrutura do material verde (isto é, antes da sinterização) possua integridade estrutural para que não sofra danos mecânicos como, por exemplo, trincamentos devido à dilatação térmica ou à saída de voláteis, durante o primeiro aquecimento. Cabe aos agentes ligantes o papel de consolidar as partículas e garantir resistência mecânica mínima para que as peças possam ser manipuladas antes da sinterização. Devido a essa função essencial, ligantes são componentes fundamentais para o processamento da grande maioria dos materiais cerâmicos, em especial aqueles baseados em suspensões aquosas, como os concretos refratários e as argamassas.

Os ligantes tradicionais mais utilizados em cerâmicas de alto desempenho são os cimentos à base de aluminato de cálcio, silicato de sódio e fosforados, além das aluminas hidratáveis e das suspensões de partículas coloidais, como sílica e alumina. Esses ligantes inorgânicos atuam por meio de diferentes mecanismos de consolidação, como, por exemplo, a formação de cristais de compostos hidratados ou a gelificação de partículas coloidais e podem representar de 0,1 até 10% em peso da formulação do material. Esse aspecto adquire grande importância quando se considera que, devido à sua composição química e ao fato de não serem eliminados da composição durante o aquecimento, esses materiais podem causar diversos efeitos colaterais como perda de refratariedade pela formação de compostos de baixo ponto de fusão, dificuldades de sinterização ou crescimento exagerado de grãos, reduzindo sua vida útil. Devido a isso, sua substituição por compostos orgânicos tem despertado grande interesse científico e tecnológico, já que sua decomposição não deixa uma quantidade significativa de resíduos.

Assim como os sistemas inorgânicos, diversos compostos orgânicos (em sua maioria, polímeros) podem ser utilizados como ligantes para consolidar suspensões de partículas cerâmicas. A correta escolha de um ligante orgânico depende de alguns fatores, como as interações entre o solvente do ligante, o agente dispersante, a polaridade e o material particulado. Em geral, o ligante é adicionado à fase aquosa do sistema, necessária para a dispersão uniforme destas moléculas⁽⁶⁾ e, devido a isso, deve ser compatível com o dispersante e não produzir resíduos durante a

queima. Entre os mais utilizados industrialmente, destacam-se as resinas fenólicas e os sistemas conhecido como *gel casting*. Nesses casos, a consolidação é atingida por meio da polimerização dos monômeros, que gera uma estrutura reticulada, de elevado peso molecular e resistência mecânica.

Embora esses sistemas apresentem bom desempenho como agente ligante, sua decomposição, durante o aquecimento inicial gera grande quantidade de compostos tóxicos e ambientalmente agressivos, como benzeno e seus derivados e dioxinas, além de grande quantidade de fuligem. Essa importante limitação sugere que a utilização de outros sistemas poliméricos, com ação ligante similar, porém menor impacto ambiental seria de grande interesse tecnológico.

Este trabalho apresenta uma comparação entre três sistemas ligantes baseados em polímeros obtidos a partir de fontes renováveis: alginato, amido e quitosana. Aspectos como mecanismos de ligação e facilidade de processamento são discutidos criticamente, considerando-se seu uso em cerâmicas avançadas e refratárias.

2) ALGINATO DE SÓDIO

Alginatos são polissacarídeos naturais não ramificados, contendo diferentes proporções de resíduos de ácido β -D-manurônico (M) (Fig. 1a) e ácido α -L-gulurônico (G) (Fig. 1b) e são extraídos de algas marinhas marrons como *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* e *Macrocystis pyrifera*. As duas unidades poliméricas são organizadas de modo a formar blocos homopoliméricos M-M e G-G e heteropoliméricos M-G (Fig. 1c). As diferentes composições moleculares entre os alginatos dependem do tipo de alga marinha e do tecido de onde são extraídos, e esses fatores influenciam a composição, seqüência dos monômeros e o peso molecular, determinado as propriedades físicas do gel a ser formado.^(7,8)

Os grupos carboxila do alginato permitem que ocorra uma transição sol-gel na presença de cátions polivalentes, que iniciam as ligações cruzadas do composto. A geleificação ocorre devido à interação iônica entre os resíduos de ácido gulurônico, de duas ou mais cadeias de alginatos, levando a uma rede tridimensional conhecida como modelo da caixa de ovo (Figura 2).⁽⁹⁾

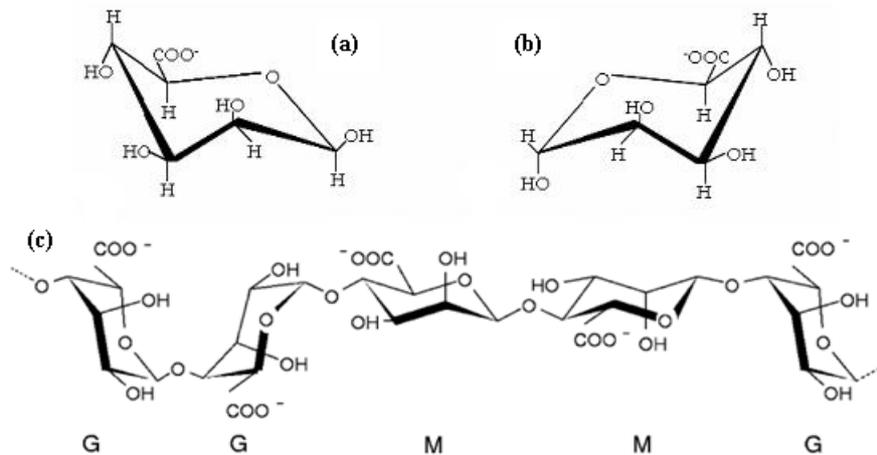


Figura 1 - Estrutura do alginato. (a) Ácido β-D-manurônico, M; (b) ácido α-L-gulurônico, G; e (c) blocos homopoliméricos, G-G e M-M, e heteropoliméricos, M-G.⁽¹⁰⁾

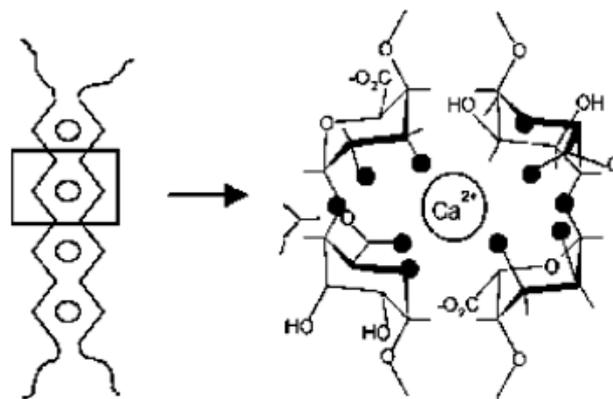
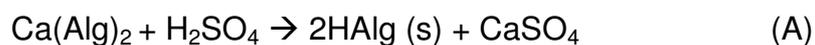
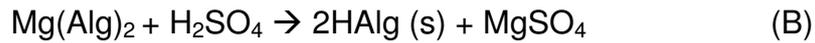


Figura 2 – Modelo da caixa de ovo.⁽¹¹⁾

Nesse modelo, os cátions são coordenados às cavidades dos resíduos de guluronato, originados das seqüências de guluronato nas cadeias de alginato. Ao adicionar uma quantidade maior de cátions metálicos ocorre uma geleificação irreversível. Geralmente utiliza-se o cálcio como cátion metálico.^(12,8,13)

A extração deste polímero consiste basicamente de cinco passos: acidificação, extração alcalina, separação sólido/ líquido, precipitação e secagem. Na acidificação a alga marinha é imersa em um banho de ácido sulfúrico, (~ 0,5 N), por várias horas, de modo a converter os sais insolúveis de alginato ($\text{Ca}(\text{Alg})_2$; $\text{Mg}(\text{Alg})_2$) presentes nas paredes celulares, em ácido algínico, como representado nas Equações A e B:





A próxima etapa é a extração alcalina, onde a alga marinha acidificada é colocada em uma solução de carbonato de sódio. O ácido algínico, até então insolúvel, é convertido em alginato de sódio solúvel que passa para a fase aquosa. São necessárias várias horas até que uma extração máxima seja obtida. Os resíduos da alga são separados da solução de alginato de sódio utilizando flutuação/floculação e filtração. É adicionado então, ácido sulfúrico ou cloreto de cálcio para precipitar os alginatos. O produto finalmente é prensado e seco por aquecimento. Diferentes sais de alginato podem ser preparados pela reação de ácido algínico com a devida base.⁽¹⁴⁾

A principal aplicação deste polímero é como aditivo alimentar, pois apesar de não possui nenhum valor nutritivo este material ajuda a mudar e estabilizar a textura de alimentos. Outras aplicações importantes são: imobilização de células ou enzimas, remoção de metais pesados de ambientes, entrega controlada de medicamentos, agentes estabilizadores de colóides, ligantes para cerâmicas e comprimidos.^(15,13)

Quando o alginato é adicionado a uma solução aquosa ele incha, aumentando sua viscosidade. A viscosidade da solução e a força do gel formados são dependentes da temperatura, pH e da presença de cátions metálicos.¹⁶ Diferentes sais de alginato e suas combinações influenciam diversos parâmetros, as matrizes mostraram uma maior habilidade para inchar em meios neutros (pH 6,8) do que em meios ácidos. As mudanças de pH 6,8 para 1,2 influenciaram a hidratação do polímero e a reologia do gel de alginato devido à interconversão dos ânions carboxilatos (alginato de sódio) para grupos carboxila livres (ácido algínico) com o aumento da concentração de íons hidrogênio.⁽¹⁷⁾

O alginato encontra aplicações em diferentes rotas de processamento cerâmico, como será visto a seguir.

No método de extrusão de gotas, atua como ligante em microesferas preparadas com hidroxiapatita e fosfato de cálcio e titânio (Figura 3). Uma suspensão de partículas cerâmicas contendo 0,25 a 1 %peso de alginato é gotejada em um solução de rica em íons Ca^{2+} (como CaCl_2 ou $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, o que permitiu a formação de partículas esféricas devido à presença de ligações cruzadas entre os íons Ca^{2+} e o alginato. As análises de microscopia eletrônica por varredura

mostraram que as partículas de cerâmica foram embutidas e apresentaram uma distribuição homogênea na matriz polimérica.⁽¹⁸⁾

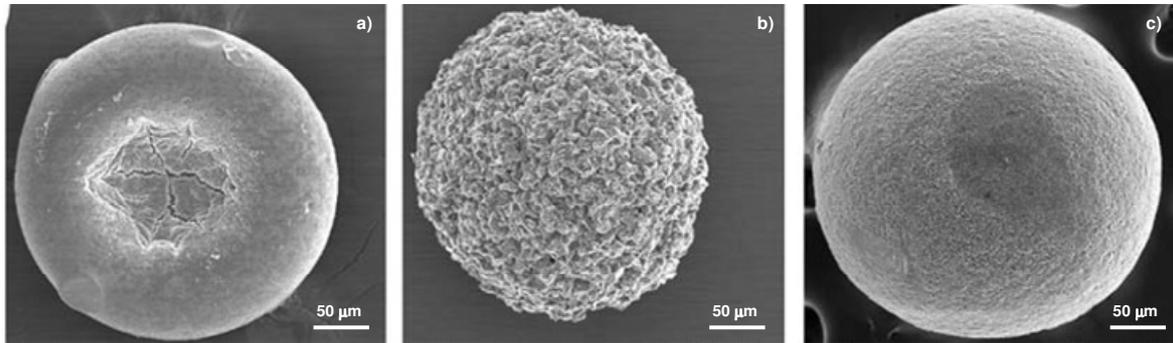


Figura 3 - Imagens das microsferas obtidas pelo método da extrusão de gotas: a) alginato puro, b) alginato + trifosfato de cálcio e c) alginato + hidroxiapatita.⁽¹⁸⁾

Embora seja útil na produção de elementos de pequenas dimensões (como microsferas, filmes e fibras), esse método não é adequado para peças de parede espessa devido à dificuldade de difusão dos íons Ca^{2+} para as camadas abaixo da superfície. Nesses casos, pode-se utilizar a rota de *gel casting* tendo o alginato como ligante. A solução de alginato é misturada com as partículas cerâmicas, o dispersante, fosfato de cálcio (como fonte de íons Ca^{2+}) e um quelante (como hexametáfosfato de sódio). A mistura é desaglomerada em moinho de bolas e desaerada. Em seguida, ácido hexandiólico é adicionado à suspensão (para liberar os íons Ca^{2+}), que é rapidamente moldada na forma desejada e sinterizado. Após o fim da etapa de gelificação e secagem, a peça é sinterizada. O ponto mais importante nesse processo é controlar a gelificação do alginato, pois este ao entrar em contato com íons polivalentes reage irreversivelmente. Deve-se atingir uma velocidade de reação que permita que a suspensão seja manipulada no estado fluído, mas que se consolide rapidamente. Esse equilíbrio é atingido com a ação do quelante (que retém os íons Ca^{2+}) e o ácido hexandiólico (que os libera).⁽¹²⁾

Outros métodos similares incluem a substituição do fosfato de cálcio por acetato hidratado de di-alumínio (HADA). Nesse caso, a gelificação do alginato ocorre pela liberação de íons Al^{3+} e não Ca^{2+} . Do ponto de vista da aplicação em sistemas refratários (principalmente à base de alumina), uma importante vantagem dessa alternativa é a menor introdução de espécies que possam comprometer a refratariedade do sistema em altas temperaturas.⁽¹⁹⁾

3) AMIDO

O amido é a reserva de carboidratos das plantas e é proveniente do milho, batata, mandioca, arroz, trigo, entre tantas outras. É um polímero que possui uma combinação de polímeros lineares, amilose (Figura 4a), e ramificados, amilopectina (Figura 4b). Tanto a amilose quanto a amilopectina consistem de unidades simples repetitivas de D-glucose unidas por ligações α -(1 \rightarrow 4), porém a amilopectina possui ramificações em α -(1 \rightarrow 6).⁽²⁰⁾ Este polímero pode ser facilmente processado, após determinadas modificações, em filmes finos, fibras, matrizes porosas, e diversas outras aplicações.

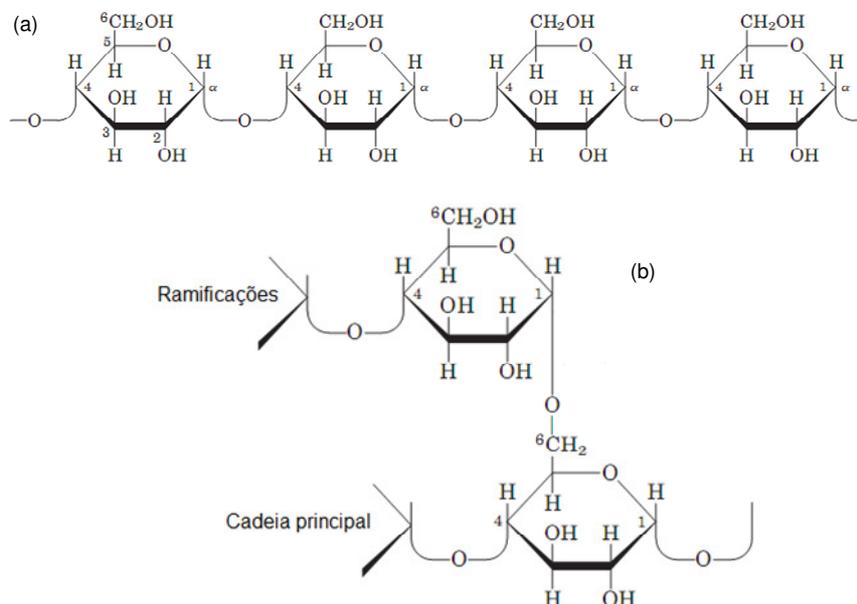


Figura 4 – Componentes do Amido. (a) Amilose, composta por unidades de glucose unidas por ligações α -(1 \rightarrow 4); (b) Amilopectina, unidades de glucose unidas por ligações α -(1 \rightarrow 4) e ramificações em α -(1 \rightarrow 6).⁽²⁰⁾

As propriedades mais importantes do amido são a habilidade em aumentar a viscosidade, geleificar e formar filmes. Estas propriedades podem ser alteradas por meio de tratamentos físicos ou químicos, a fim de se obter um amido com melhores características para determinada aplicação. Os grãos de amido são normalmente insolúveis em água a 25°C e variam em tamanho entre 2 e 170 μ m, dependendo da sua fonte. A amilose confere ao polímero a propriedade de gelificação em suspensões aquosas, uma vez que esta cadeia linear deixa livre seus grupos hidroxilas, favorecendo o caráter hidrofílico da molécula.⁽²¹⁾ Aquecendo uma

suspensão de amido entre 55 e 80°C, dependendo da concentração e do tipo, as ligações intermoleculares entre os grânulos são enfraquecidas. Durante este processo os grãos incham irreversivelmente, pela incorporação de água, resultando em grãos muito maiores que os originais.⁽²¹⁾

Existem diversas maneiras de extrair o amido, e cada uma delas apresenta diferentes benefícios e problemas. Independente do método utilizado, não é desejado nenhum tipo de despolimerização ou algum dano à fase cristalina do polissacarídeo. O fracionamento é um método físico utilizado para isolar o amido da proteína e consiste de um único procedimento que é a moagem a seco seguida por refinação/ purificação para separar o amido. A moagem úmida é um método de extração alternativa geralmente utilizada para extrair amido da farinha. Outros métodos utilizam álcalis para solubilizar a proteína, permitindo a extração de um amido puro da farinha. A extração utilizando solventes inclui diferentes agentes alcalinos, tais como detergentes e hidróxido de sódio.⁽²²⁾ O peso molecular do amido varia de algumas centenas a mais de um milhão. A porcentagem de amilose e amilopectina no amido podem variar entre 72 - 82% e 18 - 33%, respectivamente, dependendo da fonte de onde o polissacarídeo foi extraído.

As propriedades funcionais do amido são extremamente importantes e determinam o comportamento e a característica do polímero: gelatinização, geleificação, retrogradação e viscosidade. A decomposição térmica do amido ocorre em duas fases principais, a primeira representa a evaporação/ desidratação que começa imediatamente após o aumento da temperatura e termina por volta de 100°C. A porcentagem de massa perdida é dependente do teor de umidade da amostra. A segunda fase de perda de massa corresponde à decomposição térmica que começa por volta de 300°C.⁽²³⁾

Uma maneira de utilizar as propriedades do amido e produzir cerâmicas porosas é através do método de consolidação. Ele consiste na mistura de partículas cerâmicas e amido em suspensões aquosas. Em seguida, a mistura é colocada em moldes, aquecida entre 60 e 80°C, o que causa o inchamento dos grãos por incorporação de água. O inchamento dos grãos de amido utiliza a água da suspensão, o que leva à formação de um gel. Esse processo é conhecido como gelatinização e restringe o movimento das partículas cerâmicas, consolidando o sistema. Em seguida, durante a secagem, ocorre a formação de uma rede tridimensional, que é eliminada durante a calcinação. Dependendo da fração de

amido utilizada, pode-se obter peças sólidas com alta ou baixa porosidade.^(21,24) Outros trabalhos também apontam o uso do amido especificamente como gerador de poros. Nesse caso, não há contribuição para o sistema ligante da suspensão cerâmica e outros agentes (como cimento de aluminato de cálcio) devem ser empregados.⁽²⁵⁾

4) QUITOSANA

A quitosana é um polissacarídeo modificado, proveniente da quitina, também um polissacarídeo natural que forma o exoesqueleto dos crustáceos, insetos e algumas paredes celulares fúngicas. A quitosana é obtida a partir da desacetilação da quitina, por meio da reação deste polímero com NaOH e NaBH₄ como reagente protetor e redutor, em reatores fechados, sob aquecimento. O produto formado é um polissacarídeo linear semicristalino contendo resíduos de D-glucosamina, unidos por ligações β -(1 \rightarrow 4), com alguns grupos N-acetil-D-glucosamina distribuídos aleatoriamente (Figura 5).^(20,26) Este polissacarídeo natural é solúvel em soluções aquosas com pH abaixo de 5. A solubilização ocorre devido à protonação dos grupos -NH₂ ligados aos resíduos de glucosamina e o polissacarídeo é convertido em um polieletrólito.⁽²⁷⁾ Precipita em soluções de pH básico e forma um gel em soluções com pH muito baixos.⁽²⁸⁾

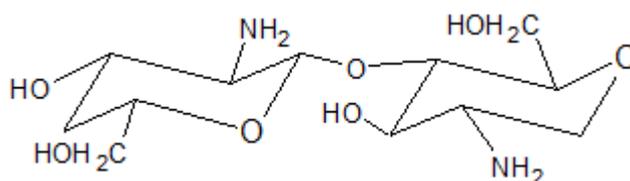


Figura 5 – Estrutura da Quitosana.

As propriedades de uma solução de quitosana não dependem apenas do seu grau de acetilação, mas também da distribuição dos grupos acetil ao longo da molécula e do seu peso molecular. Quitosanas com baixo grau de acetilação tem sua solubilização em HCl em pH 4,5 – 5. A solubilidade da quitosana é testada em ácido acético 1%, e geralmente ela é solúvel em pH abaixo de 6. Este polímero tem um peso molecular médio que varia entre 3.800 e 2.000.000 e grau de desacetilação entre 66 e 95%. A decomposição térmica ocorre por volta dos 600°C e observa-se a queima completa da quitosana sem a formação de resíduos.

A quitosana é utilizada em diversas aplicações como em formulações biomédicas e farmacêuticas como, por exemplo, ações antiácido e anti-úlceras, propriedades de cicatrização de ferimentos e queimaduras; lentes de contato, membranas artificiais de rins, entrega controlada de medicamentos, fabricação de baterias, dispositivos óticos e eletrônicos, entre outras.⁽²⁸⁾

A utilização deste polissacarídeo como ligante foi realizada por meio de uma técnica tipo gelcasting utilizando suspensão de alumina e 2,5-dimetoxi-2,5-diidrofurano (DHF) para fazer as ligações cruzadas com a quitosana. O gel obtido (quitosana-DHF) é muito forte mesmo em baixas concentrações do polímero (~1% do peso da solução aquosa). Além disso, após a queima os materiais orgânicos são decompostos e não deixam resíduos no corpo cerâmico.⁽²⁹⁾

O uso de quitosana como ligante em peças ou partículas cerâmicas ainda não foi tão bem documentado quanto os outros ligantes naturais estudados. No entanto, devido especialmente às suas propriedades mecânicas e de biocompatibilidade com tecidos vivos, seu uso têm se desenvolvido rapidamente. Parte desse potencial está sendo explorado pelos autores deste trabalho e será apresentado em futuras publicações.

5) CONCLUSÕES

Diversos compostos orgânicos provenientes de fontes renováveis podem ser aplicados como agentes ligantes em sistemas cerâmicos avançados e para aplicações refratárias. Seus mecanismos de gelificação, embora difiram nas reações envolvidas, basicamente geram uma rede tridimensional de cadeias poliméricas que restringe o movimento das partículas cerâmicas, consolidando o sistema. Como podem ser empregados em pequenas quantidades, possuem dois fortes apelos tecnológicos de grande importância para sistemas refratários: i) não introduzem grandes quantidade de fases que possam afetar a refratariedade do sistema e ii) não geram aumentos de porosidade significativos. Diversos sistemas combinando partículas cerâmicas de alta refratariedade, como alumina, sílica e magnésia, e polímeros naturais estão sendo estudados atualmente pelos autores deste trabalho.

6) AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal do ABC e ao CNPq pelo suporte fornecido a este trabalho.

7) REFERÊNCIAS

1. JO, Y.M.; HUTCHISON, R.B.; RAPER, J.A. Characterization of ceramic composite membrane filters for hot gas cleaning. **Powder Technol.**, v.91, p.55-62, 1997.
2. KOÇ, N.; TIMUÇIN, M.; KORKUSUZ, F. Fabrication and characterization of porous tricalcium phosphate ceramics. **Ceram. Int.**, v.30, p.205-211, 2004.
3. JULBE, A.; FARRUSSENG, D.; GUIZARD, C. Porous ceramic membranes for catalytic reactor – overview and new ideas. **J. Membrane Sci.**, v.181, p.3-20, 2001.
4. STUDART, A.R.; GONZENBACH, U.T.; TERBOORT, E.; GAUCKLER, L.J. Processing routes to macroporous ceramics: a review. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.89, p.1771-1789, 2006.
5. VILLAS BÔAS, M.O.C.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V.C. Cerâmicas porosas para aplicação em altas temperaturas. **Cerâmica**, v.53, p.361-367, 2007.
6. KHAN, A.U.; BRISCOE, B.J.; LUCKHAM, P.F. Interaction of binders with dispersant stabilized alumina suspensions. **Colloids Surface A**, v.161, p.243-257, 2000.
7. LIEW, C.V.; CHAN, L.W.; CHING, A.L.; HENG, P.W.S. Evaluation of sodium alginate as drug release modifier in matrix tablets. **Int. J. Pharm.**, v.309, p.25-37, 2006.
8. ROGER, S.; TALBOT, D.; BEE, A. Preparation and effect of Ca²⁺ on water solubility, particle release and swelling properties of magnetic alginate films. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.305, p.221-227, 2006.
9. GRANT, G.T.; MORRIS, E.R.; REES, D.A. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. **Febs Lett.**, v.32(1), p.195-198, 1973.
10. SIKORSKI, P.; MO, F.; SKJK-BRK, G.; STOKKE, B.T. Evidence for egg-box-compatible interactions in calcium-alginate gels from fiber x-ray diffraction. **Biomacromolecules**, v.8(7), p.2098-2103, 2007.
11. LI, L.; FANG, Y.; VREEKER, R.; APPELQVIST, I.; MENDES, E. Reexamining the egg-box model in calcium alginate gels with x-ray diffractions. **Biomacromolecules**, v.8(2), p.464-468, 2007.
12. JIA, Y.; KANNO, Y.; XIE, Z. New gel-casting process for alumina ceramic based on gelation of alginate. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.22, p.1911-1916, 2002.
13. SIMPSON, N.E.; GRANT, S.C.; CLACKBAND, S.J.; CONSTANTINIDIS, I. NMR properties of alginate microbeads. **Biomaterials**, v.21, p.4941-4948, 2003.
14. VAUCHEL, P.; LEROUX, K.; KAAS, R.; ARHALIASS, A.; BARON, R.; LEGRAND, J. Kinetics modeling of alginate alkaline extraction from *Laminaria digitata*. **Bioresource Technol.**, v.100, p.1291-1296, 2009.
15. TORRES, M.R.; SOUSA, A.P.A.; FILHO, E.A.T.S.; MELO, D.F.; FEITOSA, J.P.A.; PAULA, R.C.M.; LIMA, M.G.S. Extraction and physicochemical characterization of *Sargassum vulgare* alginate from Brazil. **Carbohydr. Res.**, v.342, p.2067-2074, 2007.
16. TRAVINSKAYA, T.V.; SAVELYEV, Y.V. Aqueous polyurethane-alginate compositions: peculiarities of behavior and performance. **Eur. Polym. J.**, v.42, p.388-394, 2006.
17. SRIAMORNSAK, P.; THIRAWONG, N.; KORKERD, K. Swelling, erosion and release behavior of alginate-based matrix tablets. **Eur. J. Pharm Biopharm.**, v.66, p.435-450, 2007.
18. RIBEIRO, C.C.; BARRIAS, C.C.; BARBOSA, M.A. Calcium phosphate-alginate microspheres as enzyme delivery matrices. **Biomaterials**, v.25, p.4363-4373, 2004.
19. STUDART, A.R.; PANDOLFELLI, V.C.; TERVOOT, E.; GAUCKLER, L.J. Gelling of alumina suspensions using alginic acid salt and hydroxyaluminum diacetate. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.85, p.2711-2718, 2002.
20. NAIR, L.S.; LAURENCIN, C.T. Polymers as biomaterials for tissue engineering and controlled drug delivery. In.: NAIR, L.S.; LAURENCIN, C.T. **Advanced biochemistry engineering/ biotechnology**. 2005, p.47-90.
21. LYCKFELDT, O.; FERREIRA, J.M.F. Processing of porous ceramics by 'starch consolidation'. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.18, p.131-140, 1998.
22. LEE, H.C.; HTOON, A.K.; PATERSON, J.L. Alkaline extraction of starch from Australian lentil cultivars Matilda and Digger optimized for starch yield and starch and protein quality. **Food Chem.**, v.102, p.551-559, 2007.
23. LIU, X.; YU, L.; LIU, H.; CHEN, L.; LI, L. In situ thermal decomposition of starch with constant moisture in a sealed system. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.93, p.260-262, 2008.
24. ALMEIDA, F.A.; BOTELHO, E.C.; MELO, F.C.L.; CAMPOS, T.M.B.; THIM, G.P. Influence of cassava starch content and sintering temperature on the alumina consolidation technique. **J. Eur. Ceram. Soc.**, *In press.*, 2008.

25. CARLOS, M.O.; GARCIA, J.R.; OLIVEIRA, I.R.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V.C. Heterocoagulação como técnica para obtenção de cerâmicas porosas. *Cerâmica*, v.51, p.78-84, 2005.
26. CANELLA, K.M.N.C.; GARCIA, R.B. Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel – influencia do método de preparação e solvente. *Química Nova*, v.24(1), p.13-17, 2001.
27. RINAUDO, M. Chitin and Chitosan: properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, v.31, p.603-632, 2006.
28. SINHA, V.R.; SINGLA, A.K.; WADHAWAN, S.; KAUSHIK, R.; KUMRIA, R.; BANSAL, K.; DHAWAN, S. Chitosan microspheres as a potential carrier for drugs. *Int. J. Pharm.*, v.274, p.1-33, 2004.
29. JOHNSON, S.B.; DUNSTAN, D.E. Rheology of cross-linked chitosan-alumina suspensions used for a new gelcasting process. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.85, p.1699-1705, 2002.

NATURAL POLYMERS AS BINDERS FOR ADVANCED AND REFRACTORY CERAMICS

ABSTRACT

Binders are fundamental components for the processing of ceramic materials because they consolidate particles and guarantee a minimal mechanical strength so that the green bodies can be manipulated before sintering. Because they can represent from 0.5 up to 10 wt% of the material's formulation, the presence of inorganic binders (like calcium aluminate or phosphor based cements) can cause side-effects such as poor refractoriness, sintering difficulties or exaggerated grain growth. Due to this, the use of organic compounds generated a great scientific and technological as a alternative binding system. This work presents a comparison between three binder systems based on natural polymers (alginate, chitosan and starch), used in advanced and refractory ceramics considering aspects such as bonding mechanism and processing.

Key-words: porous ceramic, natural polymer, chitosan, starch.