

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE FORMULAÇÕES DE PORCELANA DE OSSOS,  
COM OS FUNDENTES FELDSPATO, ESPODUMÊNIO, WOLLASTONITA E VIDRO  
RECICLADO.

Lauren Arrussul Carús

*Designer de Produto*

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

2012

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador: Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

Banca Examinadora:

Dra. Andrea Pokorny Chiappin

Dr. Helio Lengler

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Porto Alegre  
2012

Dedico a todos que de alguma forma contribuíram para que este sonho se tornasse realidade. Em especial dedico ao meu pai Nelson R. Carús e a minha irmã Liza A. Carús.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Saulo Roca Bragança, por ter acreditado no meu trabalho e confiado a mim esta pesquisa. Agradeço sua disponibilidade, motivação e paciência nas inúmeras vezes em que precisei de auxílio. Muito obrigada pelos conhecimentos compartilhados, orientação e prestatividade.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann coordenador do Laboratório de Materiais Cerâmicos – Lacer, pela disponibilidade e incentivo durante esta jornada.

Ao CNPQ e à UFRGS, pela bolsa de estudos fornecida e pela oportunidade de desenvolver um trabalho em uma instituição de prestígio e qualidade.

As empresas Sander Irmãos Ltda e Del Porto Porcelanas pelo fornecimento das matérias-primas que possibilitaram a realização deste trabalho.

Ao Sr. Jaime e ao Ricardo Thomé pelos conhecimentos compartilhados e pelo auxílio que tornou esta tarefa mais fácil de ser concretizada.

Ao Eng. Antonio Takimi por me ensinar a dar os primeiros passos nesta caminhada, pela amizade construída, pela dedicação, pelo auxílio na obtenção e interpretação dos dados analíticos e por ser uma referência a todos que precisam de alguma ajuda.

A todos os bolsistas e pesquisadores do Laboratório de Materiais Cerâmicos – Lacer em especial ao Leonardo Bento pelo desenvolvimento prático, pela amizade e comprometimento.

Aos meus amigos e colegas de laboratório pelo carinho e compreensão em todos os momentos, em especial ao Diogo Topolski, Ramaugusto, Bruna Gruber e a Fabiana de Souza pela amizade construída.

Enfim, agradeço aos meus irmãos, primos, tios e avós por compreenderem os meus momentos de ausência e ao mesmo tempo apoiarem meus sonhos. Muito obrigada a todos.

*"O futuro pertence àqueles que acreditam na beleza dos seus sonhos"*

Elleanor Roosevelt

## RESUMO

A crescente preocupação ambiental despertou grande interesse na reutilização e reciclagem de materiais. Este fato impulsionou novas pesquisas relacionadas à porcelana de ossos, pois esta utiliza em sua composição aproximadamente 50% de matéria-prima renovável, os ossos bovinos.

A ampla produção de rebanho de corte torna o Brasil um país com alta oferta de ossos bovinos. Atualmente, esta matéria-prima é utilizada em rações para animais e na produção de artefatos. No entanto, ela poderia ser utilizada de forma mais valorizada como, por exemplo, na fabricação da porcelana de ossos. Este fato foi um grande incentivo ao presente estudo.

O comportamento reológico de formulações de porcelana de ossos, nas quais o fundente feldspato foi parcialmente substituído por um fundente alternativo (espodumênio, wollastonita ou vidro reciclado), foi estudado de forma criteriosa. Esses fundentes foram escolhidos como forma de otimizar a queima da referida porcelana. A escolha do vidro reciclado torna a porcelana de ossos ainda mais interessante sob o ponto de vista ambiental. Avaliou-se também o efeito da temperatura de calcinação sobre a reologia de uma suspensão contendo somente pó de ossos.

O desenvolvimento da presente pesquisa foi realizado em duas etapas. Na primeira parte, foi realizada a caracterização físico-química do pó de ossos calcinados, nas temperaturas de 800 e 1000°C, e da influência do tipo de dispersante e da concentração de sólidos sobre a viscosidade aparente de uma suspensão de ossos. Na segunda etapa, avaliou-se o comportamento reológico de formulações de porcelana de ossos com os diferentes fundentes. Este estudo foi realizado utilizando-se um viscosímetro Brookfield. As peças coladas foram avaliadas em relação à resistência mecânica, espessura de parede e qualidade visual do colado.

Os resultados obtidos mostram que a temperatura de calcinação dos ossos afeta diretamente a área específica das partículas, influenciando a viscosidade aparente das suspensões. As propriedades reológicas das diferentes formulações da porcelana de ossos foram avaliadas em relação à substituição parcial do fundente feldspato, e os resultados mostraram que a reologia das massas de porcelana é afetada mais pelo tamanho, formato, área específica e distribuição granulométrica das partículas, do que pelo tipo de fundente. No entanto, o fundente vidro foi o que mais alterou as propriedades reológicas, devido liberação de seus íons constituintes.

## ABSTRACT

*The great concern about the environment showed in last years has brought a great interest to recycle materials. This issue has made the researches with bone china increase because this material has about 50% of renewable material in its composition, bovine bones.*

*Brazil has a high supply of cattle bone due to high herd of cattle around the country. Nowadays, this material has been used to make handcraft and as part of food to animals. However, it could be used to produce bone china adding value in the final product.*

*In this work, it was carefully studied the rheological behavior of porcelain bodies, which the traditional flux (feldspar) was partly replaced by an alternative flux (spodumene, wollastonite, or waste glass). These fluxes were chosen to optimize the porcelain sintering. From the environment point of view, waste glass being a recycled material is the most interest flux to be used in this research. It was also evaluated the effect of the calcination temperature in the rheological behavior of a bone ash suspension.*

*This work was developed in two steps. Firstly, it was made the physic-chemical characterization of the bone ash calcined at 800°C and 1000°C. It was also evaluated the influence of the type of dispersant and the solid concentration on the apparent viscosity of the bones suspension. Then, the rheological behavior of the bodies of bone china formulated with the different fluxes was evaluated using Brookfield viscometer. Pieces made by slip casting and evaluated by mechanical resistance, wall thickness, and visual quality of the material produced.*

*The calcination temperature of the bones affects directly the specific surface area of the particles and the apparent viscosity of the suspensions. It was conclude that the rheological properties of the porcelain bodies are more affected by the size, shape, specific area, and particle size distribution than by the type of flux, except the waste glass which has changed greatly the rheological properties due to release of constituent ions.*

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 4. 1 - Célula unitária da hidroxiapatita em projeção paralela ao plano a, b indicando os sítios 1 e 2 do cálcio.....	20
Figura 4. 2 - Estrutura da folha unitária da caulinita.....	21
Figura 4. 3 - Beneficiamento do caulim .....	23
Figura 4. 4 - Reações da caulinita durante o aquecimento .....	24
Figura 4. 5 - Diferentes fases cristalinas do feldspato.....	27
Figura 4. 6 - Sílica vítrea .....	28
Figura 4. 7 - Reações químicas da porcelana de ossos.....	32
Figura 4. 8 - Curva de viscosidade para fluido Newtoniano .....	34
Figura 4. 9 - Curva de escoamento para alguns tipos de fluidos não-Newtonianos.....	35
Figura 4. 10 - Dupla camada elétrica de uma partícula carregada em um meio líquido .....	38
Figura 4. 11 - Energia potencial de interação entre partículas: repulsão eletrostática .....	39
Figura 4. 12 - Mecanismo de estabilização estérica: formação de pontes.....	40
Figura 4. 13 - Energia potencial de interação entre partículas: repulsão eletroestérica .....	41
Figura 4. 14 - Colagem por barbotina / <i>slip casting</i> .....	43
Figura 4. 15 - Processo de secagem: estágios da remoção da água entre partículas .....	44
Figura 4. 16 - Transporte de matéria durante os estágios iniciais da sinterização.....	45
Figura 4. 17 - Esquema de sinterização em fase sólida.....	46
Figura 4. 18 - Esquema de sinterização em fase líquida .....	47
Figura 5. 1 - Fluxograma de metodologia experimental.....	48
Figura 5. 2 - Distribuição granulométrica do pó de ossos <i>in natura</i> (1ª Batelada) .....	49
Figura 5. 3 - Distribuição granulométrica do pó de ossos <i>in natura</i> (2ª Batelada) .....	50
Figura 5. 4 - Espectro do pó de ossos <i>in natura</i> .....	51
Figura 5. 5- Distribuição granulométrica do caulim .....	52
Figura 5. 6 - Difratoograma do caulim.....	53
Figura 5. 7- Distribuição granulométrica da <i>ballclay</i> .....	54
Figura 5. 8 - Difratoograma da <i>ballclay</i> .....	54
Figura 5. 9 - Distribuição granulométrica do feldspato.....	56
Figura 5. 10 - Difratoograma do feldspato .....	56
Figura 5. 11 - Microscopia eletrônica de varredura: wollastonita.....	57
Figura 5. 12 - Difratoograma da wollastonita.....	58



Figura 5. 13 - Distribuição granulométrica do espodumênio.....	59
Figura 5. 14 - Difratoograma do espodumênio.....	60
Figura 5. 15 - Distribuição granulométrica do vidro.....	61
Figura 5. 16 - Curva de moagem do pó de ossos.....	62
Figura 5. 17 - Curva de dispersão da formulação A .....	63
Figura 5. 18 - Determinação da viscosidade pelo método Brookfield .....	65
Figura 5. 19 - Ensaio de formação de parede .....	67
Figura 5. 20 - Representação esquemática da posição do corpo-de-prova.....	70
Figura 6. 1 - Análise térmica para o pó de ossos.....	71
Figura 6. 2- Influência da temperatura de calcinação sobre a área superficial da hidroxiapatita .....	73
Figura 6. 3 - Espectros dos ossos calcinados nas temperaturas de 800 e 1000°C.....	74
Figura 6. 4 - Difratoograma dos ossos calcinados a 800 e 1000°C. ....	75
Figura 6. 5 - Microscopia eletrônica de varredura dos ossos (A) <i>in natura</i> (B) calcinado a 800°C e (C) calcinado a 1000°C. ....	75
Figura 6. 6 - Comportamento reológico das suspensões com diferentes concentrações de sólidos.....	76
Figura 6. 7 - Relação concentração de sólidos e viscosidade aparente .....	77
Figura 6. 8 - Avaliação da temperatura de calcinação sob viscosidade aparente.....	78
Figura 6. 9 - Influência do dispersante sob viscosidade aparente. ....	78
Figura 6. 10 – Avaliação dos dispersantes de poliácrlato em relação à concentração de sólidos em suspensão. ....	79
Figura 6. 11 - Trincas nas peças da formulação D, formulação com vidro.....	80
Figura 6. 12 - Curva reológica das suspensões de formulação A, B e C .....	81
Figura 6. 13- Curva reológica da formulação A (feldspato).....	84
Figura 6. 14 - Curva reológica da formulação B (espodumênio) .....	84
Figura 6. 15 – Curva reológica da formulação C (wollastonita) .....	85
Figura 6. 16 - Curvas de dispersão das formulações A e D.....	87
Figura 6. 17 - Curvas do potencial zeta em função do pH, para as formulações A e D .....	88
Figura 6. 18 - Curvas reológicas das formulações A (feldspato) e D (vidro).....	89
Figura 6. 19 – Modelo esquemático para explicar o efeito de obstrução do molde .....	90
Figura 6. 20 – Cadinho conformado por colagem: suspensão de formulação D.....	90
Figura 6. 21 - Porosidade Aparente (%) formulações A,B,C e D para porcelanas. ....	91

Figura 6. 22 - Absorção de água (%) formulações <i>A, B, C</i> e <i>D</i> para porcelanas.....	92
Figura 6. 23-Retração linear pós-queima (%) formulações <i>A, B, C</i> e <i>D</i> para porcelanas.....	92
Figura 6. 24-Tensão de ruptura à flexão corpos sinterizados.....	93
Figura 6. 25-Difratograma: formulações <i>A, B, C</i> e <i>D</i> para porcelanas.....	93

## LISTA DE TABELA

Tabela 5. 1 - Diâmetro médio de partículas do pó de ossos <i>in natura</i> .....	49
Tabela 5. 2 - Composição química do pó de ossos <i>in natura</i> .....	50
Tabela 5. 3- Composição química do caulim .....	51
Tabela 5. 4 - Diâmetro de partículas do caulim.....	52
Tabela 5. 5 - Distribuição de tamanho de partículas da <i>ballclay</i> .....	53
Tabela 5. 6- Composição química da <i>ballclay</i> .....	54
Tabela 5. 7- Composição química do feldspato .....	55
Tabela 5. 8 - Distribuição do tamanho de partículas do feldspato .....	55
Tabela 5. 9 - Diâmetro de partículas da wollastonita .....	57
Tabela 5. 10 - Composição química da wollastonita.....	58
Tabela 5. 11-Composição química do espodumênio.....	59
Tabela 5. 12 - Diâmetro de partículas do espodumênio .....	59
Tabela 5. 13 - Composição química do vidro.....	60
Tabela 5. 14 - Diâmetro de partículas do vidro .....	61
Tabela 5. 15 - Composição das formulações de porcelana de ossos .....	63
Tabela 6. 1 - Distribuição granulométrica do pó de ossos: relação entre moagem e temperatura de calcinação.....	72
Tabela 6. 2 - Área específica do pó de ossos calcinado .....	72
Tabela 6. 3- Análise granulométrica e área específica dos fundentes <i>A, B e C</i> .....	82
Tabela 6. 4 - Propriedades reológicas das suspensões <i>A, B e C</i> .....	83
Tabela 6. 5 - Otimização da viscosidade das formulações <i>A, B e C</i> e tempo de formação de parede. ....	83
Tabela 6. 6- Granulometria e área específica dos fundentes feldspato ( <i>A</i> ) e vidro ( <i>D</i> ).....	85
Tabela 6. 7 – Granulometria das formulações <i>A e D</i> com 5min de homogeneização .....	86
Tabela 6. 8 - Propriedades reológicas das suspensões <i>A e D</i> .....	86
Tabela 6. 9 - Granulometria das formulações <i>A e D</i> com 20min de moagem.....	87
Tabela 6. 10 - Propriedades das suspensões <i>A</i> (feldspato) e <i>D</i> (vidro) .....	89
Tabela 6. 11 - Temperatura de sinterização das formulações testadas .....	91

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\sigma$  = tensão de cisalhamento

$\eta$  = viscosidade absoluta

$\eta_{\alpha}$  = viscosidade aparente

$\gamma$  = taxa de cisalhamento

$\zeta$  = potencial zeta

$V_T$  = valor da energia potencial

$V_A$  = energia de atração

$V_R$  = energia de repulsão

DLVO = Derjaguin e Landau, Verwey e Overbeek

B.E.T = Braunauer, Emmet e Teller

$\mu_d$  = mobilidade eletroforética dinâmica

ESA = amplitude sônica eletrocinética

$\emptyset$  = fração volumétrica de sólidos dispersos no solvente

$\Delta\rho$  = diferença de densidade entre a partícula e o solvente

$c$  = velocidade do som no solvente

$\eta$  = viscosidade do meio líquido

$G(\alpha)^{-1}$  = fator inercial das partículas

$\epsilon$  = permissividade dielétrica do meio

AA = absorção de água

$P_s$  = massa da amostra seca

$P_u$  = massa da amostra úmida

RL = retração linear de queima

$L_i$  = comprimento após secagem

$L_f$  = comprimento após queima

$P_{ap}$  = Porosidade aparente

$P_u$  = Peso úmido

$P_i$  = Peso imerso

$P_s$  = Peso seco

$\sigma$  = tensão máxima de ruptura

$P$  = carga máxima aplicada

$b$  = base do corpo-de-prova

$d$  = altura do corpo-de-prova

$l$  = distância entre os apoios superiores

$L$  = distância entre os apoios inferiores

$M$  = torque

$w$  = velocidade angular

$x$  = altura do disco

$R$  = raio do frasco

$d$  = densidade

$m$  = massa

$v$  = volume

$t$  = tempo

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
3 LIMITAÇÕES DA PESQUISA .....	16
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
4.1. HISTÓRIA DA PORCELANA DE OSSOS .....	17
4.2 MATÉRIAS-PRIMAS .....	18
4.2.1 Ossos bovinos.....	18
4.2.1.1 Preparo dos ossos para a produção de porcelanas.....	19
4.2.1.2 Hidroxiapatita biológica.....	19
4.2.2 Caulim.....	21
4.2.3 Argilas plásticas ( <i>ballclays</i> ).....	24
4.2.4 Fundentes.....	25
4.2.4.1 Feldspato.....	26
4.2.4.2 Vidro.....	27
4.2.4.3 Espodumênio.....	29
4.2.4.4 Wollastonita.....	29
4.2.5 Agentes dispersantes.....	30
4.3 PORCELANA DE OSSOS.....	31
4.4 REOLOGIA DE LÍQUIDOS E SUSPENSÕES .....	33
4.4.1 Fluidos Newtonianos .....	33
4.4.2 Fluidos não-Newtonianos .....	34
4.4.3 Fluidos não-Newtonianos dependentes do tempo .....	36
4.5 DISPERSÃO E ESTABILIZAÇÃO DE SUSPENSÕES CERÂMICAS .....	37
4.5.1 Mecanismo de estabilização eletrostática.....	37
4.5.2 Mecanismo de estabilização estérica.....	40
4.5.3 Mecanismo de estabilização eletroestérica.....	41
4.6 PROCESSAMENTO CERÂMICO.....	42
4.6.1 Conformação por colagem / <i>slip casting</i> .....	42
4.6.2 Secagem.....	43

4.6.3 Queima.....	44
4.6.3.1 Sinterização em estado sólido.....	45
4.6.3.2 Sinterização em fase líquida.....	46
5 METODOLOGIA.....	47
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	49
5.1.1 Ossos bovinos ( <i>in natura</i> ) .....	49
5.1.2 Caulim .....	51
5.1.3 <i>Ballclay</i> .....	53
5.1.4 Feldspato.....	55
5.1.5 Wollastonita.....	577
5.1.6 Espodumênio .....	58
5.1.7 Vidro.....	60
5.2 PREPARO DAS SUSPENSÕES .....	61
5.2.1 Suspensões com pó de ossos bovinos.....	61
5.2.2 Suspensões de porcelana de ossos .....	62
5.2.3 Controle reológico das suspensões .....	644
5.2.3.1 Viscosidade aparente.....	64
5.2.3.2 Escoamento em copo Ford.....	65
5.2.3.3 Densidade da suspensão.....	66
5.2.3.4 Formação de parede.....	66
5.2.3.5 Mobilidade eletroforética dinâmica.....	67
5.2.4 Caracterização física das formulações de porcelanas.....	688
5.2.4.1 Absorção de água.....	68
5.2.4.2 Retração linear.....	68
5.2.4.3 Porosidade aparente.....	69
5.2.3.4 Resistência mecânica.....	69
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
6.1 ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE OSSOS.....	70
6.1.1 Análise físico-química do pó de ossos calcinado .....	711
6.1.2 Reologia das suspensões de pó de ossos calcinado .....	766
6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES DE PORCELANA DE OSSOS.....	8080
6.2.1 Estudo reológico das formulações A, B e C.....	811
6.2.2 Estudo reológico das formulações A e D.....	855

6.2.2 Propriedades das peças sinterizadas .....	90
7 CONCLUSÃO.....	934
BIBLIOGRAFIA .....	966



## 1 INTRODUÇÃO

A porcelana de ossos é conhecida por possuir qualidades tais como alvura, translucidez e elevada resistência mecânica. Desde seu desenvolvimento, essas qualidades foram determinantes para a sua ampla aceitação no mercado. Atualmente a produção de porcelana de ossos despertou um novo interesse, pois além das conhecidas propriedades, essa porcelana utiliza 50% de subprodutos de frigoríficos (ossos bovinos) em sua composição. Este fato gerou um apelo ambiental aos produtos manufaturados com este material.

Desenvolvida na Inglaterra do século XVIII a formulação tradicional da porcelana de ossos apresenta na sua composição os seguintes percentuais de matérias-primas: 25% de caulim, 25% feldspato (na Inglaterra “Cornish Stone”) e 50% de ossos bovinos calcinados. Em alguns casos, pode-se diminuir ou aumentar o percentual de ossos na composição, ou acrescentar quantidades variadas de outros materiais, como argilas plásticas e quartzo, para o aumento da plasticidade da massa e da resistência à deformação pirolástica, respectivamente.

O Brasil oferece uma ampla oferta de ossos bovinos, porém esta matéria-prima é utilizada principalmente na produção de adubos, ração de animais e objetos artísticos, existindo ainda uma grande quantidade a ser colocada no mercado. A produção de porcelana de ossos poderia valorizar este material, através do desenvolvimento de um nicho de louças de qualidade refinada, setor praticamente inexistente no Brasil (BRAGANÇA, 2010).

Países como Grã-Bretanha, Suécia, Japão e Estados Unidos já produzem porcelana com ossos de elevada qualidade. Nos Estados Unidos localiza-se uma grande empresa com produção de 15 a 20 mil peças diárias (BRAGANÇA, 2006).

A porcelana de ossos pode ser produzida por conformação plástica, como pratos e canecas, ou por colagem de barbotina, como xícaras, sopeiras, etc. Esse último é um processamento realizado por via úmida, o que torna necessário o entendimento das propriedades reológicas das suspensões cerâmicas. Neste processo, a adição, substituição ou modificação de matérias-primas provoca mudanças nas propriedades reológicas da suspensão cerâmica. Por isso torna-se necessário manter os valores de viscosidade, tixotropia e densidade das suspensões dentro de limites estreitos, com intuito de se obter uma maior homogeneização da massa, redução de defeitos no produto acabado, melhor controle das propriedades cerâmicas e a redução dos custos envolvidos na produção (MIRANDA; C.M, 2008).

Inserido neste contexto, o presente trabalho propõe um estudo do comportamento reológico de formulações de porcelana de ossos. O pó de ossos utilizado é um resíduo do corte e usinagem de ossos bovinos. Além do reaproveitamento desta matéria-prima, as suspensões desenvolvidas tiveram o fundente feldspato parcialmente substituído por um fundente alternativo (espodumênio, wollastonita ou vidro), almejando-se a redução da temperatura de sinterização das porcelanas. O processamento por colagem de barbotina foi utilizado para o desenvolvimento de peças, mostrando ser possível a produção desta porcelana em escala laboratorial.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O presente trabalho tem por objetivo geral avaliar o comportamento reológico de suspensões de porcelana de ossos que tiveram parte do fundente feldspato substituído por um fundente alternativo como o espodumênio, wollastonita e vidro reciclado.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Para alcançar o objetivo principal desta pesquisa foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Estudar e caracterizar os ossos bovinos calcinados;
- Avaliar a influência de dispersantes sobre o comportamento reológico de suspensões de pó de ossos bovinos;
- Avaliar o comportamento reológico da porcelana de ossos empregando fundentes alternativos (espodumênio, wollastonita e vidro);
- Caracterizar as propriedades mecânicas dos corpos de porcelana sinterizados;
- Produzir peças a partir das formulações propostas.

## **3 LIMITAÇÕES DA PESQUISA**

Os ensaios realizados nesta pesquisa foram desenvolvidos em nível de laboratório, gerando algumas limitações no processamento, e conseqüentemente na interpretação dos resultados. Entre as limitações cita-se:

- Ao se comparar o comportamento reológico das diferentes matérias-primas, como os fundentes testados, há uma pequena variação de granulometria entre eles, decorrente do processo de preparação dos materiais.
- Os experimentos foram realizados em ambiente sem o controle da umidade do ar.
- Os moldes de gesso utilizados para realizar os ensaios de colagem foram os mesmos do início ao fim deste estudo, ocorrendo pequenas variações no tempo de colagem.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 HISTÓRIA DA PORCELANA DE OSSOS

Diferente das porcelanas triaxiais, que surgiram na China, a história da porcelana de ossos tem seu início na Europa, de modo que o seu desenvolvimento faz parte da história da manufatura de porcelanas no continente europeu.

Não é possível datar o surgimento das porcelanas, mas sabe-se que este material foi uma descoberta chinesa, e que somente foi introduzida na Europa no período das grandes navegações. As dificuldades encontradas para reproduzir o produto chinês tornaram as porcelanas um artefato precioso chegando a serem denominadas de “*White Gold*” (WARDELL, 2004).

Durante um longo período a Inglaterra tentou desenvolver suas próprias formulações de porcelana. No entanto, foi somente em 1740 que surgiram as primeiras fábricas européias em Staffordshire, Londres e Bristol (WARDELL, 2004). Porém, o sucesso na manufatura de porcelanas somente aconteceu após a introdução de cinza de ossos na massa cerâmica. Esse feito foi atribuído a Thomas Frye, em 1749. Contudo foi Josiah Spode em 1789, que aprimorou o desenvolvimento da massa e a popularizou através da mistura de cinza de ossos, caulim e *cornish stone* (ALATRISTA, 2008 *apud* PAGE,1911).

Em 1794 a produção industrial da porcelana de ossos foi iniciada em Stoke-on-Trent no Reino Unido. As qualidades da porcelana de ossos como a translucidez e resistência mecânica permitiram a competição com os produtos chineses (FRANKLIN e FORRESTER, 1974). Desde o seu desenvolvimento até o final do século XIX, a porcelana de ossos foi um produto exclusivamente Inglês. Porém, a partir dos anos 60 a produção desta porcelana difundiu-se pela Suécia, Japão, Canadá e Estados Unidos.

Atualmente a fábrica de porcelana Lenox, nos Estados Unidos, produz cerca de 15 a 20 mil peças diárias de porcelana de ossos. Esta empresa já recebeu uma série de prêmios da Sociedade de Vidro e Decoradores de cerâmica para desenho artístico (LENOX, 2012).

No Brasil, estudos relacionados a esta temática estão sendo desenvolvidos devido a crescente preocupação ambiental, porém ainda está longe de atingir uma escala industrial.

## 4.2 MATÉRIAS-PRIMAS

### 4.2.1 Ossos bovinos

O Brasil, país com maior rebanho comercial do mundo, apresentou no ano de 2011 um crescimento de 1,6% na produção de animais. O rebanho nacional passou de 209 milhões para 212,8 milhões de cabeças de gado (IBGE, 2011). O crescente aumento no abate de bovinos consequentemente aumentou o percentual de subprodutos dos abatedouros.

Segundo Borém (2010) os subprodutos gerados na cadeia produtiva da carne, geralmente, são utilizados como matéria-prima em outros segmentos da indústria. O uso deste tipo de material tem como finalidade diminuir os impactos ambientais e melhorar os rendimentos econômicos dos abatedouros ou reduzir os gastos com gestão de resíduos dos mesmos.

Os ossos, subprodutos do abate de bovinos, despertam grande interesse à indústria cerâmica brasileira, isso porque esse material pode ser utilizado como matéria-prima na produção de um tipo especial de porcelana conhecida como porcelana de ossos (“*bone china*”). A manufatura de produtos cerâmicos utilizando ossos pode ser uma alternativa para a valorização desse material no mercado, visto que maior interesse nos ossos seria devido à conversão de colágeno protéico em gelatinas e a produção de ração animal (Borém, 2010).

Formados por uma matriz extracelular, os ossos são compostos por duas partes, uma orgânica e outra inorgânica. A parte orgânica contém colágeno, proteoglicanos, e outras proteínas não-colágenas. O cálcio (Ca) e fósforo (P) são os principais componentes inorgânicos da matriz. A relação Ca/P igual a 1,67 indica que os cristais consistem em hidroxiapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (AOKI, 1991).

Quando adicionados à cerâmica, os ossos atuam como formadores de fase cristalina e como resultado, tem-se uma porcelana com qualidades únicas em relação à estética.

#### 4.2.1.1 Preparo dos ossos para a produção de porcelanas

Os ossos bovinos necessitam de tratamento prévio antes da sua aplicação em massas cerâmicas. Esse tratamento compreende três etapas: limpeza, calcinação e moagem.

A limpeza dos ossos é o processo de remoção de carnes e proteínas. Segundo Worrall (1996) esse tratamento pode ser realizado utilizando água quente, vapor ou solventes.

A calcinação é considerada a principal etapa do tratamento dado aos ossos e tem como objetivo a completa remoção dos componentes orgânicos da matriz óssea. Inúmeros estudos vem sendo desenvolvidos a respeito da temperatura de tratamento para esse material. De acordo com Cooper (1995) a temperatura de calcinação ideal seria 1000°C, pois assim, os ossos estariam livres de contaminantes adsorvidos sobre sua superfície. Pesquisas mais recentes, publicadas em 2008 por Alatrasta, mostram que a calcinação é influenciada pela atmosfera do forno e que a má calcinação dos ossos é resultado de uma atmosfera sem oxidação. No entanto, ambos os autores afirmam que após a calcinação os ossos devem ter os constituintes orgânicos totalmente removidos restando somente os constituintes inorgânicos, ou seja, a hidroxiapatita.

A moagem compreende a terceira etapa do tratamento e é realizada com intuito de reduzir a granulometria do material. Cooper (1995) sugere que essa seja inferior a 14µm, pois seria a granulometria mais próxima àquela utilizada pelos produtores de porcelana de ossos.

De acordo com Govêa (2009), 9,6% do custo total da produção de porcelana de ossos está relacionada ao tratamento dado aos ossos para transformá-los em matéria-prima. A otimização dos processos de limpeza e calcinação podem reduzir o custo do produto final (GOUVÊA *et al.* 2009).

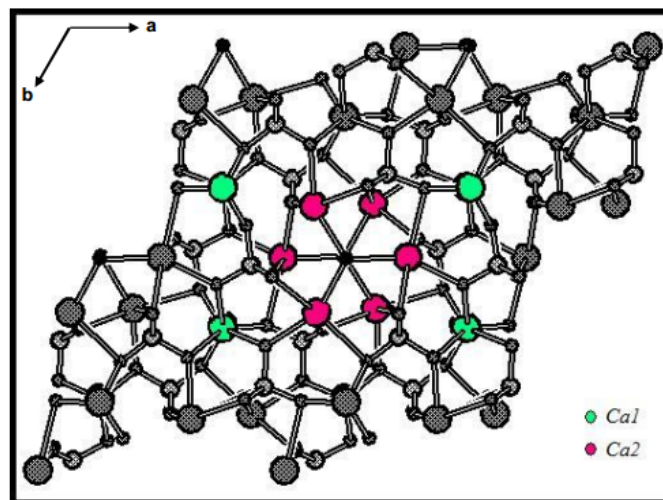
#### 4.2.1.2 Hidroxiapatita biológica

A hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) é um fosfato de cálcio composto por três elementos químicos principais: cálcio, fósforo e oxigênio. Esta é denominada de biológica quando encontrada em seres vivos (SOUZA, 2011). A hidroxiapatita biológica pertence a uma classe de minerais que desempenham um papel crucial na formação de dentes e ossos. Neste último, a fase mineral está localizada entre as fibras de colágeno e apresenta-se na forma de nanocristais.

Quando pura, a hidroxiapatita cristaliza-se sob a forma monoclinica com espaçamento do grupo espacial  $P_{21/b}$ ; no entanto, em temperaturas acima de  $250^{\circ}\text{C}$ , existe a transição alotrópica da forma monoclinica para hexagonal, com espaçamento do grupo espacial  $P_{63/m}$ . Algumas impurezas, ou substituições parciais da hidroxila por íons cloreto ou fluoreto, estabilizam a forma hexagonal à temperatura ambiente. Por esse motivo, monocristais naturais de hidroxiapatita geralmente exibem uma conformação hexagonal (COSTA et al.; 2009).

Segundo Costa (2009) “A célula unitária hexagonal da hidroxiapatita contém 10 íons cálcio localizados em sítios não equivalentes, quatro no sítio I, tetraédricos (CaI) e seis no sítio II, octaédricos (CaII). Os íons cálcio no sítio I estão alinhados em colunas, enquanto os íons cálcio do sítio II estão em triângulos equiláteros perpendiculares à direção c da estrutura. Os cátions do sítio I estão coordenados a 6 átomos de oxigênio pertencentes a diferentes tetraedros de  $\text{PO}_4$  e também a 3 outros átomos de oxigênio relativamente distantes. A existência de dois sítios de íons cálcio trás consequências importantes para as hidroxiapatitas que contém impurezas catiônicas, pois suas propriedades estruturais podem ser afetadas dependendo do sítio ocupado pelo cátion da impureza” (COSTA, et al., pg 31,2009).

A Figura 4.1 exibe um desenho esquemático da célula unitária da hidroxiapatita com os sítios Ca I e Ca II indicados.



**Figura 4. 1** – Célula unitária da hidroxiapatita em projeção paralela ao plano a, b indicando os sítios 1 e 2 do cálcio (SOUZA, 2011).

Entre as propriedades da hidroxiapatita, a solubilidade é de grande interesse para o desenvolvimento de porcelanas. De acordo com Aoki (1991) a solubilidade deste material depende do pH da solução ao qual esse está submetido. A hidroxiapatita é solúvel em meios

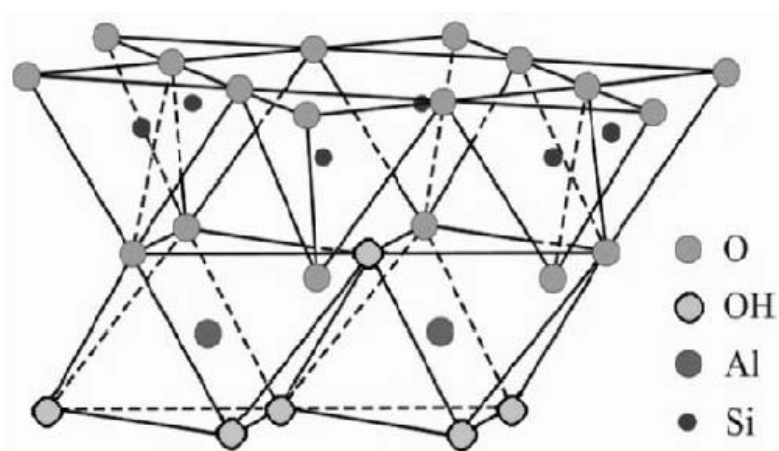
ácidos, insolúvel em meios alcalinos e pouco solúvel em água destilada. Para essa última, a solubilidade pode ser melhorada pela adição de eletrólitos. No entanto, a taxa de solubilidade depende das diferenças do tamanho do cristal, cristalinidade, defeitos e tamanho de cristalito (AOKI,1991).

#### 4.2.2 Caulim

O termo Caulim ou “*china clay*” deriva da palavra chinesa *Kaolin* e significa colina alta, uma referência a colina de Jauchau Fu onde este material foi originalmente encontrado e explorado durante vários séculos (BARBA; et al., 2002; e SILVA, 2001). A coloração branca ou quase branca desse material, é a sua principal característica, por isso desde o início de sua exploração até os dias de hoje este é o fator condicionante do seu uso na indústria cerâmica de porcelanas (ALATRISTA, 2008).

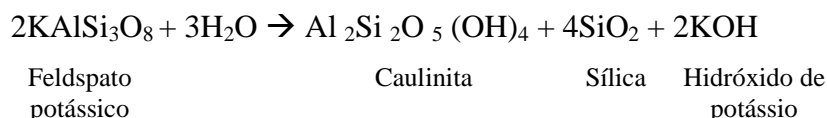
Mineralogicamente, o caulim é constituído essencialmente por caulinita, um silicato de alumínio hidratado, cuja célula unitária é expressa por  $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ . A caulinita é um filossilicato (argilo-mineral) com composição química teórica de 39,50% de  $Al_2O_3$ , 46,54% de  $SiO_2$  e 13,96% de  $H_2O$ ; no entanto, pequenas variações podem ser observadas em sua composição (LUZ et al. , 2005).

Estruturalmente a caulinita é formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1, representando uma folha de tetraedros  $SiO_4$  e uma folha de octaedros  $Al_2(OH)_6$ , respectivamente, ligadas entre si através de um átomo de oxigênio. Esta estrutura pode ser observada na Figura 4.1 (SANTOS, 1992).



**Figura 4. 2** - Estrutura da folha unitária da caulinita (Fonte: SANTOS, 2000, pg. 58)

Resultantes da alteração de alumino-silicatos, os caulins podem ser considerados como residuais (primários) ou sedimentares (secundários), dependendo de sua formação geológica. Os caulins residuais são resultantes da alteração de rochas por ações de intempéries. O processo de caulinização de uma rocha ocorre pela hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguida de remoção de álcalis, conforme pode ser observado na reação a seguir: (BARBA; et al., 2002).



Caulins residuais são constituídos por quartzo, mica moscovita e caulinita, e possuem como característica baixa plasticidade, baixa resistência a verde e/ou mistura entre caulinita e haloisita (SANTOS, 1992).

Os caulins secundários são formados pela deposição de sedimentos em ambientes lacustres, lagunares ou deltaicos. Normalmente, este tipo de caulim apresenta menores teores de quartzo e mica, no entanto, a maior contaminação com óxidos de ferro e titânio acaba por afetar a sua coloração. Entre as principais características dos caulins secundários destaca-se a fina granulometria, a presença de plasticidade e a apreciável resistência à verde (LUZ; et al., 2005 e SANTOS, 1992).

O beneficiamento a úmido do caulim (Figura 4.3) envolve as etapas de dispersão, desareamento, fracionamento em hidrociclone ou centrífuga, separação magnética, floculação seletiva, alveijamento químico, filtragem e secagem (BARBA; et al., 2002).

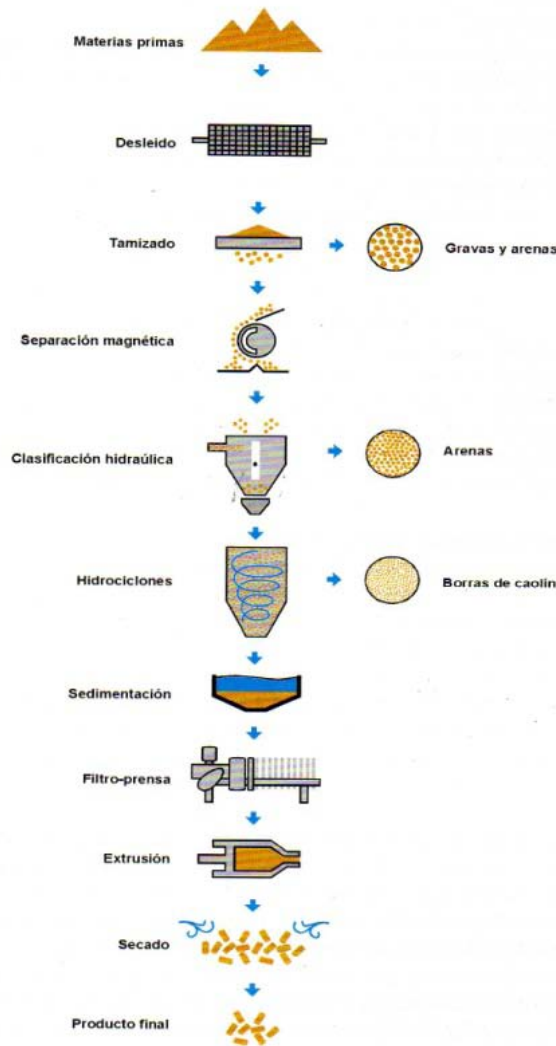
Na dispersão o caulim bruto é transformado em polpa através da adição de água, dispersante químico (silicato de sódio ou poliacrilatos) e reagentes reguladores de pH (hidróxido de sódio ou carbonato de sódio)

A etapa seguinte, desareamento, tem como objetivo a remoção de impurezas que apresentam a granulometria superior a 0,25 mm. Para isso, o material é colocado em tanques de sedimentação, classificadores hidráulicos ou peneiras, capazes de remover materiais como o quartzo, a mica e alguns óxidos de ferro e de titânio que, na sua maior parte, apresentam granulometria superior a 0,25 mm e/ou densidade maior que a do caulim (LUZ; et al., 2005).

A separação por tamanho das partículas é um processo fundamental, pois as indústrias consumidoras exigem que o caulim fornecido apresente poucas variações em sua distribuição granulométrica. Esta separação é realizada pelo princípio de sedimentação, seja ela, utilizando



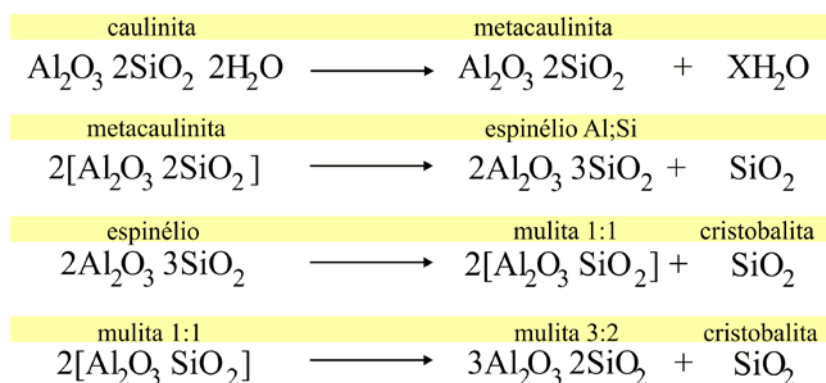
a ação da gravidade (tanques de sedimentação ou hidroclassificadores) ou mediante a ação de um campo centrífugo (hidrociclones ou centrífugas).



**Figura 4.3** - Beneficiamento do caulim (Fonte: BARBA; BELTRAN et al., 2002. p.61)

Na indústria de cerâmicas o caulim, além de conferir cor branca à massa cerâmica, “é um suporte fundamental de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), o qual, durante a fase de vitrificação da peça regula a reação de equilíbrio” (LUZ, et al., 2005, p. 247). Durante a queima em temperaturas superiores a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , o caulim se converte em mulita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{SiO}_2)$ ), formando fase vítrea. Esta nova fase atua como esqueleto para os produtos resultantes, e contribui para o aumento da resistência mecânica e redução da deformação piropiástica durante o processo de queima (ALATRISTA, 2008; LUZ; et al., 2005).

As reações que ocorrem no caulim durante o aquecimento podem ser observadas na Figura 4.4.



**Figura 4. 4** - Reações da caulinita durante o aquecimento (ALATRISTA,2008)

Características como fácil dispersão, alvura, pouca abrasividade entre outras, fazem do caulim um dos materiais mais utilizados na produção de louças sanitárias, louças de mesa e peças de revestimento. No entanto a pouca plasticidade desta matéria prima dificulta a sua moldagem e torna indispensável a adição de outras argilas plásticas (*ball clays*) no auxílio do processamento cerâmico.

“Como as partículas de caulinita são maiores do que as das argilas plásticas, com as quais são misturadas, elas aceleram o processo de moldagem da massa cerâmica, uma vez que são mais permeáveis à passagem de água” (LUZ; et al., 2005, p.21).

O tamanho das partículas de caulinita é de aproximadamente 2 µm, e a sua forma de distribuição são fatores importantes no controle das muitas propriedades físicas do caulim. Para produção de louças de mesa é necessário que o caulim apresente baixo teor de ferro e titânio, de forma a conferir cor branca à peça, após a queima.

#### 4.2.3 Argilas plásticas (*ballclays*)

As *ballclays* são argilas sedimentares de elevada plasticidade, que apresentam granulometria fina e coloração branca após a queima. O termo que lhes conferiu nome tem origem no método exploração inglesa, onde as argilas eram cortadas em cubos e rolavam até a base da exploração adquirindo formas arredondadas (WARDELL, 2004 e BARBA; et al., 2002).

Constituída essencialmente por caulinita (25-80%), mica, ilita (10–30%), e quartzo, as argilas plásticas, apresentam uma coloração escura dada por pequenas quantidades de matéria orgânica, cerca de 0,5% em massa (WORRALL, 1986 e KRZYSZTOF, 2011).

Na indústria, as *ballclays* são muito utilizadas por fornecer alta plasticidade, alta resistência a seco, cor branca após queima e propriedades reológicas ideais para colagem. Esta matéria-prima é empregada em massas para confecção de produtos como azulejos, porcelanas domésticas, louça de mesa, louça sanitária e isolantes elétricos de porcelana (MENEZES; et al., 2003).

“A plasticidade elevada das *ballclays* é atribuída isolada ou simultaneamente, a) à presença de matéria orgânica na forma de sais de ácido húmico, que funcionam como coloides protetores das partículas lamelares de caulinita, permitindo a formação de películas, que agem como agentes lubrificantes por facilitar o escorregamento das lâminas de caulinita uma em relação às outras; b) a presença de montmorilonita ou illita, finamente divididas, que ficam adsorvidas as partes laterais das partículas lamelares de caulinita, evitando a formação de agregados do tipo face aresta; c) ao elevado teor (80% no mínimo) de partículas de baixa granulometria (menor que 2 mm de diâmetro equivalente) da caulinita [...]” (Santos, 1992, v.2, p.477)

O grande problema das indústrias de cerâmica branca no Brasil é a falta de jazidas de argilas plásticas classificadas como “*ballclays*”. Apenas duas jazidas sedimentares no país são conhecidas: a do município de São Simão (SP) e a do município de Oeiras (PI). A falta de matéria-prima faz com que outras argilas com características semelhantes sejam utilizadas, no entanto teores não detectáveis de gipsita na composição destas argilas dificultam o controle reológico das barbotinas cerâmicas (SANTOS, 1992 e MENEZES; et al., 2003).

#### 4.2.4 Fundentes

Fundentes são substâncias que proporcionam a redução da temperatura de sinterização do material através da formação das primeiras fases líquidas durante o processo de queima (BRAGANÇA; et al., 2010).

A atuação de uma substância como fundente depende do material ou do composto ao qual este for adicionado. No entanto, materiais que possuem alto conteúdo de compostos alcalinos e alcalinos terrosos geralmente se apresentam como fundentes. Estes materiais podem estar presentes como impurezas nas matérias-primas ou ser deliberadamente adicionados na formulação (LEGLER, 2006).

Em comum todos os fundentes devem conter baixo teor de ferro, pois esse óxido pode conferir tonalidade à massa cerâmica comprometendo a produção dos produtos de cor clara.

#### 4.2.4.1 Feldspato

Pertencente à família dos silicatos, os feldspatos formam o grupo mineralógico de maior abundância na crosta terrestre, constituído mais de 50% de muitas rochas (RAMOS, 2001 e FREITAS e ARGENTIN, 2010).

Os feldspatos têm fórmula geral estequiométrica representada por  $AT_4O_8$ , onde A é o cátion alcalino ou alcalino terroso, e  $T = Si + Al$ . Os feldspatos são classificados em grupos em função do cátion A, e da relação Si/ Al:

Grupo 1: Feldspatos alcalinos (A= Na, K, Al/Si = 1/3);

Grupo 2: Feldspatos plagioclásios (A = Na, Ca, Al/Si = 1/3 e 1);

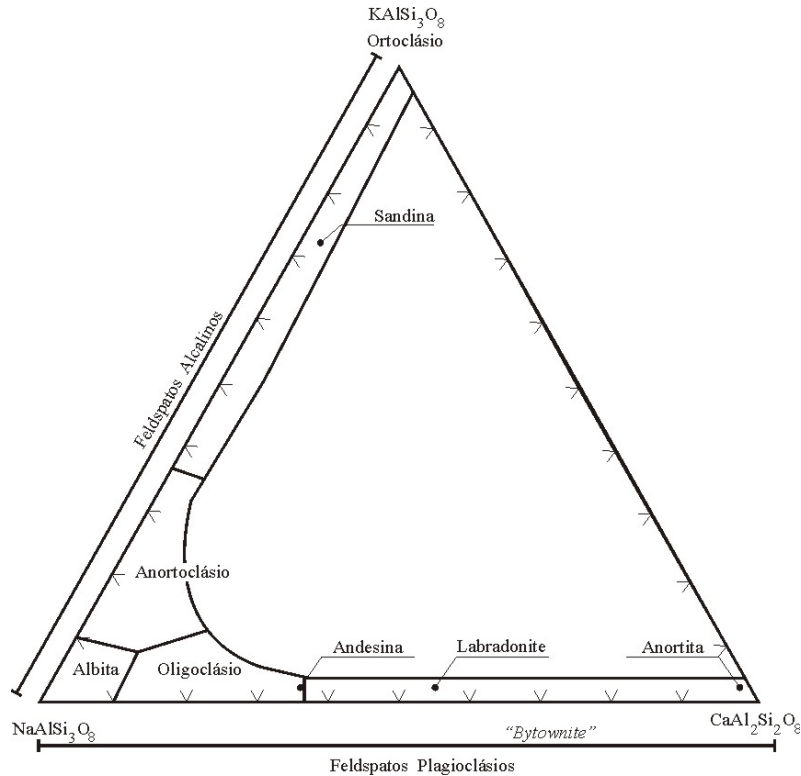
Grupo 3: Feldspatos pesados ( A= K, Ba, Al/Si = 1/3 e 1).

Os feldspatos cristalizam-se nos sistemas monoclinico ou triclinico, e muito pouco se distinguem entre si por suas características morfológicas, apresentando também as mesmas propriedades físicas.

Esses minerais formam soluções sólidas conforme o desenho esquemático apresentado na Figura 4. 5 (LEGLER, 2006 apud DEER *et al.*, 1966). De acordo com esta Figura, a área central da imagem exhibe a região onde ocorre a imiscibilidade entre os tipos de feldspatos.

No Brasil, cerca de 60% do consumo de feldspato é utilizado na indústria cerâmica. A indústria tem por preferência feldspatos alcalinos do tipo potássico ( $KAlSi_3O_8$ ), sendo necessário baixos percentuais de ferro, inferior a 0,07%, para o uso dessa matéria-prima (BARBA; et al., 2002).

Os feldspatos atuam como fundentes em formulações para porcelanas e revestimentos, numa concentração que varia entre 10 a 50% (LEGLER, 2006 e BARBA; BELTRAN; et al., 2002). Além disto, esta matéria-prima melhora a resistência, a tenacidade, a durabilidade e aumenta a porcentagem alcalina na fase vítrea das massas cerâmicas (ALATRISTA, 2008).

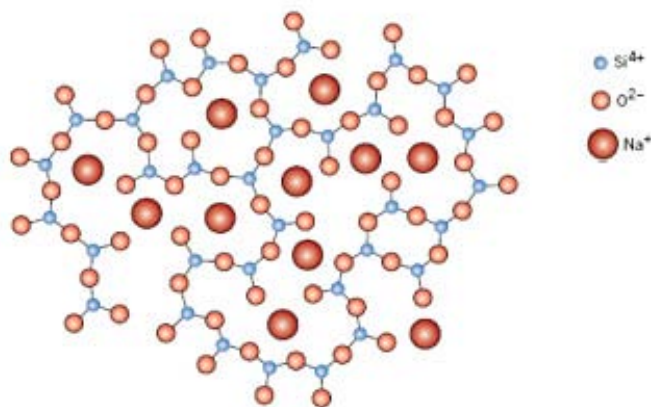


**Figura 4. 5** - Diferentes fases cristalinas do feldspato (Fonte: LENGLER 2006).

#### 2.2.4.2 Vidro

Os vidros são conhecidos por suas aplicações típicas como recipientes, janelas, lentes, entre outros. De acordo com Callister (2002) os vidros são silicatos não cristalinos que contém óxidos como CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, responsáveis pelas propriedades deste material.

Segundo Pokorny (2006 *apud* WEST, 1984) entre os conceitos mais utilizados para definir os vidros, dois ganham maior destaque. O primeiro refere-se ao método de preparação, caso que envolve o resfriamento do material no estado líquido até seu estado sólido rígido através do aumento da viscosidade sem ocorrência de cristalização. O segundo conceito está focado na estrutura do material, e diz que o vidro é um sólido amorfo, sem ordem ou periodicidade a longo alcance no arranjo dos átomos. Esta última definição está ilustrada na Figura 4.6.



**Figura 4. 6** - Sílica vítrea (Fonte: CALLISTER, 2002)

A introdução de vidro em massas cerâmicas se tornou uma alternativa para a substituição parcial de fundentes como o feldspato. Este material tem apresentado bons resultados quando utilizado nas cerâmicas triaxiais (BRAGANÇA e BERGMANN, 2009).

O resíduo de vidro, de acordo com Arnaldo et al.,(2003), tem demonstrado uma significativa redução na temperatura de queima juntamente com uma melhoria nas propriedades cerâmicas de resistência mecânica e absorção de água.

Luz e Ribeiro (2006) explicam que durante a queima, os resíduos de vidro aceleram o processo de densificação apresentando alguns efeitos positivos como menor porosidade aberta e mínima absorção de água, combinados com alguns efeitos negativos como valores mais elevados de retração.

Um estudo apresentado por Bragança e Bergmann (2009) mostrou a influência do vidro sobre a viscosidade das suspensões cerâmicas triaxiais. Como resultado, a adição do resíduo de vidro provocou uma redução no valor de viscosidade, o que pode ser um efeito benéfico para o processo de colagem. Segundo os autores, a redução da viscosidade pode ser uma consequência de um pH mais elevado nas suspensões ou também pode estar associado a interação com partículas de caulim assemelharem-se as reações que ocorrem com dispersante silicato de sódio .

Até o momento não há nenhuma publicação sobre a influência do vidro na reologia de uma suspensão de porcelana de ossos. No entanto, um estudo apresentado por Ballvé e Bragança (2010) já mostrou ser possível a produção desta porcelana com 60% de material reciclado (50% ossos e 10% resíduo de vidro). Os autores realizaram esse trabalho pelo processo de prensagem e mostraram que mistura de vidro com feldspato propicia um intervalo de queima suficientemente amplo para produção comercial dessa formulação.

A temperatura de gresificação para formulação de porcelana de ossos com adição de vidro, registrada por Ballvé e Bragança (2010), apresentou uma redução de 20°C na temperatura de queima quando comparada com a formulação que utiliza somente feldspato (1260°C). De acordo com os dados publicados pelos autores a temperatura de 1240°C foi adequada para a gresificação das peças com vidro.

#### 4.2.4.3 Espodumênio

O espodumênio, um silicato de alumínio e lítio com formulação química  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  e densidade teórica de  $3,15 \text{ g/cm}^3$ , pode ocorrer em aplitos, granitos litiníferos e pegmatitos. Neste último, chega a ocorrer sob a forma de gigantescos cristais que podem atingir até 90 toneladas (LEGLER, 2006 *apud* EBERT, 2003).

Esta matéria-prima é de grande importância na obtenção de sais de lítio e tem sido amplamente utilizada na indústria cerâmica para auxiliar a formação de fase líquida durante o processo de sinterização. O uso do espodumênio como fundente têm apresentado significativas vantagens quanto à redução da temperatura de gresificação de peças, que pode ter um decréscimo de 100°C a 120°C (SHI e LOW, 1998).

O uso de espodumênio na substituição parcial do feldspato em porcelana de ossos foi apresentado por Ballvé e Bragança (2010). Nesse trabalho os autores procuram explicar o comportamento apresentado por esta matéria-prima quando misturado na formulação da porcelana. De acordo com os mesmos, o espodumênio atua de maneira a promover a formação de fase vítrea em menor temperatura, assim como a reduzir a viscosidade da fase. Os autores destacaram que a formulação com espodumênio apresentou na temperatura de 1180 °C baixa retração e elevada porosidade aberta, mas, no entanto ao atingir 1200°C as peças já estavam plenamente gresificadas.

#### 4.2.4.4 Wollastonita

Metasilicato de cálcio com composição teórica de 48,3% de óxido de cálcio (CaO) e 51,7% de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), a wollastonita foi assim denominada em homenagem ao físico-químico britânico William Hyde Wollaston (1766-1828).

De acordo com Rogers e Kerr (1942) a wollastonita é um mineral formador de rocha de coloração branca que cristaliza no sistema triclinico  $\text{CaSiO}_3$ . Suas partículas normalmente

apresentam formato de agregados fibrosos, cujas secções transversais assemelham-se a retângulos.

Segundo Lengler (2006, *apud* Manfredini, et al., 2000), as aplicações da wollastonita na cerâmica ainda não são completamente definidas. No entanto, essa matéria-prima tem uma elevada ação fundente, o que permite a diminuição do ponto de maturação dos corpos cerâmicos.

Experimentos investigando a ação fundente da wollastonita na porcelana de ossos foram divulgados por Ballvé e Bragança (2010). Conforme os autores o uso desta matéria-prima possibilita o aumento da viscosidade da fase vítrea pelo aporte de óxido de cálcio, por isso, além da redução da temperatura de queima foi possível ter uma ampliação no intervalo de gresificação das peças. De acordo com os autores a wollastonita comercial não pode ser considerada um fundente, pois seu ponto de fusão ocorre a 1450°C. No entanto, na formulação da porcelana de ossos, os principais componentes formam um ponto eutético em 1165°C. Isto justificaria o fato da formulação com wollastonita exibir plena gresificação já a 1200°C.

#### 4.2.5 Agentes dispersantes

Dispersantes são aditivos usualmente utilizados no processamento cerâmico para aumentar a fluidez e estabilizar as suspensões através do desenvolvimento de forças repulsivas entre as partículas e/ou pela criação de uma barreira (estérica) que dificulta a aproximação entre elas (REED, 1995).

Os pós cerâmicos quando suspensos em meio líquido, tendem naturalmente a se aglomerar, a menos que estejam adequadamente dispersos. Os dispersantes são utilizados para a desaglomeração das suspensões concentradas, permitindo a liberação do líquido suspensor, o que contribui para o aumento da fluidez das massas cerâmicas (MIRANDA,C.M, 2008 e REED, 1998).

Duas classes de dispersantes são usualmente utilizadas: compostos com base orgânica ou compostos com base inorgânica. Dentre os compostos orgânicos comerciais destacam-se os ácidos poliacrílico, polimetacrílico e o cítrico. Entre os inorgânicos encontram-se os silicatos, fosfatos, como o hexametáfosfato e tripolifosfato de cátions monovalentes (ALATRISTA, 2008 *apud* OLIVEIRA, et al.; 2000).



De acordo com Herrmann (1989) algumas observações gerais podem ser mencionadas a respeito dos dispersantes:

- O silicato de sódio, ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) e/ou sua combinação com carbonato de sódio ou metassilicato de sódio, é de grande uso na indústria cerâmica. No entanto, este dispersante pode promover tixotropia quando subdosado, estimular a formação corrugada da parede interna quando a defloculação for puramente por silicato e promover reação com o molde de gesso gerando manchas na peça. A principal vantagem do silicato de sódio é o baixo custo quando comparado com os demais dispersantes.

- Os poliacrilatos (de sódio ou amônio) apresentam como principal vantagem a maior flexibilidade, ou seja, uma faixa relativamente ampla em termos de teor adicionado de dispersante, onde se obtém o grau de defloculação desejado, no entanto o seu custo é superior à maioria de dispersantes.

#### 4.3 PORCELANA DE OSSOS

As qualidades como alvura, translucidez e refletividade fizeram da porcelana de ossos um produto com outra matiz estética, altamente diferenciada das porcelanas tradicionais. Devido a essas qualidades a porcelana de ossos já havia conquistado o mercado de louças europeu, no entanto a crescente preocupação ambiental despertou um novo interesse e impulsionou o desenvolvimento de pesquisas com esta temática.

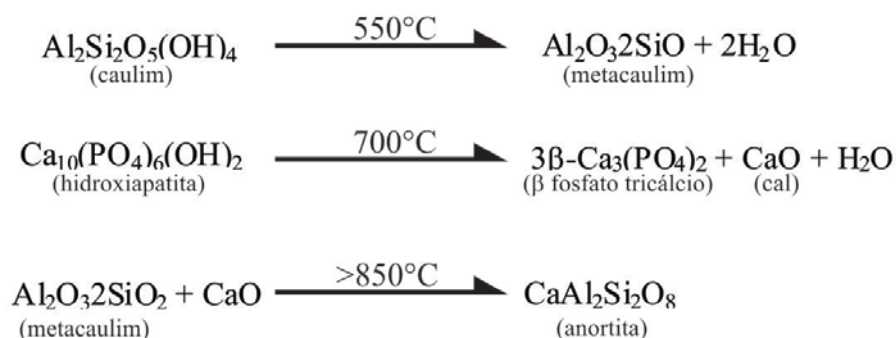
Durante décadas inúmeros trabalhos relacionados com o tema porcelana de ossos têm sido apresentados. Estes destacam as reações que ocorrem durante a sinterização da porcelana, como a decomposição das fases presentes, a formação de novas fases cristalinas, as reações químicas deste processo, entre outros.

Em 1995, um estudo publicado por Cooper sugeria que a temperaturas inferiores a  $1000^\circ\text{C}$  as reações químicas que ocorriam durante a queima da porcelana de ossos eram as mesmas que se sucediam em outros tipos de louças, porém a temperaturas superiores a  $1000^\circ\text{C}$  as reações eram específicas, pois ocorria a transformação da hidroxiapatita em  $\beta$ -fosfato de tri-cálcico, cal ( $\text{CaO}$ ) e água.

O processo investigado por Taylor em 1979 mostrou que a queima da porcelana de ossos é caracterizada por duas etapas. A primeira ocorre nas temperaturas entre  $700$  a  $800^\circ\text{C}$ , onde há a redução da área superficial e pequenas mudanças na porosidade das peças. A

segunda etapa inicia a 1000°C e é caracterizada por uma importante redução da porosidade, retração e aumento da densidade das peças (ALATRISTA, 2008 *apud* TAYLOR, 1979).

Diferente do processo descrito por Cooper, Y. Iqbal et al., (2000) mostrou que a transformação da caulinita em metacaulinita ocorre a 550°C, e juntamente a este fato ocorre a decomposição da hidroxiapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , em cal (CaO) e  $\beta$ -fosfato de tri-cálcico. A cal liberada reage com a metacaulinita formando anortita por volta de 775°C. A reação química deste processo pode ser observada na Figura 4.7.



**Figura 4.7** - Reações químicas porcelana de ossos ( Fonte: MUKHOPADHYAY et al., 2010)

Também, referente à etapa de queima da porcelana de ossos, os trabalhos publicados por Kara e Stevens (2002) avaliaram os resultados das reações e processos químicos por meio de microscopia eletrônica de varredura e difração por raios X.

Em 2006, Bragança e Bergmann realizaram um estudo comparativo entre uma porcelana de formulação triaxial tradicional (argila/feldspato/quartzo) e uma formulação de porcelana de ossos (caulim/feldspato/osso). Os autores concluíram que a porcelana de ossos apresenta uma resistência mecânica notavelmente maior que a porcelana tradicional. Os ossos atuam como formadores de fase cristalina tornando a porcelana mais resistente.

Outros trabalhos relacionados à porcelana de ossos enfatizam as etapas de preparação dos ossos bovinos como descarnagem, limpeza em autoclave, calcinação e moagem. Miyahara, et al., (2007), avaliou por meio de análise térmica a combustão dos componentes orgânicos dos ossos, enquanto Alatrística (2008) estudou a influência da atmosfera dos fornos sobre a temperatura de calcinação dos ossos.

Em 2010, Ballvé e Bragança realizaram um estudo sobre fundentes alternativos para porcelana de ossos. Os autores testaram vidro, wollastonita e espodumênio as formulações desenvolvidas neste estudo foram avaliadas por meio de difração de raios X, microscopia

eletrônica de varredura. Por fim os autores buscam explicar o comportamento de cada fundente, apresentando como resultado as semelhanças e diferenças entre eles.

#### 4.4 REOLOGIA DE LÍQUIDOS E SUSPENSÕES

O estudo reológico é fundamental no preparo de massas cerâmicas que utilizam a colagem como método de conformação. Segundo Dinger (2002) a reologia é a ciência que estuda o comportamento deformacional e o escoamento do fluido submetido a tensões, sob determinadas condições termodinâmicas ao longo de um intervalo de tempo.

A classificação reológica dos fluidos em Newtonianos ou não – Newtonianos, assim como a divisão dos não - Newtonianos em dilatantes e pseudoplásticos, trata da relação entre a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) com a tensão de cisalhamento ( $\sigma$ ) e pode ser influenciada de acordo com Miranda C.M (2008, *apud* Baptista, 1992) pelos seguintes fatores:

- Composição química e mineral das matérias-primas;
- Distribuição do tamanho de partículas e formas das partículas;
- Densidade da suspensão (concentração de sólidos);
- Natureza do meio líquido suspensor;
- Natureza e quantidade de dispersante utilizado.

##### 4.4.1 Fluidos Newtonianos

A lei de Newton para viscosidade descreve o comportamento do escoamento de um fluido através da Equação 4.1:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

(Equação 4. 1)

Onde  $\sigma$  representa a tensão de cisalhamento,  $\dot{\gamma}$  a taxa de cisalhamento e  $\eta$  a constante de proporcionalidade entre as variáveis, ou seja, a viscosidade dinâmica absoluta. É denominado fluido Newtoniano todo o material que segue a Equação (4.1) (BARBA; et al., 2002).

Newton propôs que o modelo da curva equivalente da Equação (4.1), para o escoamento de um fluido ideal em regime laminar seria uma linha reta com início na origem dos eixos coordenados, onde qualquer ponto desta reta define pares de valores para tensão de

cisalhamento  $\sigma$  e para taxa de cisalhamento  $\gamma$ , e que esta reta possui uma inclinação angular  $\theta$ , conforme ilustra a Figura 4.8 (MACHADO, 2007).

Dividindo a tensão de cisalhamento  $\sigma$  pela taxa de cisalhamento  $\gamma$ , obtém-se o valor de viscosidade  $\eta$ . Este valor também pode ser definido como a tangente do ângulo de inclinação  $\theta$  da curva de fluxo, ou seja,  $\eta = \text{tg}(\theta)$  (MACHADO, 2007).



**Figura 4. 8** - Curva de viscosidade para fluido Newtoniano (Fonte: MACHADO, 2007)

Portanto, um determinado fluido é Newtoniano quando a viscosidade só é influenciada pela temperatura e pressão. São exemplos de fluidos Newtonianos água, óleo mineral, suspensões muito diluídas, entre outros. (BARBA; et al., 2002 e MACHADO, 2007).

#### 4.4.2 Fluidos não- Newtonianos

Diferente dos fluidos Newtonianos, as suspensões utilizadas na cerâmica não exibem o comportamento predito pela Equação (4.1) e são denominadas de fluidos não- Newtonianos.

Esse tipo de fluido apresenta como principal característica uma viscosidade variável, dependente da taxa de cisalhamento do material. A viscosidade de um fluido não-Newtoniano é definida pela Equação 4.2

$$\eta_{\alpha} = \sigma / \gamma$$

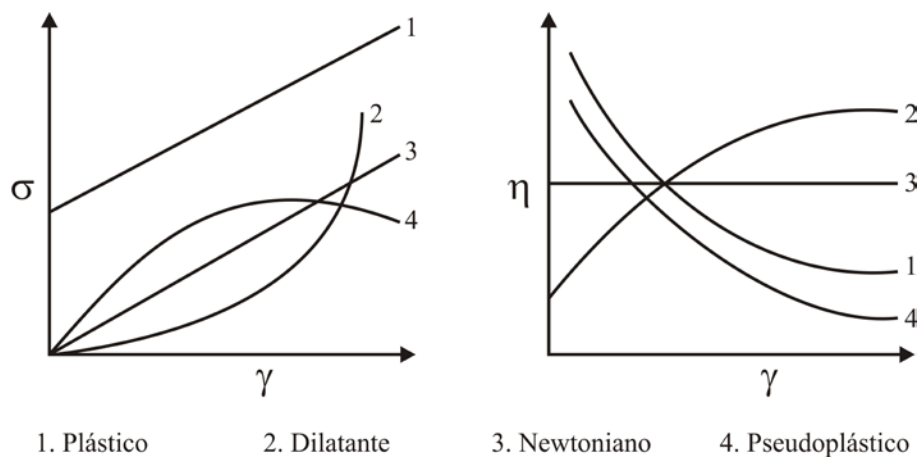
(Equação 4. 2)

Onde a viscosidade  $\eta_{\alpha}$ , variável como função de  $\gamma$ , é denominada de viscosidade aparente, ou seja, a viscosidade que o fluido teria se fosse Newtoniano, naquela condição de escoamento (MACHADO, 2007).

Todo o fluido cuja relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento não detém como característica a proporcionalidade, é denominado não - Newtoniano, considerando-se ainda a temperatura e a pressão constantes e o escoamento laminar.

Os fluidos não-Newtonianos podem ser classificados conforme o aspecto da sua curva de fluxo demonstrado na Figura 4.9, juntamente com a correlação de alguma equação ou modelo matemático.

Os fluidos caracterizados pelo aumento da viscosidade quando a taxa de cisalhamento é elevada, apresentam comportamento dilatante (curva (2) na Figura 4.9). Esse tipo de comportamento é exibido em suspensões bastante concentradas de partículas de pequenos diâmetros. Dentre os fluidos dilatantes destacam-se as dispersões de polímeros ou resinas e algumas pastas de cimento (MACHADO, 2007).



**Figura 4.9** - Curva de escoamento para alguns tipos de fluidos não-Newtonianos (Fonte: BARBA; et al., 2002)

Os fluidos que se comportam de maneira inversa aos dilatantes, ou seja, apresentam redução na viscosidade quando taxa de cisalhamento passa de níveis mais baixos para níveis mais altos (curva (4) na Figura 4.9) são denominados de pseudoplásticos. Dentre os fluidos pseudoplásticos destaca-se a maioria das suspensões argilosas (BARBA; et al., 2002 e DINGER, 2002).

Comportamento mais complexo é apresentado pelos fluidos plásticos, também conhecidos como plásticos de Bingham. Este tipo de fluido não escoar a menos que sujeito a

uma tensão crítica de escoamento (curva (1) na Figura 4.9). Os fluidos plásticos apresentam um comportamento semelhante aos fluidos pseudoplásticos, ou seja, apresentam uma diminuição da viscosidade aparente com o aumento da tensão de cisalhamento. Nesses sistemas ocorre a formação de uma rede intermolecular/interpartículas quando a amostra encontra-se em repouso. Para que o fluido possa escoar é necessário destruir a formação da rede. Massas de modelagem e algumas dispersões de argilas são exemplos de fluidos plásticos (MACHADO, 2007).

Além de apresentarem um comportamento dependente da taxa de cisalhamento, os fluidos não-Newtonianos também podem apresentar um comportamento dependente do tempo, e podem ser classificados em reopéxicos ou tixotrópicos.

#### 4.4.3 Fluidos não-Newtonianos dependentes do tempo

Alguns fluidos podem exibir uma variação da viscosidade com tempo sob condições de taxa de cisalhamento constante. Estes são classificados em tixotrópico ou reopéxico. Ambos, tixotropia e reopexia, podem ocorrer em combinação com qualquer um dos comportamentos independentes do tempo.

A constante tempo ( $t$ ) é extremamente variável. Sob condições de cisalhamento constante, alguns fluidos podem alcançar seu valor de viscosidade final em poucos segundos, enquanto outros podem levar vários dias para atingir a máxima viscosidade. Fluidos reopéxicos são mais difíceis de serem encontrados, no entanto a tixotropia é frequentemente observada em materiais como graxas, tintas de impressão, suspensões argilosas, entre outros (BROKEFIELD, s.d)

A tixotropia é o fenômeno da diminuição da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento, a uma taxa de cisalhamento constante. Como na pseudoplasticidade, a diminuição da viscosidade aparente com o tempo é também devida à quebra de uma estrutura organizada no fluido (DINGER, 2002).

Quando um sistema tixotrópico é deixado em repouso naturalmente as forças de atração entre as partículas atuam formando uma estrutura tridimensional que eleva viscosidade aparente do fluido. Estas forças são relativamente fracas e por isso se rompem facilmente quando submetidas ao cisalhamento durante a agitação (GONÇALVES, 2003).

Ao submeter o sistema ao cisalhamento em uma velocidade de agitação constante, a viscosidade aparente da suspensão irá diminuir com o tempo até atingir o equilíbrio entre a quebra e reconstrução desta estrutura tridimensional.

São exemplos de sistemas tixotrópicos suspensões coloidais de óxido de ferro, de alumina, de argilas, entre outros.

#### 4.5 DISPERSÃO E ESTABILIZAÇÃO DE SUSPENSÕES CERÂMICAS

O processamento cerâmico por via úmida torna necessário o entendimento das propriedades reológicas das suspensões. A compreensão da reologia pode refletir em uma maior homogeneização da massa, redução de defeitos no produto acabado, melhor controle microestrutural e das propriedades cerâmicas, assim como a redução dos custos envolvidos na produção (GOMES, et al., 2005).

Para que os produtos cerâmicos apresentem boas propriedades, as suspensões devem apresentar baixas viscosidades e elevadas concentrações de sólidos. Para isso é necessário que as suspensões apresentem elevada estabilidade à formação de aglomerados (Xin Xu, et al., 2003).

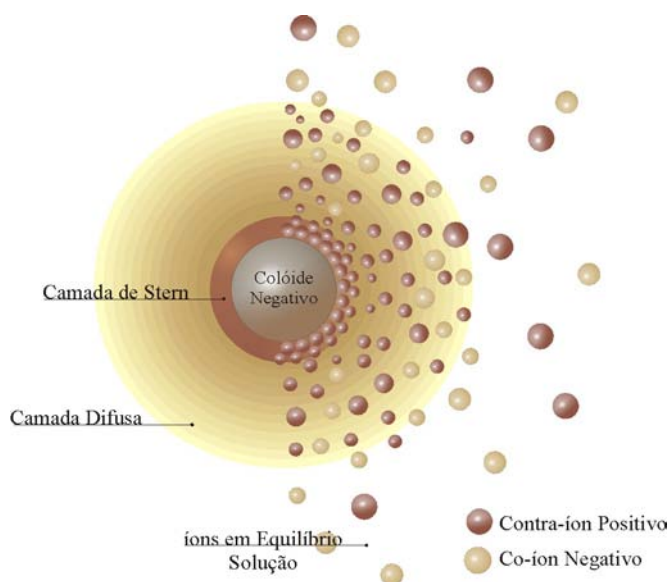
Segundo Bragança [s.d] a estabilidade das suspensões é atingida quando as forças repulsivas entre as partículas superam as forças de atração das mesmas. Considerando-se as energias superficiais que atuam de forma atrativa sobre pós-cerâmicos quando suspensos em meio líquido, busca-se com o uso de dispersantes neutralizar as forças de atração. Os agentes dispersantes podem atuar segundo três mecanismos básicos: estabilização eletrostática, estérica e eletroestérica (GOMES, et al., 2005).

- Eletrostático: Desenvolvimento de cargas elétricas na partícula, devido à interação da superfície da partícula com o meio líquido.
- Estérico: Adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação das partículas por impedimento espacial
- Eletroestérico: Adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas (eletroestérico), no qual os íons provenientes da ionização desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico.

##### 4.5.1 Mecanismo de estabilização eletrostática

A estabilização eletrostática é consequência da presença de uma dupla camada de íons adsorvidos em partículas carregadas eletricamente quando dispersas em um líquido polar (água ou solvente orgânico).

*Dupla camada elétrica:* A Figura 4.10 exibe um desenho esquemático do modelo utilizado para explicar como atuam as forças elétricas na superfície das partículas, esse é conhecido como Modelo da Camada Dupla. De acordo com Figura 4.10 as partículas carregadas negativamente, quando suspensas em meio líquido, atraem para sua superfície contra-íons, ou seja, partículas carregadas positivamente. Inicialmente, a atração eletrostática faz com que alguns íons positivos formem uma rígida camada ao redor da partícula, conhecida como camada de Stern. Entretanto, outros contra-íons são atraídos para a camada de Stern, gerando um equilíbrio dinâmico e dando origem a uma segunda camada denominada por camada de difusa, que consiste de uma camada de íons de grande mobilidade. A medida que a camada difusa distancia-se da camada de Stern torna-se mais dispersa até atingir um equilíbrio com os demais íons presentes no meio da suspensão (FONSECA, 2007).



**Figura 4. 10** - Dupla camada elétrica de uma partícula carregada em um meio líquido  
(Fonte: Adaptado de MIRANDA, R.C, 2008)

A partícula negativa e seus contra-íons positivos produzem um potencial elétrico na solução, este tem um valor máximo na superfície da partícula e diminui gradualmente à medida que se distancia da camada difusa. A queda do potencial e as distâncias entre as partículas são indicadores da força de repulsão (BRAGANÇA, s.d).

Um ponto particular é a diferença de potencial entre a camada difusa e a dispersão eletricamente neutra, este ponto é denominado de potencial zeta. O potencial zeta pode ser determinado pela velocidade de migração da partícula em um aparelho de microeletroforese.

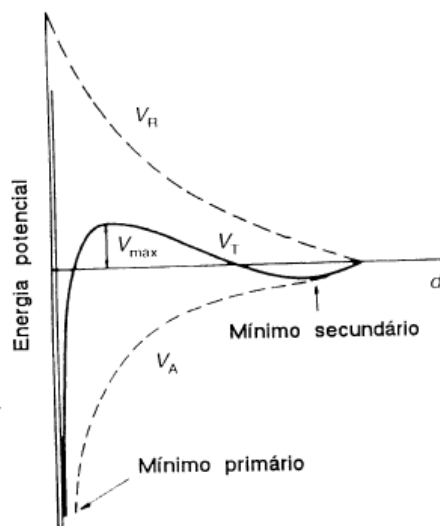
Segundo Hotza (1997) o potencial zeta ( $\zeta$ ) é um parâmetro importante para a avaliação da estabilidade de uma suspensão: se dois sistemas de diferentes valores de  $\zeta$  forem



comparados, permanecendo todos os outros fatores iguais, espera-se que o sistema que apresenta o maior valor de  $\zeta$  seja mais estável em relação à floculação.

Uma suspensão é estável termodinamicamente quando o valor da energia potencial de interação entre as partículas ( $V_T$ ) é negativo.  $V_T$  é a resultante da soma da energia de atração,  $V_A$ , devido às forças de Van der Waals, e da energia de repulsão,  $V_R$ , originada na dupla camada elétrica ao redor da partícula. Curvas de energia potencial como função da separação entre as partículas,  $d$ , têm sido quantificadas para a repulsão eletrostática pela teoria proposta por Derjaguin e Landau, Verwey e Overbeek, a assim chamada teoria DLVO.

A interação de duas partículas de acordo com a teoria DLVO para o mecanismo de estabilização eletrostática esta ilustrada na Figura 4.11.



**Figura 4. 11** - Energia potencial de interação entre duas partículas: repulsão eletrostática  
(Fonte: HOTZA,1997)

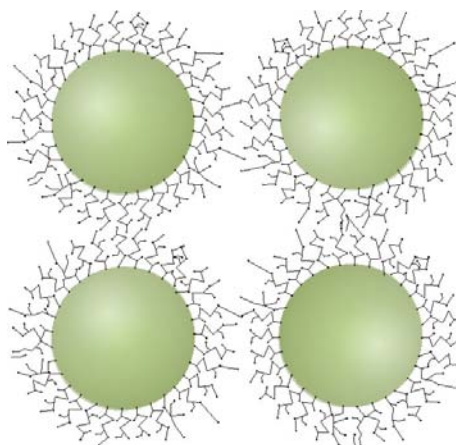
À medida que ocorre a aproximação das partículas o ponto de metaestabilidade é atingido, mínimo secundário. Nessas condições as partículas se mantêm afastadas por um filme líquido não ocorrendo floculação. No entanto, se as partículas vencerem a barreira de energia,  $V_{max}$ , um estado termodinamicamente mais estável é alcançado, mínimo primário. Nesse ponto, a distância entre as partículas será a menor possível, constituindo deste modo o fenômeno da floculação.

Portanto a barreira de energia deve ser suficientemente alta a fim de manter a suspensão num estado de relativa estabilidade eletrostática, no ponto de mínimo secundário. Entre os fatores controláveis que influenciam o processo de estabilização encontra-se o valor

do potencial zeta, a concentração de íons na solução e o tamanho de partícula (HORTZA, 1997 e BRAGANÇA, s.d).

#### 4.5.2 Mecanismo de estabilização estérica

O mecanismo de estabilização estérica é efeito da adsorção de um polímero de cadeia longa à superfície da partícula, deste modo, dificulta-se por impedimento físico, que as partículas se aproximem da região de atuação das forças de Van der Waals, evitando a aglomeração das mesmas (Figura 4.12). Quando as cadeias não são tão longas, o impedimento espacial é suficiente para manter as partículas dispersas.



**Figura 4. 12** - Mecanismo de estabilização estérica: formação de pontes (Fonte: Adaptado de HORTZA, 1997).

O sucesso da estabilização estérica depende da conformação do polímero adsorvido. Se a energia de interação entre o polímero e o sólido é alta, as moléculas poliméricas adquirem uma conformação plana junto às partículas, favorecendo uma menor espessura da capa adsorvida. Por outro lado, à medida que a afinidade do polímero pelo meio líquido aumenta, o polímero adquire uma conformação mais estendida, otimizando o efeito estérico. (ALATRISTA, 2008 *apud* OLIVEIRA, et al., 2000)

Portanto, a estabilização estérica independe da força iônica do meio, sendo independente das variações de tipos e concentrações de íons. Permite também a dispersão em pH's intermediários, diferente da dispersão eletrostática que ocorre normalmente em pH's

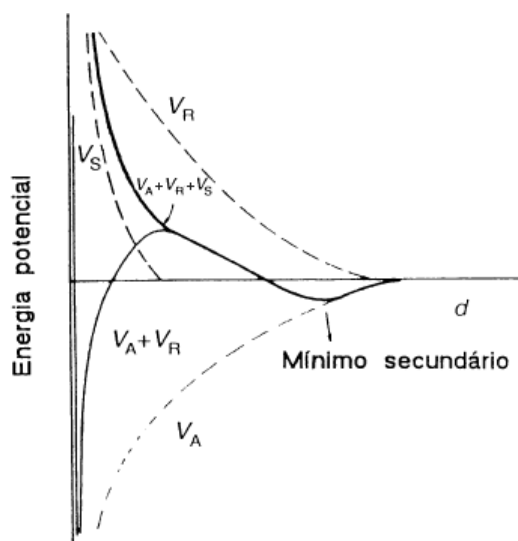
altos ou baixos. Os polímeros à base de celulose são exemplos destes dispersantes (BRAGANÇA, s.d).

#### 4.5.3 Mecanismo de estabilização eletroestérica

A dispersão é denominada eletroestérica quando a estabilização ocorre por ambos os mecanismos: eletrostático e estérico. Na combinação desses efeitos ocorre a adsorção das partículas dos grupos ionizáveis, efeito eletrostático, e a repulsão física provocada pela cadeia polimérica, efeito estérico (MIRANDA, R.C, 2008 *apud* PANDOLFELLI et al., 2000).

De acordo com Hortza (1997) a repulsão eletrostática é mais efetiva em água do que em líquidos não aquosos, pois esses possuem baixa constante dielétrica. O componente eletrostático pode ser originado de uma carga sobre a superfície da partícula dispersa e/ou por cargas associadas ao polímero adsorvido. A repulsão estérica é efetiva em ambos os meios, aquosos e não aquosos. Os pós cerâmicos estabilizados estericamente podem ser termodinamicamente estáveis, enquanto que pós estabilizados eletrostaticamente são apenas metaestáveis

Na curva de energia potencial para o mecanismo eletroestérico (Figura 4.13), a dupla camada atua como uma barreira de energia potencial alta a longas distâncias e a estabilização estérica, correspondente à curva  $V_S$ , previne o contato entre as partículas a curtas distâncias. Como resultado a estabilização eletroestérica é mais efetiva, permitindo a utilização de maiores concentrações de sólidos.



**Figura 4. 13-** Energia potencial de interação entre duas partículas: repulsão eletroestérica (Fonte: HOTZA,1997)

## 4.6 PROCESSAMENTO CERÂMICO

### 4.6.1 Conformação por colagem /*slip casting*

A colagem por barbotina é um processamento cerâmico que permite a conformação de peças com formas complexas. Devido a este fato a colagem é um dos processos mais empregados na fabricação de porcelanas de mesa.

Segundo Miranda C.M (2008) a conformação por colagem consiste em seis etapas: preenchimento do molde, formação de parede, vazamento, consolidação do corpo cerâmico, desmoldagem e acabamento da peça.

Na primeira etapa, o molde poroso (geralmente gesso) é preenchido por uma suspensão cerâmica que é vertida até seu completo interamento. A ampla utilização de gesso como material do molde é devido a uma série de vantagens como a facilidade de fabricação, baixo custo e a constância em suas propriedades (BRAGANÇA, s.d). A porosidade do molde permite a retirada da água da suspensão, sendo succionada por capilaridade.

Na segunda etapa, a formação de parede ocorre quando as partículas sólidas da suspensão se depositam no molde dando início à constituição da peça.

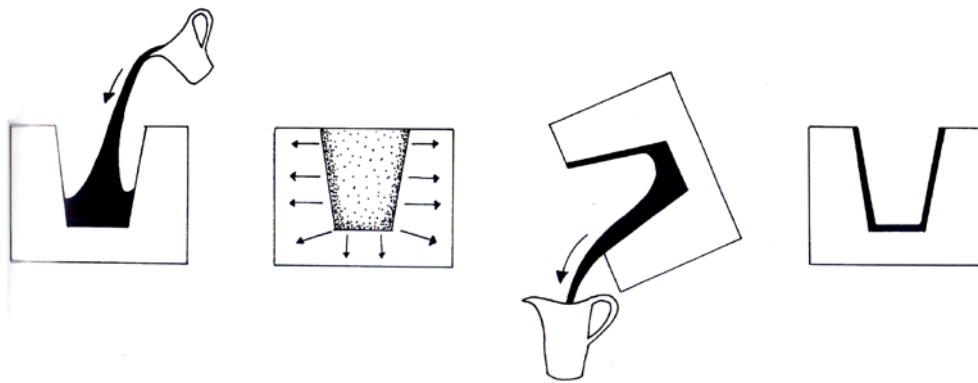
A terceira etapa é alcançada após a peça adquirir a espessura desejada. Essa espessura é atingida com o tempo de permanência da suspensão no molde, e após procede-se o vazamento do excesso da suspensão cerâmica.

A consolidação do corpo cerâmico, quarta etapa, ocorre depois que a peça adquire resistência suficiente para o desmolde e manuseio.

A quinta etapa se caracteriza pelo o desmolde da peça que sofreu retração, permitindo soltar-se facilmente do molde.

O acabamento manual, classificado como sexta etapa, é dado através do desbaste dos excedentes cerâmicos. A Figura 4.14 Apresenta um desenho esquemático do processo de colagem.

A natureza da suspensão cerâmica é assaz importante; ela deve conter alta massa específica e muita fluidez. Estas características dependem da razão sólido/água e outros agentes que são adicionados (CALLISTER, 2009).



**Figura 4. 14** - Colagem por barbotina / *slip casting* (Fonte: WARDELL, 2004)

O mecanismo de formação de espessura de parede e as características do sólido depositado dependem, essencialmente, das propriedades do molde (porosidade e distribuição dos tamanhos de poro), das propriedades da suspensão cerâmica (concentração de sólidos, distribuição de tamanhos e morfologia das partículas, natureza do líquido de suspensão, temperatura, viscosidade e tixotropia).

As propriedades reológicas da suspensão cerâmica assumem grande importância no processo de colagem, por isso é necessário garantir que as mesmas sejam cuidadosamente medidas e controladas, de forma a se obter melhores resultados (MIRANDA, C.M , 2008).

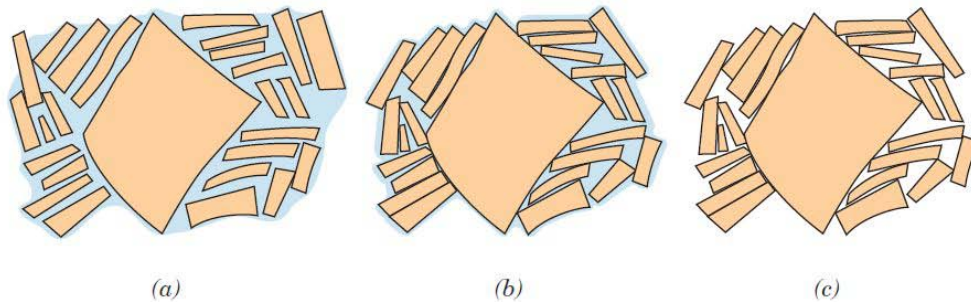
#### 4.6.2 Secagem

O processo de secagem tem como objetivo eliminar a água remanescente da etapa de conformação. A remoção da água residual ocorre por evaporação através do aporte de calor, efetuado mediante uma corrente de ar (OLIVEIRA; et al., 2010). Nesta etapa a resistência mecânica da peça é melhorada, sendo este fato atribuído a uma densificação causada pelo empacotamento e atração de partículas que aumenta as forças de ligação entre as mesmas (LEGLER, 2006).

A Figura 4.15 ilustra os estágios da secagem. De acordo com Callister (2009) nos estágios iniciais do processo de secagem as partículas de argila estão separadas uma das outras por uma fina película de água. A remoção desta água diminui o afastamento entre as partículas ocorrendo deste modo uma pequena contração de volume.

No processo de secagem é importante controlar a taxa de remoção de água. A secagem nas regiões internas de um corpo é realizada através da difusão das moléculas de água para a

superfície, onde acontece a evaporação. Se a taxa de evaporação for maior que a taxa de difusão, a superfície irá secar, e como consequência pode ocorrer defeitos na peça cerâmica.



**Figura 4. 15** - Processo de secagem: estágios da remoção da água entre partículas  
(a) Corpo molhado (b) Corpo parcialmente seco (c) Corpo completamente seco  
(Fonte: CALLISTER, 2002)

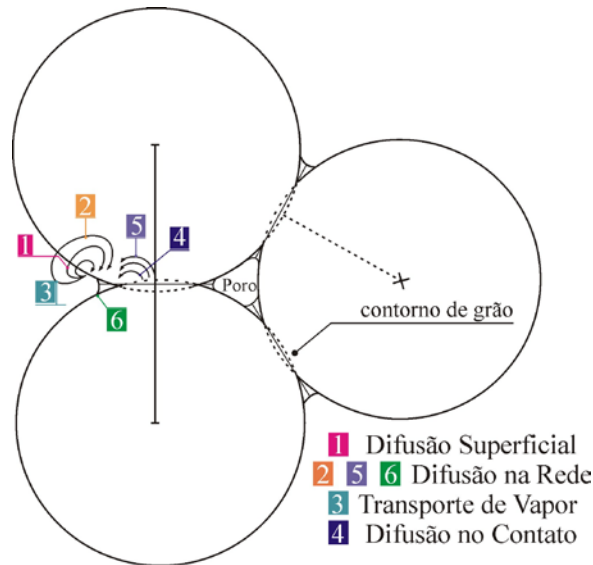
Atualmente os ciclos de secagem utilizados procuram manter as variações dimensionais (retração) na fase de secagem nos valores compreendidos entre 0 e 0,3% no máximo. Deste modo é possível evitar problemas de trincas e pequenas fissuras localizadas preferencialmente no perímetro (bordas) das peças cerâmicas (LENGLER, 2006).

Como o teor de água no corpo conformado é um dos pontos críticos, pois seu alto teor resulta em uma intensa contração de volume, os processos como colagem buscam reduzir ou manter o teor de água o mais baixo possível (CALLISTER, 2009).

#### 4.6.3 Queima

Dentre os fenômenos que acontecem durante a queima, a sinterização é uma das etapas mais importantes na fabricação dos produtos cerâmicos. O processo consiste na consolidação de partículas e na eliminação dos vazios que estão inicialmente presentes entre elas.

Segundo Lengler (2006 *apud* Tomandl e Rödel, 1985) a sinterização é definida como a densificação de partículas minerais quando submetidas a altas temperaturas, e esta densificação ocorre por meio de mecanismos de difusão nos contatos entre as partículas, promovida pela redução de energias interfaciais (Figura 4.16).



**Figura 4. 16** - Transporte de matéria durante os estágios iniciais da sinterização (Fonte: adaptado de KINGERY, 1975)

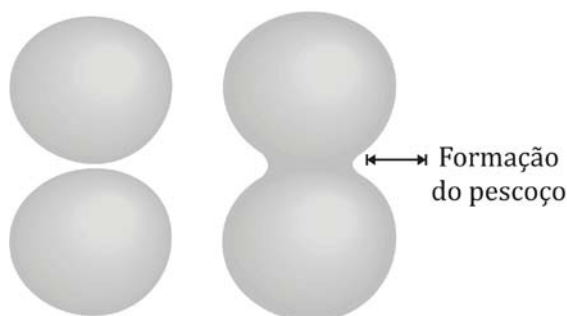
“A força motriz para a ocorrência de qualquer tipo de sinterização é a diminuição da energia livre superficial do conjunto de partículas. Esta diminuição ocorre por meio do desaparecimento da interface material/poro, que é substituída pela interface material/material, quando a porosidade desaparece.” (Silva e Júnior 1998) .

A sinterização pode ocorrer por duas vias: na ausência de fase vítrea (sinterização no estado sólido) ou na presença da mesma (sinterização em fase líquida). Muitas são as variáveis que influenciam esse processo, e estas incluem a densidade inicial, o tamanho de partícula, a distribuição de tamanho, a forma da partícula, os agregados de partículas e o grau de aglomeração, a atmosfera de sinterização, o tempo, a temperatura e a taxa de aquecimento, assim como os componentes mineralógicos constituintes da massa cerâmica. Quando se trata de porcelanas a sinterização ocorre em presença de fase líquida devido ao uso de materiais fundentes (RODRIGUES, 2009).

#### 4.6.3.1 Sinterização em estado sólido

A sinterização é um processo físico que envolve a redução de volume (densificação) e a diminuição da porosidade das peças. Este processo ainda pode ocorrer concomitantemente com alterações químicas. A sinterização em estado sólido pode ser dividida em três estágios:

inicial, intermediário e final (LEGLER, 2006). No estágio inicial, em uma escala microestrutural, a sinterização ocorre quando crescem pescoços coesivos nos pontos de contato entre as partículas (Figura 4.17). As partículas sinterizam por movimentos atômicos que agem para eliminar a alta energia superficial associada a um pó não sinterizado. Neste momento a densificação atinge a ordem de 50% a 60%, também podendo ocorrer algum rearranjo na distribuição das partículas.



**Figura 4.17** - Esquema de sinterização em fase sólida (Fonte: adaptado de CARTER; et al.,2007).

O estágio intermediário é caracterizado pela redução da fase porosa, nesta etapa os poros e as partículas compactados formam uma malha de interseção com os limites de grãos, podendo ocorrer a união de mais de uma superfície de pescoço.

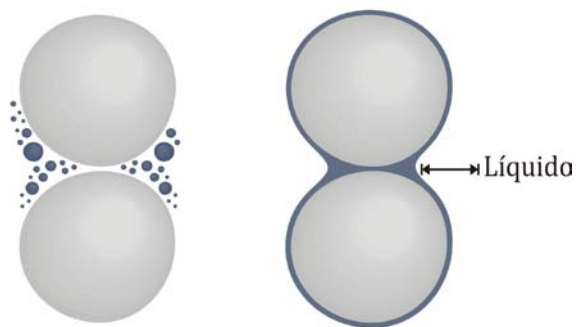
No estágio final os poros adquirem forma esférica também podendo ocorrer crescimento dos grãos.

#### 4.6.3.2 Sinterização em fase líquida

Diferente da sinterização em estado sólido, devido à formação de um líquido na estrutura (Figura 4.18) a sinterização com fase líquida segundo Vlak (1920) envolve a remoção dos íons ou átomos das superfícies de maior energia e a deposição dos mesmos nas superfícies de menor energia.

A sinterização por fase líquida é uma opção atrativa para muitos materiais cerâmicos, devido à redução do ciclo de queima. Neste processo às diferentes faixas de fusão dos componentes promovem a formação de um líquido. Esta sinterização ocorre a temperaturas mais baixas e ao mesmo tempo consegue-se obter produtos de alta densificação (TELOEKEN, 2011).





**Figura 4. 18** - Esquema de sinterização em fase líquida (Fonte: adaptado de VLAK, 1920).

Assim como a sinterização em estado sólido, a sinterização com presença da fase líquida pode ser dividida em três estágios: inicial, médio e final.

O primeiro estágio tem início quando pontes de fase líquida são formadas entre as partículas, ocorrendo o rearranjo destas.

Caracterizado pela dissolução da fase sólida, no segundo estágio pequenas partículas são dissolvidas e reprecipitadas, de modo não uniforme, como grandes grãos. Nesta etapa a fase líquida precisa dissolver quantidades substanciais de partículas sólidas, e se isso não ocorrer o rearranjo cessa assim que as partículas formarem uma malha consistente. Ainda neste estágio pode se suceder o crescimento de grãos.

Quando o equilíbrio químico é alcançado, inicia-se o estágio final. O coalescimento das partículas forma um corpo resistente de fase sólida, uma densificação suplementar pode ser obtida por sinterização no estado sólido. O crescimento dos grãos dentro de uma fase líquida resulta no aumento do tamanho médio das partículas, proporcional à raiz quadrada do tempo de sinterização.

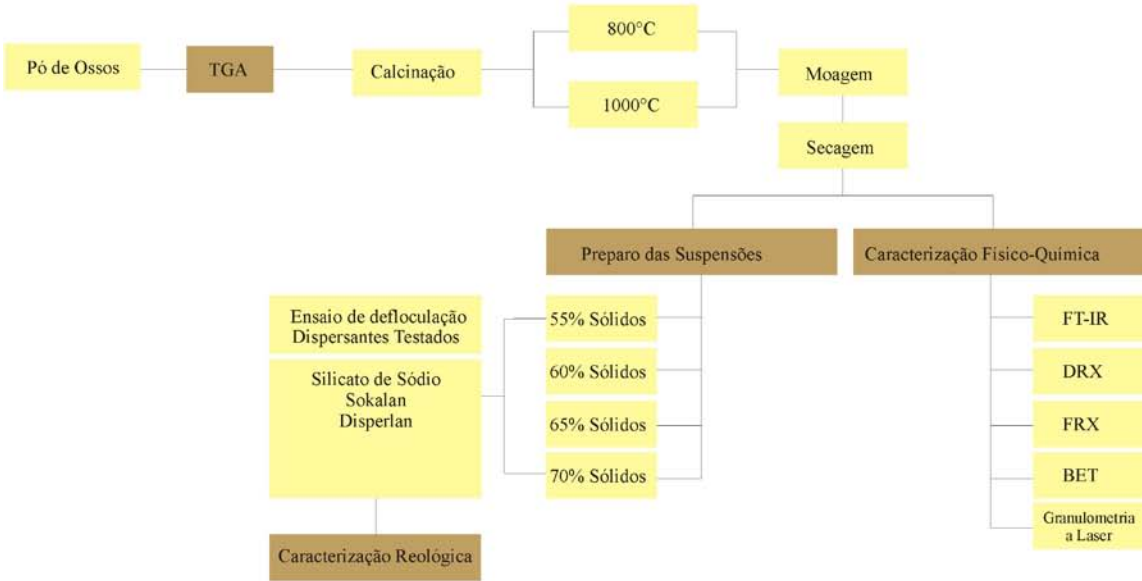
## 5. METODOLOGIA

A metodologia utilizada foi dividida em três etapas conforme apresentado na Figura 5.1. A primeira etapa consistiu na caracterização das matérias-primas. Na segunda e terceira etapa, respectivamente, foram preparadas suspensões para avaliar o comportamento reológico dos ossos e das porcelanas desenvolvidas com diferentes fundentes.

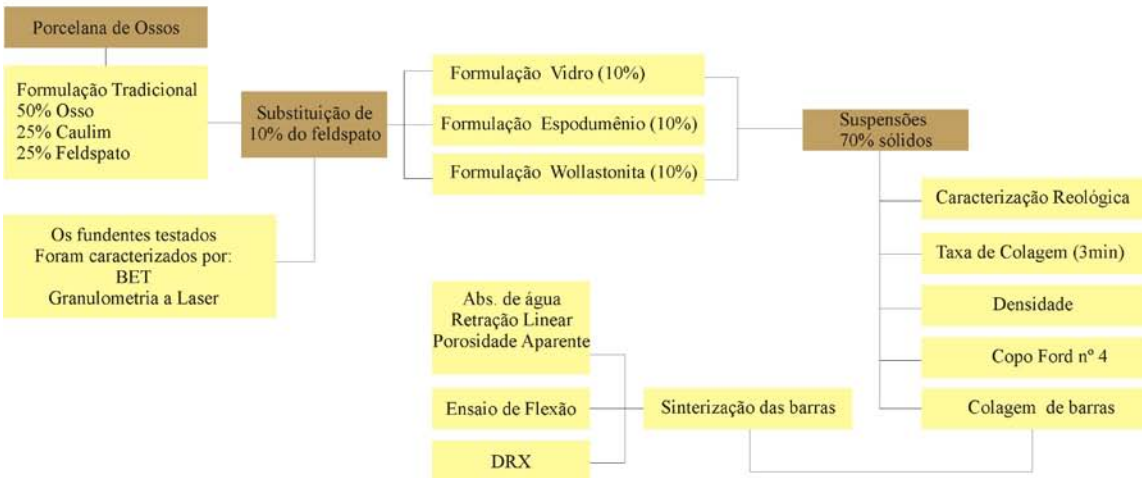
**1ª ETAPA - Caracterização das matérias-primas**



**2ª ETAPA- Preparo das suspensões de ossos calcinados**



**3ª ETAPA- Preparo das formulações de porcelana**



**Figura 5. 1 - Fluxograma de metodologia experimental**

## 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

### 5.1.1 Ossos bovinos (*in natura*)

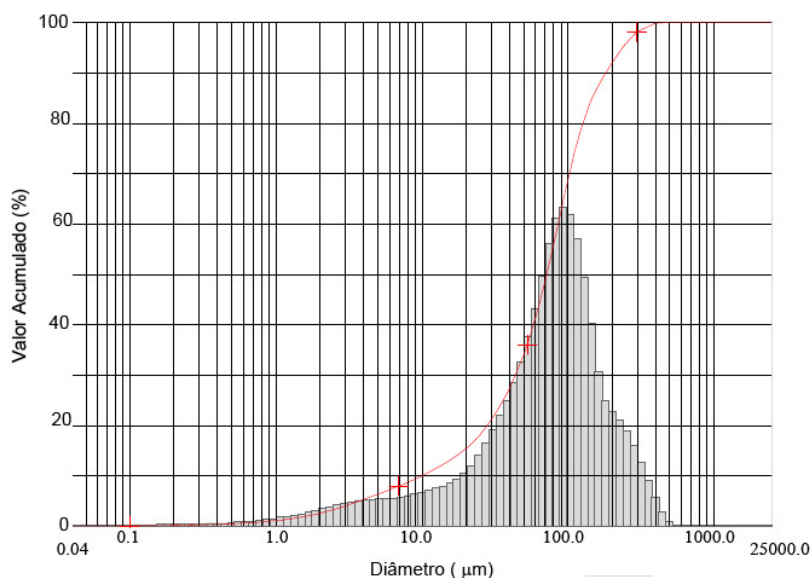
O pó de ossos utilizado nesta pesquisa é um resíduo proveniente do corte e polimento de ossos bovinos. Esta matéria-prima foi fornecida pela empresa Sander Irmãos Ltda, localizada em São Leopoldo, Rio Grande do Sul.

No decorrer deste trabalho duas bateladas deste material foram doadas pela empresa, sendo ambas caracterizadas quanto à granulometria, utilizando o granulômetro a laser da marca Cilas modelo 1180.

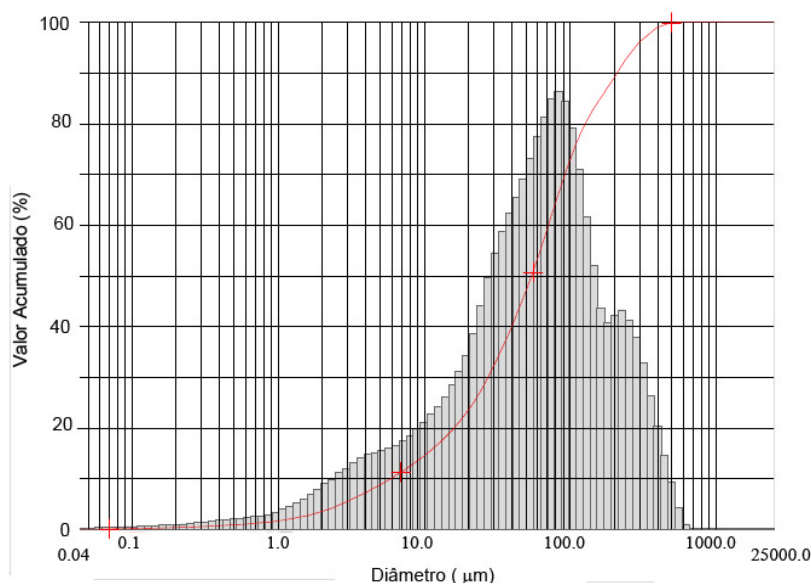
As Figuras 5.2 e 5.3 exibem as curvas de distribuição granulométrica da primeira e segunda batelada. Observa-se pelas Figuras 5.2 e 5.3 que o material recebido apresentou variações tanto na distribuição granulométrica quanto no diâmetro médio de partículas (Tabela 5.1).

**Tabela 5. 1** - Diâmetro médio de partículas do pó de ossos *in natura*

Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	10%<	50%<	90%<	Diâmetro Médio
1ª batelada	10,11	72,43	184,13	87,58
2ª batelada	5,95	54,9	212,56	84,13



**Figura 5. 2** - Distribuição granulométrica do pó de ossos *in natura* (1ª Batelada)



**Figura 5.3** - Distribuição granulométrica pó de ossos *in natura* (2ª Batelada)

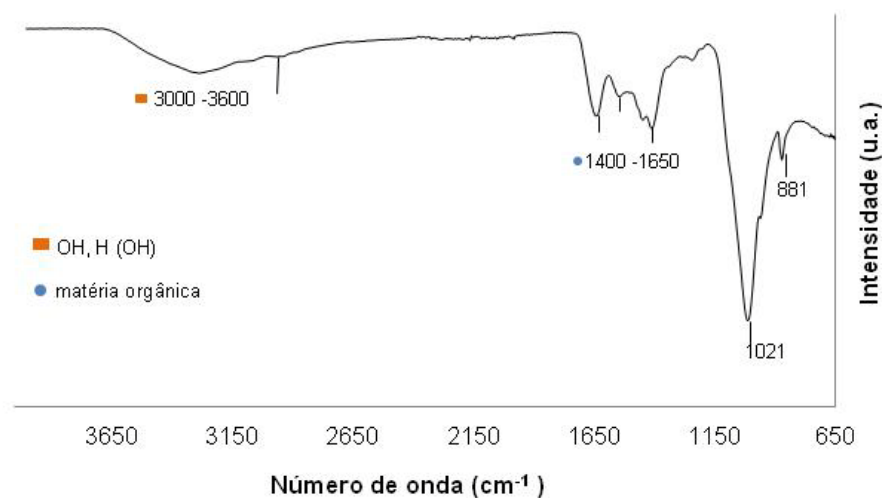
Aproximadamente 50 kg de resíduo de ossos foram utilizados no decorrer deste estudo, 20 kg da primeira batelada e 30 kg da segunda. O material recebido, em ambas as bateladas, foi caracterizado por fluorescência de raios X, utilizando espectrômetro da marca Shimadzu modelo XRF-1800. A composição química dos ossos é apresentada na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2** - Composição química do pó de ossos *in natura*

(%) Massa	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SrO	ZnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>1ª batelada</b>	0,38	0,05	0,03	0,44	35,53	0,2	0,25	0,07	0,15	28,81
<b>2ª batelada</b>	0,33	0,05	0,07	0,7	49,44	-	0,12	-	0,02	38,8

A identificação dos grupos funcionais orgânicos e inorgânicos do pó de ossos foi realizada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). O equipamento utilizado foi um espectrômetro da marca PerkinElmer, modelo Spectrum Spotlight 200, com faixa de 4000 cm<sup>-1</sup> até 650 cm<sup>-1</sup>.

Os dados da caracterização do pó de ossos *in natura* estão apresentados na Figura 5.4. Os espectros obtidos indicam a presença de componentes orgânicos entre os comprimentos de onda 1400 e 1650 cm<sup>-1</sup>. As bandas localizadas entre 3000-3600 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas a água (H-O-H) e hidroxila (OH<sup>-</sup>). Os dados ainda indicam a presença de fosfato de cálcio (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) e HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, nos picos 1021 e 881 cm<sup>-1</sup> respectivamente.



**Figura 5. 4** – Espectro do pó de ossos *in natura*

### 5.1.2 Caulim

Fornecido pela fábrica de porcelanas Del Porto, localizada em Eldorado, Rio Grande do Sul, o caulim utilizado tem origem em Pântano Grande. Trata-se de um caulim beneficiado, ou seja, que foi submetido ao processo de beneficiamento por via úmida. Deste modo, as impurezas que influenciam nas propriedades de alvura das porcelanas tais como, óxidos e hidróxidos de ferro, bem como, óxido de titânio, foram removidas.

A composição química do caulim obtida por fluorescência de raios X (Shimatzu modelo XRF-1800) está apresentada na Tabela 5.3. Os baixos teores de ferro detectados nesta análise justificam a coloração creme do material. Os dados adquiridos assemelham-se com os indicados pela literatura (SANTOS, 1992) para caulim.

**Tabela 5. 3-** Composição química do caulim

(%) Massa	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Caulim</b>	47,15	37,59	0,70	0,18	0,43	0,38	0,69	0,10	0,01

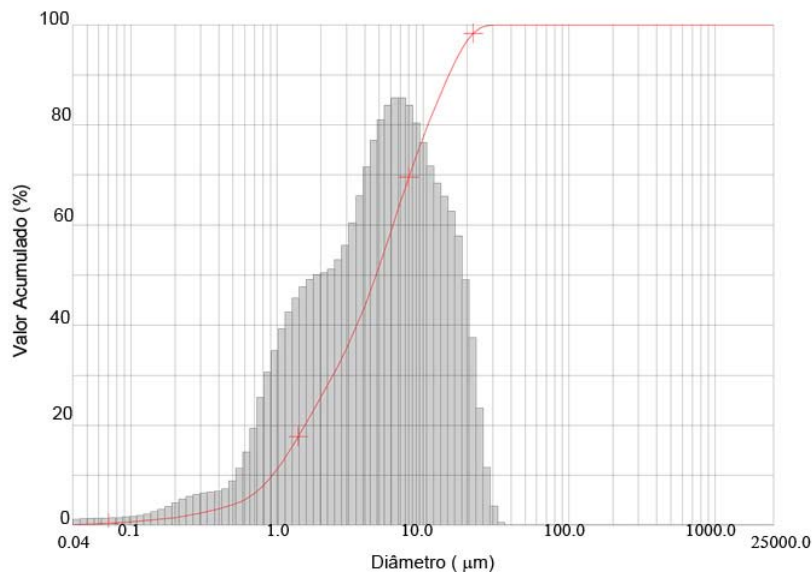
A área superficial das materiais-primas foi obtida pela técnica de adsorção de nitrogênio pelo método B.E.T . Para o caulim o resultado desta caracterização foi 20,977 m<sup>2</sup>/g.

A Tabela 5.4 e a Figura 5.5 exibem os resultados de granulometria, adquiridos utilizando um granulômetro a laser da marca Cilas modelo 1180. Os resultados dessa análise

mostram um diâmetro médio de partículas de 6,47  $\mu\text{m}$  (Tabela 5.4), este dado também está de acordo com a literatura para esta matéria-prima (SANTOS, 1992).

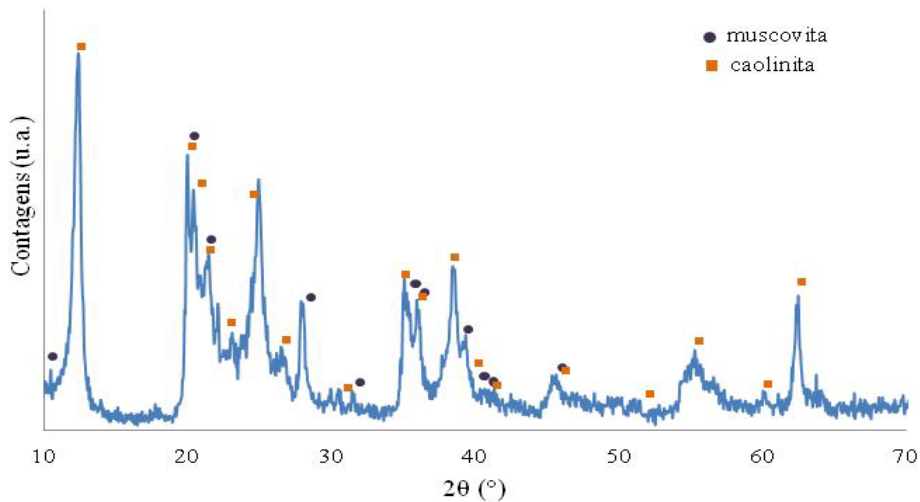
**Tabela 5.4 - Diâmetro de partículas do caulim**

Diâmetro( $\mu\text{m}$ )	10%<	50%<	90%<	Diâmetro Médio
<b>Caulim</b>	0,93	4,77	15,07	6,47



**Figura 5.5- Distribuição granulométrica do caulim**

A identificação da composição mineralógica do caulim (Figura 5.6) foi realizada utilizando um difratômetro de raios X da marca Philips, modelo X'Pert com varredura de 5 a 75 graus ( $2\theta$ ), fonte monocromática com radiação Cu - $K\alpha$  nas condições de 40 kV e 40 mA. Para esta análise uma amostra de caulim foi moída e passada em peneirada malha 325, posteriormente este material foi seco em estufa 110°C por 24h.



**Figura 5. 6 - Difratoograma do caulim**

Os dados obtidos para o caulim mostram a presença das fases cristalinas muscovita -  $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$  com ICDD 00-001-1098 e caolinita -  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  com ICDD 01-079-1570.

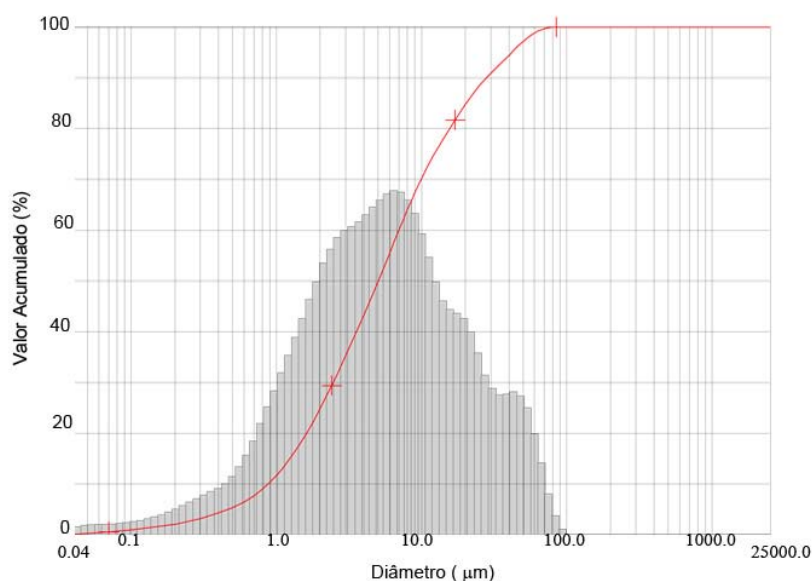
### 5.1.3 Ballclay

Utilizadas para aumentar a plasticidade da massa cerâmica e a resistência mecânica a verde, a *ballclay* utilizada nesta pesquisa é oriunda do município de São Simão, São Paulo. Esta matéria-prima também foi fornecida pela empresa Del Porto, onde já havia sido previamente beneficiada.

Com área superficial de 19,552 m<sup>2</sup>/g, determinada pelo método B.E.T, e granulometria média de 10, 26 μm como mostrada na Tabela 5.5 e Figura 5.7, a *ballclay* utilizada apresenta coloração escura devido a um pequeno percentual de matéria orgânica encontrada neste tipo de material.

**Tabela 5. 5 - Distribuição de tamanho de partículas da ballclay**

Diâmetro (μm)	10%<	50%<	90%<	Diâmetro Médio
<i>ball-clay</i>	0,87	5,02	27,98	10,26

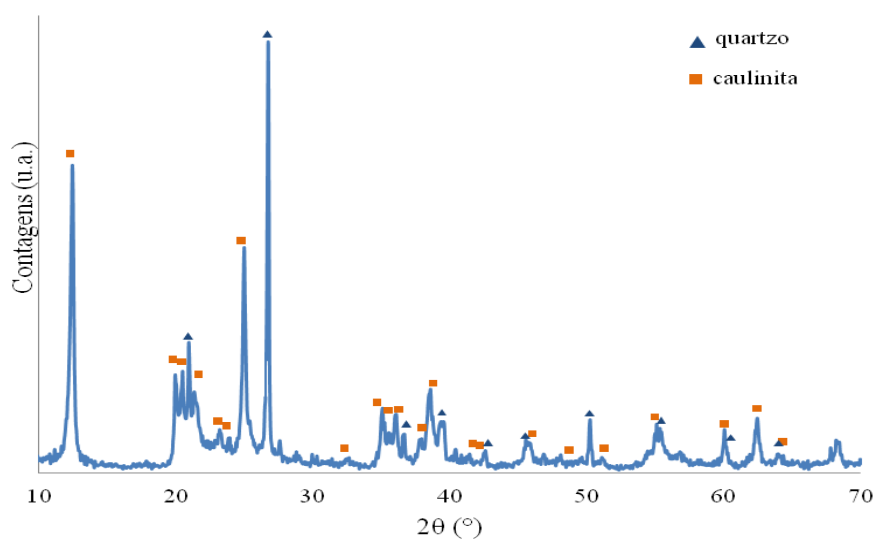


**Figura 5. 7-** Distribuição granulométrica da *ballclay*

A composição química da *ballclay*, obtida por meio de fluorescência de raios X (Shimatzu modelo XRF-1800), está apresentada na Tabela 5.6. Os dados obtidos mostram um elevado percentual de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , característico das caulinitas.

**Tabela 5. 6-** Composição química da *ballclay*

(%) Massa	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$
<i>ball-clay</i>	55,82	26,93	0,95	0,22	0,07	0,04	0,36	1,05	0,07



**Figura 5. 8 –** Difratoograma da *ballclay*



A Figura 5.8 apresenta a composição mineralógica da *ballclay*. Esse resultado foi obtido com o uso de um difratômetro de raios X (Philips, modelo X'Pert ). Os picos indicados nesta análise indicam a presença das fases quartzo  $\text{SiO}_2$  (ICDD 00-046-1045) e caulinita  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  ( ICDD 01-079-1570).

#### 5.1.4 Feldspato

Utilizado como fundente em massas cerâmicas, o feldspato proporciona a formação de fase líquida por meio de uma reação peritética, propiciando deste modo, a sinterização.

Esta matéria-prima apresenta baixo teor de ferro, característica almejada para materiais fundentes empregados na cerâmica branca, e este dado pode ser confirmado pela análise química de fluorescência por raios X (Shimatzu modelo XRF-1800), apresentada na Tabela 5.7.

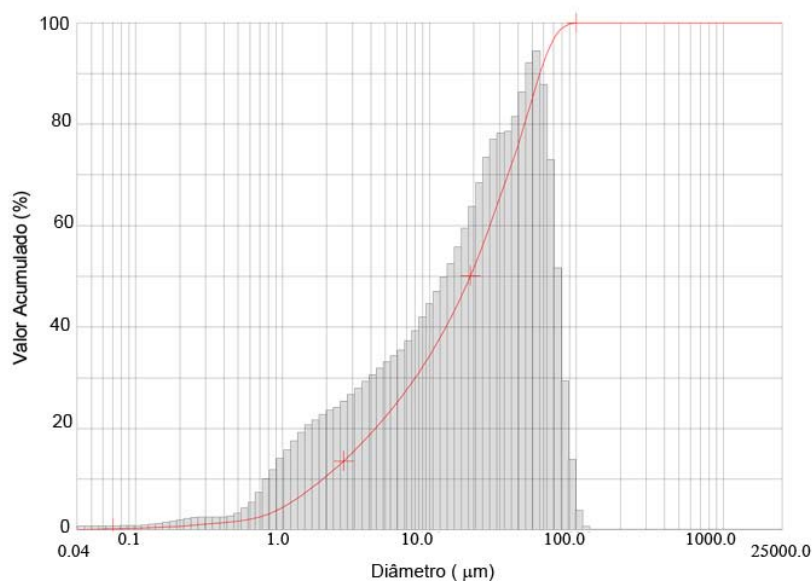
**Tabela 5. 7-** Composição química do feldspato

(%) Massa	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$
<b>Feldspato</b>	66,00	19,40	0,07	0,10	0,06	2,50	11,40	0,42

A análise granulométrica do feldspato é apresentada na Tabela 5.8 e Figura 5.9. Quanto à área superficial, parâmetro importante no processamento cerâmico onde a interação sólido/fluido depende diretamente deste dado, o resultado encontrado foi de 3.988  $\text{m}^2/\text{g}$ .

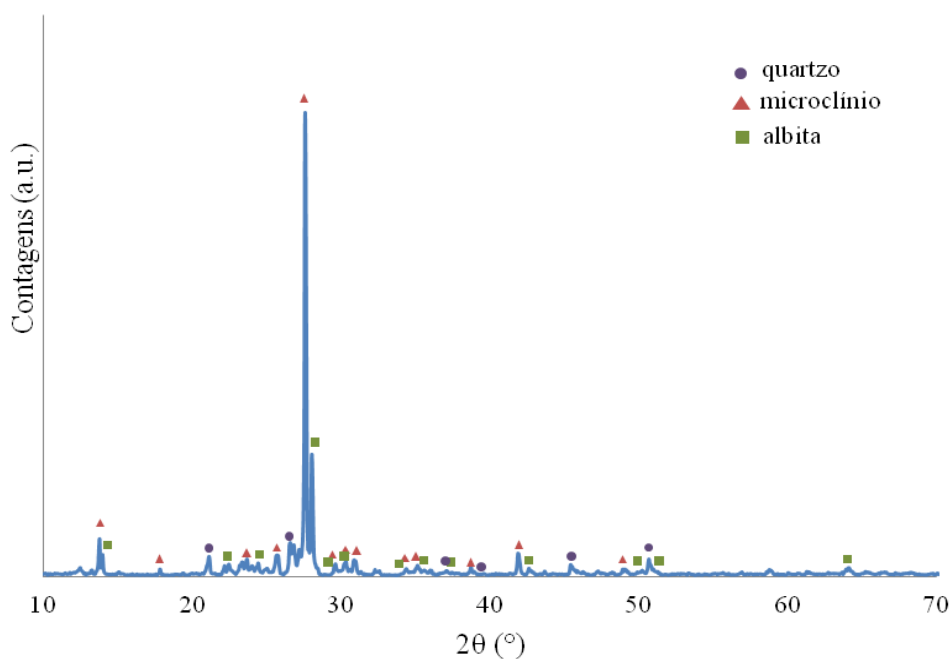
**Tabela 5. 8 -** Distribuição do tamanho de partículas do feldspato

Diâmetro( $\mu\text{m}$ )	10%<	50%<	90%<	Diâmetro Médio
<b>Feldspato</b>	1,88	18,97	56,39	24,57



**Figura 5. 9-** Distribuição granulométrica do feldspato

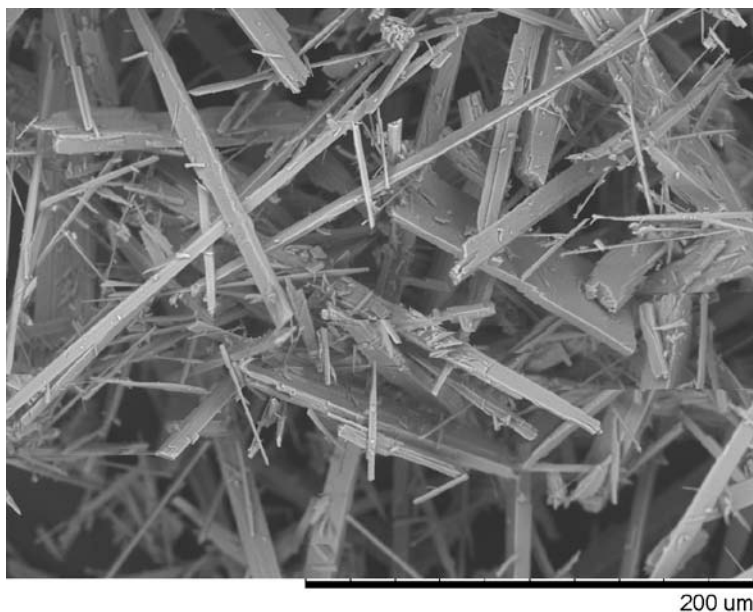
Obtida por meio de difração de raios X (Philips, modelo X’Pert) a composição mineralógica do feldspato é apresentada na Figura 5.10. Os dados obtidos indicam a presença das fases cristalinas: quartzo  $\text{SiO}_2$  (ICDD 05-490), albita  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (ICDD 01-0739) e microclínio  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (ICDD 22-675).



**Figura 5. 10 -** Difratoograma do feldspato

### 5.1.5 Wollastonita

Fornecida pela NYCO Minerals, a wollastonita utilizada apresenta área específica de 0.266 m<sup>2</sup>/g e formado acicular de partículas, conforme ser observado na microscopia eletrônica de varredura, Figura 5.11.



**Figura 5. 11** - Microscopia eletrônica de varredura: wollastonita (ampliação de 500 x)

Devido ao formato de partículas da wollastonita, pequenas distorções nos resultados de análise granulométrica foram detectadas. A técnica de granulometria a laser reporta o formato de “agulhas” como um equivalente ao diâmetro esférico, gerando alterações no resultados (Tabela 5.9).

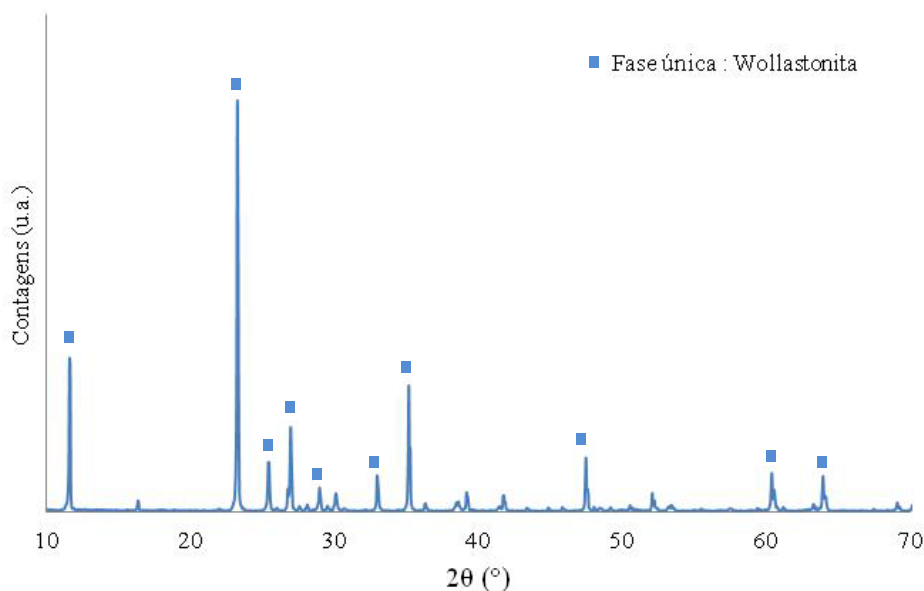
**Tabela 5. 9**-Diâmetro das partículas da wollastonita

Diâmetro( $\mu\text{m}$ )	10%<	50%<	90%<	Diâmetro Médio
Wollastonita	5,01	28,36	153,58	55,26

Obtida por meio de fluorescência de raios X (Shimatzu modelo XRF-1800) a composição química da wollastonita é apresentada na Tabela 5.10 Os baixos teores de ferro deste material juntamente com resultados de redução de temperatura de queima na porcelana de ossos (Ballvé e Bragança, 2010) são fatores que levaram ao estudo da wollastonita.

**Tabela 5. 10 - Composição química da wollastonita**

(%) massa	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Wollastonita</b>	54,49	43,54	0,85	0,30	0,18	0,06	0,01	0,03



**Figura 5. 12-** Difratograma da wollastonita

A análise de difração de raios X utilizada para caracterizar a wollastonita tem seu resultado ilustrado na Figura 5.12. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da marca Philips, modelo X'Pert. Os dados obtidos indicam a presença de uma única fase cristalina denominada wollastonita CaSiO<sub>3</sub> (ICDD-01-084-0654).

#### 5.1.6 Espodumênio

Uma rocha contendo espodumênio fornecida pela Colorminas - Colorifício e Mineração S.A., foi utilizada como matéria-prima para este estudo. Este material é um subproduto da mineração de pegmatitos de Minas Gerais e pode ser encontrado no mercado como uma rocha (rejeito após a retirada de minerais de tântalo) com albita, quartzo e espodumênio. A empresa credita um valor de ~ 2% de Li<sub>2</sub>O, analisado por absorção atômica.

Fonte de lítio, o espodumênio vem apresentando bom resultado quanto a redução da temperatura de queima. Esse fundente apresenta área específica de 5, 047 m<sup>2</sup>/g, determinada pelo método de B.E.T. .

Os baixos teores de óxido de ferro do espodumênio podem ser observados pela fluorescência de raios X (Tabela 5. 11), com exceção do óxido de lítio, cuja quantidade foi estimada por análise petrográfica e analisada por absorção atômica.

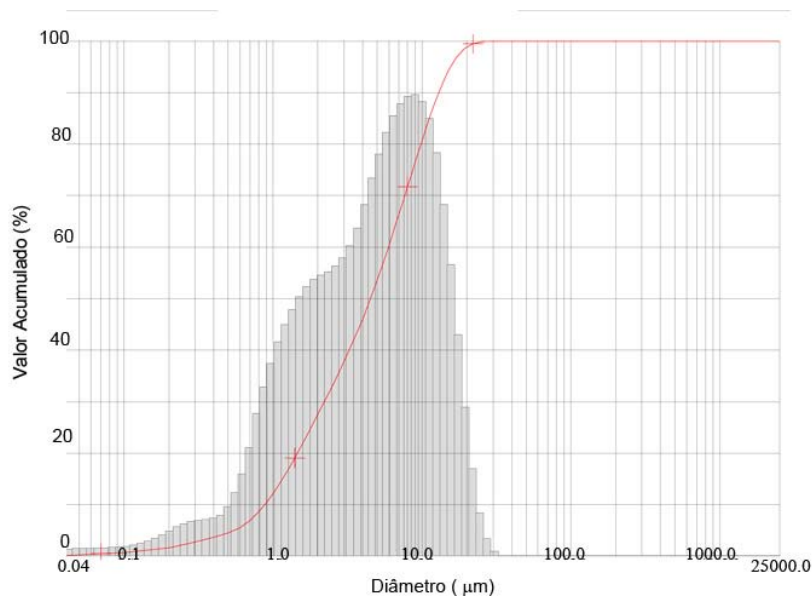
**Tabela 5. 11-**Composição química do espodumênio

(%) Massa	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Li <sub>2</sub> O
<b>Espodumênio</b>	80,79	14,23	1,98	0,89	0,34	0,17	0,10	2,5*

O diâmetro médio de partículas e a distribuição granulométrica deste material estão apresentados, respectivamente, na Tabela 5. 12 e Figura 5.13. Esses dados foram obtidos por um granulômetro a laser da marca Cilas modelo 1180.

**Tabela 5. 12 -** Diâmetro de partículas do espodumênio

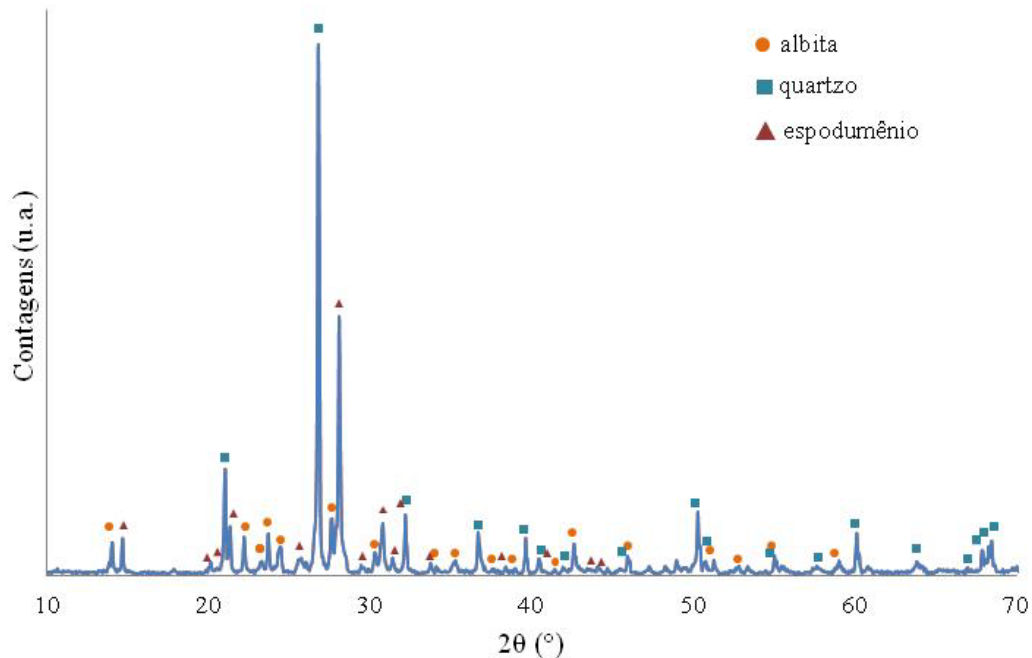
Diâmetro (µm)	10%<	50%<	90%<	Diâmetro Médio
<b>Espodumênio</b>	0,88	4,50	12,56	5,85



**Figura 5. 13-**Distribuição granulométrica do espodumênio

A Figura 5.14 apresenta a composição química do espodumênio obtida por difração de raios X. Os resultados obtidos mostram que esta matéria-prima é composta pelas fases

cristalinas albita  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (ICDD 01-0739), quartzo  $\text{SiO}_2$  ( ICDD 05-490) e espodumênio  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  ( ICDD 33-0786).



**Figura 5. 14** –Difratograma do espodumênio

### 5.1.7 Vidro

Resíduo proveniente de vidraçarias da região central de Porto Alegre, o vidro sodocálcico apresenta área específica de  $3.820 \text{ m}^2/\text{g}$ , determinada pelo método B. E. T.

Os baixos teores de ferro, desejados para fundentes da cerâmica branca, podem ser observados pelos resultados detectados na fluorescência de raios X, Tabela 5. 13

**Tabela 5. 13** – Composição química do vidro

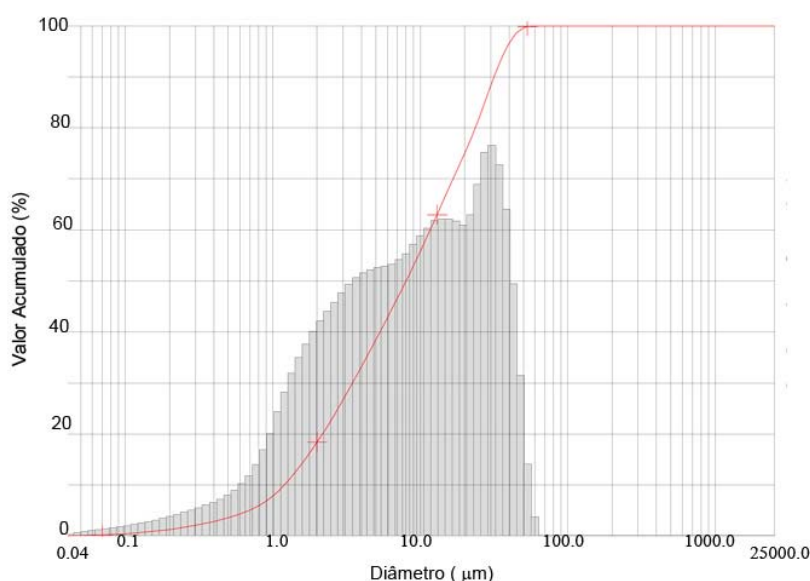
(%) Massa	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$
<b>Vidro</b>	73,96	8,37	0,18	1,59	0,2	14,14	0,84

Em laboratório, os pedaços de vidro foram quebrados em tamanhos menores com intuito de facilitar o processo de moagem, realizado a seco. Este material permaneceu em moinho de bolas até atingir o tamanho de partícula desejado. A caracterização por

granulometria a laser é exibida na Tabela 5.14 e Figura 5.15 onde se observa o diâmetro médio de partículas e a distribuição granulométrica do material, respectivamente.

**Tabela 5. 14 - Diâmetro das partículas do vidro**

Diâmetro( $\mu\text{m}$ )	10%<	50%<	90%<	Diâmetro Médio
Vidro	1,20	8,03	31,77	12,63



**Figura 5. 15- Distribuição granulométrica do vidro**

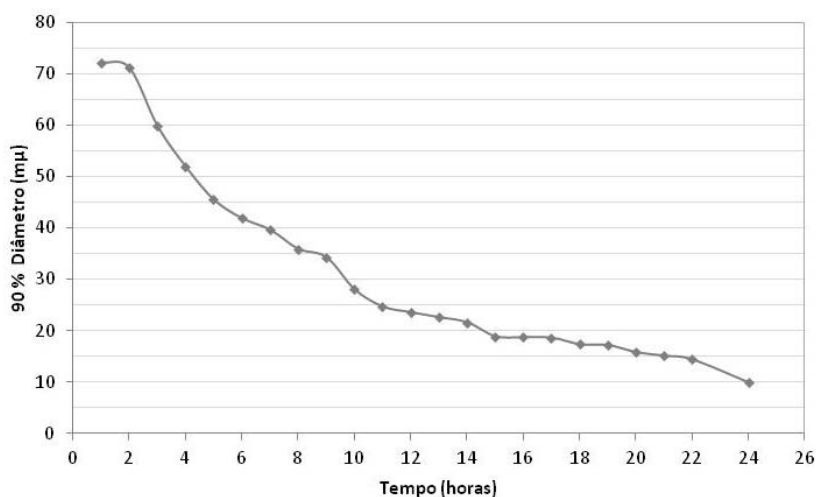
## 5.2 PREPARO DAS SUSPENSÕES

### 5.2.1 Suspensões com pó de ossos bovinos

Em laboratório, o pó de ossos foi calcinado nas temperaturas de 800 e 1000°C utilizando um forno elétrico tipo mufla (Linn Elektro Therm modelo KK260) com taxa de aquecimento de 2,5°C/min e patamar de 1 hora.

A temperatura de calcinação de 800°C foi determinada de acordo com os dados obtidos pela análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) (Figura 6.1). Em ATG/ATD as análises foram realizadas em atmosfera oxidante, e atingiram uma temperatura de 1200°C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O equipamento utilizado foi da Mettler – modelo Toledo SDTA 851e. Quanto à temperatura de 1000°C, trata-se de um dado reportado pela literatura (COOPER,1995).

Após a calcinação, o pó de ossos foi moído por via úmida até que 90% das partículas atingissem uma granulometria inferior a 14 µm, conforme recomenda literatura (COOPER, 1995). A curva de moagem (Figura 5.16) determinou o tempo em que o material permaneceria no moinho de bolas. Ao final desta etapa, o pó de ossos foi levado à estufa onde permaneceu por 24 horas para sua secagem.



**Figura 5. 16** - Curva de moagem do pó de ossos

As suspensões contendo pó de ossos foram preparadas utilizando água deionizada, variando-se a concentrações de sólidos de 55% a 70% em peso. As misturas foram homogeneizadas em moinho de bolas (Servitech modelo CT -242) por 5 minutos.

Na sequência, as suspensões foram colocadas em recipientes de pequenos volumes. Em cada recipiente foi adicionado um tipo de dispersante, em diferentes proporções. Três tipos de dispersantes foram testados: Solução de silicato ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) da Neutro/Farma Química S.A, solução de poliacrilato de amônia Sokalan® DCA e o Disperlan L.A da Lambra S/A.

### 5.2.2 Suspensões de porcelana de ossos

A formulação composta de 50% cinza de ossos, 25% caulim e 25% feldspato, denominada como formulação A, serviu como base para o desenvolvimento das demais formulações, as quais tiveram 10% do feldspato substituído por um fundente alternativo (espodumênio, wollastonita ou vidro), conforme pode ser observado na Tabela 5.15.

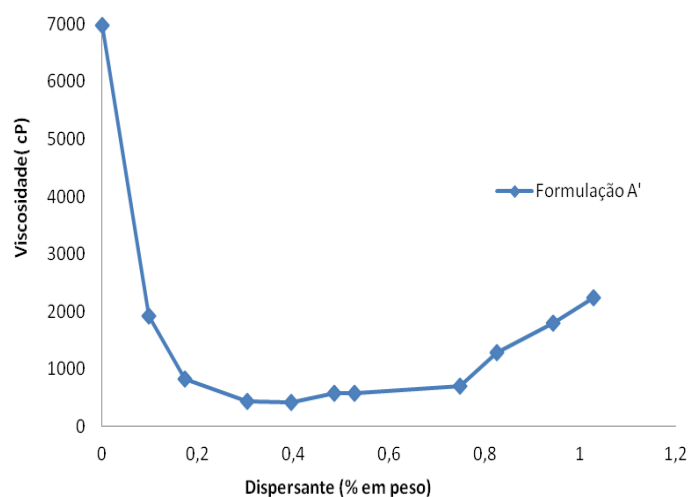


**Tabela 5. 15-** Composição das formulações de porcelana de ossos

Formulações (% em massa)	A	B	C	D
<b>Cinza de ossos</b>	50%	50%	50%	50%
<b>Caulim</b>	25%	25%	25%	25%
<b>Feldspato Potássico</b>	25%	15%	15%	15%
<b>Espodumênio</b>	-	10%	-	-
<b>Wollastonita</b>	-	-	10%	-
<b>Vidro</b>	-	-	-	10%

Para todas as formulações testadas, e apresentadas na Tabela 5.15, foi preciso adicionar 1% de *ballclay* sobre o peso total das massas de porcelana, a fim de fornecer mais plasticidade à massa das mesmas.

No preparo das suspensões utilizou-se um percentual de 70% de sólidos e 30% de água deionizada. Nessas suspensões ainda foi acrescentado 0,15% de dispersante (Disperlan L.A Lambra S/A), quantidade definida com base na curva de dispersão para formulação (A), ao qual se apresenta na Figura 5. 17.



**Figura 5. 17-** Curva de dispersão da formulação A (Taxa de cisalhamento 0,7s-1)

Conforme pode ser observado na Figura 5. 17, o mínimo da curva é atingido quando o percentual de dispersante atinge 0,3%. Segundo Carty e Senapati (1998) ao levar a dispersão ao ponto mínimo, a possibilidade de ajustes na viscosidade aparente é reduzida, pois após este ponto a viscosidade volta a aumentar. Assim, industrialmente se utilizam barbotinas defloculadas um pouco acima do mínimo, o que também evita possíveis segregações, em decorrência das diferenças na granulometria (CARTY e SENAPATI, 1998).

De acordo Miranda (2008) o acréscimo de dispersante reduz a viscosidade da suspensão, porém as contínuas adições do mesmo provocam um aumento na viscosidade por meio da reaglomeração das partículas.

Devido a esse fato, optou-se por deflocular as suspensões estudadas com um percentual de dispersante inferior ao mínimo, com intuito de melhorar a homogeneização em moinho e posteriormente adequar à viscosidade inicial.

A homogeneização das massas foi realizada em moinho de bolas (Servitech modelo CT -242) durante 5 minutos. Posteriormente os ensaios de controle reológico foram realizados em triplicata.

### 5.2.3 Controle reológico das suspensões

#### 5.2.3.1 Viscosidade Aparente

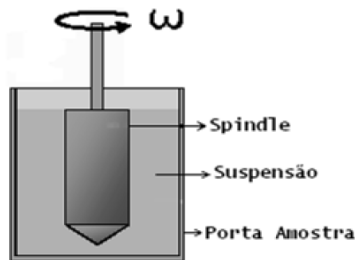
O comportamento reológico das suspensões desenvolvidas neste estudo foi caracterizado utilizando um viscosímetro Brookfield modelo LVDV-II, com adaptador para pequenos volumes, spindle SC4-18.

Este equipamento trabalha com a técnica de viscosimetria rotacional com geometria de cilindros concêntricos. Neste sistema um disco é inserido dentro de um pequeno recipiente que contém a suspensão. A técnica mede o torque necessário para manter um rotor com velocidade angular constante no fluido a ser medido.

A viscosidade ( $\eta$ ) será uma relação entre o torque ( $M$ ) e a velocidade angular ( $w$ ) obtida, onde a tensão de cisalhamento será uma consequência do torque, e a taxa de cisalhamento da velocidade angular. Este sistema depende ainda da altura do disco ( $x$ ) em relação ao fundo do frasco e do raio ( $R$ ) do mesmo. A aproximação matemática corresponde a (Equação 5. 1). Uma representação esquemática no interior do suporte do cilindro é apresentada na Figura 5. 18.

$$\eta = \frac{M2x}{w\pi R^4}$$

(Equação 5. 1)



**Figura 5. 18** - Determinação da viscosidade pelo método Brookfield

As análises utilizando o viscosímetro foram realizadas em triplicata e as amostras foram previamente agitadas durante 1 minuto a uma taxa de cisalhamento de  $132 \text{ s}^{-1}$ . Os ensaios tiveram início na menor taxa de cisalhamento  $0,7 \text{ s}^{-1}$ . A cada intervalo de 30 segundos a rotação do viscosímetro era aumentada até a taxa de cisalhamento atingir a máxima de  $132 \text{ s}^{-1}$ .

Nos casos em que não foi possível chegar à máxima taxa de cisalhamento, devido às altas viscosidades das suspensões, o ensaio foi conduzido até a máxima taxa de cisalhamento medida pelo equipamento.

#### 5.2.3.2 Escoamento em Copo Ford

Este método consiste em escoar a suspensão através do orifício de um recipiente na qual o volume é conhecido. Os resultados são expressos em função do tempo que a suspensão leva para escoar até que ocorra a primeira interrupção no fluxo.

O ensaio de escoamento em copo Ford em função do tempo (segundos) foi realizado em triplicata para todas as formulações testadas. O controle do escoamento foi realizado em copo Ford de n°4 com auxílio de um cronômetro.

### 5.2.3.3 Densidade da suspensão

O controle da densidade das suspensões estudadas foi realizado utilizando um picnômetro de vidro.

O procedimento para determinação da densidade consiste em pesar uma quantidade fixa de amostra (massa) dentro de um recipiente que contém um volume conhecido. A densidade é dada pela relação entre a massa e o volume conforme segue a (Equação 5. 2)

$$d = \frac{m}{v} \quad \text{(Equação 5. 2)}$$

Onde:

$d$  = densidade (g/cm<sup>3</sup>)

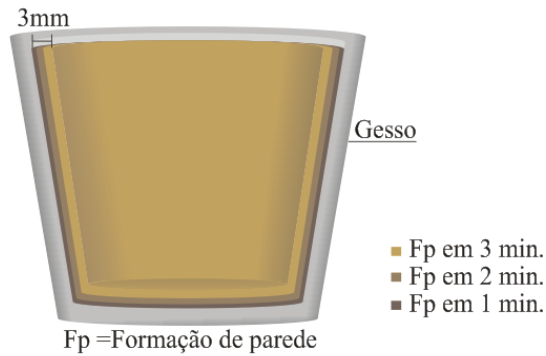
$m$  = massa (g)

$v$  = volume (cm<sup>3</sup>)

### 5.2.3.4 Formação de parede

A formação de parede foi medida em função de um tempo de 3 min. Este ensaio foi realizado em triplicata e de modo comparativo para as formulações testadas.

A técnica consiste em verter a suspensão em um molde de gesso e cronometrar o tempo estimado, neste caso 3 min. Após atingir este tempo, o excesso de suspensão é removido do molde. Ao ser desmoldada a peça resultante do processo de colagem tem sua espessura de parede medida em milímetros. A Figura 5.19 apresenta um desenho esquemático deste ensaio.



**Figura 5. 19** - Ensaio de formação de parede

#### 5.2.3.5 Mobilidade Eletroforética Dinâmica

A eletroforese baseia-se na aplicação de uma diferença de potencial em uma solução contendo eletrólitos, onde partículas carregadas irão mover-se sob a influência de forças eletrostáticas para um eletrodo de carga oposta a sua, provocando um som devido à fricção das partículas com o líquido. Para o cálculo de mobilidade eletroforética e potencial zeta utilizaram-se as Equações 5.3 e 5.4, respectivamente.

$$\mu_d = \frac{ESA}{\emptyset \cdot \Delta\rho \cdot c} \quad (\text{Equação 5. 3})$$

$$\zeta = \frac{\mu_d \cdot \eta}{\varepsilon} \cdot G(\alpha)^{-1} \quad (\text{Equação 5. 4})$$

Onde:

$\mu_d$  = mobilidade eletroforética dinâmica

ESA= amplitude sônica electrocinética

$\emptyset$ = fração volumétrica de sólidos dispersos no solvente

$\Delta\rho$ = diferença de densidade entre a partícula e o solvente

c = velocidade do som no solvente

$\zeta$  = potencial zeta

$\eta$  = viscosidade do meio líquido

$G(\alpha)^{-1}$  = fator inercial das partículas

$\varepsilon$  = permissividade dielétrica do meio.

Os ensaios de potencial zeta foram realizados para as amostras de suspensão das Formulações A, B, C e D. O equipamento BIC Zeta- Puls foi utilizado para obtenção dos dados desta análise.

#### 5.2.4 Caracterização física das formulações de porcelanas

Os corpos-de-prova resultantes do processo de colagem foram sinterizados, no entanto, a temperatura de sinterização foi definida de acordo com a bibliografia e o tipo de fundente utilizado.

A taxa de aquecimento utilizada foi 1,5°C/min com o patamar de 1hora. Esses parâmetros foram mantidos para todos os fundentes testados. Na sequência, os corpos-de-prova foram caracterizados por meio das análises descritas a seguir.

##### 5.2.4.1 Absorção de água

O ensaio de absorção de água seguiu a norma ASTM C-373/94-88. Os dados de absorção foram obtidos por meio da relação entre os pesos seco e úmido dos corpos de prova.

Para a obtenção do peso úmido os corpos-de-prova ficaram imersos em água por 24 horas. O peso úmido foi determinado após a retirada da água superficial dos corpos-de-prova. A absorção de água foi determinada através da Equação (5.5).

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100$$

(Equação 5. 5)

Onde:

AA = absorção de água (%)

Ps = massa da amostra seca (g)

Pu = massa da amostra úmida (g)

##### 5.2.4.2 Retração Linear

O ensaio de retração linear seguiu a norma ASTM C – 210/95. Neste ensaio os corpos-de-prova tiveram suas dimensões medidas após a secagem em estufa e após

sinterização. A retração linear de queima foi obtida por meio da (Equação 5. 6).

$$RL = \frac{L_i - L_f}{L_i} \times 100 \quad (\text{Equação 5. 6})$$

Onde:

RL = retração Linear de queima (%)

$L_i$  = comprimento após secagem (mm)

$L_f$  = comprimento após queima (mm)

#### 5.2.4.3 Porosidade Aparente

No ensaio de porosidade aparente os corpos-de-prova ficaram imersos por 24 horas em água. Posteriormente realizou-se a medida do peso úmido e peso imerso. Este ensaio seguiu a norma ASTM C 373/94-88. Os dados de porosidade aparente foram obtidos seguindo a Equação 5.7.

$$P_{ap} = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (\text{Equação 5. 7})$$

Onde:

$P_{ap}$  = Porosidade aparente (%)

$P_u$  = Peso úmido (g)

$P_i$  = Peso imerso (g)

$P_s$  = Peso seco (g) / material seco em estufa 100°C

#### 5.2.4.4 Resistência Mecânica

O ensaio de resistência mecânica foi avaliado pelo método de flexão em quatro pontos. Os corpos-de-prova foram superdimensionados devido ao seu método de conformação, e apresentavam aproximadamente as seguintes medidas 25 x 70 x 12 mm. Para o cálculo de resistência à flexão ( $\sigma$ ), a Equação 5.8 foi utilizada.

$$\sigma = \frac{3}{2} \times \frac{P \times (L-l)}{b \times d^2}$$

(Equação 5. 8)

Onde:

$\sigma$  = tensão máxima de ruptura (MPa);

$P$  = carga máxima aplicada (N);

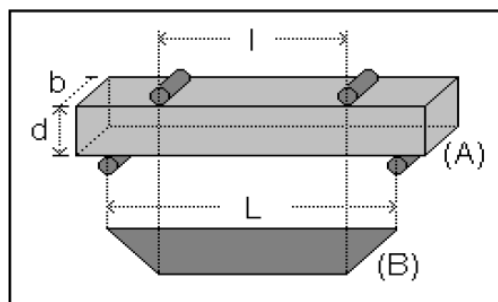
$b$  = base do corpo-de-prova (mm);

$d$  = altura do corpo-de-prova (mm);

$l$  = distância entre os apoios superiores (mm);

$L$  = distância entre os apoios inferiores (mm).

A Figura 5.20 apresenta um desenho esquemático da posição dos corpos-de-prova durante o ensaio de resistência à flexão. Este é um ensaio muito utilizado em materiais cerâmicos, porque a probabilidade da falha presente no material se encontrar no volume sujeito à carga é mais elevada.



**Figura 5. 20** - Representação esquemática da posição do corpo-de-prova

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como referido no item (5) este estudo foi dividido em duas etapas: a caracterização do pó de ossos calcinados e o estudo reológico de diferentes formulações de porcelana de ossos.

### 6.1 ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE OSSOS

A primeira etapa deste trabalho avaliou qual seria a temperatura adequada de calcinação para o pó de ossos bovinos. O material calcinado nas temperaturas de 800 e

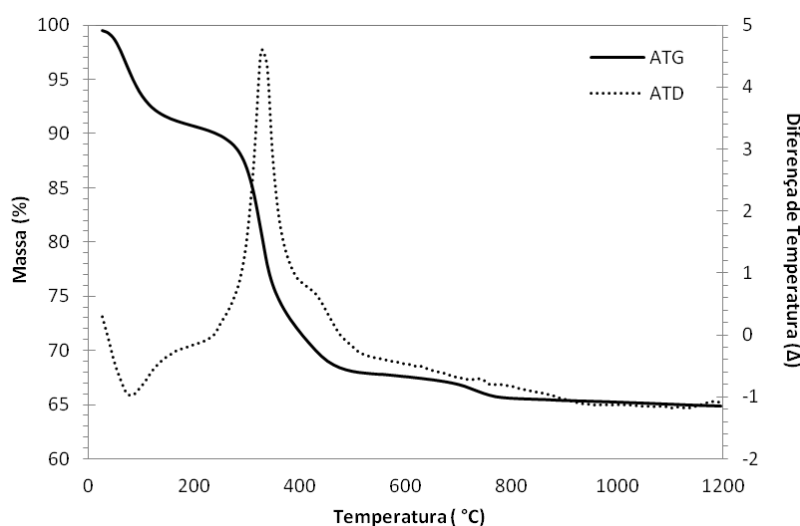


1000°C foi caracterizado físico-quimicamente. Os resultados obtidos podem ser conferidos abaixo.

### 6.1.1 Análise físico-química do pó de ossos calcinado

As curvas obtidas pelas análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) estão apresentadas na Figura 6. 1. Os dados de ATG exibem a perda de massa da amostra em função da temperatura, enquanto que os dados de ATD registram as reações exotérmicas e endotérmicas que ocorrem com o material analisado.

Os dados obtidos pela análise de ATG mostram que a primeira perda de massa ocorre por volta de 200°C, concomitante, ocorre um pequeno pico de reação endotérmica na curva de ATD (Figura 6.1). Essas reações térmicas são justificadas pela evaporação da água que recobre as partículas.



**Figura 6. 1** - Análise térmica para o pó de ossos

Na Figura 6.1 também é possível observar na curva ATG uma perda acentuada de massa entre as temperaturas de 200 a 800°C, nesse mesmo intervalo de temperatura. A curva DTA registra um pico exotérmico a ~300°C. Segundo Hoshi (2012) e Ooi et al., (2007) a perda de massa juntamente com o pico exotérmico nesta faixa de temperatura é associado a combustão de substâncias orgânicas existentes neste material.

Após 800°C a curva de ATG não registrou de perda significativa de massa até 1200°C. Durante esta análise a amostra perdeu um total de 35,1% de massa. A curva termodiferencial também não registrou picos de reações após 800°C.

Em relação à granulometria, a temperatura de calcinação do pó de ossos pouco influenciou nos resultados da análise, pois conforme registrado na Tabela 6. 1, não há diferenças significativas no tamanho de partículas. No entanto, a 800°C a fração mais fina das partículas apresenta diâmetro menor.

**Tabela 6. 1** – Distribuição granulométrica do pó de ossos: relação entre moagem e temperatura de calcinação.

<b>Diametro (µm)</b>	<b>800°C</b>	<b>1000°C</b>
<b>10%&lt;</b>	0,56	0,66
<b>50%&lt;</b>	1,80	2,21
<b>90%&lt;</b>	11,11	9,96
<b>Diamêtro Médio</b>	3,9	3,81

Em trabalho reportado por Cooper (1995), o autor registrou que a maior temperatura de calcinação propicia melhor eficiência na moagem. No presente trabalho isto não ocorreu. Este fato pode estar relacionado ao fato de que os ossos recebidos já se encontravam na forma de pó antes da calcinação, visto que se trata de um resíduo.

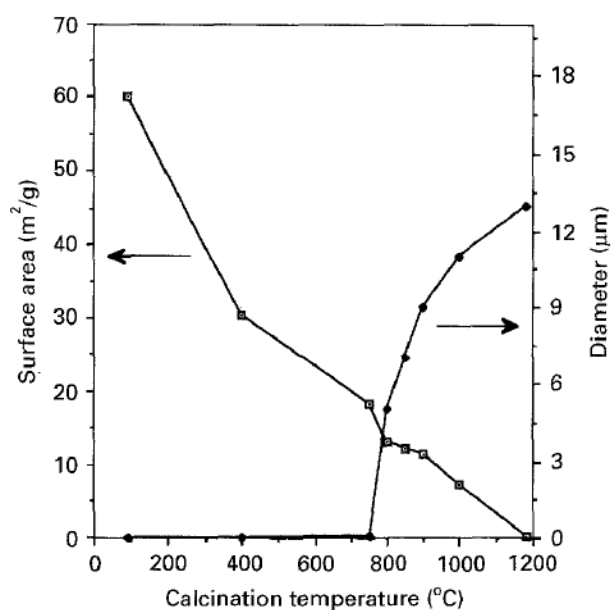
Alatrística (2008) descreve as etapas de trituração e moagem dos ossos bovinos após a calcinação nas temperaturas de 700, 800, 900 e 1000°C. O autor registrou uma leve variação na distribuição granulométrica do material, porém não considerou essas variações como significativas.

A maior influência da temperatura de calcinação foi detectada em relação à área superficial das partículas (Tabela 6. 2). Nesta análise foi possível observar que o aumento da temperatura reduz a área superficial da amostra.

**Tabela 6. 2** - Área específica do pó de ossos calcinado

<b>Cinza de Ossos</b>	<b>800°C</b>	<b>1000°C</b>
<b>Área específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	11,86	3,01

O trabalho publicado por Lélievre et al., (1996) apresenta resultado semelhante para a hidroxiapatita (HAP) sintética calcinada as temperaturas de 90 à 1180°C (Figura 6.2). O autor registra por meio de gráfico a redução da área específica da hidroxiapatita à medida que se eleva a temperatura de calcinação.

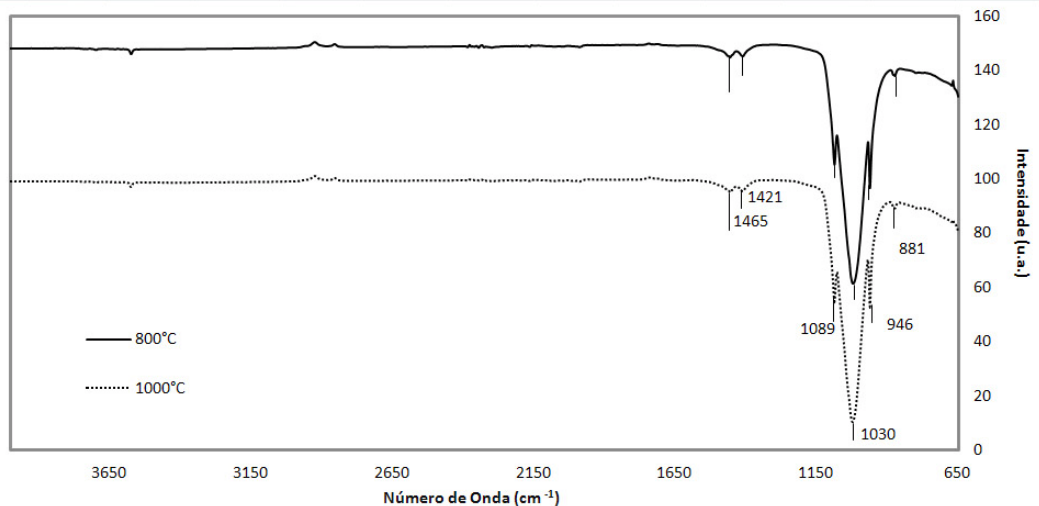


**Figura 6. 2-** Influência da temperatura de calcinação sobre a área superficial da hidroxiapatita (Fonte: Lélievre, et al., 1996)

De acordo com Lélievre, et al., (1996) a área superficial da hidroxiapatita sintética diminuiu de 60 m<sup>2</sup>/g para 0,68 m<sup>2</sup>/g quando se eleva a temperatura de calcinação de 90°C para 1180 °C (Figura 6. 2).

O aumento da temperatura também afeta diretamente a morfologia das partículas que acabam por se agregar. Uma consequência direta do aumento dos agregados, observado pelo autor, foi a sedimentação de suspensões preparadas com os pós calcinados acima 1180°C.

A Figura 6. 3 ilustra os resultados obtidos por meio da análise de espectroscopia por infravermelho. Segundo Cooper (1995) esta análise pode detectar se houve uma calcinação inadequada dos ossos bovinos. O autor explica que a má calcinação pode gerar grupos de cianetos adsorvidos na superfície das partículas. Esse grupo localiza-se nos comprimentos de onda 2015 e 2204 cm<sup>-1</sup> e podem causar a desestabilização das suspensões de porcelana. Para eliminar este problema, Cooper (1995) sugere que a calcinação seja realizada a 1000°C. No entanto, Gouvêa (2009) sugere que ao invés de cianetos sejam grupos de carbonatos (CO e CO<sub>2</sub>) adsorvidos sobre a superfície do osso, pois estes grupos apresentam maior estabilidade química com o fosfato de cálcio e se apresentam nos mesmos comprimentos de onda que os cianetos.

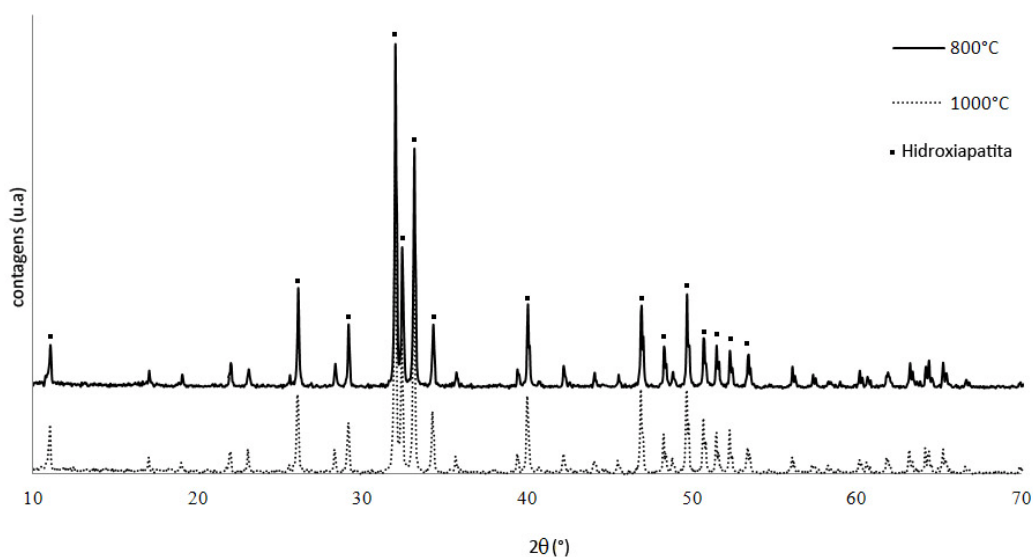


**Figura 6. 3** - Espectros dos ossos calcinados nas temperaturas de 800 e 1000°C

Independente de quais sejam os grupos adsorvidos os espectros obtidos para ambas as temperaturas de calcinação não apresentam indícios de calcinação inadequada (Figura 6. 3). Nesta figura, verifica-se que após a calcinação as bandas localizadas entre 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  referentes à água (H-O-H) e hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) desaparecem. Assim como a região onde anteriormente se observava a presença de componentes orgânicos. A espectroscopia ainda indica pequenos picos de carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) nos comprimentos de ondas 1465 – 1421  $\text{cm}^{-1}$  e 881  $\text{cm}^{-1}$ , no entanto, uma banda intensa localizada no comprimento de onda 1030  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de fosfato de cálcio ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Os picos registrados nos comprimentos de onda 1089 e 881 $\text{cm}^{-1}$  podem ser indicativos de  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

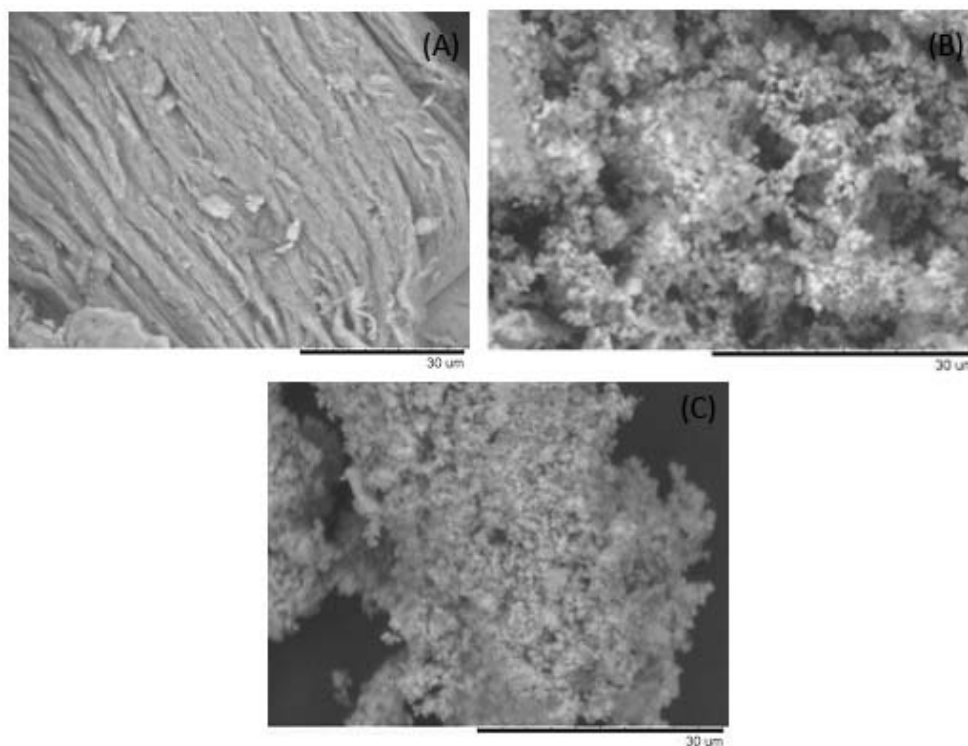
Os resultados obtidos pela difração de raios X (DRX), Figura 6. 4, não apresentam alteração da intensidade dos picos com o aumento da temperatura de calcinação, como demonstrado no trabalho de Herliansyah *et al.*, (2009). Segundo este autor, a partir de 1000°C o aumento na temperatura de calcinação reduz a intensidade dos picos da fase hidroxiapatita indicado a decomposição da mesma.

Os dados do DRX indicam a presença de uma única fase identificada como hidroxiapatita (ICDD 09-4320) para as amostras de 800 e 1000°C, e não apresentam diferença entre as amostras testadas.



**Figura 6. 4** - Difratoograma dos ossos calcinados a 800 e 1000°C. Picos relativos à hidroxiapatita

A avaliação da morfologia dos ossos *in natura* e calcinados a 800 e 1000°C foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (Figura 6.5).



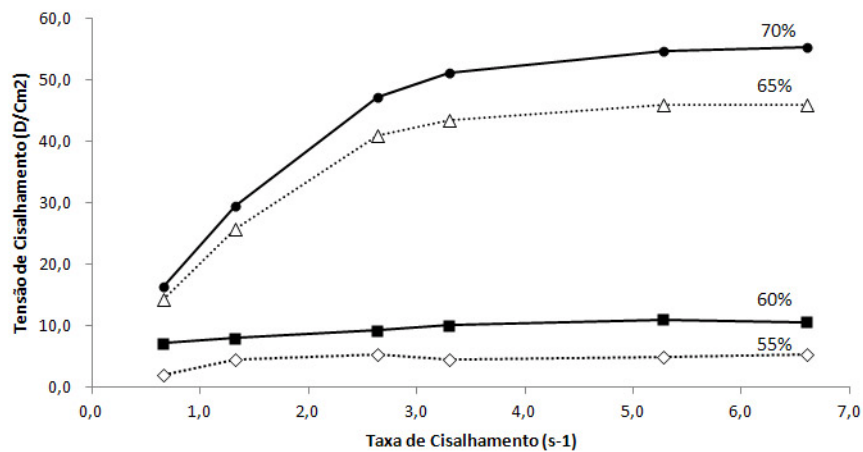
**Figura 6. 5** - Microscopia eletrônica de varredura dos ossos (A) *in natura* (B) calcinado a 800°C e (C) calcinado a 1000°C.

O material *in natura* (Figura 6.5 (A)) apresenta aspecto fibroso devido à presença de matéria orgânica existente na matriz óssea. Após a calcinação a parte orgânica é removida restando apenas às partículas de hidroxiapatita. Observa-se que para ambas as temperaturas de calcinação o material apresenta morfologia similar (Figura 6.5 (B), (C)).

### 6.1.2 Reologia das suspensões de pó de ossos calcinado

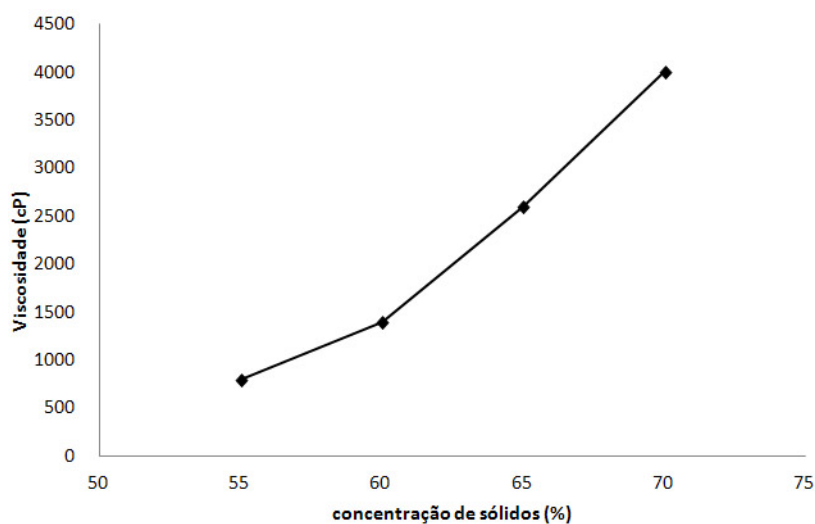
O comportamento reológico das suspensões de ossos para as concentrações de 55, 60,65 e 70% de sólidos em suspensão são apresentados na Figura 6. 66.

As curvas reológicas mostraram-se comportamento similar ao encontrado na pesquisa realizada por Lelièvre (1996). Os dados obtidos mostram que em baixas concentrações de sólidos 55% e 60% as suspensões apresentam um comportamento próximo a de um fluido newtoniano, pois a relação da taxa de cisalhamento e tensão é praticamente linear. Para maiores concentrações de ossos as suspensões passam a exibir uma tendência ao comportamento pseudoplástico.



**Figura 6. 6** - Comportamento reológico das suspensões com diferentes concentrações de sólidos. (Suspensões com 0,2% de dispersante da marca Sokalan)

A transição do comportamento newtoniano para pseudoplástico é atribuída ao aumento da concentração de sólidos. Este fator dificulta a orientação das partículas em direção à tensão de cisalhamento elevando a viscosidade (Lélièvre, et al., 1996), conforme pode ser observado na Figura 6. 7.

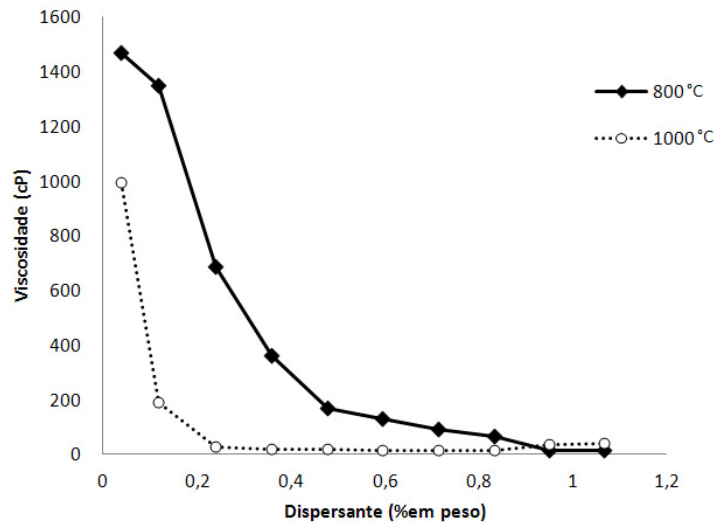


**Figura 6. 7** - Relação concentração de sólidos e viscosidade aparente (Suspensões com 0,2%, de dispersante da marca Sokalan. Taxa de cisalhamento  $26,4 \text{ s}^{-1}$ )

A influência da temperatura de calcinação sobre a viscosidade aparente da suspensão foi realizada para maior concentração de sólidos medida pelo viscosímetro (dispersante Sokalan, 65% de sólidos). A suspensão com 70% de sólidos não pode ser avaliada devido à elevada viscosidade da mesma, ao qual somente se conseguia as medidas de viscosidade quando os percentuais de dispersante eram superiores a 0,15%.

A Figura 6. 8 exibe as curvas de dispersão para os ossos calcinados a 800 e 1000°C, com concentração de sólidos de 65%. Verifica-se pela Figura 6.8 que o pó de ossos calcinado a 1000°C apresenta uma viscosidade inicial menor de que o pó calcinado a 800°C, além disso, a calcinação em maior temperatura propicia o uso de menor quantidade de dispersante para atingir uma viscosidade próxima à zero.

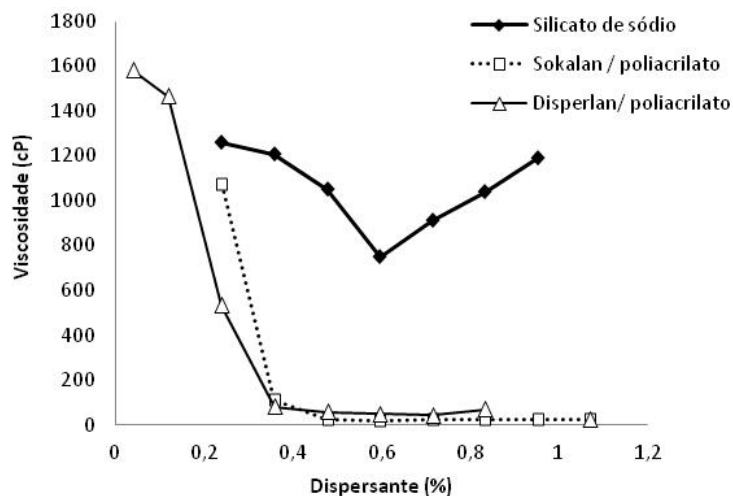
Segundo Reed (1998) isso ocorre devido à influência da área superficial. Partículas que possuem maior área superficial têm uma maior área de contato sólido-líquido (em relação ao volume da partícula). Por conseguinte, elas precisam de maior quantidade de dispersante para o recobrimento total das mesmas. O autor também explica que partículas menores necessitam de uma menor quantidade de dispersante para tornar efetiva a força de repulsão entre partículas. Assim, o fator de recobrimento deve ser preponderante para explicar o comportamento da Figura 6. 88, pois a fração média e grossa das partículas calcinadas a 800 e 1000°C são semelhantes (Tabela 6. 1), porém a 800°C as partículas possuem maior área superficial (Tabela 6. 2). Portanto, a fração mais fina está determinando a maior área superficial e explica a maior quantidade necessária de defloculante.



**Figura 6.8** - Avaliação da temperatura de calcinação sob a viscosidade aparente (Suspensão com 65% de sólidos e dispersa com Sokalan. Taxa de cisalhamento  $26,4 \text{ s}^{-1}$ )

Com intuito de aumentar o percentual de sólidos em suspensão além do dispersante Sokalan mais dois dispersantes de diferentes fabricantes foram testados: o silicato de sódio e o poliacrilato Disperlan. Os testes foram realizados para o pó de ossos calcinados a  $1000^\circ\text{C}$  devido a esse necessitar de uma quantidade de dispersante inferior ao material calcinado a  $800^\circ\text{C}$ .

A Figura 6.9 exibe os resultados referentes à efetividade dos dispersantes estudados. Como era de esperar a adição de dispersante na suspensão de ossos reduz a viscosidade da mistura. Nos resultados obtidos, a eficiência do silicato de sódio foi menor quando comparada com outros dispersantes de poliacrilato.

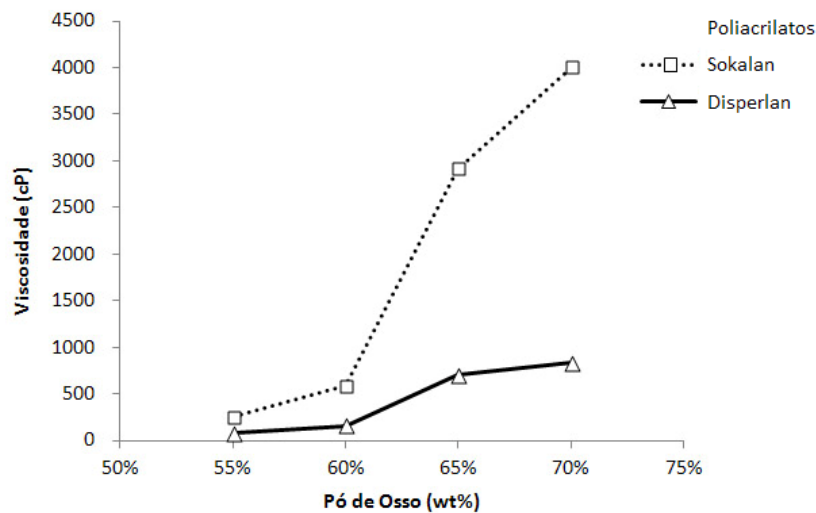


**Figura 6.9** - Influência do dispersante sob a viscosidade aparente. (Suspensão de ossos calcinados a  $1000^\circ\text{C}$  com 65% de sólidos. Taxa de cisalhamento  $26,4 \text{ s}^{-1}$ ).



De acordo com os dados obtidos e ilustrados na Figura 6.9 a viscosidade mínima atingida pelo silicato ficou em torno de 800cP, enquanto, a viscosidade mínima atingida pelos poliacrilatos (Sokalan e Diperlan) aproximou-se de zero, para a formulação com 65% de sólidos. Destaca-se também que a curva de dispersão para o silicato de sódio apresenta praticamente um ponto à dispersão, ou seja, a ausência de um intervalo de dispersão, praticamente, inviabiliza o uso industrial do silicato de sódio.

A Figura 6. 1010 faz um comparativo entre os poliacrilatos de dois fornecedores diferentes, exibindo a eficiência dos dispersantes em relação ao aumento da concentração de sólidos. Observa-se, na Figura 6. 1010, que a defloculação com Diperlan mostra-se mais eficiente do que com Sokalan conforme se aumenta a concentração de sólidos. Este fato pode estar relacionado ao peso molecular dos dispersantes, que de acordo com Ortega *et al.*, (1997) exerce grande influência sobre o comportamento e viscosidade das suspensões.



**Figura 6. 10** - Avaliação dos dispersantes de poliacrilato em relação à concentração de sólidos em suspensão. ( 0,15 % de dispersante em suspensão. Taxa de cisalhamento 26,4 s-1).

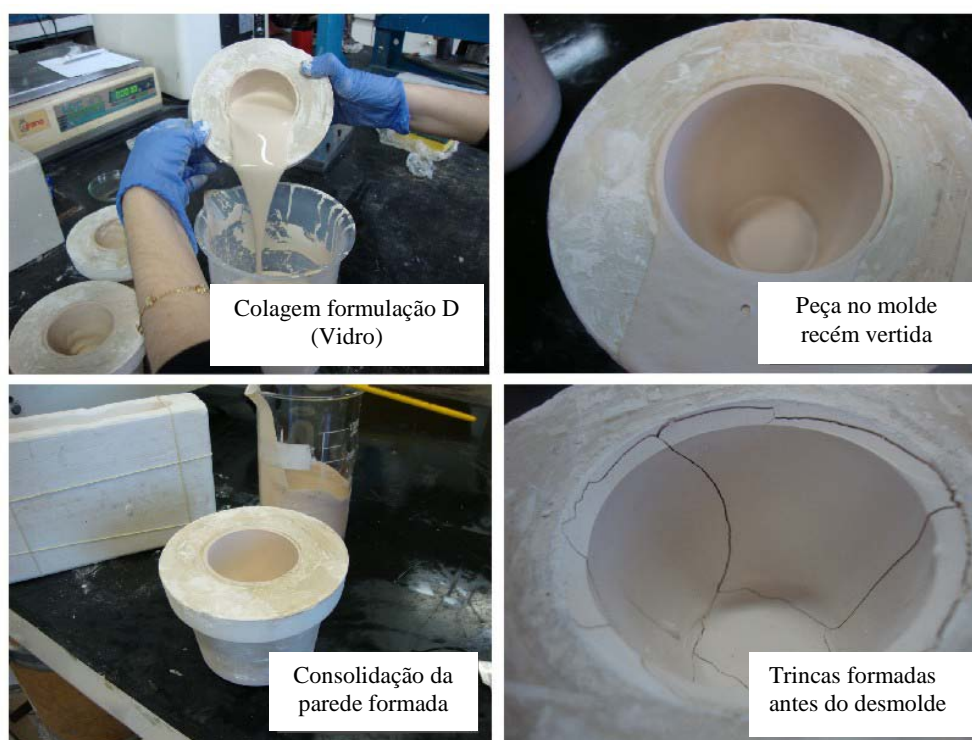
Segundo Leliève *et.al*, (1997) o uso de polieletrólitos tem apresentado grande eficiência na dispersão de suspensões de hidroxapatita (HAP), sendo possível preparar suspensões com uma concentração de 73% em peso de HAP. De acordo com Alatrasta (2008) dispersantes a base de poliacrilato estabilizam melhor suspensões de porcelana de ossos do que o dispersante silicato de sódio.

## 6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES DE PORCELANA DE OSSOS

As suspensões *A* (feldspato), *B* (espodumênio), *C* (wolastonita) e *D* (vidro) (Tabela 5.15) de porcelana de ossos deveriam conter o maior percentual de sólidos em suspensão, e viscosidade entre 600 a 900cP, valores de viscosidade estimado pelas indústrias de porcelanas. Por isso, os dados obtidos no estudo reológico do pó de ossos bovinos foram determinantes para a escolha do dispersante e temperatura de calcinação.

As suspensões foram preparadas com 70% de sólidos e com o dispersante Disperlan/Lambra s.a. As massas foram homogeneizadas em moinho utilizando um percentual de 0,15% de dispersante, valor esse, inferior ao necessário para atingir o ponto mínimo da curva de viscosidade, mas suficiente para otimizar a homogeneização.

Pré-testes de colagem foram realizados a fim de se obter um melhor conhecimento inicial do comportamento das suspensões (Figura 6.11), facilitando, deste modo, à caracterização e as condições de dispersão como a densidade, quantidade de dispersante, pH e potencial zeta.



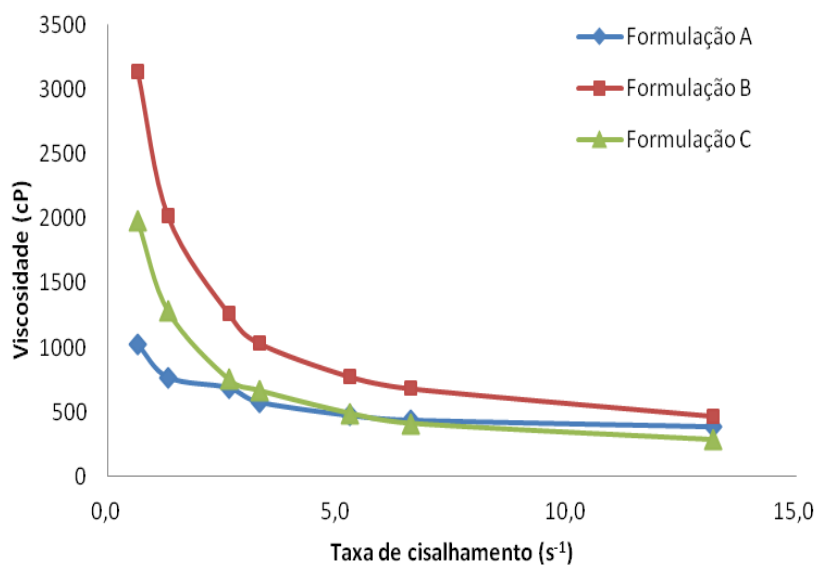
**Figura 6. 11** - Trincas nas peças da formulação *D*, formulação com vidro.

Os pré-testes, juntamente com a medição da viscosidade das suspensões retiradas diretamente do moinho, mostraram que a suspensão com vidro (formulação *D*) apresentava

um comportamento mais instável, como era esperado, a partir de experimentos anteriores ao presente trabalho e já publicados (BRAGANÇA e BERGMANN, 2009). Face a isso, essa formulação será analisada separadamente das outras formulações, no item 6.2.2: “Comportamento reológico da formulação de vidro”. Os resultados dos pré-testes também indicavam uma rápida formação de parede e trincas no material antes do desmolde (Figura 6.11).

### 6.2.1 Estudo Reológico das Formulações A, B e C

As curvas reológicas das formulações testadas, Figura 6.12, mostram que a viscosidade aparente das suspensões diminui à medida que a taxa de cisalhamento aumenta. Esse comportamento é característico de fluidos pseudoplásticos, e pode ser observado nas formulações A, B e C.



**Figura 6. 12** - Curva reológica das suspensões de formulação A, B e C. (0,15% de dispersante Lambra).

De acordo com a Figura 6. 12, a substituição parcial do feldspato por espodumênio e wollastonita (B e C) afetou diretamente a viscosidade aparente das suspensões. Embora o comportamento reológico das formulações permaneça igual a alteração na viscosidade das formulações B e C, em relação à formulação A, pode ser atribuída a uma variação granulométrica. Segundo Joaquim, et al.; (2001) a substituição das matérias-primas, mesmo que parcialmente, modifica a distribuição granulométrica, e esse é um dos fatores que afetam diretamente a curva de dispersão e a reologia das suspensões.

De acordo com os dados da análise granulométrica, o espodumênio (formulação *B*), apresenta o menor diâmetro médio de partículas. Tallon *et. al* (2010) explica que a redução do diâmetro das partículas aumenta área superficial das mesmas, e como consequência tem-se um aumento na viscosidade aparente das suspensões. Os dados do autor conferem com os resultados de viscosidade (Figura 6. 12) assim como os dados da Tabela 6. 3.

**Tabela 6. 3-** Análise granulométrica e área específica dos fundentes *A*, *B* e *C*

<b>Diâmetro (µm)</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Espodumênio</b>	<b>Wollastonita</b>
<b>10%</b>	1,88	0,88	5,01
<b>50%</b>	18,97	4,50	28,36
<b>90%</b>	56,39	12,96	153,58
<b>Diâmetro Médio</b>	24,57	5,85	55,26
<b>Sup. Específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	3,988	5,047	0,266

Devido à morfologia acicular da wollastonita, componente da formulação *C*, é esperado um pequeno erro nos dados de granulometria reportados na Tabela 6. 3, esse fato esta relacionado à técnica de caracterização utilizada (ver item 5.1.5). No entanto, os resultados da área superficial para esta matéria-prima, indicam que o tamanho de partícula da wollastonita deve ser maior que a dos componentes das demais formulações.

As diferenças nas propriedades superficiais, assim como no formato de partículas justificam o fato da suspensão de formulação *C* apresentar uma variação reológica, em relação à formulação *A*.

A Tabela 6.4 apresenta as densidades das suspensões avaliadas. Nessa é possível observar que as densidades apresentam uma média de 1,80 g/cm<sup>3</sup>. Os dados obtidos para densidade conferem com os registrados pela literatura, os quais, segundo Amarante (2001), devem se situar numa faixa entre 1,75 e 1,85 g/cm<sup>3</sup>. As informações exibidas na Tabela 6.4, mostram que as formulações *B* e *C* exibem uma elevada viscosidade inicial. A formulação *A*, de referência, foi propositalmente preparada com uma viscosidade um pouco maior da industrial, para permitir os ajustes necessários à comparação entre as formulações.

Os tempos de escoamento em copo Ford para as formulações *A*, *B* e *C* ficaram próximos aos padrões utilizados pela indústria (THOME, 2012) (Tabela 6.4). Os dados obtidos também estão de acordo com os resultados de viscosidade aparente, ou seja, maior viscosidade, maior tempo de escoamento.

**Tabela 6. 4** - Propriedades Reológicas das suspensões *A*, *B* e *C*  
(Suspensão com 0,15% dispersante. Taxa de cisalhamento de  $0,7s^{-1}$ . Escoamento em copo Ford n°4)

<b>Formulações</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>Densidade da suspensão</b> (g/cm <sup>3</sup> )	1,7958	1,8042	1,8167
<b>Viscosidade inicial</b> (cP)	1024,0	3584,0	1984,0
<b>Tempo de escoamento (s)</b>	82	142	71

As viscosidades das formulações com feldspato, espodumênio e wollastonita (*A*, *B* e *C*) foram corrigidas com acréscimos de 0,05% de dispersante, desde modo, significativas reduções nas viscosidades foram registradas (Tabela 6. 5). O total de dispersante utilizado foi 0,2 % para as formulações *A*, *B* e *C*.

Considera-se os valores de viscosidade, encontrados na Tabela 6. 5, praticamente otimizados à colagem industrial. Uma barbotina industrial (barbotina de referência Deca) utiliza viscosidade de ~800 cP e espessura de ~ 2 mm em 3 min, portanto, valores bastante próximos aos obtidos com as formulações de teste.

De acordo com Hermann (1989) a formação de paredes muito espessas em um curto intervalo de tempo pode ser resultado da falta de dispersão e/ou uma elevada tixotropia. Esses fatores levam a formação de defeitos nas peças processadas por colagem.

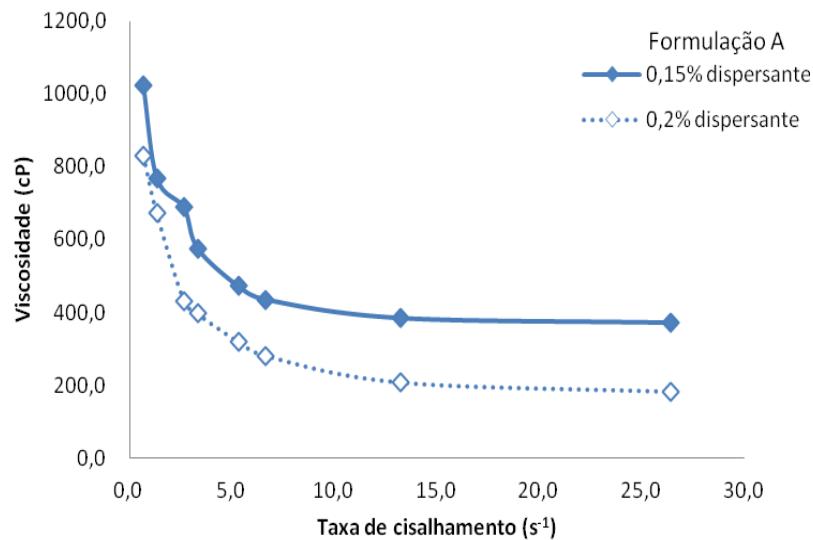
**Tabela 6. 5** - Otimização da viscosidade das formulações *A*, *B* e *C* e tempo de formação de parede.

	<b>Dispersante</b> (%)	Viscosidade (cP)	Formação de parede (mm)
formulação <i>A</i>	0,15	1024,0	3,58
	0,20	832	3,02
formulação <i>B</i>	0,15	3584	3,13
	0,20	576	3,04
formulação <i>C</i>	0,15	1984	3,58
	0,20	780	3,15

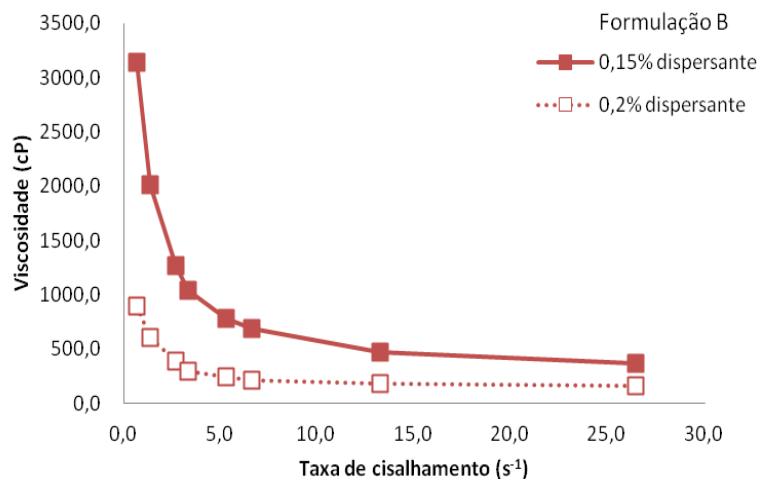
As Figuras 6.13, 6.14 e 6.15 ilustram as curvas reológicas do ajuste de viscosidade das formulações *A*, *B* e *C*, respectivamente. Observa-se, para todas as formulações, que a adição de dispersante não modifica a tendência das curvas, ou seja, o aumento da taxa de

cisalhamento reduz a viscosidade de todas as suspensões. As curvas características do comportamento pseudoplástico podem ser observadas pelo decaimento da curva de viscosidade aparente em relação ao aumento da tensão de cisalhamento.

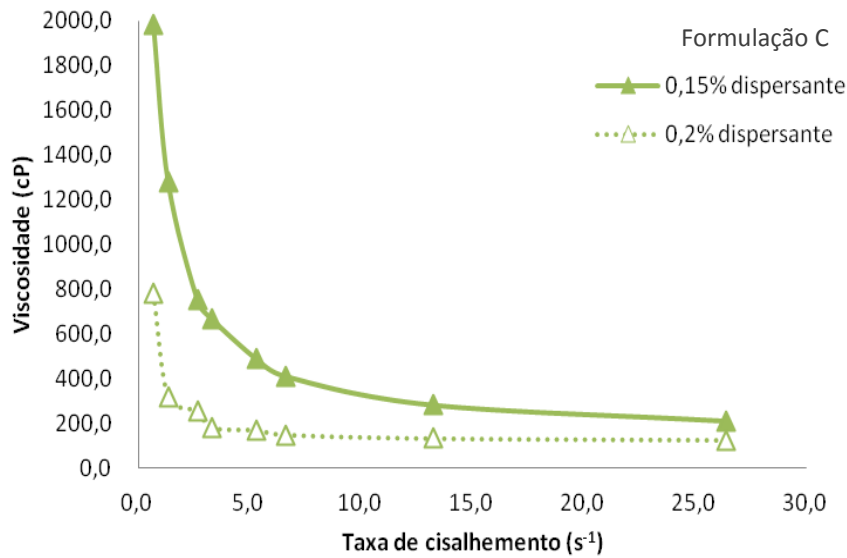
Os dados registrados no viscosímetro Brookfield para formulação A apontaram que a viscosidade aparente reduziu de 1024 cP para 832 cP, enquanto que para as formulações B e C os dados foram de 3584-576cP e 1984-780cP, respectivamente. Os resultados obtidos mostram a eficácia do dispersante utilizado.



**Figura 6. 13-** Curva reológica da formulação A (feldspato)



**Figura 6. 14 -** Curva reológica da formulação B (espodumênio)



**Figura 6.15** – Curva reológica da formulação C (wollastonita)

### 6.2.2 Estudo reológico das formulações A e D

Para que o vidro pudesse ser utilizado como fundente na formulação D procurou-se assemelhar os parâmetros de área superficial e granulometria desta matéria-prima com os parâmetros do fundente feldspato (Tabela 6. 1).

**Tabela 6. 6-** Granulometria e área específica dos fundentes feldspato (A) e vidro (D).

<b>Diâmetro (µm)</b>	<b>Feldspato</b>	<b>Vidro</b>
<b>10% &lt;</b>	1,88	1,20
<b>50% &lt;</b>	18,97	8,03
<b>90% &lt;</b>	56,39	31,77
<b>Diâmetro Médio</b>	24,57	12,63
<b>Sup. Específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	3,99	3,82

Com intuito de comparar as formulações A e D novas suspensões foram preparadas. Essas foram homogeneizadas em moinho por 5min, os dados de granulometria são apresentados na Tabela 6.7. A análise granulométrica mostrou que o diâmetro médio das partículas da formulação A é de 8,21 µm, enquanto que para a formulação D os dados registrados foram de 6,31 µm.

**Tabela 6. 7** - Granulometria das formulações *A* e *D* com 5min de homogeneização

<b>Diâmetro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><i>A</i></b>	<b><i>D</i></b>
<b>10% &lt;</b>	0,56	0,42
<b>50%&lt;</b>	4,32	3,40
<b>90% &lt;</b>	22,98	17,26
<b>Diâmetro Médio</b>	8,21	6,31

Os resultados reológicos de densidade e viscosidade das formulações testadas estão apresentados na Tabela 6.8. Os dados de viscosidade aparente mostram que a formulação *D* apresenta viscosidade inicial menor do que a formulação *A*. Embora com resultados de densidade semelhantes e viscosidade inicial menor a formulação com vidro apresentava instabilidade durante a colagem, isso resultava nas trincas ilustradas pela Figura 6.11. A instabilidade reológica de suspensões pela adição de vidro já havia sido verificada por Bragança e Bergmann (2009) para cerâmicas triaxiais. Os autores registraram que o acréscimo desse material eleva a tixotropia das porcelanas tradicionais.

**Tabela 6. 8-** Propriedades Reológicas das suspensões *A* e *D*

<b>Formulações</b>	<b><i>A</i></b>	<b><i>D</i></b>
<b>Densidade da suspensão (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	1,7968	1,7909
<b>Viscosidade inicial (cP)</b>	3584,0	2624,0

Diferente das formulações *A*, *B* e *C* com a formulação *D* não foi possível somente com o aumento no percentual de dispersante controlar a formação de parede durante o processo de colagem, e nem o aparecimento de trincas nas peças antes do desmolde (Figura 6. 11). Devido a isso se optou por aumentar o tempo de moagem dessa formulação, desde modo, se reduz a granulometria e como consequência tem-se um aumento no tempo de formação de parede (HERMANN, 1989). Para uma comparação direta os mesmos parâmetros foram determinados para formulação *A*. Os dados apresentados a seguir são resultados de um aumento no tempo de homogeneização e moagem das suspensões *A* e *D*, que passou de 5 min para 20 min, conforme exibido na Tabela 6.9.

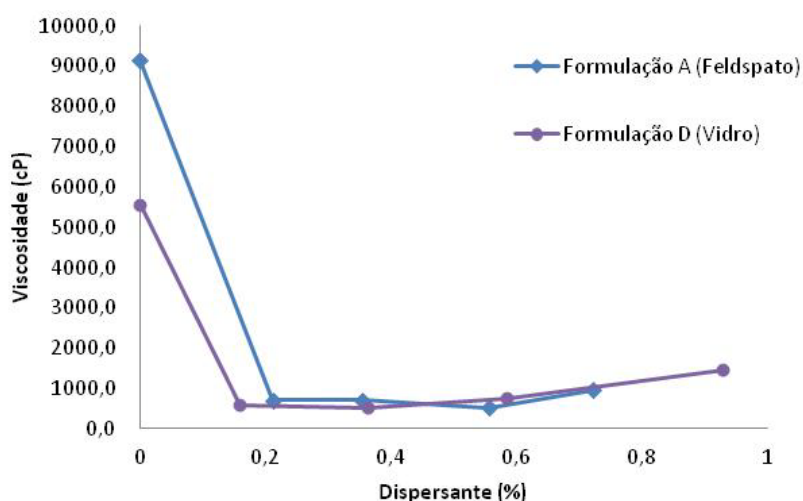


**Tabela 6. 9** - Granulometria das formulações A e D com 20min de moagem

Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	formulação A	formulação D
10% <	0,61	0,43
50%<	3,31	3,44
90% <	13,85	15,04
Diâmetro Médio	5,39	5,77

Os resultados de granulometria ilustrados na Tabela 6.9 mostram que o diâmetro médio das partículas da formulação A tiveram uma moagem superior ao das partículas da formulação D, contudo, a o diâmetro médio das partículas de A e D após 20 min de moagem assemelham-se entre si.

A Figura 6.16 exibe a influência da adição de dispersante sobre a viscosidade aparente das suspensões de formulação A e de D. Como era de se esperar o aumento no tempo de moagem também aumentou a viscosidade inicial das suspensões que passaram de 3584,0 – 9152,0 cP para formulação A e de 2624,0- 5568,0 cP para formulação D, isso ocorre devido ao aumento na área superficial das partículas e indica que as mesmas necessitarão de um percentual maior de dispersante (REED, 1995).

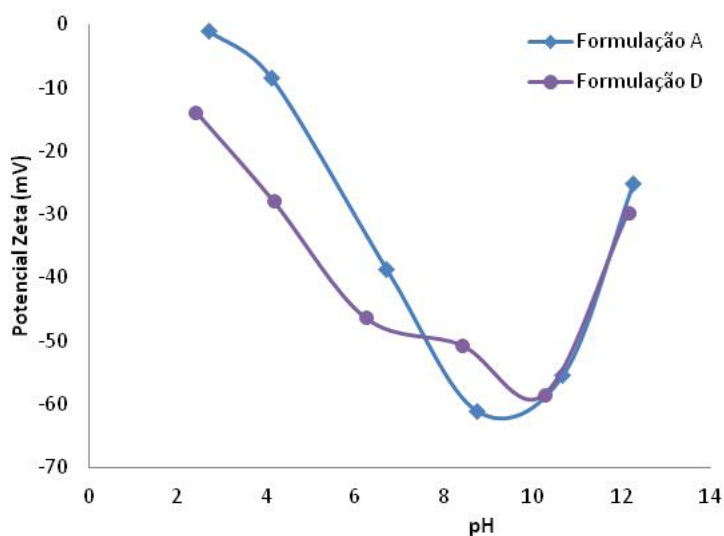


**Figura 6. 16** - Curvas de dispersão das formulações A e D (Taxa de cisalhamento  $0,7\text{s}^{-1}$ )

Conforme pode ser observado na Figura 6.16 o acréscimo de dispersante reduz a viscosidade aparente até um ponto mínimo, após esse, a viscosidade tende a aumentar. A formulação A necessitou de um percentual de dispersante maior do que a formulação D para

atingir o ponto mínimo. No entanto, as duas suspensões atingem a mesma viscosidade aparente com um percentual de ~0,3% de dispersante, cabe salientar que a moagem e homogeneização dessas formulações foram realizadas com 0,15% de dispersante, logo o total de dispersante utilizado foi de 0,45%.

Segundo Bragança e Bergmann (2009) o uso de vidro favorece a defloculação da suspensão de porcelanas, pois esta matéria-prima libera íons de hidroxila, sendo que a adsorção de  $\text{OH}^-$  sobre as partículas de caolinita promove a defloculação da barbotina, através do aumento da força de repulsão entre as partículas. Course e Manson (1996) propõem a ocorrência da lixiviação dos íons de vidro, íons alcalinos e alcalino-terrosos, levando ao aumento instantâneo no pH da suspensão. No entanto a dissolução do silicato só ocorre em um pH elevado ( $\text{pH} > 10$ ). No presente trabalho, este comportamento não é esperado tendo em vista que o pH da formulação com vidro foi de aproximadamente 6. No entanto, o fato do vidro agir como um dispersante, pode ser explicado por meio dos resultados de potencial zeta, Figura 6. 17.



**Figura 6. 17** - Curvas do potencial zeta em função do pH, para as formulações A e D

A Figura 6. 17 mostra que as curvas de mobilidade apresentam a mesma tendência para as formulações A e D. No entanto no pH natural das suspensões (aprox.6) os valores de potencial zeta são maiores para a formulação D, ou seja, a mobilidade das partículas é maior para a formulação D neste pH.

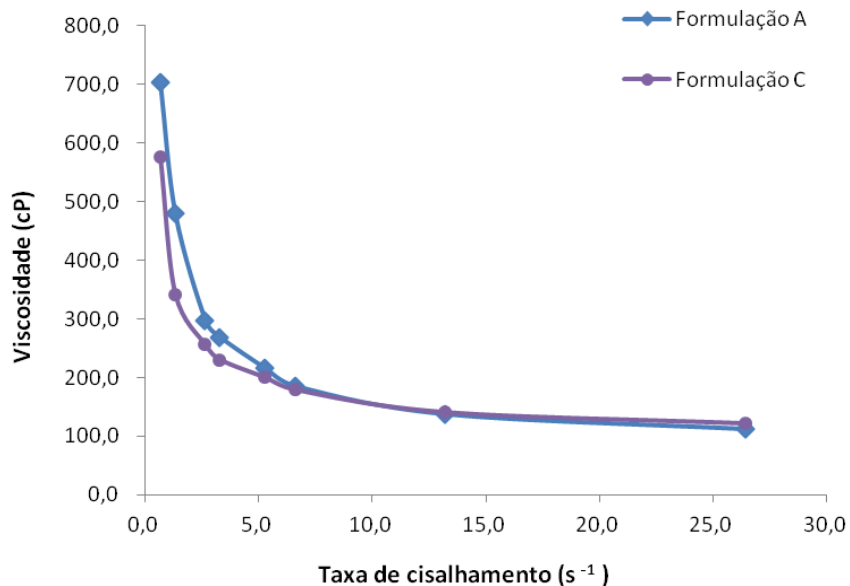
Os dados encontrados para o potencial zeta das formulações A e D, foram respectivamente de -30 e - 46. Observa-se que a maior mobilidade eletroforética é atingida entre os pHs de 6 a 10.

A Tabela 6. 10 apresenta os resultados de densidade e viscosidade aparente atingidos após a defloculação, esses, encontram-se dentro dos parâmetros estimados para a produção de porcelanas.

**Tabela 6. 10** - Propriedades das suspensões *A* (feldspato) e *D* (vidro)

Propriedades	formulação <i>A</i>	formulação <i>D</i>
Desidade ( $\text{g/cm}^3$ )	1,796	1,802
Área superficial do Fundente ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	3,98	3,82
Espessura de parade em 3min (mm)	3,14	3,02
Viscosidade $0.7\text{s}^{-1}$ (cP)	704,0	576,0
Tempo de escoamento (s)	58	62

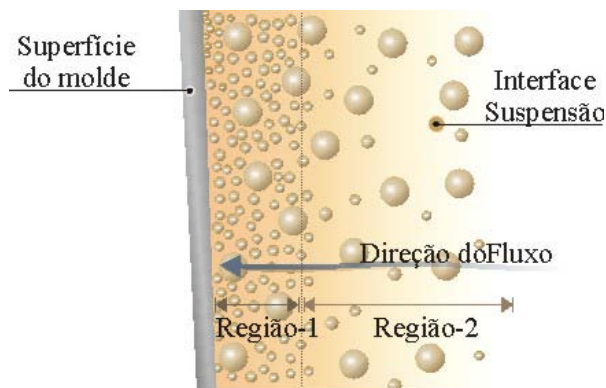
Conforme consta na Tabela 6. 10 a formulação *D* apresentou viscosidade aparente inicial (taxa de cisalhamento  $0,7 \text{ s}^{-1}$ ) menor que a formulação *A*. No entanto, as duas formulações apresentam comportamento pseudoplástico, conforme se observa na Figura 6. 18.



**Figura 6. 18** - Curvas reológicas das formulações *A* (feldspato) e *D* (vidro)

O aumento no tempo de moagem mostrou influenciar diretamente o tempo de colagem das peças. Segundo Ferreira (1998), no processo de colagem, a diminuição do tamanho de partículas leva a uma maior obstrução da capilaridade do molde. Reed (1995) afirma que menores partículas levam a um menor diâmetro do raio do capilar da parede formada, o que

dificulta a percolação da água. A distribuição granulométrica contendo partículas mais finas favorece a obstrução da porosidade superficial do molde de gesso, comprometendo a ação da capilaridade do mesmo, deste modo, se reduz a formação de parede (Figura 6. 19).



**Figura 6. 19** – Modelo esquemático para explicar o efeito de obstrução do molde (Fonte: Adaptado de FERREIRA, 1998).

Após o aumento no tempo de moagem e homogeneização, assim como o ajuste de viscosidade aparente, a formulação *D*, passou a apresentar desmoldagem das peças ( Figura 6.20) fato que não ocorria anteriormente ( Figura 6.11).

**Figura 6. 20** – Cadinho conformado por colagem: suspensão de formulação *D*

### 6.2.3 Propriedades das peças sinterizadas

As temperaturas de sinterização das peças (Tabela 6.11) foram definidas de acordo com o trabalho de Ballvé e Bragança (2010). Os autores testaram as mesmas formulações, porém a conformação das peças desenvolvidas por eles foram realizadas por prensagem enquanto que neste trabalho a conformação foi realizada por colagem.

Segundo Ballvé e Bragança (2010) a porcelana de ossos contendo somente feldspato

(idem a formulação A) alcança a gresificação em aproximadamente 1260°C, pois o feldspato propicia menor fundência quando comparado com formulações de porcelana de ossos que contém espodumênio, ou wollastonita, ou vidro. Para estas matérias-primas a gresificação é alcançada em aproximadamente 1200, 1200 e 1240°C, respectivamente.

Os testes aqui desenvolvidos alcançaram valores semelhantes ao referido trabalho. Estes resultados são discutidos nas Figuras 6.21 a 6.24.

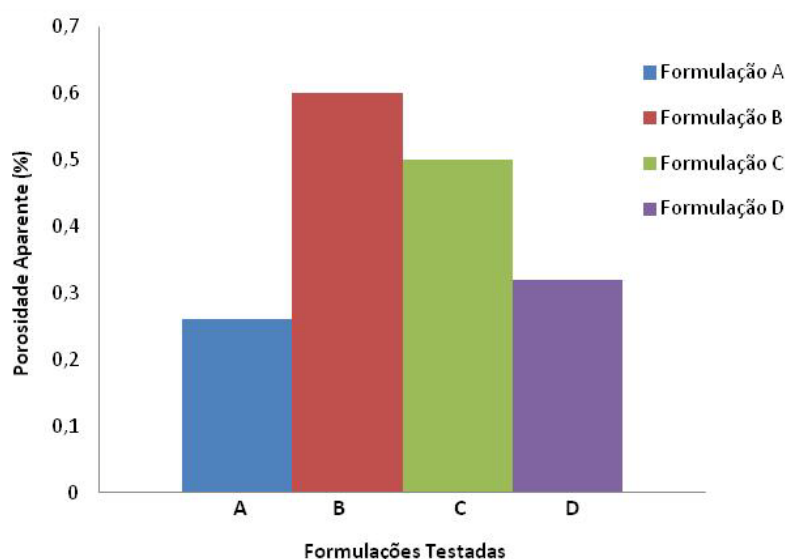
**Tabela 6. 11-** Temperatura de sinterização das formulações testadas

	formulação A	formulação B	formulação C	formulação D
<i>Sinterização (°C)</i>	1250	1200	1200	1240

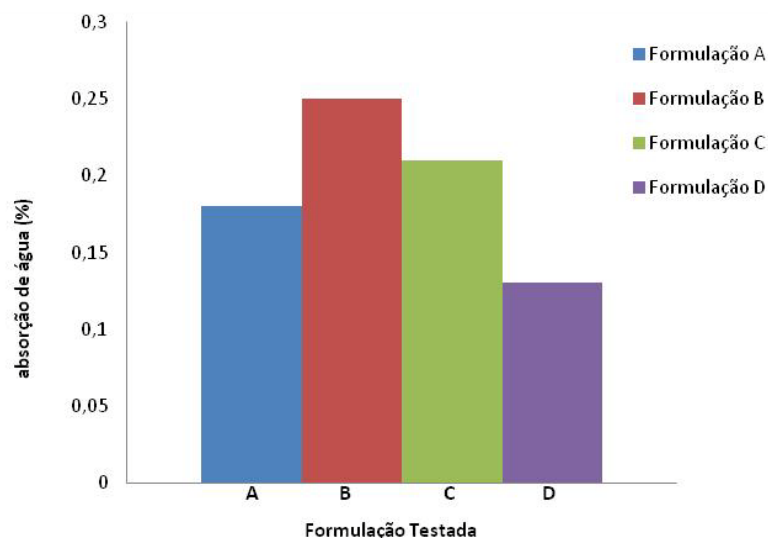
Os resultados de porosidade aparente para as formulações estudadas estão ilustrados na Figura 6.21 e de absorção de água na

Em decorrência das diferentes temperaturas de sinterização, a comparação da gresificação deve ser realizada com este cuidado.

Os dados obtidos mostram que as formulações B e C apresentam maior porosidade aberta do que as formulações A e D. No entanto pode-se verificar que todas as peças sinterizadas encontram-se dentro dos padrões que definem uma cerâmica como porcelana, ou seja, absorção de água inferior a 0,5%.



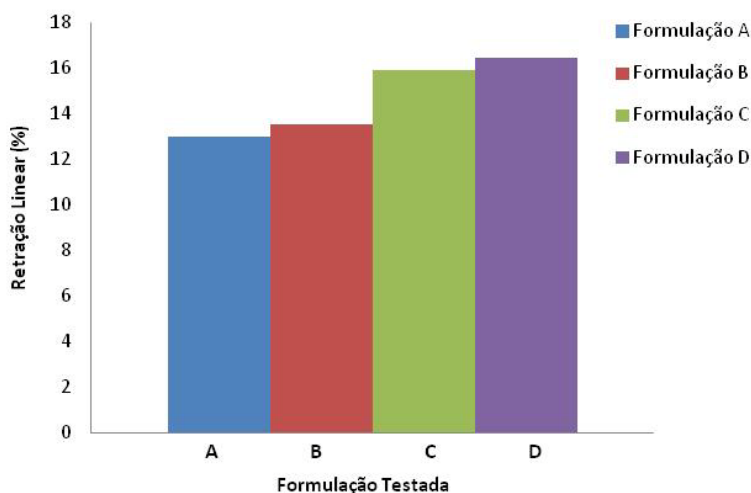
**Figura 6. 21** - Porosidade Aparente (%):formulações A,B,C e D para porcelanas.



**Figura 6. 22** - Absorção de água (%): formulações A, B, C e D para porcelanas.

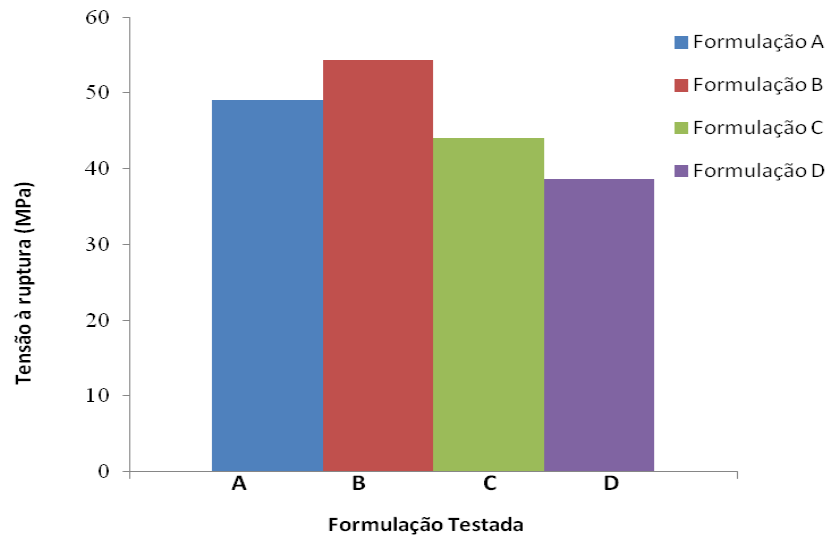
A formulação contendo espodumênio (formulação B) apresentou a absorção de água de 0,25% , repetindo praticamente o valor do trabalho de Ballvé e Bragança (2010), no qual foi encontrado o valor de 0,26% de absorção de água para peças prensadas.

A Figura 6. 23 ilustra os resultados de retração linear do corpos sinterizados. As informações obtidas mostram que as formulações apresentam uma reatação linear de 13 a 16%. Este valor é próximo ao encontrado pelas indústrias de porcelanas.



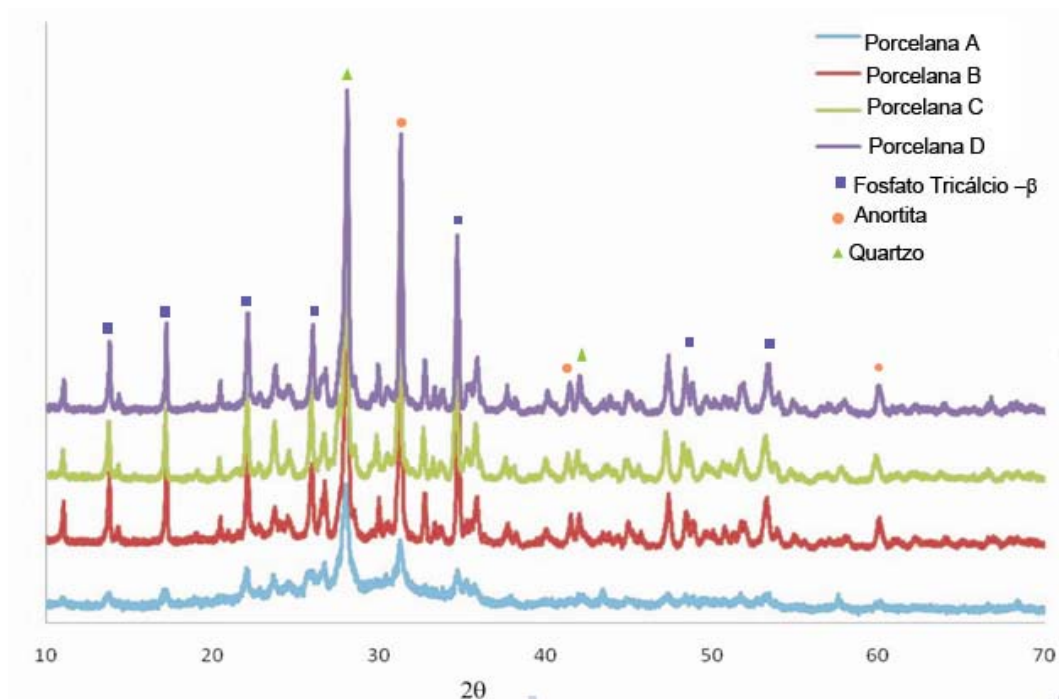
**Figura 6. 23**-Retração linear pós-queima (%): formulações A, B, C e D para porcelanas.

Os resultados experimentais dos ensaios de resistência à flexão, Figura 6. 24, para as formulações de porcelana de ossos desenvolvidas apresentam boa resistência mecânica, medida pela tensão de ruptura à flexão, com valores superiores ao exigido pela norma de porcelanatos (>45MPa).



**Figura 6. 24-**Tensão de ruptura à flexão corpos sinterizados

A análise cristalográfica das formulações de porcelana de ossos estudadas é apresentada na Figura 6. 25. Os dados obtidos mostraram, para todas as formulações estudadas a presença das fases cristalinas quartzo (ICDD 00-046-1045), anortita (IC-DD 01-086-1650) e tri-cálcio fosfato- $\beta$  (IC- DD 09-169). Portanto, a alteração de fundente não muda significativamente o desenvolvimento das fases minerais das formulações estudadas.



**Figura 6. 25-**Difratograma: formulações A,B,C e D para porcelanas.

## 7 CONCLUSÃO

A partir da investigação realizada neste trabalho, foi possível inferir as seguintes conclusões:

### *Quanto à avaliação da temperatura de calcinação dos ossos:*

A avaliação da influência da temperatura de calcinação sobre as propriedades dos ossos calcinados nas temperaturas de 800 e 1000°C, não mostrou alterações físico-químicas significativas, de acordo com as análises de distribuição de tamanho de partículas, difração de raios X, ATD/ATG e espectroscopia por infravermelho. No entanto, percebeu-se que a área específica diminuiu para temperatura de 1000°C, possivelmente ocorrendo agregação ou crescimento de grão na fração coloidal.

A temperatura de tratamento térmico mostrou forte influência sobre o comportamento reológico das suspensões, sendo que as amostras calcinadas a 800°C, devido a sua maior área específica, necessitaram de uma maior quantidade de dispersante, para que houvesse uma redução significativa de viscosidade aparente.

### *Quanto à avaliação do tipo de dispersante utilizado:*

Dentre os dispersantes testados o disperlan (Lambra/S.A) mostrou-se mais efetivo na defloculação de suspensões de ossos que tiveram aumento na concentração de sólidos em suspensão até 70%.

O dispersante silicato de sódio apresentou menor eficiência na dispersão, além disso a suspensão se mostrou instável, obtendo um único ponto de viscosidade mínima (curva concentração de dispersão x viscosidade) em vez de um patamar, como o desejado para a colagem.

### *Quanto ao estudo das propriedades reológicas das formulações com feldspato, espodumênio, wollastonita e vidro:*

As propriedades reológicas das diferentes formulações da porcelana de ossos foram avaliadas em relação à substituição parcial do fundente feldspato. Os resultados obtidos mostraram que a reologia das suspensões é afetada pelo tamanho, formato, área específica e distribuição granulométrica das partículas. Todas as formulações atingiram as propriedades reológicas conforme o recomendado pela prática industrial de porcelanas. As curvas exibiram comportamento pseudoplástico.



Foi possível, através do estudo reológico, produzir peças por colagem de qualidade e dentro dos padrões determinados para as porcelanas.

*Quanto à queima das formulações:*

A utilização de fundentes enérgicos (em substituição parcial ao feldspato potássico) como o espodumênio, wolastonita e vidro alcançaram menores temperaturas de queima. A wolastonita possibilitou a redução da temperatura pela reação do óxido de cálcio com a sílica, a alumina e os óxidos alcalinos, mesmo estes presentes em pequenas quantidades, o que ressalta sua importância. O espodumênio e o vidro fornecem os íons alcalinos de lítio e sódio, cuja atuação em silicatos reduz a temperatura de queima, por sinterização de fluxo viscoso.

Os resultados experimentais dos ensaios de resistência à flexão apresentam boa resistência mecânica, medida pela tensão de ruptura à flexão, com valores superiores ao exigido pela norma de porcelanatos (>45MPa). Todas as peças coladas ficaram com valores de porosidade e absorção de água típicos de porcelanas.

As formulações contendo feldspato, espodumênio, wollastonita ou vidro não apresentaram diferenças quanto à formação de fases cristalinas presentes, sendo detectado por difração de raios X somente as fases anortita, quartzo e fosfato- $\beta$  tricálcico.

## BIBLIOGRAFIA

ALATRISTA, Gerardo Augusto Vera. **Preparação e estabilização de uma suspensão cerâmica de porcelana de ossos**. São Paulo.2008 Dissertação (mestrado em engenharia) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

AMARANTE, J. Massas cerâmicas. **Apostila do SENAI**, São Bernardo de Campos/SP, 2001.

AOKI, Hideki, **Science and Medical Application of hydroxyapatite**. Ed.Jass. 1991

ARNALDO C. MORELLI E JOÃO B. BALDO. **Barbotinas Cerâmicas Contendo Rejeito de Vidro Soda Cal Para Maturação em Baixa Temperatura** Cerâmica Industrial, 8 (3) Maio/Junho, 2003

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **ASTM C-373/94-88** - Test method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **ASTM C-210/95** - Test method for reheat change of insulating firebrick.

BALLVÉ, M.P; BRAGANÇA, S. R. **Novos fundentes para produção de porcelana de ossos**. Cerâmica 56, p. 57-65, 2010.

BARBA, Antonio; BELTRAN, Vicente; FELÍU, Carlos; et al.; **Materias primas para fabricación de soportes de baldosas cerâmicas**. 2ª ed.Castellón: Instituto de Tecnologia Cerâmica. 2002

BRAGANÇA, S.R. **Apostila sobre propriedades das barbotinas e da colagem. Material didático utilizado nas aulas de Cerâmicos II**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS – s.d

BRAGANÇA, S. R; BERGMANN, C. P. **Porcelain Casting Slips Formulated with Waste Glass**, Int. J. Appl. Ceram. Technol, v.6 , p.264–269, 2009.

BRAGANÇA, S, R; BERGMANN, C, P. **Produção de porcelana de ossos e caracterização de suas propriedades técnicas**. Cerâmica 52, 322 (2006) 205-212

BRAGANÇA, S.R; LENGLER, H.C. M; BERGMANN, C.P. **Rocha com espudomênio como fundente para massas cerâmicas tradicionais**. Cerâmica. 56, p. 297-299. 2010

BORÉM, J. L. S. **Aproveitamento Integral de resíduos de abate de bovinos**. Fundação Universidade Federal do Tocantins, como parte dos requisitos de avaliação da disciplina Tecnologia de Carnes, Pescados e Derivados. Colegiado do curso de Engenharia de Alimento. Palmas – TO 2010.

BROOKFIELD. **A guide to getting more from your Brookfield viscometer**. Guide of Brookfield viscometer. s.d

CALLISTER, W. D. **Ciência dos materiais - Uma introdução**. 7ª Edição. John Wiley & Sons. Editora – LTC, 2009

CARTER, C. Barry ; NORTON, M. Grant. **Ceramic Materials. Science and Engineering**. Springer ,2007. 848p

CARTY, M.W; Senapati U., Porcelain. J. Am. Ceram. Soc., 81, 1, 3-20, 1998

COOPER, J. J. Bone for Bone China. **British Ceramic Transactions**, v. 94, n. 4, p. 165 - 168, May. – 1995

COSTA, A.C. F. M; LIMA, M. G; LIMA, L. H. M; et al. **Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4.3 (2009) 29-38

COURSE, W. C. La e MANSON, W. **Glaze Problems From a Glass Science Perspective**, Science of Whitewares. eds., V. E. Henkes, G. Y. Onoda, and W. M. Carty. American Ceramic Society, Westerville, OH, 339–356, 1996.

DINGER, D.R **Rheology for Ceramists**. Ed. Amer Ceramic Society.2002

DINGER,D.R. Characterization Techniques for Ceramists. Ed. Amer Ceramic Society.2006

FERREIRA, J.M.F. **Role of the clogging effect in the slip casting process**. Journal of the European Ceramic Society Volume 18, Issue 9, 1998, Pages 1161–1169

FONSECA, L. B. **Desenvolvimento e Validação de Método de Dissolução Aplicado a Suspensões Oraís de Nimesulida**. Rio de Janeiro, 2007. Dissertação ( mestrado em farmácia) Universidade Federal do Rio de Janeiro –UFRJ.

FRANKLIN, C.E.L; FORRESTER, A.J. **The Development of Bone China**. Trentham Gardens, 22<sup>nd</sup> 1974.

FREITAS, J; ARGENTIN, P.M. **Mineralogia: K-Feldspatos**. Trabalho apresentado à disciplina de mineralogia. Universidade de Campinas – UNICAMP, 2010.

GOMES, C. M., REIS J. P. dos, LUIZ J. F., OLIVEIRA A. P. N. de, HOTZA, D. **Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas Cerâmica 51 (2005) 336-342.**

GONÇALVES, Paulo Sérgio. **A Influência do caulim nas características reológicas dos esmaltes cerâmicos**. Dissertação para obtenção do título de mestre em Ciência na área de tecnologia nuclear –Materiais. São Paulo - IPEN

GOUVÊA, D; BERNARD, S; ALATRISTA, G.A.V; TOFOLLI, S.M. **Efeitos da temperatura de calcinação nas propriedades dos ossos bovinos para fabricação de porcelana de ossos**. Cerâmica 53 (2007) 423-428

GOUVÊA, D; ALATRISTA, G. A.V; BRITO, S.L.M. **Surface modification of bovine bone ash prepared by milling and washing process.** *Ceramics international* v.35 p.3043-3049. 2009

HERLIANSYAH, M.K; HAMDI, M; EKTESSABI, A. ide; WILDAN; M.W; TOQUE, J.A. **The influence of sintering temperature on the properties of compacerd bovine hydroxyapatite.** *Materials Science and Engineering C* 29.2009.

HERRMANN, R. Slip casting in practice. **Ceramics Monographs-** Handbook of Ceramics, Verlag Schimdt GmbH Freiburg i. Brg 1989.

HOSHI, K. **Fine structure of bone matrix calcification.** *Journal of Oral Biosciences* . v 54, p. 19–24, 2012.

HOTZA, Dachamir. **ARTIGO REVISÃO: Colagem de Folhas Cerâmicas** *Cerâmica* vol.43 no.283-284 São Paulo Sept./Oct./Nov./Dec. 1997

HOTZA, Márcio Dachamir; FREDEL, C; NETO, João B. Rodrigues e ALARCON, Orestes E.**Influência da adição de defloculante, ligante e partículas de alumina no comportamento reológico de suspensões a base de frita e caulim** *Quím. Nova* vol.21 no.4 São Paulo 1997.

IBGE. Referência obtina na internet <[http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia\\_visualiza.php?id\\_noticia=2241&id\\_pagina=1&titulo=PPM-2011:-rebanho-bovino-cresce-1,6%-e-chega-a-212,8-milhoes-de-cabecas](http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=2241&id_pagina=1&titulo=PPM-2011:-rebanho-bovino-cresce-1,6%-e-chega-a-212,8-milhoes-de-cabecas)> acesso em 09/05/2012

IQBAL, Y.; MESSER, P. F.; LEE, W. E. **Microstructural Evolution in Bone China.** *British Ceramic Transactions*, v. 99, n. 5, p. 193 - 199, - 2000.

KARAA, Alpagut.; STEVENSB, Ron. **Characterisation of biscuit fired bone china body microstructure. Part I: XRD and SEM of crystalline phases** *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 731–736

KINGERY, W.D; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R **Introduction to Ceramics.** 2ºed. Ed John wiley & Sons, 1975.

KUSRINI, E; SONTANG, M. **Characterization of x ray diffraction and electron spin resonance:Effects of sintering time and temperature on bovine hydroxyapatite.** *Radiation Physics and Chemistry* 81, p.118–125, 2012.

KRZYSZTOF, G. **Composition and ceramic properties of ball clays for porcelain stoneware tiles manufacture in Poland.** *Clay Science* v. 51, p. 74-85. 2011.

LELIÈVRE, F; ASSOLLANT, D. B; CHATIER, T. **Influence of power characteristics on the rheological behavior of hydroxyapatite slurries.** *Journal of materials science: Materials in medicine* 7, p.489-494, 1996.

LENGLER, H.C. M. **Controle da porosidade em fases vítreas formadas pela ação de fundentes em cerâmicas gresificadas.** Porto Alegre, 2006. Dissertação ( mestrado em engenharia de materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFGRS. 2006

LUZ, Adão Benvindo da; CAMPOS, Antonio Rodrigues de; CARVALHO, Eduardo Augusto de; BERTOLINO, Luis Carlos. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Rio de Janeiro/ CETEM-CNPQ 2005 pg.231 a 262

LUZ, A.P., RIBEIRO,S. **Use of glass waste as a raw material in porcelain stoneware tile mixtures**. *Ceramics International* 33 (2007) 761–765

MACHADO, Fernando Machado. **Aproximação De Galerkin Mínimos-Quadrados De Escoamentos Axissimétricos De Fluido Herschel-Bulkley Através De Expansões Abruptas**. Porto Alegre, 2007. Dissertação (mestrado em engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS.

MANUEL, J; RIBEIRO, P.M; ABRANTES, J.C. Castro. **Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo**. *Cerâmica Industrial* v.6, 2001.

MENEZES, R. R; FERREIRA, H. S; Neves G. de A; FERREIRA ,H. C. . **Caracterização de argilas plásticas do tipo “ball clay” do litoral paraibano** *Cerâmica* 49 (2003) 120-127

MIRANDA, C. M. da Rocha. **Argilas para Aplicação na Indústria de Louça Sanitária: design e fabrico**. Portugal, 2008. Dissertação ( mestrado em engenharia cerâmica e do vidro) Universidade de Aveiro

MIRANDA, Cristiane Richard de. **Pastas de cimento de alta compacidade para poços de petróleo - processo de formulação, propriedades reológicas, resistência mecânica e química**. Rio de Janeiro, 2008. Tese ( doutorado em ciência de materiais). Instituto militar de engenharia.

MIYAHARA, R.Y.; GOUVÊA, D. TOFFOLI, S.M. **Propriedades cerâmicas de porcelana de ossos**. 17° CBECIMat, 2006.

MORELLI, Arnaldo C. e BALDO, João B. **Barbotinas Cerâmicas Contendo Rejeito de Vidro Soda Cal Para Maturação em Baixa Temperatura** *Cerâmica Industrial*, v.8, p. 42-46, 2003.

MUKHOPADHYAY, T.K.; GHOSH, S; GHATAK, S. **Phase analysis and microstructure evolution of a bone china body modified with scrap addition**. *Ceramic International* 37 (2011) 1615-1623

OLIVEIRA, Barbara Ferreira de; SILVA, Marcia Almeida; FREITAS, Marina Soares de. **Secagem de materiais cerâmicos**. Trabalho de graduação apresentado a Universidade Estadual Do Norte Fluminense Darcy Ribeiro centro De Ciência E Tecnologia laboratório De Materiais Avançados 2010 site <http://pt.scribd.com/doc/33645084/Secagem-dos-Materiais-Ceramicos> acesso em 13/07/2012

OOI ,C.Y; HAMDI, M; RAMESH, S. **Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone**. *Ceramics International* 33 p.1171–1177, 2007.

ORTEGA F.S; PANDOLFELLI, V.C; RODRIGUES, J.A; SEPULVEDA, P.A. **Defloculação e Propriedades Reológicas de Suspensões de Alumina Estabilizadas com Dispersantes Poliacrílicos**. Cerâmica Industrial, 2 (5/6) Setembro/Dezembro, 1997

POKORNY, Andrea. **Obtenção E Caracterização De Espumas Vítreas A Partir De Resíduos De Vidro Sodo-Cálcico E Calcário Dolomítico Como Agente Espumante**. Dissertação/ para obtenção do título de mestre em engenharia. UFRGS. 2006

RADO, P. **Bone China**, Cermics Monographs- A Handbook of Ceramics, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg. (1981)

RAMOS, Leonardo José. **Feldspato: Balanço mineral Brasileiro**. 2001

ABIEC – Associação Brasileira das Indústrias exportadoras de Carne - **Rebanho Bovino Brasileir**. Disponível em: < [http://www.abiec.com.br/3\\_rebanho.asp](http://www.abiec.com.br/3_rebanho.asp)> acesso em 05/03/2012

REED, J.S. **Principles of Ceramics processing**. Ed. John wiley & Sons. 2<sup>nd</sup> ed. 1998

RODRIGUES, Carla Maria Vieira. **Optimização da Barbotina para Enchimento de Alta Pressão de Artigos de Porcelana** Projecto de estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, 2009

ROGERS, A.F e KERR, P.F. **Optical Mineralogy**. Hardcover 2<sup>a</sup> ed., New york : McGraw-Hill , 1942.

SADEGHIAN, Z; HENRICH, J.G. **Preparation of highly concentrated aqueous hydroxyapatite suspensions for slip casting**. Journal of materials science. v. 40, n17, 2005.

SANTOS, Persio de Souza. **Ciência de tecnologia das argilas**. 2ed. São Paulo. Edgard Blucher. Volume 1 e 2 1992.

SHI, C.G; LOW, I.M. **Effect of spodumene additions on the sintering and densification of aluminum titanate** Materials Research Bulletin, Vol. 33, No. 6, pp. 817–824, 1998

SILVA , Angelus Giuseppe Pereira ; JÚNIOR , Clodomiro Alves. **A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização**. Cerâmica vol.44 n.290 São Paulo; 1998.

SILVA , S. P.. **Balanço mineral Brasileiro**. 2001

SOUZA, P.S. **Sítios preferências de substituição de Cd e Sr: previsão teórica baseada em métodos de ligação forte, Hückel estendido**. Dissertação para obtenção do título de mestre em física. Pontifícia Universidade Católica –PUC. Rio de Janeiro 2011

TALLON, C; LIMACHER, M; FRANKS, G. V. **Effect of particle size on the shaping of ceramics by slip casting** .Journal of the European Ceramic Society v. 30, p. 2819–2826, 2010.

TELOEKEN, A.C. **A utilização De lodo galvânico como matéria-prima em cerâmica vermelha: obtenção, caracterização de propriedades tecnológicas e aspectos ambientais.**

Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande Do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2011.

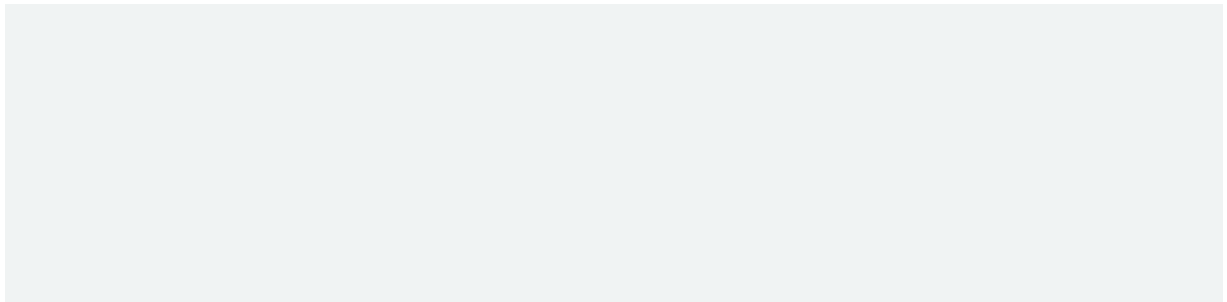
THOMÉ, Ricardo. 12/06/2012 Porto Alegre. Entrevista concedida ao Autor

VAN VLACK, Lawrence Hall. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos** ; São Paulo,Edgard. Tradução Cid Silveira e Shiroyuki Oniki. 1920

XIN XU, Marta I.L.L; OLIVEIRA, Renli Fu; FERREIRA , José M.F. **Effect of dispersant on the rheological properties and slip casting of concentrated sialon precursor suspensions** Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 1525–1530

WARDELL, Sasha. **Porcelan and Bone China.** Rambush: Crowood Press. 2004 176pg.

WORRALL, W.E. **Clays and ceramic raw materials.** 2<sup>nd</sup> ed. London Elsevier applied science publisher 1986. 239p.







#### Formulação A - Feldspato

Composição : 50% pó de Ossos  
25% caulim  
25% feldspato  
1% ballclay

Dispersante : Disperlan (Lambra/ S.A)  
concentração de 0,2%

Teor de sólidos em suspensão 70%

Densidade da barbotina: 1,795 g/cm

Viscosidade Aparente: 832cP



#### Formulação B - Espodumênio

Composição : 50% pó de Ossos  
25% caulim  
15% feldspato  
10% espodumênio  
1% ballclay

Dispersante : Disperlan (Lambra/ S.A)  
concentração de 0,2%

Teor de sólidos em suspensão 70%

Densidade da barbotina: 1,804 g/cm

Viscosidade Aparente: 576cP



#### Formulação C - Wollastonita

Composição : 50% pó de Ossos  
25% caulim  
15% feldspato  
10% wollastonita  
1% ballclay

Dispersante : Disperlan (Lambra/ S.A)  
concentração de 0,2%

Teor de sólidos em suspensão 70%

Densidade da barbotina: 1,816 g/cm

Viscosidade Aparente: 780cP



#### Formulação D - Vidro

Composição : 50% pó de Ossos  
25% caulim  
15% feldspato  
10% vidro  
1% ballclay

Dispersante : Disperlan (Lambra/ S.A)  
concentração de 0,3%

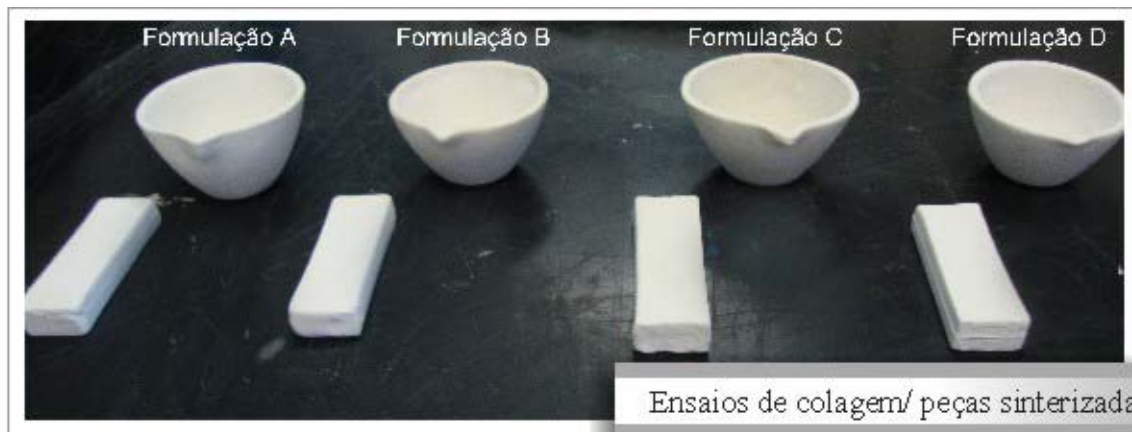
Teor de sólidos em suspensão 70%

Densidade da barbotina: 1,802 g/cm

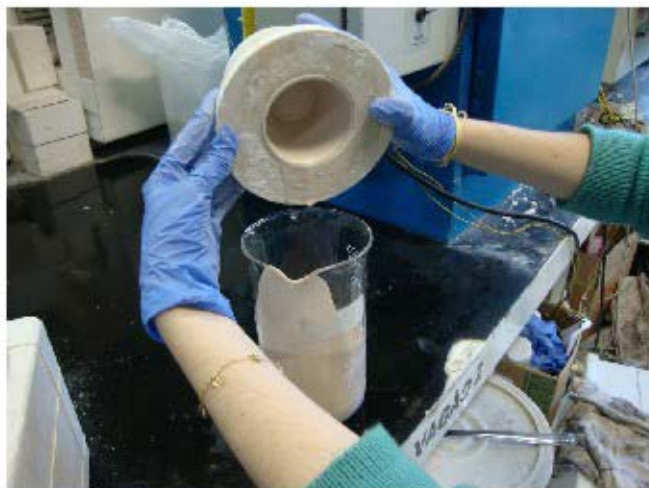
Viscosidade Aparente: 448cP



Observação: Formulação corretamente defloculada conforme pode-se observar na Figura a espessura das paredes formadas.



Ensaio de colagem/ peças sinterizadas  
 Cadinhos: Formação de parede (3 min)  
 Amostras de Barras para ensaio de flexão por 4 pontos.



Ensaio de colagem/ peças sinterizadas  
 Xícaras: Colagem  
 Secagem  
 Peça a verde e sinterizada