GERARDO AUGUSTO VERA ALATRISTA

PREPARAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE UMA SUSPENSÃO CERÂMICA DE PORCELANA DE OSSOS

Dissertação de Mestrado, apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

SÃO PAULO

2008

GERARDO AUGUSTO VERA ALATRISTA

PREPARAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE UMA SUSPENSÃO CERÂMICA DE PORCELANA DE OSSOS

Dissertação de Mestrado, apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Orientador:
Professor Doutor Douglas Gouvêa

SÃO PAULO

2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Alatrista, Gerardo Augusto Vera
Preparação e estabilização de uma suspensão cerâmica de porcelana de ossos / G.A.V. Alatrista. -- ed.rev. -- São Paulo, 2008.
88 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Materiais cerâmicos 2.Porcelana I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado a minha família:

Meus pais:

Rosa Angélica Alatrista Retamoso

e Guidorlando Alejandro Vera Vera

Meu irmão Christian Alejandro Vera Alatrista

Minha prima-irmã Lizbeth Ayarza Vera.

Minha avó: Maria Isabel Vera Chirinos.

Minhas tias:

Aida Vera Vera e Isolina Vera Vera.

A meu amor Gaby Vito Aguilar.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ser o criador de todo, por me dar uma família espetacular, por me guiar em toda a minha vida e por me rodear de todas as grandes pessoas que conheci na minha vida.

Agradeço a o Professor Dr. Douglas Gouvêa pela oportunidade como seu orientando e pela grande ajuda e amizade, agradeço também a todos os meus professores que durante o mestrado passaram todo o seu conhecimento e experiências para a minha formação Professional.

A todas as pessoas que me acompanharam e ajudaram na realização deste trabalho a meus companheiros de trabalho Silvio, Pilar, Ricardo, Alex, Fausto, Giba, Carola, Flavia.

A meus amigos Juan Carlos, Ivan, Liz, Jenny, Edward, Edgardo, Gabriel por todos os seus conselhos, vivencias e amizade, muito obrigado.

Em geral quero agradecer a todas as pessoas que tenham vivido comigo durante a realização deste trabalho e por ter me brindado com todo o seu apoio, colaboração e amizade.

Agradeço á Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, (CAPES) que financiou o trabalho de mestrado e a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela excelente infra-estrutura e pela oportunidade de ser parte desta prestigiosa instituição.

MUITO OBRIGADO

RESUMO

O estudo da dispersão e estabilização de barbotinas de porcelana de cinza de ossos é uma etapa muito importante no processo de conformação de peças cerâmicas, assim como também a etapa de obtenção da sua principal matéria-prima que é a cinza de ossos, devido a que constitui 50% em peso da porcelana e por ser uma matéria-prima renovável, reciclável e com alto valor agregado na fabricação de porcelana.

Neste trabalho se investigou a influência das temperaturas de calcinação dos ossos (700, 800, 900 e 1000 ^{o}C) moídos e lavados, no seu tamanho, forma das partículas, composição química, comportamento elétrico superficial das partículas com o meio líquido, grupos funcionais e possíveis contaminantes nas superfícies das partículas dos ossos calcinados, que poderiam prejudicar a preparação de barbotinas de porcelana de ossos.

Mostra-se também a dispersão, preparação e a estabilização da mistura de porcelana de ossos (50% cinza de ossos, 25% de caulim, 25% de feldspato) por meio dos ensaios de viscosidade e mobilidade eletroforética, conseguindo dispersar, homogeneizar e estabilizar as suspensões de porcelana de ossos aplicando tempos de envelhecimentos apropriados.

Palavras-chave: Porcelana de ossos. Estabilização de suspensões. Mobilidade eletroforética.

ABSTRACT

The study of the dispersion and stabilization of slip casting of bone porcelain is a very important stage in the process of preparation of suspensions ceramic, as well as the obtaining of its main material, that it is the bone ash, so that it constitutes 50% in weight of dry mass, and also that is one raw material renewable, recyclable and with high value added in the porcelain production.

In the present research, the influence from the calcination of bovine bones to different temperatures (700, 800, 900 and 1000 ^{o}C) was investigated besides the size and form of the particles, variation in its chemical compositions, variations in its electric superficial behavior of the particles in contact with the liquid medium and also the groups present functional in the particles of ash of bones, kaolin and feldspar.

Reveals the behavior of the particles during the dispersion and stabilization of the bone porcelain (50% ash of bones, 25% kaolin, 25 % feldspar) by means of the tests of viscosity and electrophoretic mobility, being able to disperse, to homogenize and to stabilize the suspensions of bone china with appropriate ageing time.

Keywords: Bone porcelain. Suspensions stability. Electrophoretic mobility

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina 1:1 do argilomineral caulinita, (COELHO; SANTOS; 2007) 7

Figura 2 - Fluxograma simplificado do beneficiamento a úmido do caulim, (LUZ; CHAVES; 2000).....8

Figura 3 - Reações de transformação da caulinita durante o aquecimento. 9

Figura 4 - Célula unitária do feldspato mostrando os tetraedros de sílica e tetraedros de alumínio-oxigênio, as esferas são os cátions presentes. 10

Figura 5 - Estrutura cristalina da hidroxiapatita, principal constituinte dos ossos, (PERALTA; 2003).....11

Figura 6 - Estrutura 2:1 da montmorilonita, indicando uma folha octaédrica no meio de duas folhas tetraédricas, (COELHO; SANTOS; 2007). 15

Figura 7 – Esquema da unidade repetitiva da cadeia do dispersante poliacrilato de sódio, (OLIVEIRA, et al.; 2000) 16

Figura 8 - Modelo de viscosidade de placas paralelas separadas por um fluido 18

Figura 9 - Perturbação das linhas de fluxo pela adição de partículas, (BOTELLA; 2005). 19

Figura 10 - Comportamentos básicos de fluidos que independem do tempo, (OLIVEIRA, et al.; 2000).....22

Figura 11 - Modelos de viscosidade que dependem do tempo 23

Figura 12 - Mecanismos de estabilização de suspensões por: a) cargas elétricas na superfície, b) adsorção de polímeros e c) adsorção de moléculas ionizadas ou polieletrólitos, (OLIVEIRA, et al.; 2000). 25

Figura 13 - Variação do potencial em função do pH, indicando regiões estáveis nos valores de pH mais afastados do ponto de carga nulo, (BOTELLA; 2005). 27

Figura 14 - A dupla camada elétrica, mostrando a distribuição de íons positivos e negativos em torno ao colóide carregado, (OLIVEIRA, et al.; 2000). 27

Figura 15 - Queda do potencial elétrico de superfície ψ_o em função da distância no interior das camadas de Stern e difusa, (OLIVEIRA, et al.; 2000).....28

Figura 16 - Energias potenciais de interação atrativa, repulsiva e total, indicando a barreira de energia contra a aglomeração de acordo com a teoria DLVO - mecanismo eletrostático, (OLIVEIRA, et al.; 2000). 31

Figura 17 - Curva de energia potencial indicando o mínimo secundário onde as partículas se aglomeram até uma força aplicada as desloque do equilíbrio, (OLIVEIRA, et al.; 2000). 32

Figura 18 - Efeito do mecanismo estérico de estabilização, onde L é a longitude do polímero desde a superfície da partícula até o meio, que começa a camada de Stern, (OLIVEIRA, et al.; 2000). 34

Figura 19 - Efeito do mecanismo eletroestérico de estabilização sobre a energia potencial, apresentando características do comportamento elétrico como estérico, (OLIVEIRA, et al.; 2000). 36

Figura 20 - Seqüência de reações durante a queima da porcelana de ossos. 38

Figura 21 - Viscosidade pelo método de cilindros concêntricos. 51

Figura 22 - Distribuição de tamanho de partículas do osso calcinado a diferentes temperaturas sem moagem e lavagem, (GOUVÊA, et al.; 2007) 54

Figura 23 - Distribuição de tamanho de partículas do osso calcinado em diferentes temperaturas, moídos em moinho de bolas e lavados, (GOUVÊA, et al.; 2007) 55

Figura 24 - Espectros infravermelhos das cinzas de ossos com diferentes temperaturas de calcinação. 57

Figura 25 - Análise de espectroscopia no infravermelho de duas calcinações de ossos, uma com atmosfera adequada, e a outra em atmosfera inadequada devido à insuficiência de ar. 58

Figura 26 - Ampliação da região 2300 a 1900 cm^{-1} indicando os picos prejudiciais na superfície dos ossos calcinados com e sem injeção de ar. 59

Figura 27 - DRIFT do osso calcinado a 700 ^{o}C com diferentes condições de processamento e comparação com osso com problemas durante a preparação de dispersões. 61

Figura 28 - Espectroscopia no infravermelho do caulim, indicando os seus picos mais importantes. 62

Figura 29 - Espectroscopia no infravermelho do feldspato, indicando os seus picos mais importantes. 63

Figura 30: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de ossos calcinados a 700, 800, 900 e 1000 ^{o}C, moídos e lavados. 64

Figura 31 - Variação da mobilidade eletroforética com relação ao tempo de envelhecimento do caulim, OBC e da porcelana de ossos em água destilada. 65

Figura 32 - Variação da mobilidade eletroforética (a e b), pH (a) e condutividade elétrica (b) com relação ao tempo de envelhecimento da bentonita Gelmax 400 em água destilada. 66

Figura 33 - Variação da mobilidade eletroforética (a) , pH (a e b) e condutividade elétrica (b) durante a titulação da bentonita Gelmax 400 em água destilada. 68

Figura 34 - Mobilidade eletroforética dinâmica como função do pH para o osso bovino calcinado em diferentes temperaturas, moído e lavado,....69

Figura 35 - Titulação potenciométrica da cinza de ossos....70

Figura 36 - Comparação dos espectros de DRIFT do OBC a 700 ^{o}C moído e lavado em água DI e do mesmo material com tratamento posterior com uma solução de HNO_3 a pH=5 por 1 hora. 71

Figura 37 - Adsorção de dispersante Dispex N40 (diluído 20:1) na superfície das matérias-primas constituintes da porcelana de ossos. 72

Figura 38 - Variação da condutividade elétrica e do pH para o caulim (a) e para o OBC (b) 73

Figura 39 - Variação da condutividade elétrica e do pH para a mistura de porcelana com a adição de Dispex N40....74

Figura 40 - Variação da mobilidade eletroforética dinâmica com a adição de Dispex N40 para uma dispersão de porcelana de ossos com e sem a adição de bentonita....75

Figura 41 - Curva de mobilidade eletroforética dinâmica de uma dispersão de porcelana de cinza de ossos com a adição de Dispex N40 e de silicato de sódio....76

Figura 42 - Modificação do pH e condutividade elétrica de uma dispersão de porcelana de osso sem bentonita com a adição dos dispersantes: Dispex N40 e silicato de sódio. 77

Figura 43 - Curva de mobilidade eletroforética dinâmica de uma dispersão de porcelana de cinza de ossos mais 2% de bentonita com a adição de silicato de sódio e do Dispex N40....78

Figura 44 - Curva de viscosidade da porcelana de cinza de ossos sem bentonita, 200RPM. 80

Figura 45 - Curva de viscosidade de uma PCO com e sem 1% de bentonita Gelmax 400 e uma concentração de 44% em volume nas duas misturas. 81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados da análise química por fluorescência de raios X dos ossos calcinados a diferentes temperaturas e do material lavado, (GOUVÊA et al.; 2007). 50

Tabela 2 - Análise química por fluorescência de raios X das matérias-primas constituintes da porcelana de ossos. 51

Tabela 3 - Área de superfície específica e densidade do osso calcinado em diferentes temperaturas e o cálculo do tamanho de partícula, D_{BET}.....54

Tabela 4 - Grupos funcionais absorvidos na superfície da partícula indicando os seus números de onda obtidos pela análise FTIR dos ossos calcinados, (BARBOSA; 2007).....58

LISTA DE SIGLAS

PCO	Porcelana de Cinza de Ossos
OBC	Osso Bovino Calcinado
β TCP	β Fosfato tri cálcico
FRX	Fluorescência de Raios X
DRIFT	Refletância Difusa por Transformada de Fourier
ESA	Amplitude Sônica Eletrocinética
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
ASE	Área de Superfície Específica calculada pelo método BET
CET	Coeficiente de Expansão Térmica
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
ABS	Boro Silicato Aplicado

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ	Densidade do material
M	Peso molecular do sólido
β	Termo que inclui valores de momento dipolo
A	Constante de Hamaker
N_A	Número de Avogadro
$\Delta\rho$	Diferença de densidade entre a partícula e o solvente
Ψ	Potencial elétrico
A	*Á*rea onde é aplicada a força F
F	Força externa aplicada
ψ_δ	Potencial elétrico de Stern
ψ_0	Potencial elétrico de superfície
ζ	Potencial zeta
μ_d	Mobilidade eletroforética dinâmica
c_1	Velocidade do som no solvente
$G(\alpha)^{-1}$	Fator inercial das partículas
f	Freqüência de alternância do campo elétrico
Φ	Fração volumétrica de sólidos dispersos no solvente
ε	Permissividade dielétrica do meio
η	Viscosidade
dv	Diferença de velocidade entre as lâminas do fluido na mesma direção
dx	Distância infinitesimal entre as lâminas do fluido
dv/dx	Taxa de deformação ou cisalhamento
U_T	Energia total de interação
r	Rádio, raio o da partícula
κ	Parâmetro de Debye
D	Distância de separação entre as superfícies das partículas

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 3
   1.1. OBJETIVOS 4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5
   2.1. DEFINIÇÃO 5
   2.2. HISTÓRIA 6
   2.3. MATÉRIAS-PRIMAS 6
      2.3.1. Caulim 6
      2.3.2. Feldspato 9
      2.3.3. Cinzas de Pó de Ossos 11
      2.3.4. Bentonita 15
      2.3.5. Dispersantes 16
   2.4. REOLOGIA DE LÍQUIDOS E SUSPENSÕES 17
      2.4.1. Viscosidade de um Líquido 17
      2.4.2. Viscosidade de Suspensões 19
      2.4.3. Reologia de Suspensões 19
      2.4.4. Tipos de Comportamentos Reológicos 20
         2.4.4.1. Suspensões Independentes do Tempo 20
         2.4.4.2. Suspensões Dependentes do Tempo 22
   2.5. DISPERSÃO E ESTABILIZAÇÃO DE SUSPENSÕES CERÂMICAS 24
      2.5.1. Mecanismo de Estabilização Eletrostático 25
      2.5.2. Mecanismo de Estabilização Estérico 33
      2.5.3. Mecanismo de Estabilização Eletroestérico 35
   2.6. A PORCELANA DE OSSOS 37
3. MATERIAIS E MÉTODOS 41
   3.1. PREPARAÇÃO DAS CINZAS DE OSSOS 41
   3.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA 42
      3.2.1. Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX) 42
      3.2.2. Área de Superfície Específica (ASE) 43
      3.2.3. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) 44

3.2.4. Distribuição Granulométrica 45
3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)....46
3.2.6. Mobilidade Eletroforética Dinâmica 47
3.3. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DA PCO COM E SEM BENTONITA 49
3.3.1. Preparação da Mistura de PCO 49
3.3.2. Preparação da Mistura de PCO com Bentonita....50
3.3.3. Caracterização da Dispersão de Porcelana por Viscosimetria de Cilindros Concêntricos....50
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES....52
4.1. Análise Química por Fluorescência de Raios X 52
4.2. Distribuição Granulométrica....54
4.3. Área de Superfície Específica (ASE)....56
4.4. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)....57
4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 64
4.6. Envelhecimento do OBC em Água....65
4.6.1. Dinâmica da Reação da Superfície das Matérias-primas com a Água..65
4.7. Análise de Viscosimetria (Cilindros Concêntricos) 79
5. CONCLUSÕES....82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS....83

1. INTRODUÇÃO

As porcelanas tradicionais são normalmente compostas por caulim, quartzo e feldspato, além de aditivos específicos para algumas etapas de processamento. As proporções são de aproximadamente 50% caulins e argila plástica, 25% feldspato utilizado como fundente e 25% quartzo. O tratamento térmico deste produto ocorre acima de 1300 ^{o}C, (IQBAL; LEE; 2000).

A porcelana de cinzas de ossos (PCO) ou *bone china* é preparada a partir de três matérias-primas básicas, nas seguintes proporções: 25% de caulins e argilas, 25% de feldspato potássico, e 50% de cinzas de ossos bovinos. O sistema triaxial, sob determinado parâmetros de controle forma porcelanas de extrema alvura, elevada resistência mecânica, translucidez e, por isso, de alto valor agregado.

A produção de porcelana de ossos é uma solução muito interessante do ponto de vista ambiental, pois os ossos bovinos, que são geralmente utilizados como adubo, são matérias-primas renováveis. A sua produção industrial é desconhecida na América Latina, e ocorre em poucos países como Grã-Bretanha, Suécia, Japão, e Estados Unidos.

Duas etapas muito importantes no processo de fabricação da PCO são: 1- preparar adequadamente a principal matéria-prima como é a cinza de pó de ossos, por meio da limpeza e calcinação dos ossos bovinos, e ao mesmo tempo 2- elaborar uma dispersão estável e homogênea entre os componentes, caulim e feldspato obtendo uma massa estável de PCO com pequenos teores de agentes plastificantes como bentonita que aumentem a plasticidade e elevam a resistência mecânica quando crua.

Desta forma existe a necessidade de se estudar as condições de calcinação dos ossos bovinos e a influência desta na estabilidade do sistema triaxial pelas características de superfície do material final e nos mecanismos de obtenção de uma suspensão cerâmica estável em meio líquido através da interação das diferentes matérias-primas. Não bastasse a complexidade do sistema em si, é necessária a introdução de agentes que aumentem a plasticidade e a resistência mecânica. Estes agentes podem ser produtos orgânicos, sintéticos ou ainda naturais como as bentonitas.

1.1. OBJETIVOS

- Caracterizar as cinzas de ossos obtidas em diferentes temperaturas (700, 800, 900 e 1000 ^{o}C) e atmosferas de calcinação, e determinar as suas composições químicas, a sua morfologia e tamanho das partículas, assim como possíveis contaminantes presentes na superfície das partículas e as interações elétricas da cinza de ossos nas quatro temperaturas de calcinação em meio líquido.

- Descrever o processo de preparação e estabilização da suspensão (50% de cinza de ossos, 25% de caulim e 25% de feldspato com ou sem adição de 1% de bentonita), e determinar os tempos de envelhecimento da PCO.

- Comparar dois tipos comerciais de dispersante, para uma mistura de PCO e determinar o melhor dispersante (poliacrilato de sódio ou silicato de sódio) em meios diluídos, e determinar quantidades de dispersante adequadas para obter suspensões estáveis de PCO por meio das curvas de viscosidade.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. DEFINIÇÃO

(CARTY; SENAPATI; 1998) definem o termo ”China” como uma cerâmica vitrificada ou não, de cor branca que depois da queima apresenta textura fina, usada em propósitos não técnicos, designado como louça de mesa, ou louça tradicional. A porcelana de ossos bovinos calcinados (PCO) ou *bone china* é um tipo de louça de mesa desenvolvida na Inglaterra, na qual ossos bovinos calcinados são usados como principal constituinte, em torno de 50% em peso e que é renovável.

A cinza de ossos é misturada com caulim, um fundente, uma argila plástica e em alguns casos a sílica. Os materiais fabricados apresentam características importantes como elevada resistência mecânica, refletividade, translucidez, textura fina, alvura, qualidade de esmaltado e decoração, tornando-a um dos tipos de cerâmica mais cara do mundo, (BRAGANÇA; BERGMANN; 2006)

A sua produção usualmente envolve dois estágios de queima onde o primeiro, sem esmalte, é realizado a uma temperatura aproximada de 1280 ^{o}C, resultando em um produto translúcido e denso, e em seguida a esmaltação, que ocorre a temperaturas abaixo de 1150 ^{o}C, (PORTILLO; 1998). O esmalte das peças de porcelana de ossos é fundamentalmente boro-silicato de chumbo. A queima deste esmalte é realizada em uma segunda queima cuja temperatura é inferior à temperatura de queima da massa cerâmica de porcelana de ossos.

A porcelana de ossos apresenta uma alta tenacidade como revelam estudos realizados por Batista, Hand e Messer (BATISTA, et al.; 2001) que mostram resultados de comparação de tenacidade entre a porcelana de ossos e outra porcelana comercial. Os resultados indicam um valor de tenacidade de quatro vezes maior da porcelana de ossos. Este comportamento é explicado principalmente devido à composição final da PCO que é na maioria de fases cristalinas (71%) distribuídas aproximadamente em 43% β-fosfato tri-cálcico e 28% anortita. O restante das fases é formado de uma fase vítrea de base sílica.

2.2. HISTÓRIA

O primeiro uso da cinza de ossos em produtos cerâmicos foi atribuído a Thomas Frye em 1748. No final de século XVIII (1789), Josiah Spode aprimorou o desenvolvimento da massa e a popularizou através da mistura da cinza de ossos com argila, caulim e feldspato. A produção em escala industrial foi iniciada em Stoke-on-Trent no Reino Unido em 1794. O resultado foi uma porcelana translúcida, com alta resistência mecânica e durável. Assim foi possível competir com a importação da porcelana oriental, (PAGE; 1911).

Este produto foi exclusivamente inglês até o final do século XIX quando uma empresa na Suécia passou a fabricá-lo. A partir dos anos 60 o produto passou a ser fabricado também em certas empresas dos EUA, Canadá, Alemanha, Rússia e Japão. Contudo não se conhece fábricas deste material na América do Sul, (BRAGANÇA; BERGMANN; 2006).

Outro fator que transformou a porcelana de ossos em um produto de grande interesse foi a baixa temperatura de queima (1280 ^{o}C) que permitiu uma maior variedade de cores sob o vidrado, (St. PIERRE; 1954).

2.3. MATÉRIAS-PRIMAS

2.3.1. Caulim

No Brasil, os depósitos de caulim nos estados do Amazonas, Pará e Amapá são do tipo sedimentar, e encontrado em ambientes lacustres, apresentando teores menores de quartzo e mica, maior contaminação de óxidos de ferro e titânio, além de apresentarem uma granulometria mais fina, (SANTOS; 1992).

Nos estados de Minas Gerais, Paraíba, São Paulo, Goiás, Santa Catarina e Paraná verificam-se a predominância de caulins primários ou residuais, resultantes da alteração de rochas *in situ* ou provenientes de emanações vulcânicas ácidas ou da hidratação de silicato anidro seguido de remoção de álcalis, (LUZ; LINS; 2005).

O caulim é constituído principalmente do argilomineral caulinita de fórmula $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ que é um silicato de alumínio hidratado e pertence à família dos

filossilicatos, apresenta cor branca, partículas cristalinas em placas diminutas, delgadas e na forma de hexágono. Estruturalmente a caulinita é um argilomineral 1:1, formado por uma folha tetraédrica unida por átomos de oxigênio a uma folha octaédrica de alumínio, oxigênio e hidroxilas como mostra a Figura 1.

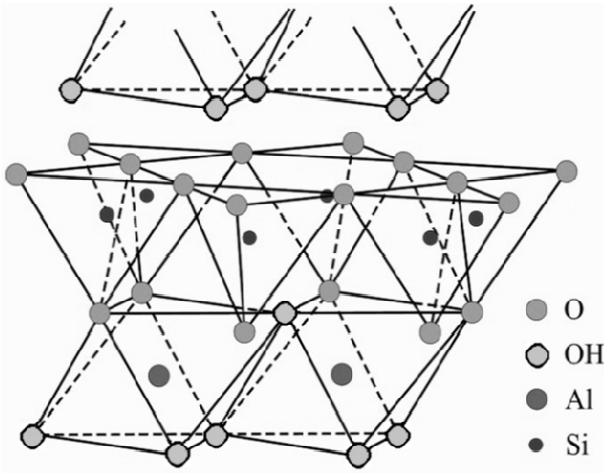


Figura 1 - Estrutura cristalina 1:1 do argilomineral caulinita, (COELHO; SANTOS; 2007)

O método usual de fabricação do caulim no Brasil é a extração a céu aberto fazendo o desmonte do caulim e o transporte até a unidade de pré-beneficiamento, na mina, a seguir o caulim é desagregado em agitadores e desareado em classificadores de arraste e hidroclassificadores.

- O Beneficiamento do Caulim

Os caulins no seu estado natural não atendem às especificações de mercado. Os processos de beneficiamento empregados dependem do uso a que se destina o produto. Existem dois processos de beneficiamento: via seca e via úmida, (LUZ; CHAVES; 2000).

- Beneficiamento a Seco

O processo de beneficiamento a seco é simples e consta de: britagem, secagem, pulverização e classificação pneumática. Tem sido usado para caulins que, de certa forma já possuem alvura e distribuição granulométrica adequadas, bem como baixo teor de quartzo. O que acontece é que a maioria dos caulins, no

estado natural, não possui esses pré-requisitos, e por isso predomina o beneficiamento a úmido.

- Beneficiamento a Úmido

O caulim apresenta impurezas, do tipo óxidos e hidróxidos de ferro, óxido de titânio, matéria orgânica, mica, feldspato e quartzo, essas influenciam diretamente as propriedades de alvura e abrasão do caulim. A remoção dessas impurezas pode ser feita através de beneficiamento a úmido, envolvendo as seguintes operações:

Dispersão/desagregação, desareamento, classificação, fracionamento granulométrico através de centrífuga, separação magnética de alta intensidade, flotação, floculação seletiva, lixiviação, filtragem, redispersão, secagem e calcinação. A Figura 2 descreve o fluxograma do beneficiamento a úmido.

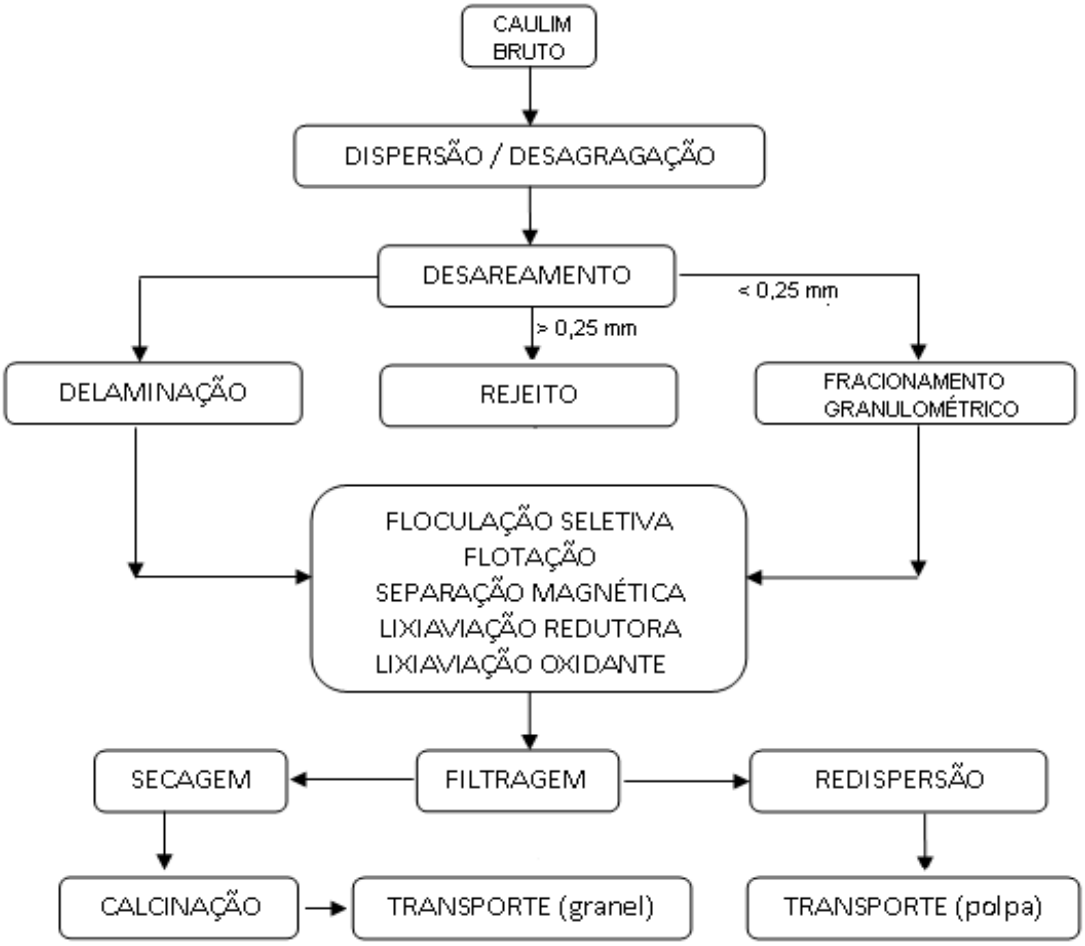


Figura 2 - Fluxograma simplificado do beneficiamento a úmido do caulim, (LUZ; CHAVES; 2000)

Uma vez obtido o caulim beneficiado tem muitas aplicações, uma delas é na fabricação de produtos de porcelana branca.

(SANTOS; 1992), descreve as reações do caulim quando é aquecido, apresentando reações químicas. A partir de 420 ^{o}C até 600 ^{o}C tem-se a mistura de caulinita com metacaulinita. A partir de 600 ^{o}C a metacaulinita sofre reação de estado sólido e se decompõe, começando a cristalização de um óxido parecido ao espinélio, sendo que a metacaulinita desaparece a 980 ^{o}C. Entre as temperaturas de 980 e 1225 ^{o}C todo o espinélio decomposto vai se formar mulita. Estas reações de transformação do caulim estão descritas na Figura 3.

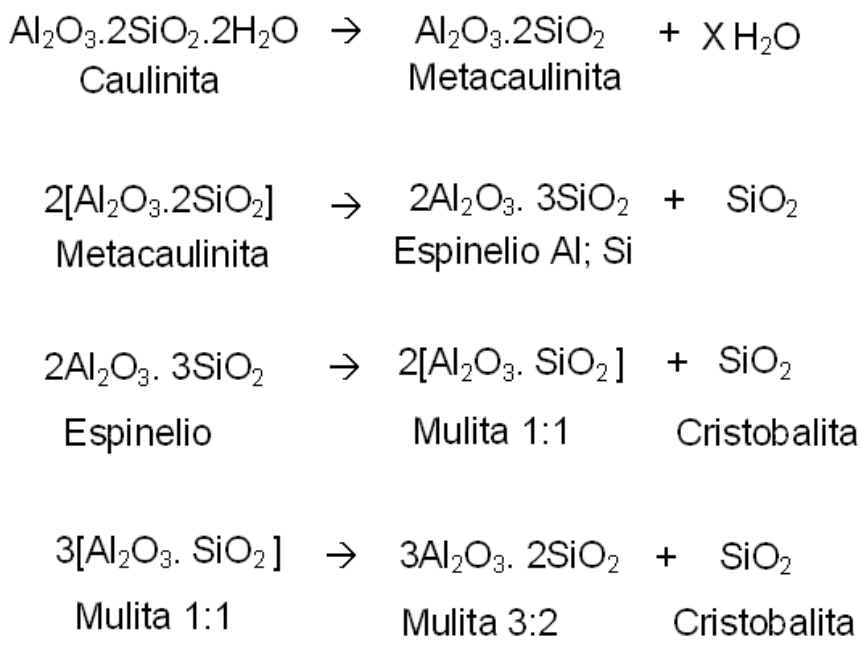


Figura 3 - Reações de transformação da caulinita durante o aquecimento.

2.3.2. Feldspato

O feldspato pertence à família dos tectossilicatos, que estão presentes em 64% da crosta terrestre na forma de feldspato, sílica (quartzo), escapolitas e zeólitas. Os tectossilicatos são aqueles em que cada tetraedro liga os seus quatro oxigênios com outros tetraedros.

A composição dos feldspatos comuns é considerada como uma solução sólida de três componentes: ortoclásio ($KAlSi_3O_8$), albita ($NaAlSi_3O_8$) e anortita ($CaAl_2Si_2O_8$).

Historicamente, o feldspato potássico (microclina ou ortoclásio) tem sido comumente usado como fundente em porcelanas para formar fase vítrea a baixa temperatura. Além disto, o feldspato melhora a resistência, a tenacidade, a durabilidade das massas cerâmicas e aumenta a porcentagem alcalina na fase vítrea, (CARTY; SENAPATI; 1998).

Os feldspatos são aluminosilicatos alcalinos que diminuem o ponto de fusão, apresentando normalmente um peso específico entre 2,55 – 2,76 g/cm^3, e dureza Mohs de 6, relacionadas às fortes ligações Si-O e Al-O.

A estrutura dos feldspatos é mostrada na Figura 4, onde todos os O^{2-} dos tetraedros de $(SiO_4)^{4-}$ são compartilhados com outros tetraedros vizinhos, resultando numa estrutura tridimensional contínua, fortemente unida e eletricamente estável.

Os tetraedros de alumínio-oxigênio compartilham um oxigênio com os tetraedros de sílica. Isso traz um excesso de cargas negativas que permite a introdução de cátions na estrutura (K^+, Ca^{+2} e Na^+). Estes cátions são coordenados por dez oxigênios, (SANTOS; 1992).

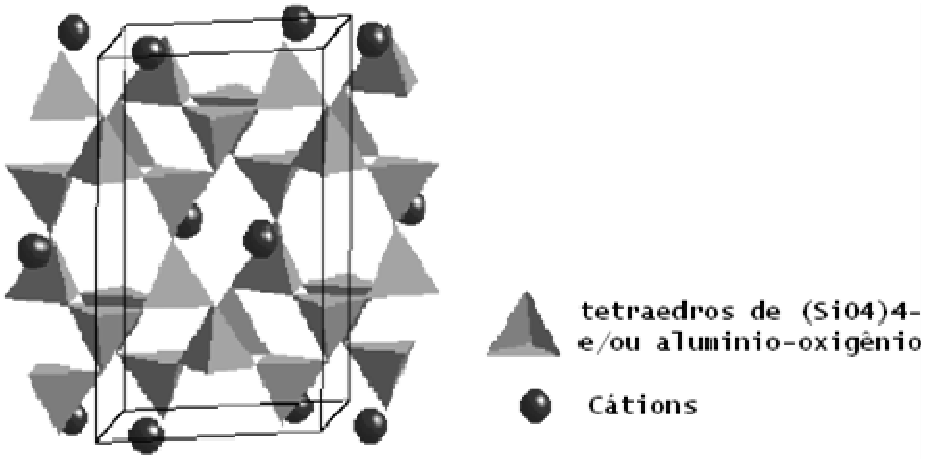


Figura 4 - Célula unitária do feldspato mostrando os tetraedros de sílica e tetraedros de alumínio-oxigênio, as esferas são os cátions presentes.

2.3.3. Cinzas de Pó de Ossos

A importância da utilização dos ossos bovinos como matéria-prima renovável é devido à que o Brasil possui o maior rebanho comercial de bovinos no mundo com 170,2 milhões de cabeças (ANUALPEC 2004), e dados mais recentes em 2005 mostram que o rebanho bovino brasileiro atingiu 207,2 milhões de animais, (SABADIN; 2006), isto indica uma forte quantidade de subprodutos como os ossos bovinos.

Os ossos bovinos são coletados como subprodutos por matadouros, açougues, frigoríficos, supermercados e restaurantes. Utilizados tradicionalmente na indústria de colágeno e produtos sintéticos, (FORRESTER; 1986).

As cinzas de ossos são constituídas principalmente de hidroxiapatita, sendo esta um fosfato de cálcio que contém ao íon hidroxila na sua fórmula, composto principalmente de fósforo e cálcio. A sua fórmula química é Ca_{10} $(PO_4)_6(OH)_2$. A Figura 5 mostra a estrutura cristalina da hidroxiapatita.

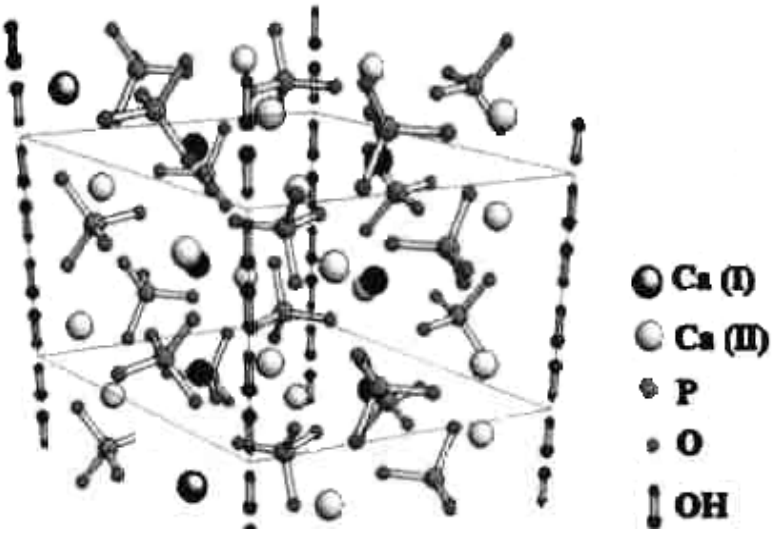


Figura 5 - Estrutura cristalina da hidroxiapatita, principal constituinte dos ossos, (PERALTA; 2003)

O termo apatita é muito geral e utilizado para nomear minerais cristalinos que tenham a seguinte composição: $M_{10}(XO_4)_6Z_2$

Geralmente a posição M é ocupada por um cátion divalente, a posição (XO_4), é ocupada por um ânion trivalente ou divalente e a posição Z por um ânion monovalente ou divalente.

Os ossos são compostos essencialmente por três componentes: água, colágeno e hidroxiapatita; sendo este último o principal componente mineral que forma nossos ossos e dentes. Além do que, a hidroxiapatita tem demonstrado ser o melhor substituto em restauração óssea, e a sua aplicação massiva é limitada devido a seu alto custo, (ZAPANA; 2006).

No ano 1926, De Jong observou semelhanças entre o padrão de difração de raios X do mineral de hidroxiapatita e o pó de ossos de animais. Os seus estudos revelaram que a estrutura da hidroxiapatita é similar à fase mineral dos tecidos ósseos.

Os ossos estão formados essencialmente por duas partes, a primeira refere-se ao osso denso ou compacto e a segunda parte ao osso trabecular, sendo esta última muito leve. Os níveis de organização do tecido ósseo são:

Nível Primário: representado pela matriz óssea. Como este tecido biológico é muito mineralizado, a matriz óssea é constituída por dois componentes: uma componente orgânica e outra componente inorgânica. A sua vez a componente orgânica divide-se em duas partes: uma amorfa (o material orgânico presente no fluido intersticial) e uma fibrilar (o colágeno). O componente inorgânico, ainda quando apresenta sais de cálcio, está principalmente constituído por um fosfato especial: a hidroxiapatita $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

Nível Secundário: esta representada por células, ou seja, os osteoclastos, os osteocitos, e por último, os osteoblastos, estes são as únicas capazes de efetuar o processo de regeneração óssea, (ZAPANA; 2006).

- **Propriedades da Hidroxiapatita**

1. Solubilidade:

A solubilidade varia de acordo ao meio no qual será submetido. As investigações em diferentes meios têm demonstrado que a solubilidade da hidroxiapatita depende muito de seu grau de cristalinidade.

Pontualmente, “a hidroxiapatita é solúvel em uma solução ácida, mas é insolúvel em uma solução alcalina e é pouco solúvel na água destilada”, (ZAPANA; 2006). A solubilidade na água destilada é incrementada com a adição de eletrólitos, além do que, muda em presença de aminoácidos, proteínas, enzimas e outros componentes orgânicos, (ZAPANA; 2006).

2. Propriedades biológicas da hidroxiapatita:

As principais propriedades biológicas da hidroxiapatita são a biocompatibilidade e baixa toxicidade, bioabsorção e as reações de interfase viva com os ossos.

3. Propriedades físicas da hidroxiapatita:

As propriedades físicas mais facilmente reconhecíveis são:

A densidade que apresenta valores aproximados de 2,52 gr/cm^3, variando com a temperatura de calcinação, (GOUVÊA, et al.; 2007).

Cor, a hidroxiapatita pertence o grupo dos idiocromáticos (aqueles apresentam cores características segundo a sua composição); neste caso a hidroxiapatita apresenta uma cor branca rosa devido à presença de cálcio e fósforo,

Risca; apresenta um risco ligeiramente claro, quase sem cor.

Brilho; apresenta um brilho não metálico agrupando-se na categoria dos sedosos, devido a sua estrutura.

- **Obtenção de hidroxiapatita a partir de ossos bovinos:**

A hidroxiapatita pode ser obtida de uma fonte natural que é o osso bovino.

A PCO é fabricada com uma grande quantidade de ossos calcinados, cerca de 50% em peso, a porcelana de ossos é produzida em poucos países no mundo devido à disponibilidade da matéria-prima e também às dificuldades técnicas relacionadas ao processamento do produto, que está na maioria das vezes ligada ao processamento do OBC. A química coloidal envolvida na preparação do osso calcinado é bastante diferente daquela das argilas e caulins. Além disto, existe certa

controvérsia a respeito da melhor temperatura de calcinação e das condições de moagem e lavagem do osso para a posterior preparação de barbotinas. Poucos trabalhos têm tratado do assunto, contudo (COOPER; 1995), em publicação realizada a cerca de dez anos, enfatiza a importância do processamento de ossos bovinos com a finalidade de fabricação de *bone china*. Resultados apresentados no trabalho indicam que o tamanho médio de partícula do OBC utilizado para a fabricação industrial deve ser cerca de 14 µm, pois neste tamanho existe pequena influência da temperatura de calcinação. Contudo, não foi abordado estudos adicionais como, por exemplo, o empacotamento ou a físico-química da superfície das partículas.

Além o trabalho feito por (COOPER; 1995) descreve uma situação ocorrida na Inglaterra nos anos 70 onde houve um grande problema de produção ligado à qualidade do OBC. Nenhuma análise tradicional, como difração de raios X e análise química, foi capaz de diferenciar os OBC “bons” dos “ruins”. A técnica de espectroscopia no infravermelho esclareceu o problema, onde se podiam identificar grupos cianetos na superfície dos OBC que surgiam devido à calcinação inadequada. Do ponto de vista da queima, a eliminação do problema ocorre com calcinação dos ossos bovinos a temperaturas superiores a 1000 ^{o}C. Mais uma vez nenhuma justificativa experimental foi apresentada.

Outros autores sugerem que os produtores de porcelana de ossos utilizariam partículas bastante inferiores a 14 µm com sucesso, (BASNETT; CARTWRIGHT; 1989). Além disto, indicam que o tamanho de partícula pode afetar a velocidade de colagem, como deveria ser esperado, aumentando a velocidade de colagem para OBC com tamanhos médios de partículas maiores. Porém, nenhuma avaliação sistemática foi realizada e nenhuma citação de trabalhos anteriores foi apresentada nas duas publicações que pudesse evidenciar a importância da calcinação, da moagem e da lavagem dos ossos bovinos. Portanto em trabalho publicado na cerâmica por Gouvêa e colaboradores (GOUVÊA, et al.; 2007) realizamos o estudo sistemático dos ossos bovinos demonstrando que a lavagem, o envelhecimento e a escolha da temperatura de calcinação são de fundamental importância para a qualidade do OBC.

2.3.4. Bentonita

Descoberta por Fort Benton, nos Estados Unidos, é um tipo de argila plástica coloidal constituída principalmente do argilomineral montmorilonita. Este argilomineral faz parte do grupo das esmectitas. As esmectitas possuem como características principais o alto poder de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo elevados valores de espaços inter planares, alta área superficial específica, elevada capacidade de troca catiônica (CTC) e tixotropia, (LUZ; LINS; 2005).

No Brasil as principais jazidas de bentonita estão em Boa Vista (PB). Estas bentonitas são cálcicas e/ou calco/magnesianas e para serem utilizadas industrialmente, precisam ser transformadas em sódicas por ativação com carbonato de sódio (barrilha). A produção brasileira de bentonita beneficiada foi em torno de 200.000 toneladas no ano de 2003 (LUZ; LINS; 2005).

A montmorilonita apresenta fórmula teórica $(Mg,Ca).Al_2O_3Si_5O_{10}.nH_2O$ e é um silicato de alumínio, magnésio e cálcio hidratado de partículas muito finas. A sua estrutura cristalina é mostrada na Figura 6. A montmorilonita apresenta estrutura 2:1 e é constituída por folhas de octaedros de alumínio e hidroxilas entre duas folhas tetraédricas formadas de óxidos de silício.

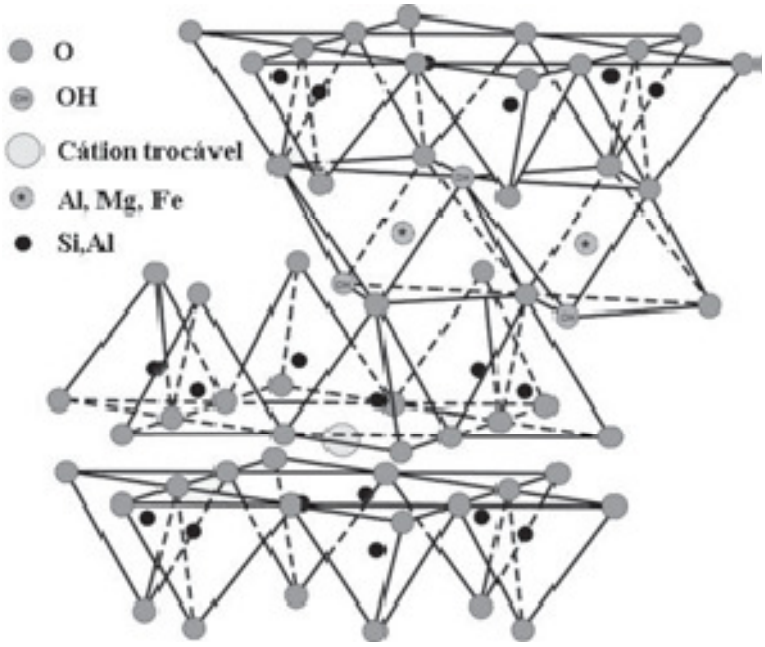


Figura 6 - Estrutura 2:1 da montmorilonita, indicando uma folha octaédrica no meio de duas folhas tetraédricas, (COELHO; SANTOS; 2007).

(BASNETT; CARTWRIGHT; 1989) estudaram a importância do processo de colagem na indústria cerâmica, devido à elevada velocidade de colagem na produção, às formas complexas das peças e processos plásticos mecanizados, onde concluem que a adição de sustâncias plásticas, como a bentonita confere resistência e plasticidade à massa cerâmica, mas pode ser prejudicial no processo de colagem.

2.3.5. Dispersantes

Os dispersantes promovem estabilidade em suspensões aquosas. Podem ser produzidos à base de compostos orgânicos e inorgânicos. Entre os compostos orgânicos comerciais estão o ácido poliacrílico, o ácido polimetacrílico e o ácido cítrico. Existem alguns compostos inorgânicos a base de fosfatos, como o hexametafosfato e tripolifosfato de cátions monovalentes, (OLIVEIRA, et al.; 2000).

Os dispersantes permitem uma boa desaglomeração de misturas concentradas por meio da geração de mecanismos de repulsão entre as partículas cerâmicas. O ácido poliacrílico (APA) é neutralizado com uma base de Na(OH) para obter o poliacrilato de sódio, mostrando a sua unidade repetitiva na Figura 7.

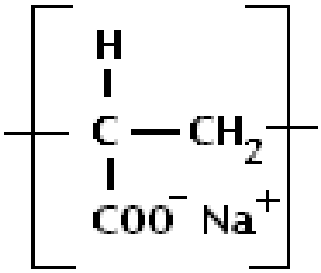


Figura 7 – Esquema da unidade repetitiva da cadeia do dispersante poliacrilato de sódio, (OLIVEIRA, et al.; 2000)

O grau de dissociação dos grupos carboxílicos das moléculas do dispersante depende das condições do solvente, do pH e da concentração de íons em solução (força iônica). Em geral os polieletrólitos que possuem ácidos carboxílicos como grupos funcionais dissociados podem originar moléculas relativamente neutras ou altamente negativas.

A dissociação aumenta com o pH e também com a concentração dos íons em solução (força iônica), apresentando uma conformação estendida da suas cadeias

poliméricas, devido à repulsão eletrostática entre os sítios das suas cadeias carregados negativamente, (OLIVEIRA, et al.; 2000).

2.4. REOLOGIA DE LÍQUIDOS E SUSPENSÕES

O termo reologia foi proposto por Bingham e Reiner durante o terceiro simpósio da Plasticidade o 29 de abril de 1929, se decide criar uma organização que estudaria a deformação e o fluxo de todas as formas da matéria, (BOTELLA; 2005). A palavra reologia é constituída pelos radicais "*rheos*" (fluir ou fluxo) e "*logos*" (estudo) e é o estudo do fluxo e a deformação dos materiais quando são submetidos a uma determinada tensão ou solicitação mecânica externa, (ORTEGA, et al.; 1997).

O estudo reológico é muito importante no controle da etapa de conformação cerâmica em geral e em particular por colagem da barbotina. O conhecimento da reologia de suspensões cerâmicas é essencial principalmente para uma eficiente homogeneização, para a minimização de custos, já que afeta diretamente o comportamento durante o bombeamento, filtração, transporte e a qualidade da peça, (OLIVEIRA, et al.; 2000).

O comportamento reológico dos materiais é representado por equações de estado que relacionam a tensão aplicada (τ) e sua respectiva deformação ou taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). A principal propriedade reológica de um fluido é a viscosidade indicando a sua facilidade de escoar continuamente sob a ação de uma tensão de cisalhamento.

2.4.1. Viscosidade de um Líquido

Isaac Newton propôs o primeiro modelo físico de viscosidade que possibilitou relacionar a taxa de deformação de um fluido com a tensão externa ao qual é submetido. Quando uma tensão de cisalhamento (τ) é linearmente dependente do gradiente de velocidade ($\dot{\gamma}$), o líquido é newtoniano, e a constante de proporcionalidade entre estas duas variáveis é conhecida como a viscosidade do fluido (η). O cálculo da viscosidade está mostrada na equação **(1)**.

Todos os fluidos que obedecem à equação estabelecida por Newton são denominados “fluidos Newtonianos”, sendo o caso das suspensões diluídas e de quase todos os líquidos puros, por exemplo, a água, acetona, álcool.

A Figura 8 apresenta o modelo de placas paralelas, de onde se deduz a viscosidade de um fluido. A sua unidade no sistema internacional é o Pa.s. Pode-se dizer que dizer que quanto maior a fricção interna, maior a energia requerida para movimentar as camadas do líquido, e por tanto, maior é a viscosidade do liquido. A viscosidade e um indicativo da coesão entre as moléculas que constituem as lâminas adjacentes do fluido, (OLIVEIRA, et al.; 2000; ORTEGA, et al.; 1997).

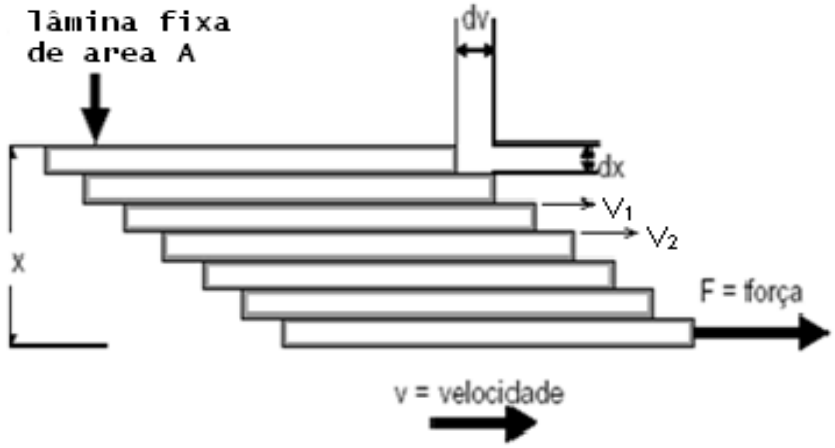


Figura 8 - Modelo de viscosidade de placas paralelas separadas por um fluido.

$$\frac{F}{A} = \eta \cdot \frac{dv}{dx} \qquad (1)$$

onde:

F = Força externa aplicada

dv = Diferença de velocidade entre as lâminas do fluido na mesma direção

dx = Distância infinitesimal entre as lâminas do fluido

A = Área onde é aplicada a força F

η = Viscosidade

dv /dx = Taxa de deformação ou cisalhamento

2.4.2. Viscosidade de Suspensões

A adição de partículas sólidas em um meio líquido ocasiona a perturbação das linhas de fluxo, afetando as propriedades reológicas do fluido, necessitando maior quantidade de energia para provocar o escoamento na suspensão.

Quando se adiciona um pó a um meio líquido as partículas perturbam as linhas de fluxo do fluido e aumentam a viscosidade do sistema, Figura 9. Freqüentemente, as partículas se aglomeram e permanecem unidas pelas forças de Van der Waals, perdendo a independência cinética, e influenciando ainda mais a reologia das suspensões.

Quando a quantidade de partículas dispersas no fluido é elevada, a viscosidade aumenta e o sistema apresenta maior dificuldade nos processos de transporte e conformação.

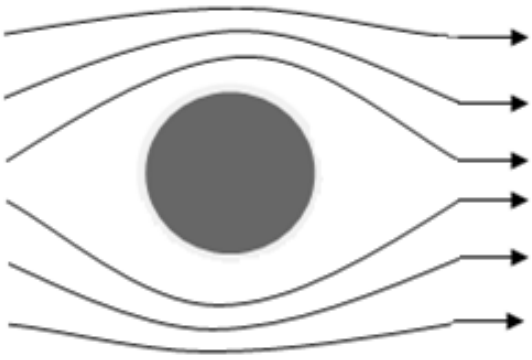


Figura 9 - Perturbação das linhas de fluxo pela adição de partículas, (BOTELLA; 2005).

2.4.3. Reologia de Suspensões

Quando a concentração de sólidos em uma suspensão é menor a 5% em volume a viscosidade da suspensão é normalmente constante comportando-se ainda como um fluido newtoniano, desde que o líquido seja newtoniano. Neste caso os fatores que afetam a viscosidade da suspensão são a:

- Concentração do meio líquido (como viscosidade e densidade), e a
- Temperatura

À medida que se eleva a concentração de sólidos, as partículas passam a interagir entre si, modificando os comportamentos da suspensão principalmente devido a:

- Concentração volumétrica de sólidos, densidade de carga superficial.
- Características físicas das partículas (distribuição granulométrica, densidade, formato, área superficial, rugosidade superficial).
- Tipo de interação entre as partículas (repulsão, atração)
- Concentração de moléculas de dispersante no meio líquido. Peso molecular e conformação do dispersante.
- Espessura da camada de moléculas de dispersante adsorvidas em torno das partículas.

Estes fatores fazem com que as partículas tenham maiores interações entre elas mesmas, e podem influenciar a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento de suspensões concentradas, por tanto a resistência que o fluido oferece ao escoamento é distinto ao do fluido newtoniano. Os fluidos que exibem este comportamento recebem o nome de fluidos não newtonianos.

2.4.4. Tipos de Comportamentos Reológicos

2.4.4.1. Suspensões Independentes do Tempo

A maioria dos materiais apresenta um comportamento típico que se afasta da linearidade. Ostwald (1925) e Waele (1923) formularam o primeiro modelo de fluxo não linear para descrever os comportamentos pseudoplástico e dilatante das suspensões através da lei de potências dada pela equação **(2)**:

$$\sigma = K(\dot{\gamma})^n \qquad \textbf{(2)}$$

onde K e n são constantes, às vezes chamadas fator de consistência e índice de fluidez, respectivamente. Este modelo permite ajustar o comportamento de suspensões pseudoplásticas para n menor a 1 e no caso de suspensões dilatantes para n maior a 1. (BOTELLA; 2005)

- **Pseudoplástico:**

Este comportamento manifesta-se com a diminuição da viscosidade aparente do fluido (η_{apa}) devido ao aumento da velocidade (ou tensão) de cisalhamento mostrado na Figura 10. Em suspensões relativamente concentradas (>5% em volume). Os fluidos pseudoplásticos incluem tintas, emulsões, produtos alimentícios e farmacêuticos, passando também pelas dispersões cerâmicas, devido a que, em repouso, a viscosidade é alta, o que dificulta a tendência das partículas a sedimentar, entanto que em condições de fluxo a viscosidade diminui, facilitando o fluxo.

- **Dilatante:**

Este comportamento manifesta-se com o aumento da viscosidade aparente do fluido (η_{apa}) com o aumento na velocidade (ou tensão) de cisalhamento. Mostrado na Figura 10.

O comportamento dilatante é observado em fluidos contendo níveis altamente concentrados de sólidos aglomerados, com elevado empacotamento das partículas e bastantes próximas entre si. Este comportamento se apresenta em misturas de areia/água, amido de cereais em água e barbotinas de argilas, (BRITO; 2003).

As partículas de argila apresentam cargas elétricas diferentes nas suas diferentes faces para determinados pH. Em estado de repouso, as partículas se orientam horizontalmente e ao introduzir uma força de cisalhamento se desorientam formando uma estrutura de castelo de cartas aumentando a viscosidade.

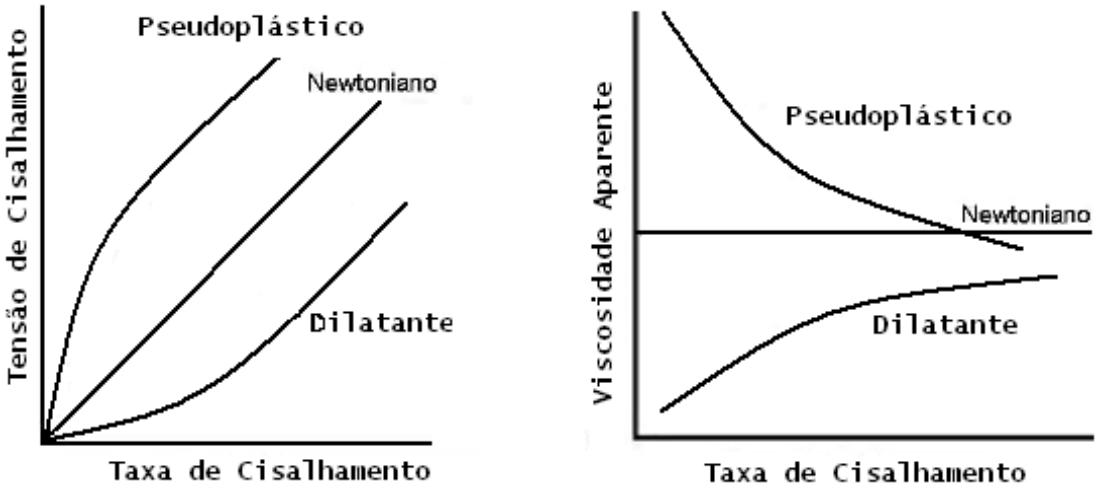


Figura 10 - Comportamentos básicos de fluidos que independem do tempo, (OLIVEIRA, et al.; 2000).

2.4.4.2. Suspensões Dependentes do Tempo

Uma velocidade de cisalhamento conduz a um valor de tensão de cisalhamento que não muda uma que se mantenha o valor da velocidade de cisalhamento. Mas muitos materiais apresentam diferente comportamento e exibem uma mudança com o tempo ainda quando se mantém constante a velocidade de cisalhamento (BOTELLA; 2005). Estes comportamentos são freqüentemente observados em suspensões que contém aglomerados fracos de partículas.

- **Tixotropia:**

Este comportamento é caracterizado pela redução da viscosidade aparente do fluido (η_{apa}) em função do tempo em suspensões submetidas a uma velocidade (ou tensão) de cisalhamento constante. Figura 11. A tixotropia manifesta-se nas suspensões onde o processo de formação e destruição dos aglomerados fracos é relativamente lento, o que o torna dependente não só da condição de cisalhamento como também do tempo a uma taxa de solicitação fixa.

O comportamento tixotrópico tem origem quando tais suspensões são mantidas a baixas taxas de cisalhamento por um longo período e, em seguida, são submetidas a taxas superiores em um intervalo relativamente curto de tempo.

A aplicação de uma taxa de cisalhamento constante favorece a destruição dos aglomerados e a redução da viscosidade aparente da suspensão, (OLIVEIRA, et al.; 2000).

- **Reopexia:**

Este comportamento é caracterizado pelo aumento da viscosidade aparente do fluido (η_{apa}) em função do tempo em suspensões submetidas a uma velocidade (ou tensão) de cisalhamento constante (VIANA; 2004) mostrado na Figura 11.

Este tipo de comportamento esta associado à presença de partículas com um elevado fator de forma (plaquetas, bastões) em suspensões de elevada concentração de sólidos.

E ocorre quando suspensões contendo aglomerados fracos, por exemplo, são mantidas em intenso cisalhamento por um longo intervalo e, em seguida, submetidas a baixas taxas em um período relativamente curto de tempo. Neste caso, ao contrario da tixotropia, uma parcela das partículas da suspensão, submetida a baixa taxa de cisalhamento, se une gradativamente para a formação de novos aglomerados, que aumentam a viscosidade aparente da suspensão em função do tempo.

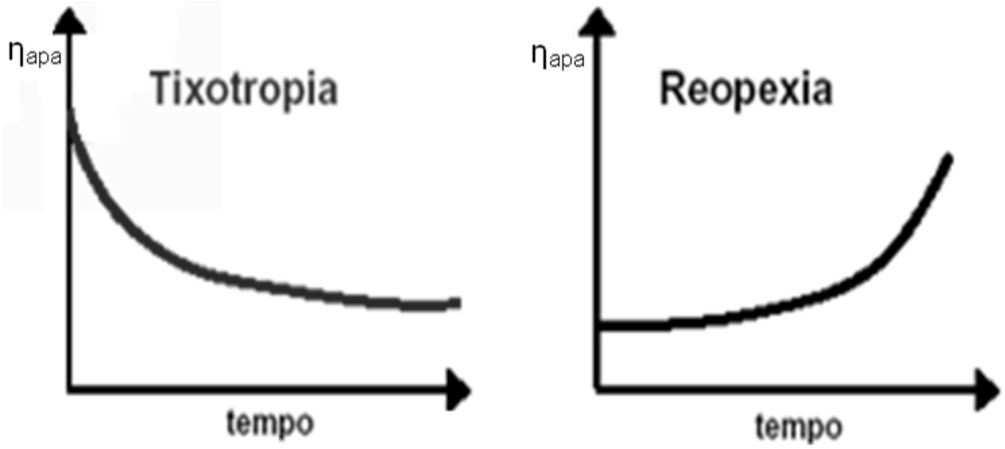


Figura 11 - Modelos de viscosidade que dependem do tempo

2.5. DISPERSÃO E ESTABILIZAÇÃO DE SUSPENSÕES CERÂMICAS

Nas suspensões cerâmicas, as propriedades físicas, como o comportamento reológico, estão diretamente ligadas às propriedades dos colóides. O maior objetivo é de se maximizar as forças de repulsão entre as partículas com a finalidade de obter uma suspensão estável evitando a sedimentação de aglomerados, (Inc.; 1993).

Peças feitas através de colagem de barbotina com suspensões dispersas geralmente proporciona maior resistência da peça crua, assim como uma microestrutura homogênea, devido a um melhor empacotamento das partículas.

O fato de tais suspensões gerarem um bom empacotamento de partículas possibilita que os corpos conformados apresentem baixas retrações de secagem e de queima, o que facilita o controle dimensional das peças.

Para se obter suspensões dispersas, as forças de repulsão devem exceder as forças atrativas. As forças de repulsão podem se originar basicamente através:

- Do desenvolvimento de cargas elétricas na partícula, devido à interação da superfície da partícula com o meio líquido (eletrostático).
- Da adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação das partículas por impedimento espacial (estérico), ou forças osmóticas.
- Da 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.

Os mecanismos de estabilização são mostrados na Figura 12 e explicados com maior detalhe nos seguintes itens.

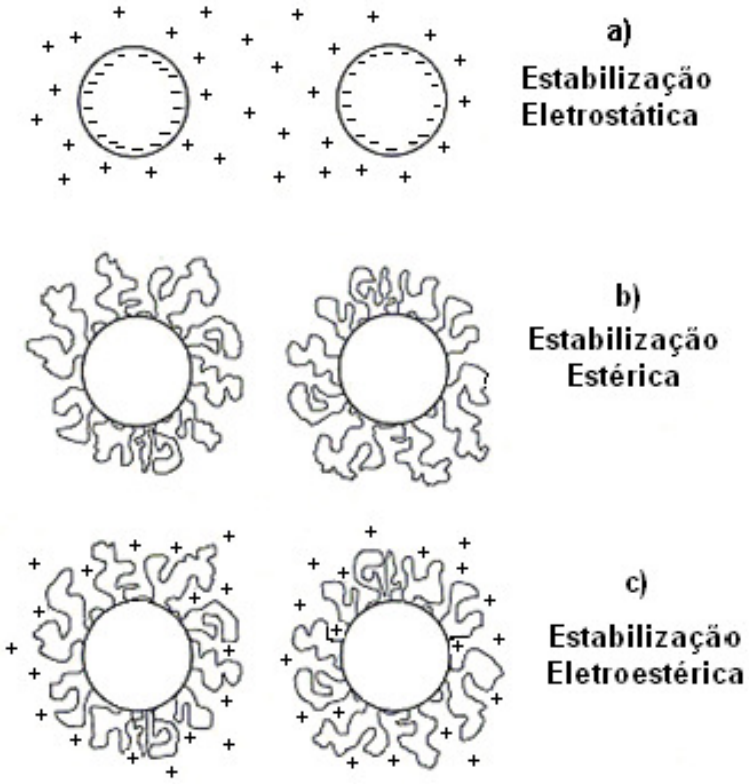


Figura 12 - Mecanismos de estabilização de suspensões por: a) cargas elétricas na superfície, b) adsorção de polímeros e c) adsorção de moléculas ionizadas ou polieletrólitos, (OLIVEIRA, et al.; 2000).

2.5.1. Mecanismo de Estabilização Eletrostático

Na superfície das partículas sólidas cristalinas, os planos cristalinos estão normalmente expostos a um grande número de ligações insaturadas, e em contato com a água são submetidas à hidratação superficial. Os grupos (-OH) da superfície das partículas sólidas (cristalinas e amorfas) reagem tanto com íons hidroxônio (H_3O^+) e hidroxila (OH^-), que depende do pH da suspensão, (OLIVEIRA, et al.; 2000). Podendo assumir tanto características básicas quanto ácidas devido à sua capacidade de receber ou doar um próton.

Quando a superfície do material apresenta a mesma afinidade pelos íons hidroxônio (H_3O^+) e hidroxila (OH^-), o valor de pH é conhecido como ponto de carga nula (pcn), ou ponto de carga zero (PCZ) correspondente à condição de neutralidade elétrica da superfície das partículas, (BRITO; 2003).

Em suspensões aquosas com valores de pH superiores ao pcn, predomina a reação da superfície com os íons hidroxila, verificando-se maior presença de sítios superficiais do tipo $–MO^-$ e portanto a carga total superficial da partícula é negativa.

Para valores de pH inferiores ao pcn, predomina a reação da superfície com os íons hidroxônio, verificando-se a presença em maior número de sítios superficiais de tipo $--MOH_2^+$ e portanto uma densidade de carga superficial positiva.

O potencial elétrico de superfície de Debye (ψ_d) é obtido através das reações da partícula com o meio líquido, as equações (3) e (4) mostram as reações na superfície das partículas quando entram em contato com água, onde M representa um cátion metálico, (PUGH; BERGSTROM; 1994).

$$-MOH_{Superf.} + H_2O \leftrightarrow -MO^-_{(superficie)} + H_3O^+ \quad (3)$$

$$-MOH_{Superf.} + H_2O \leftrightarrow -MOH_2^+{}_{superficie} + OH^- \quad (4)$$

O aparecimento de cargas elétricas na superfície das partículas gera um potencial elétrico superficial (Ψ_d) positivo ou negativo, devido a que as superfícies das partículas são anfóteras.

A Figura 13 mostra a variação do potencial em função do pH, por tanto quando se adiciona um ácido a uma suspensão o potencial é positivo, e se adicionamos uma base à suspensão a partícula carrega negativamente. Mostra também que no “pcn” não tem atuação a dupla camada elétrica e produz a coagulação, em conseqüência, uma suspensão deve preparar-se a valores de pH suficientemente afastados do “pcn” com a finalidade de assegurar a estabilidade das partículas, (BOTELLA; 2005).

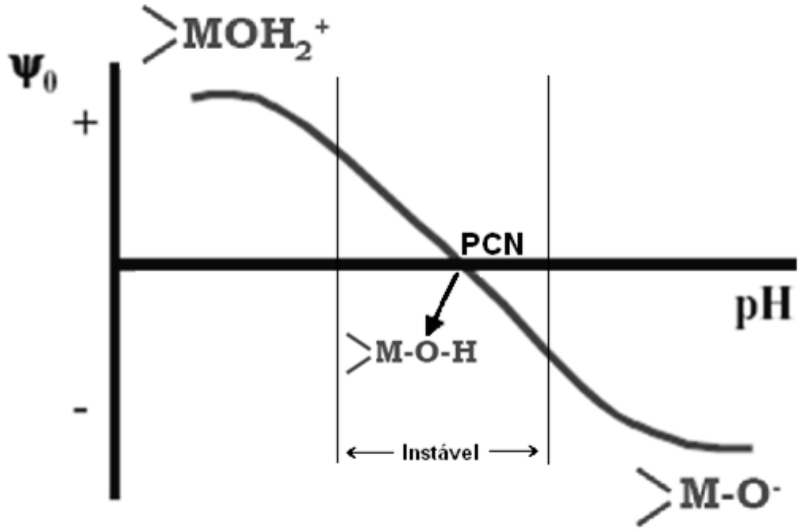


Figura 13 - Variação do potencial em função do pH, indicando regiões estáveis nos valores de pH mais afastados do ponto de carga nulo, (BOTELLA; 2005).

O potencial elétrico originado na superfície das partículas sólidas (cristalinas e vítreas) atrai uma grande quantidade de íons de carga oposta (contra íons) presentes na solução ao redor. Os contra íons adsorvidos na superfície formam a denominada camada de Stern, e a concentração de contra íons circundantes se reduz suavemente em função da distância, originando a camada difusa; estas duas camadas formam a dupla camada elétrica em torno de cada partícula. A Figura 14, mostra a dupla camada elétrica formada ao redor do colóide carregado, (OLIVEIRA, et al.; 2000).

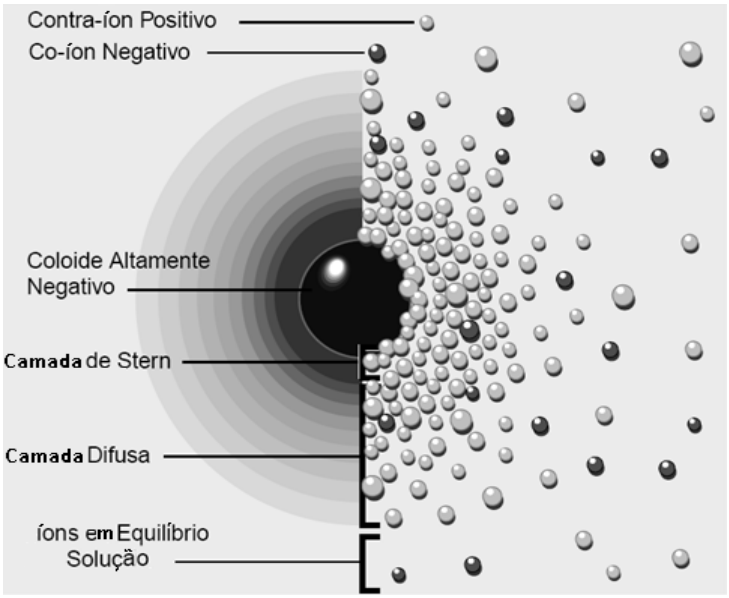


Figura 14 - A dupla camada elétrica, mostrando a distribuição de íons positivos e negativos em torno ao colóide carregado, (OLIVEIRA, et al.; 2000).

A dupla camada elétrica aparece em superfícies de quaisquer dimensões (cristalinas e vítreas) quando imersas em eletrólitos. As forças de repulsão necessárias para evitar a formação de aglomerados através do mecanismo de estabilização eletrostático dependem diretamente do potencial elétrico ao redor das partículas, tornando-se essencial a medição do potencial ao longo da camada interna (Ψ_d).

A Figura 15 mostra a diminuição linear do potencial elétrico de superfície Ψ. A camada de contra íons é incapaz de neutralizar totalmente a carga superficial da partícula existindo uma queda gradual da concentração dos contra íons na camada difusa, o que promove um suave decaimento do potencial elétrico com a distância, até chegar à condição de neutralidade do meio líquido; ou seja, concentração de cargas positivas igual à concentração de cargas negativas.

O potencial elétrico de Stern (ψ_δ) é usualmente estimado através de técnicas experimentais, como a técnica de mobilidade eletrocinética. A técnica se baseia na medida da velocidade de migração das partículas suspensas em um meio submetido a um campo elétrico (mobilidade eletroforética). O valor de potencial elétrico obtido através deste tipo de análise corresponde ao potencial zeta (ζ), o qual representa o potencial elétrico no plano de cisalhamento, (ORTEGA, et al.; 1997).

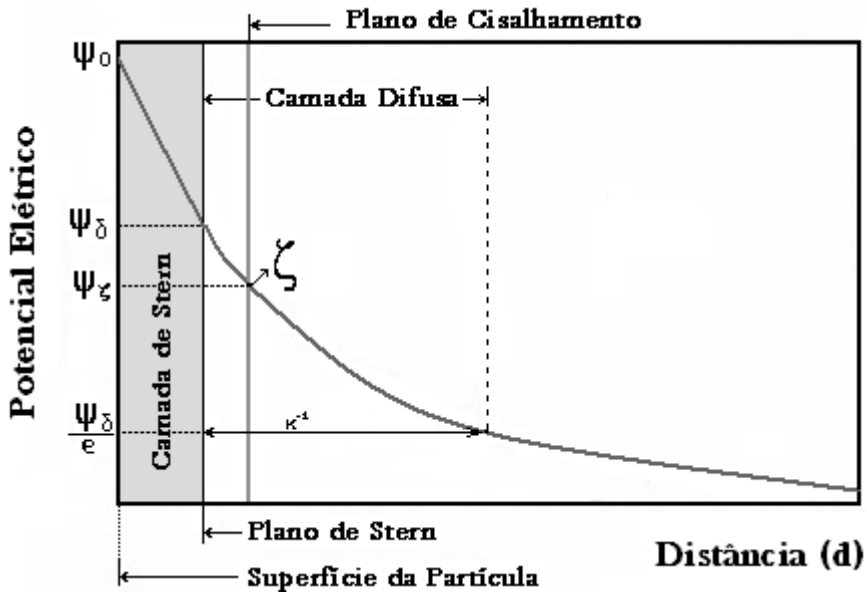


Figura 15 - Queda do potencial elétrico de superfície ψ_o em função da distância no interior das camadas de Stern e difusa, (OLIVEIRA, et al.; 2000).

Quando a partícula se movimenta com velocidade constante, apenas os íons especificamente adsorvidos ficam presos à mesma. O limite entre os íons que se movimentam com as partículas daqueles que não se movimentam é o plano de cisalhamento. Desta forma o potencial zeta só representaria o potencial de Debye (Ψ_d) em condições ideais, (BRITO; 2003).

Gouy-Chapman (HIEMENZ; RAJAGOPALAN; 1997) desenvolveram uma teoria geral que descreve a queda de potencial elétrico no interior da camada difusa para valores de potencial superficial ou de Stern de qualquer magnitude, para uma maior simplicidade, será analisado para valores baixos de potencial de Stern (Ψ_δ) e que considera uma única coordenada espacial, o qual é conhecido como a aproximação de Debye-Hückel mostrado na equação **(5)**:

$$\Psi = \Psi_\delta . e^{-\kappa d} \quad \textbf{(5)}$$

$$\kappa = \left(\frac{e^2 . \sum_i z_i^2 . n_{io}}{\varepsilon . \varkappa . T} \right)^{1/2} \quad \textbf{(6)}$$

onde κ é denominado parâmetro de Debye eq. **(6)** e d é a distância a partir do plano de Stern. A aproximação de Debye-Hückel mostra que a queda de potencial ao longo da distância no interior da camada difusa é determinada pelo parâmetro de Debye (κ), cujo inverso (κ^{-1}), equivale à distância na qual o potencial elétrico é reduzido para cujo inverso é reduzido para cerca de 37% do potencial de Stern. O parâmetro (κ^{-1}), equivale rigorosamente à espessura da camada difusa.

Das equações **(5)** e **(6)**, as principais variáveis que influenciam o parâmetro κ são a valência (z_i) e a concentração volumétrica (n_{io}) dos íons presentes no meio líquido. Essas variáveis compõem a somatória $\sum_i z_i^2 . n_{io}$ conhecida como a *força iônica* do meio líquido, e a maior força iônica maior o decaimento do potencial elétrico na camada difusa sofrendo compressão, causando uma redução na magnitude das forças repulsivas para uma distancia fixa a partir da superfície da partícula, (HIEMENZ; RAJAGOPALAN; 1997).

A força de repulsão que dificulta a aproximação de partículas carregadas eletricamente em um meio líquido é proporcionada pela superposição das suas respectivas duplas camadas elétricas. E a intensidade do potencial elétrico de cada dupla camada esta dado pela variação da força de repulsão em função da distância de separação entre as partículas, assim quanto maior o decaimento do potencial elétrico na camada difusa, menor é a distância de separação que as partículas conseguem manter, e em alguns casos a distancia entre as partículas atingem uma faixa crítica, na qual começam a atuar as forças de van der Waals, o que resulta na aglomeração das partículas.

A "Teoria de Estabilidade de Colóides Liofóbicos" conhecida por teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek) é a explicação dos colóides em suspensão, a teoria explica a tendência dos colóides a aglomerarem-se ou permanecer separados ao combinar as curvas de atração de van der Waals e a curva de repulsão eletrostática.

O estado de dispersão de um sistema de partículas carregadas eletricamente é governado pela energia total de interação (U_T) na equação **(7)** e é obtida pela somatória da energia potencial de atração (U_A) associada às forças de van der Waals e a energia potencial de repulsão (U_R) estimada por Derjaguin que integrou, em função da distância, a força de repulsão originada pela superposição das duplas camadas elétricas ($\int F_R dD$). Por tanto a energia total do sistema para o caso de partículas esféricas e valores baixos do potencial de Stern, pode ser expressa como:

$$U_T = U_A + U_R \tag{7}$$

$$U_T = -\frac{A.r}{12.D} + \frac{r.\varepsilon.\Psi_\delta^2}{2}.\ln[1+\exp(-\kappa D)] \tag{8}$$

$$A = \left[\frac{\rho.N_A.\pi}{M}\right]^2.\beta \tag{9}$$

onde A é a constante de Hamaker mostrada nas equações **(8)** e **(9)** e está dada em função da densidade da partícula (ρ), M que é o peso molecular do sólido e β que é um termo que inclui valores de momento dipolo, freqüência de vibração eletrônica,

etc., r é o radio da partícula, D é a distância de separação entre as superfícies das partículas.

Como resultado da combinação das energias potenciais atrativa e repulsiva, surge no sistema uma energia de interação total que apresenta uma barreira energética repulsiva contra a aglomeração das partículas, indicado na Figura 16, a barreira energética mantém as partículas adequadamente dispersas.

Mantendo fixas as variáveis determinantes da energia potencial de atração como as dimensões da partícula e a constante de Hamaker; a magnitude da barreira energética, e por tanto sua capacidade de evitar a aglomeração, depende essencialmente do potencial de Stern gerado pelas cargas superficiais da partícula e da força iônica do meio líquido.

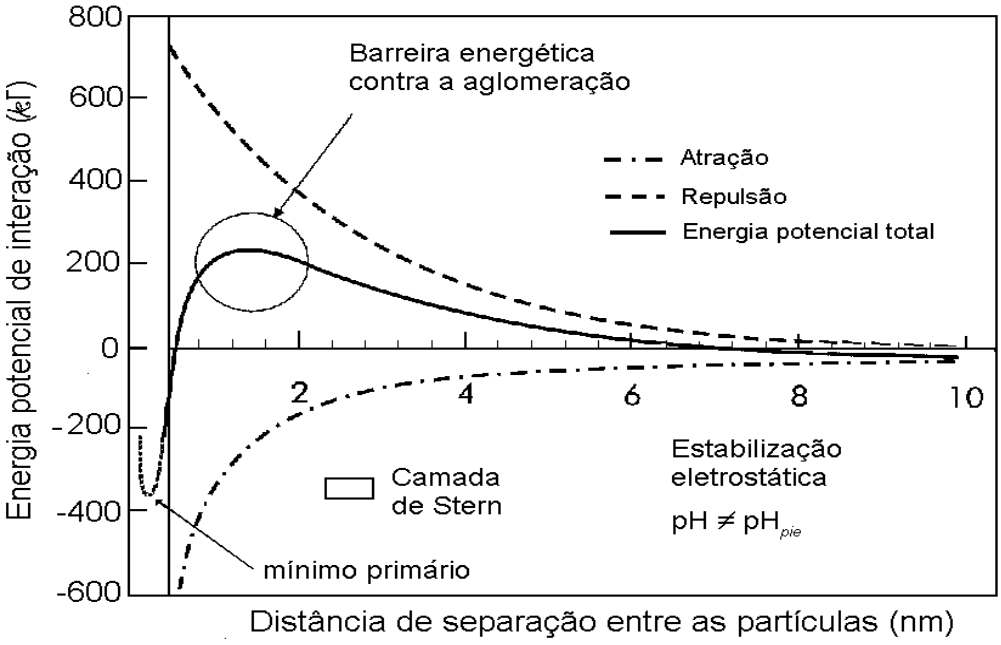


Figura 16 - Energias potenciais de interação atrativa, repulsiva e total, indicando a barreira de energia contra a aglomeração de acordo com a teoria DLVO - mecanismo eletrostático, (OLIVEIRA, et al.; 2000).

Assim a diminuição do potencial de Stern consegue eliminar a barreira energética, e em certos casos há a formação de um outro mínimo secundário na curva de energia potencial total, para longas distâncias de separação entre as partículas. Este decaimento do potencial de Stern até o mínimo secundário pode afetar de forma muito mais significativa a magnitude da barreira energética.

Por outro lado, o aumento da concentração dos íons no meio líquido não altera significativamente o perfil da barreira, mais pode introduzir um pouco de energia (mínimo secundário) de até 20 kT sem eliminar a barreira energética.

A intensidade da energia potencial de interação entre as partículas, incluindo a magnitude da barreira de energia contra a aglomeração e a profundidade do mínimo secundário, afeta diretamente as principais características reológicas das suspensões, como sua tensão de escoamento e viscosidade a diferentes taxas de cisalhamento.

A Figura 17 mostra a região do mínimo secundário onde prevalece o equilíbrio em que as forcas atrativas e repulsivas que atuam sobre a partícula se cancelam, anulando a força total de interação, por tanto as partículas permanecem conectadas entre si na forma de aglomerados, até que uma força as desloque desta posição de equilíbrio. Podendo destruir estes aglomerados com relativa facilidade.

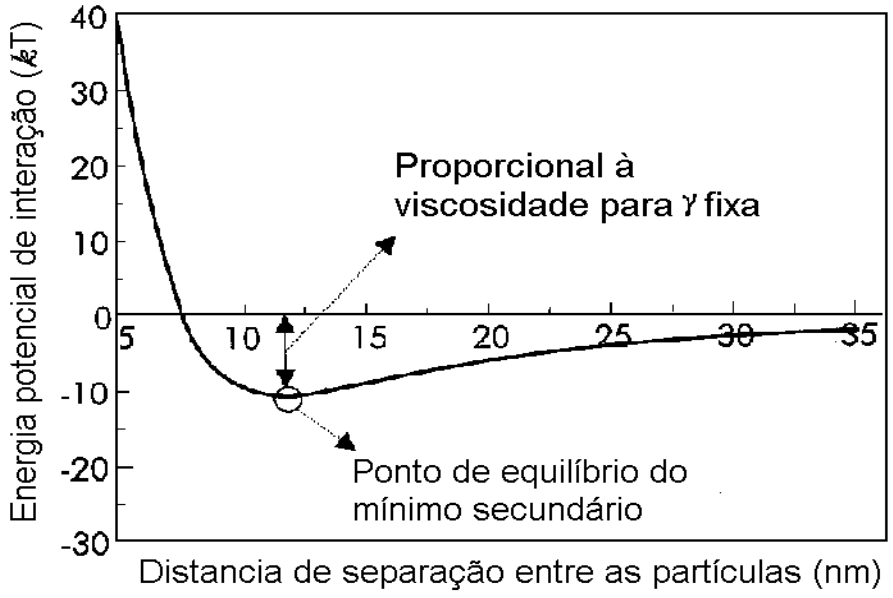


Figura 17 - Curva de energia potencial indicando o mínimo secundário onde as partículas se aglomeram até uma força aplicada as desloque do equilíbrio, (OLIVEIRA, et al.; 2000).

A tensão de escoamento é uma manifestação macroscópica direta da aglomeração provocada pelo mínimo secundário da curva de energia potencial. As partículas de uma suspensão em repouso (sem taxas de cisalhamento) tendem a migrar para as posições de mínima energia em torno do mínimo secundário, formando uma extensa estrutura tridimensional precisando-se de uma tensão

externa para o seu rompimento. A Figura 17 indica também que a viscosidade da suspensão a uma determinada taxa de cisalhamento é diretamente proporcional à profundidade do mínimo secundário.

2.5.2. Mecanismo de Estabilização Estérico

O mecanismo de estabilização estérico acontece pela adsorção de um polímero neutro de cadeia longa à superfície da partícula, para dificultar, por impedimento físico, que as partículas se aproximem da região de forte atuação das forças de Van der Waals, evitando que as partículas se aglomerem.

O polímero deve ter grande afinidade com a superfície, com a finalidade de adsorver sobre toda a superfície. Si o polímero tiver uma boa afinidade com o líquido, o mecanismo também se torna mais eficiente, pois as cadeias poliméricas adquirem uma conformação mais estendida.

Para que a estabilização da suspensão pelo polímero seja eficiente, a ligação entre a partícula e o polímero deve ser forte evitando a de sorção. Além disto, o polímero deve cobrir totalmente a superfície da partícula e a camada adsorvida deve possuir uma espessura maior que a distancia na qual as forças de Van der Waals ainda são significativas.

O sucesso da estabilização estérica também 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 una 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, (OLIVEIRA, et al.; 2000).

A maneira mais representativa de avaliar o efeito estérico sobre as curvas de energia potencial é considerar que as longas cadeias poliméricas adsorvidas sobre a superfície das partículas promovem um truncamento das forças de van der Waals na altura da extremidade externa do polímero, evitando a aglomeração em torno do mínimo primário, como indica a Figura 18.

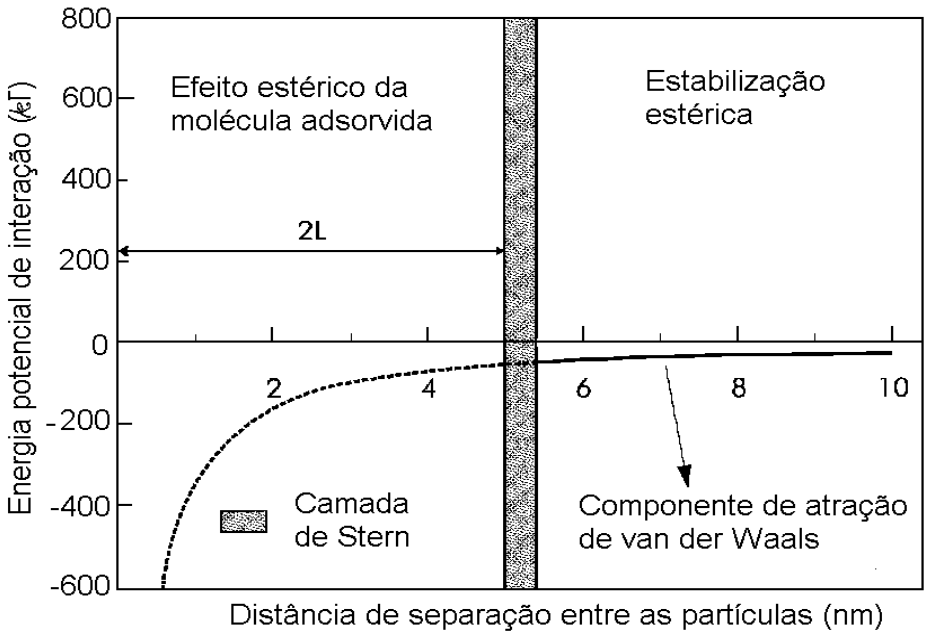


Figura 18 - Efeito do mecanismo estérico de estabilização, onde L é a longitude do polímero desde a superfície da partícula até o meio, que começa a camada de Stern, (OLIVEIRA, et al.; 2000).

O mecanismo estérico pode acontecer indistintamente tanto em meio aquoso como em meio não aquoso. Um sistema estabilizado estericamente apresenta as seguintes vantagens:

- É independente da concentração iônica do meio líquido;
- Permite a estabilização de suspensões em valores intermédios de pH, em quanto que com o mecanismo eletrostático, se obtém alta densidade de carga na superfície das partículas em valores extremos de pH;
- Exibe reversibilidade da aglomeração, pois sistemas estabilizados estericamente são termodinamicamente estáveis, o que permite que uma suspensão aglomerada seja facilmente re-dispersa. Em contra partida suspensões estabilizadas eletrostaticamente estão em equilíbrio metaestável e o estado aglomerado é sempre o de menor energia, o que dificulta a redispersão das partículas.

2.5.3. Mecanismo de Estabilização Eletroestérico

No mecanismo de estabilização eletroestérico ocorre adsorção especifica à superfície das partículas de moléculas longas com grupos ionizáveis, como, por exemplo, citratos, fosfatos, sulfatos ou moléculas poliméricas, como poliacrilatos e polimetacrilatos, denominados genericamente de polieletrólitos. No caso dos polieletrólitos, o efeito estérico é mais significativo. Os seus grupos ionizáveis dissociam-se na fase líquida e os íons que provém dessa dissociação somam ao efeito estérico uma barreira eletrostática.

Os polieletrólitos são eficientes em suspensões cerâmicas, pois eles reagem por meio de uma camada polimérica adsorvida, revestindo as partículas. Os polieletrólitos estabilizam as suspensões pelo caráter elétrico repulsivo entre as partículas carregadas e também por impedimento espacial.

Os dispersantes iônicos atuam no recobrimento das superfícies das partículas de minerais inorgânicos com cargas negativas através da atração às cargas positivas que desenvolvem sobre as partículas quando entram em contato com a água, (Chemicals; 2004).

A interação entre a superfície da partícula e as moléculas portadoras de carga tem como conseqüência a mudança na distribuição superficial de cargas devido à adsorção de moléculas eletricamente carregadas sobre uma partícula. Depois da adsorção, a carga superficial passa a ser determinada pela soma entre a carga originada pela reação da superfície da partícula com o meio e a carga elétrica associada à molécula adsorvida.

A presença de outros adsorventes, determinantes do potencial elétrico, além dos íons hidroxônio (H_3O^+) e hidroxila (OH^-) da água, altera também a dependência de carga superficial das partículas em função do pH do meio aquoso.

O efeito da adsorção superficial de moléculas ionizadas modifica as características originais da superfície da partícula e, com isso, altera o potencial elétrico responsável pela formação da capa de Stern e da capa difusa. Isto significa que os íons presentes no meio líquido deixam de ser influenciados pelo potencial elétrico de superfície Ψ_o e passam a ser governados pelo potencial elétrico resultante do recobrimento superficial da partícula.

O potencial resultante da adsorção, denominado potencial no plano de carga, Ψ_{pc} , atrai os íons da solução da mesma maneira que o potencial Ψ_o no mecanismo puramente eletrostático, dando origem à queda de potencial elétrico ao longo das camadas de Stern e difusa.

E embora o perfil da curva de energia potencial de repulsão mantenha-se o mesmo, a mudança do plano de carga provoca um deslocamento da componente repulsiva equivalente à espessura do recobrimento superficial, Figura 19.

Por outro lado o potencial do plano de carga não afeta significativamente a curva de energia potencial de atração, a qual, por ser determinada pela interação entre dipolos dos átomos constituintes da partícula continua dependente apenas da distancia entre as superfícies.

Com isso, a somatória das componentes atrativas e repulsivas que origina a curva de interação passa a ser influenciada de forma muito mais significativa pela energia repulsiva entre as partículas.

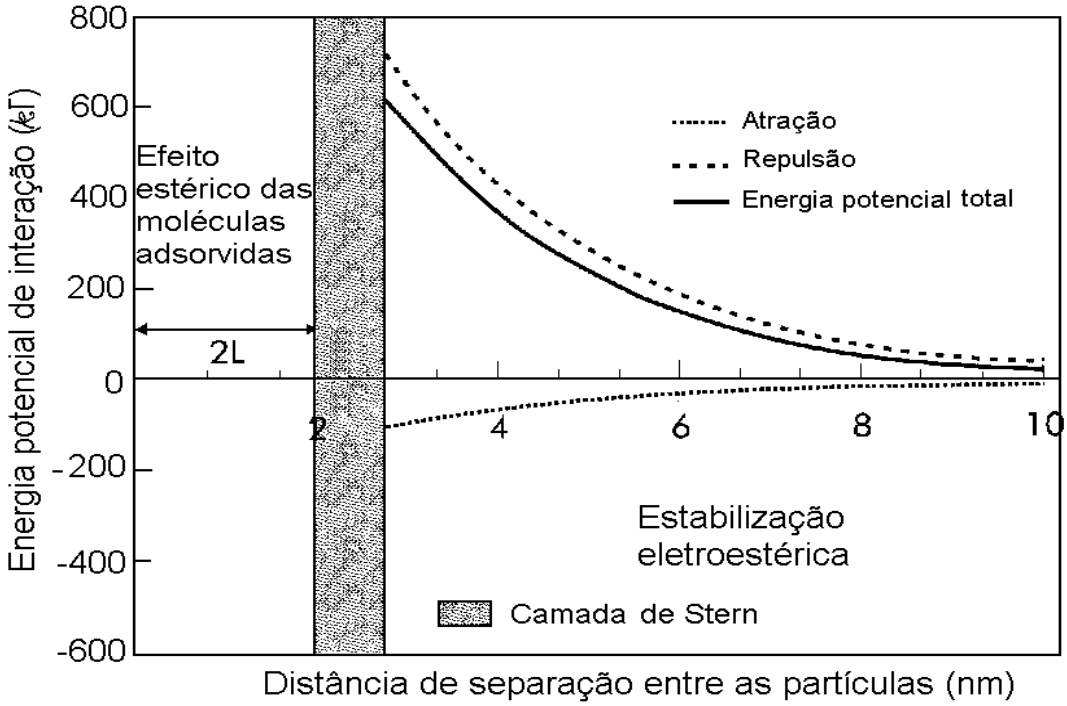


Figura 19 - Efeito do mecanismo eletroestérico de estabilização sobre a energia potencial, apresentando características do comportamento elétrico como estérico, (OLIVEIRA, et al.; 2000).

É importante ressaltar que, assim como no mecanismo puramente eletrostático, a curva de energia potencial total de interação também é, neste caso, fortemente influenciada pelo potencial elétrico de Stern e pela concentração iônica do meio aquoso, o que torna imprescindível um rígido controle destas variáveis para a adequada estabilização.

2.6. A PORCELANA DE OSSOS

Os trabalhos relacionados com o tema porcelana de ossos avaliam reações químicas, diagramas de fases, decomposição das fases presentes e formação de novas fases cristalinas, interações que acontecem no processo de queima e do vidrado da porcelana de cinza de ossos.

(St. PIERRE; 1955) estudou as reações químicas que acontecem durante o aquecimento da porcelana de ossos, indicando que a temperaturas inferiores a 1000 ^{o}C as reações químicas são as mesmas que as que acontecem em outros tipos de louças, como são a perda de água e as transformações da caulinita. Para temperaturas superiores a 1000 ^{o}C as reações da *bone china* são especificas deste material, transformando a hidroxiapatita em β-fosfato de tri-cálcico, cal e água. Assim como uma elevada perda de massa nas temperaturas de 1100 e 1200 ^{o}C.

(DINSDALE; 1986) indica que os ossos são constituído principalmente de hidroxiapatita com pequenas quantidades de Na_2O, MgO e carbonatos, e a sua relação de Ca:P é de 1,66. E que mistura com o caulim e o feldspato é conhecida como porcelana de ossos e durante a sua queima parte do óxido de cálcio dos ossos é combinada com o caulim para obter anortita. Também que todo o óxido de cálcio restante forma o β-fosfato tri-cálcico e ainda uma fração de oxido de fósforo se combina com outros materiais formando um vidro.

Y. Iqbal, P.F. Messer e Lee, (IQBAL, et al.; 2000; IQBAL, et al.; 2000), descreveram a seqüência das reações de decomposição da PCO durante a etapa de queima. O argilomineral caulinita a 550 ^{o}C se transforma em metacaulinita. Na presença de caulinita a hidroxiapatita decompõe-se em β-fosfato tri-cálcico e óxido de cálcio em temperaturas superiores a 700 ^{o}C. A metacaulinita tem reação com o óxido de cálcio para formar anortita a temperaturas maiores a 850 ^{o}C. Mostrado na

Figura 20. Além, descrevem a morfologia do β-fosfato tri-cálcico na forma de aglomerados esferoidais e a morfologia da anortita em forma de ripas no interior da porcelana de ossos na etapa de calcinação.

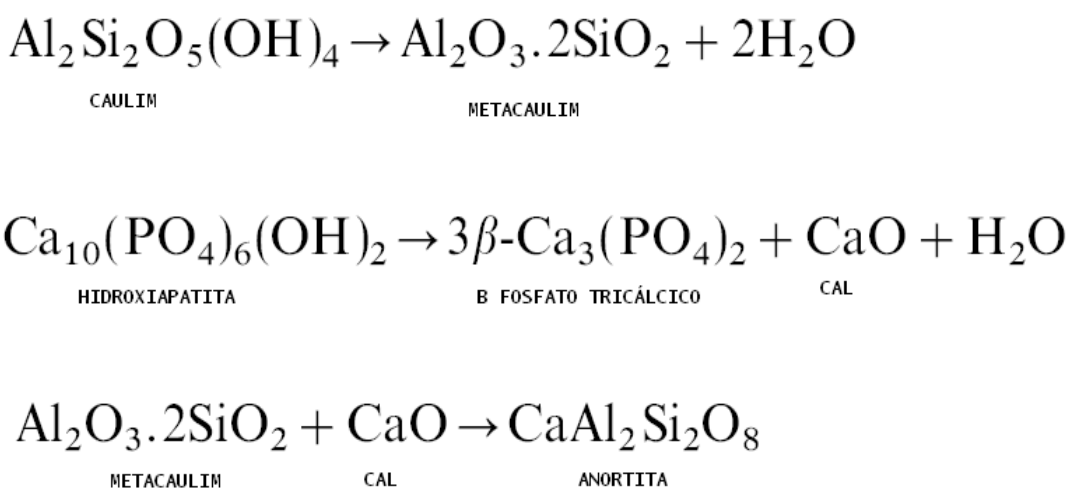


Figura 20 - Seqüência de reações durante a queima da porcelana de ossos.

(TAYLOR; 1979) investigou a queima da porcelana e da *bone china* indicando que é caracterizado por um processo de duas etapas, a primeira acorre nas temperaturas de 700 a 800 ^{o}C o que produz uma importante redução na área superficial e uma mudança mínima na porosidade, a segunda etapa começa dos 1000 a 1150 ^{o}C e é caracterizada por uma importante redução da porosidade, encolhimento e aumento da densidade. Na *bone china* a primeira etapa é completada antes do começo da segunda etapa, isto faz com que seja possível o estudo das duas etapas separadamente. Com as porcelanas, as duas etapas são simultâneas tornando o estudo detalhado das fases mais complexo. O estudo das etapas da queima da *bone china* concorda com os estudos de Iqbal e Messer mostrados na Figura 20.

Recentemente, os trabalhos de (KARA; STEVENS; 2002) analisam as reações químicas e processos químicos durante a etapa de queima de uma massa de porcelana de ossos mediante a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estas análises indicam uma considerável complexidade na natureza e distribuição das fases cristalina e vítrea na microestrutura. Além disto, pelos ensaios

de Difração de Raios X (DRX) demonstra-se a presença de cristais de anortita, β-fosfato tri-cálcico, e pequenas quantidades de quartzo dispersas na fase vítrea.

Em outra publicação, (KARA; STEVENS; 2002), analisam as fases cristalinas presentes durante a queima da porcelana de ossos dando especial consideração à composição da fase vítrea, obtendo a sua composição química pela técnica de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), onde se revela a presença de fósforo em várias quantidades em diferentes lugares da fase vítrea. Outra característica micro estrutural observada pela Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi a presença de partículas esféricas menores a 50 nm de diâmetro na fase vítrea, evidenciando uma separação de fase amorfa ao redor das partículas durante a etapa de queima. Hill e colaboradores (HILL, et al.; 1994), sugerem que as partículas com separação de fase amorfa, poderiam ter uma forte influência sobre a translucidez da porcelana de ossos.

Outras investigações relacionadas à porcelana de ossos foram feitas por (CAPOGLU; MESSER; 2004), que desenvolveram um chamote que combina as melhores características da porcelana de ossos e da porcelana dura. O requisito inicial era ter uma cristalinidade maior que 70% para melhorar a tenacidade da massa cerâmica. A anortita pode ter o índice de refração quase igual à fase vítrea, que melhora a translucidez ao mesmo tempo em que a mulita reduz a deformação piroplástica. O chamote produzido com caulim e argila apresentou uma composição de 76% de anortita, 8% de mulita e 16% de uma fase vítrea.

Capoglu trabalhou no desenvolvimento de uma nova formulação de porcelana de ossos diminuindo a quantidade de cinza de ossos para reduzir o Coeficiente de Expansão Térmica (CET) do esmalte e para melhorar a resistência ao risco, (CAPOGLU; 2005). Esta nova formulação produz uma cor verde azulada devido a presença de impurezas de ferro, sendo neutralizada pela adição de ZnO, que aumenta a alvura da porcelana de ossos.

(KARA; STEVENS; 2002), estudaram as interações entre o esmalte e a massa de porcelana de ossos durante a etapa de queima e mostraram a semelhança das fases cristalinas anortita e β fosfato tri-cálcico da porcelana de ossos com as preparadas por síntese para serem usadas nos estudos de interface e na simulação de interações durante a etapa de vidrado. Mostraram altos valores de

densidade e baixa porosidade aparente com alta similaridade morfológica e química das fases a aquelas originalmente presentes na massa de porcelana de ossos.

A segunda parte do trabalho de (KARA; STEVENS; 2002), determina as características morfológicas e químicas claramente distintas que ocorrem na interface entre o esmalte tipo ABS e a massa queimada *biscuit*. O primeiro tipo de interação caracteriza a penetração do esmalte nos poros da massa cerâmica, a segunda classe de interação foi entre o vidrado e a anortita experimental, substituindo alguns íons Na e Ca por outros íons de Ca e Al. Uma terceira classe de interação foi estabelecida entre o esmalte e o β fosfato tri-cálcico, caracterizada pela formação de uma continua camada de grãos cristalinos individuais na interface.

Na terceira parte se utilizou técnicas modernas tais como a micro-análise de sonda eletrônica em microscopia de transmissão, onde se mostrou diversas fases de fosfato de cálcio com distintas morfologias no vidrado e interface com a massa vítrea simulada, (KARA; STEVENS; 2003).

Trabalhos feitos por Miyahara, Gouvêa e Toffoli (MIYAHARA, et al.; 2007), descreveram o processo de preparação dos ossos bovinos onde inclui descarnagem manual, limpeza usando autoclave, calcinação e moagem dos ossos, onde a análise térmica revela que o final das reações de combustão é acima dos 700 ^{o}C e pela DRX revela que a cinza de ossos das diferentes partes do esqueleto não apresentam diferença significativa nas fases cristalinas formadas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A natureza das matérias-primas, na fabricação da porcelana de ossos, tem um grande efeito nas propriedades finais das peças cerâmicas. Este fato torna importante o conhecimento do comportamento das partículas das matérias-primas no meio liquido durante a fabricação de suspensão de porcelana de cinzas de ossos.

Neste trabalho foi utilizada a formulação: 50% de cinzas de ossos, 25% de caulim e 25% de feldspato, para a suspensão de porcelana de cinza de ossos e outra suspensão padrão com a adição de 1% de bentonita Gelmax 400 do total da mistura de porcelana.

O uso de um dispersante à base de poliacrilato de sódio para materiais inorgânicos permite uma boa dispersão de misturas concentradas por meio da geração de forças de repulsão entre as partículas cerâmicas, impedindo assim a ação de forças atrativas tipo Van Der Waals. O dispersante utilizado foi o poliacrilato de sódio, comercialmente conhecido como Dispex N40 de pH=7,5 este dispersante foi diluído em água deionizada numa proporção de 20:1 para fazer as análises de mobilidade eletroforética dinâmica.

3.1. PREPARAÇÃO DAS CINZAS DE OSSOS

Uma etapa importante no processo de fabricação da suspensão de porcelana de ossos é a preparação do seu principal componente, que é a cinza de ossos bovinos. O procedimento normal é feito pela lavagem em autoclave para a eliminação de tecidos animais agregados e separação da gordura e sangue. Depois o material é seco e levado à etapa de calcinação usualmente feita ao redor de 1000 ^{o}C. Neste trabalho foram testadas várias temperaturas de calcinação, pois não existe um consenso a respeito de qual a melhor temperatura. Foi mostrado anteriormente que não existem diferenças de fase cristalina com a mudança de temperatura de calcinação até 1200 ^{o}C, (MIYAHARA, et al.; 2007).

Nesta etapa, os ossos foram calcinados em forno elétrico nas temperaturas: 700, 800, 900 e 1000 ℃ procurando diferenças superficiais e químicas com menores temperaturas de calcinação. A taxa de aquecimento foi de 2 ℃/min, com

patamar de 1 hora e em atmosfera com ou sem injeção de ar. Os ossos calcinados foram triturados com o pistilo e o almofariz de ágata em pequenas quantidades para a caracterização das cinzas de ossos na espectrometria no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, e mobilidade eletroforética.

Os ossos calcinados foram moídos com elementos de moagem de alumina por 24 horas em moinho de porcelana e a filtragem foi realizada com auxílio de uma bomba de vácuo. Logo após seguiu-se a etapa de secagem a 100 ^{o}C em estufa por 24 horas.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A caracterização da matéria-prima da matéria-prima foi realizada visando conhecer características importantes para o processo de fabricação da porcelana de ossos. Desta forma, a composição química foi realizada por fluorescência de raios X, a granulometria foi determinada por espalhamento laser, a área de superfície específica foi obtida pela técnica de adsorção de nitrogênio e aspectos superficiais através de espectroscopia no infravermelho e medidas de mobilidade eletroforética.

3.2.1. Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise química por fluorescência de raios X (FRX) determina a composição química em porcentagens de óxidos das matérias-primas envolvidas no processo de fabricação de porcelana de ossos.

A fluorescência baseia-se no princípio de que a absorção de raios X por parte do material provoca a excitação dos átomos que emite radiação secundária que é denominada fluorescência de raios X. Os raios emitidos têm comprimento de onda característico e bem definido para cada elemento químico que constitui o material irradiado, sendo possível por meio da comparação com amostras padrão, estabelecer a proporção dos elementos químicos presentes, este método é conhecido como análise química qualitativa e quantitativa, (PICCOLI, et al.; 2006).

O processo de excitação pode resultar da incidência direta na amostra de um feixe de raios X, este feixe pode deslocar um elétron das camadas mais internas do átomo; para substituir o elétron perdido. Um outro elétron pode saltar de uma das camadas mais externas e, assim fazendo liberar energia na forma de raios X fluorescentes, emitidos em comprimentos de onda que são característicos de cada elemento químico, (GOMES, et al.; 1984).

O equipamento utilizado na determinação quantitativa da composição química das matérias-primas foi um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (Philips PW 2404) do Laboratório de Caracterização Tecnológica no Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da EPUSP.

3.2.2. Área de Superfície Específica (ASE)

O princípio da análise de área superficial específica baseia-se na adsorção de um gás em baixa temperatura (geralmente nitrogênio líquido). Brunauer-Emmett-Teller propuseram um método para se determinar a Área de Superfície Específica (ASE) dos materiais a partir de curvas de adsorção de gases. Incorporando o conceito de adsorção de multicamadas, este método matemático é conhecido comumente como método BET.

Geralmente, as isotermas de sorção são constituídas de três regiões características. A primeira delas ocorre nos baixos valores de pressão relativa, onde a adsorção das moléculas de N_2 ocorre favoravelmente nas regiões energéticas da superfície do pó. É nesta região que reside a informação sobre a área superficial do pó e onde é feito o tratamento de BET para a sua determinação.

A segunda região ocorre para valores intermediários de pressão relativa e é referente à sobreposição de camadas de gás sobre a superfície do pó. A terceira e última região da isoterma ocorre para altos valores de pressão relativa e é característica do fenômeno de condensação do volume gasoso, (BRITO; 2003).

As amostras para a análise de área específica superficial recebem um tratamento prévio para a remoção de gases adsorvidos (principalmente vapor de água) que potencialmente prejudicam a análise. Neste trabalho as amostras de

cinzas de ossos calcinadas a diferentes temperaturas foram pré-tratadas a vácuo (baixa pressão) durante 12 horas a uma temperatura de 350 ^{o}C, no equipamento VacPrep 061 da Micrometrics.

O equipamento utilizado para realizar as análises de área de superfície específica (ASE) foi um Gemini III 2375 Surface Area Analyser fabricado pela Micrometrics (Norcross – U.S.A.), realizado no Laboratório de Processos Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo.

3.2.3. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é utilizada na identificação de grupos químicos orgânicos (grupos funcionais). Mas também tem encontrado aplicações no estudo de interfaces, o que envolve, por exemplo, a química superficial de diversos pós, e possíveis contaminantes na superfície das partículas.

O princípio da técnica de espectroscopia no infravermelho baseia-se na emissão de radiação por uma fonte de infravermelho (com todos os comprimentos de onda da faixa usada), que passa por um interferômetro, e muda o seu padrão de interferência quando absorvido pela amostra. O sinal detectado é o interferograma e é codificado por um cálculo de Transformada de Fourier o que se resulta em um espectro idêntico ao da espectroscopia infravermelha convencional (dispersiva), (PICCOLI, et al.; 2006).

Fortes absorções em determinadas freqüências resultam dos movimentos de deformação axial e/ou angular de uma determinada ligação química. As moléculas constituem-se de diferentes tipos de átomos e ligações com forças diferentes. Por tanto, combinações diferentes de massas atômicas e energias de ligação dão origem a sistemas que vibram a freqüências diferentes quando a molécula absorve energia eletromagnética.

A região do espectro eletromagnético correspondente à região do infravermelho é dividida arbitrariamente em três sub-regiões baseadas no desenho e

custo do equipamento de medida: infravermelho próximo (0,8 – 2,0 µm), infravermelho (2,0 – 16 µm) e infravermelho distante (16 – 300 µm). Na faixa do infravermelho e do infravermelho distante ocorrem deformações de ligações. O espectro obtido é dado em função da luz transmitida (de 0 a 100%), por tanto ocorre absorção máxima nos pontos de mínimo do espectro.

A espectroscopia no infravermelho com célula de refletância difusa neste trabalho tem o objetivo de avaliar se apresenta algum contaminante de superfície na superfície da cinza de ossos, que pudesse prejudicar o sistema em suspensão. As amostras não foram submetidas a qualquer tratamento prévio e os espectros de FTIR foram obtidos diretamente na amostra e sem diluição em KBr.

O equipamento utilizado na análise por espectroscopia no infravermelho com o acessório de refletância difusa (FTIR - DRIFT) foi um Magma 560 fabricado pela Nicolet Instrument Corporation (Madison – Wisconsin – USA), do Laboratório de Processos Cerâmicos, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

3.2.4. Distribuição Granulométrica

As análises de distribuição granulométrica foram utilizadas para verificar o tamanho das partículas dos pós de ossos calcinados a diferentes temperaturas. Os ossos calcinados foram moídos em almofariz de ágata em seguida em moinho de bolas com jarro e elementos de porcelana por 24 horas. Foi utilizada a água destilada como fluído de moagem. Em seguida o material foi filtrado e lavado abundantemente com água destilada.

A técnica utilizada foi o espalhamento de luz laser de baixo ângulo. Este método baseia-se no fato que o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. O equipamento possui uma fonte de lasers de gás He-Ne (comprimento de onda = 0,63 µm) com intensidade de luz coerente e comprimento de onda fixo.

A luz é espalhada pelas partículas e o restante não espalhado incide em um sistema de lentes focais. Um detector de estado sólido constituído por uma lâmina

foto-sensível de silício com um número de detectores discretos (16 a 32), reúnem a luz espalhada ao longo de um intervalo de ângulos sólidos de espalhamento. Uma relação e feita entre o diâmetro médio das partículas com os ângulos, onde a ângulos baixos estão associados tamanhos de partículas maiores, e a ângulos altos associam-se tamanhos de partículas menores. Os limites deste sistema são partículas entre 0,1 a 2000 µm, (ALLEN; 1997).

As análises de distribuição granulométrica foram obtidas com um equipamento Mastersizer S da Malvern com velocidade de bomba de 2500 RPM e tratamento em ultra-som durante 1 min.

3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio da análise no microscópio eletrônico de varredura consiste em um feixe fino de elétrons com energias de aceleração entre 20 e 40 kV, este feixe passa através das lentes condensadoras e de objetivo que ampliam e focaliza o feixe de elétrons sobre a superfície da amostra, a varredura é feita ao longo da amostra pelas bobinas de varredura, enquanto um detector conta o número de elétrons secundários de baixa energia emitidos por cada ponto da superfície da amostra, (GOBERNA; 2002).

As micrografias das cinzas de ossos foram obtidas para avaliar a evolução microestrutural e o crescimento de grão com o aumento da temperatura de calcinação.

Para a observação da cinza de pó de ossos calcinados a 700, 800, 900 e 1000 ^{o}C, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30, com filamento de tungstênio e uma tensão de aceleração de 20 kV.

As partículas de cinzas de ossos foram dispersas em um porta-amostra metálico, onde se depositou um filme condutor de ouro para realização do contato elétrico.

3.2.6. Mobilidade Eletroforética Dinâmica

O equipamento baseia-se na aplicação de um campo elétrico alternado de alta freqüência (1,0 MHz) em uma dispersão coloidal de partículas, e estas se movimentam pelo campo elétrico, provocando um som devido à fricção das partículas com o líquido, o som é captado por um piezo elétrico. Quanto maior a amplitude do som, maior a carga na superfície das partículas.

O ESA pode obter medidas de pH, som acústico, condutividade iônica, temperatura, mobilidade eletroforética e potencial zeta.

O ESA pode trabalhar com concentrações de até 10% em volume de massa seca para potencial zeta (distâncias grandes), e até 50% em volume de massa seca para mobilidade eletroforética. Para o cálculo da mobilidade eletroforética e do potencial zeta utiliza-se as equações **(9)** e **(10).**

$$\mu_d = \frac{ESA}{\emptyset.\Delta\rho.c} \quad \textbf{(9)}$$

$$\zeta = \frac{\mu_d.\eta}{\varepsilon}.G(\alpha)^{-1} \quad \textbf{(10)}$$

onde:

μ_d é a mobilidade eletroforética dinâmica

ESA é a amplitude sônica eletrocinética

Φ é a fração volumétrica de sólidos dispersos no solvente

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

c é a velocidade do som no solvente

ζ é o potencial zeta

η é a viscosidade do meio líquido

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

ε é a permissividade dielétrica do meio.

O equipamento ESA 9800 pode ser utilizado em três técnicas: uma delas é o TIMES SERIES, em que se pode analisar o comportamento e formação de cargas elétricas superficiais das partículas em contato com o meio líquido durante um determinado período.

Outra técnica no ESA é a “TITRATION” ou titulação potenciométrica, que permite conhecer o comportamento da amostra em meios ácidos e básicos modificando o pH da suspensão e o seu ponto isoelétrico. Também pode ser utilizado na determinação da eficiência de adsorção de dispersante pela técnica de CONCENTRATION que consegue coletar dados da quantidade necessária de dispersante para atingir o potencial zeta máximo. A técnica de “*Concentration*” no ESA permitiu a adsorção de dispersante à mistura de porcelana de cinza de ossos com e sem bentonita, comparando dois tipos de dispersantes (poliacrilato de sódio e o silicato de sódio).

O equipamento necessário para medir a Mobilidade Eletroforética Dinâmica é o *Electrokinetics Sonic Acoustic* (ESA 9800) fabricado pela Matec Applied Sciences (Hopkinton – U.S.A). Acoplado ao equipamento ESA existe uma bureta de injeção de ácidos, bases ou dispersantes. A análise é feita a temperatura constante de 25 ^{o}C, com auxílio de um banho termotizado modelo TE – 184 fabricado pela Tecnal (São Paulo – Brasil).

As cinzas de ossos calcinados a diferentes temperaturas foram analisadas pela técnica de titulação potenciométrica para obter o seu ponto de carga zero (pcz), a sua variação no carregamento superficial das partículas do pó de ossos em meios ácidos e básicos assim como as suas condutividades elétricas das partículas.

As dispersões da cinza de ossos foram tituladas com solução de ácido nítrico (2N) no intervalo de pH de 11 a 2. Vale enfatizar que todas as dispersões apresentaram pH próximo de 11 durante a preparação inicial. Para as análises com dispersantes, os mesmos foram diluídos em água em uma proporção de 1 em 5, injetando 0,02 mL cada 30 segundos. A quantidade total de dispersante adicionado foi em torno de 4 mL.

3.3. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DA PCO COM E SEM BENTONITA

3.3.1. Preparação da Mistura de PCO

A calcinação dos ossos foi feita no forno a gás a 700 ^{o}C, devido à maior capacidade de quantidade de material a ser tratado, já que o forno permite a introdução de até 2.000 kg de material. A programação do forno foi feita em duas rampas. A primeira rampa de aquecimento programou-se com um incremento de 10 ^{o}C/min, até atingir 300 ^{o}C. A seguir, uma segunda rampa de queima com um incremento de 4 ^{o}C/min até atingir 700 ^{o}C, permanecendo durante 240 minutos de patamar, com injeção de ar comprimido.

Após o processo de calcinação as amostras foram analisadas por espectroscopia no infravermelho que permite verificar se o produto da calcinação apresenta algum resíduo da decomposição dos produtos orgânicos.

Aproximadamente 700 gramas de ossos bovinos calcinados foram moídos no moinho de porcelana de 3 L com elementos de alumina em água deionizada por 24 horas, para então serem filtrados em filtro de papel e com a bomba de vácuo para depois serem levados à estufa a 100 ^{o}C para secagem.

As matérias-primas (50% cinza de ossos, 25% caulim e 25% feldspato) foram levadas ao moinho por 24 horas para a homogeneização da mistura. A barbotina de PCO foi colocada na estufa para o processo de secagem a 100 ^{o}C.

A preparação de barbotina de porcelana se fez com uma concentração de 44% em volume de massa seca, então para 200 gramas de massa seca de porcelana de ossos se adicionou 97,9 mL de água. À mistura adicionamos o dispersante poliacrilato de sódio para o processo de envelhecimento por 48 horas.

A quantidade do dispersante adicionado no processo de envelhecimento foi 0,12 mL para 200 gramas em incrementos de 0,02 mL a cada 20 minutos de moagem com a finalidade de obter a curva de viscosidade.

3.3.2. Preparação da Mistura de PCO com Bentonita

A preparação da barbotina de PCO com bentonita foi semelhante ao processo descrito anteriormente, com a diferença da adição de bentonita e dos tempos de envelhecimento da massa cerâmica.

À mistura foi adicionado 1% em peso de bentonita do total da massa seca. Esta composição de porcelana de ossos foi levada ao moinho com elementos de alumina e água deionizada por 24 horas para atingir uma boa mistura das matérias-primas. Depois se fez a filtragem com auxilio da bomba de vácuo para acelerar o processo de secagem.

Uma vez seca a mistura de PCO peneirou-se com malha de 0,42 mm de abertura, para ter uma maior homogeneidade das partículas.

A concentração da mistura foi de 44% em volume de massa seca de PCO. À mistura seca foi adicionada a quantidade de água necessária para atingir essa concentração. A mistura cerâmica foi envelhecida por 3 dias em água. Depois foi adicionado o poliacrilato de sódio (Dispex N40) e foi envelhecido por mais 5 dias.

As misturas de porcelana de ossos com e sem bentonita apresenta variação nos tempos de envelhecimento. Acredita-se que é devido ao comportamento da bentonita pela absorção de maior quantidade de água na sua estrutura e a possíveis reações de troca iônica com o OBC.

3.3.3. Caracterização da Dispersão de Porcelana por Viscosimetria de Cilindros Concêntricos

O comportamento reológico das suspensões cerâmicas foi estudado utilizando um viscosímetro do tipo RVDV-II da Brookfield. O equipamento trabalha com a técnica de viscosimetria rotacional com geometria de cilindros concêntricos. Essencialmente, a técnica mede o torque necessário para manter um rotor com velocidade angular constante no fluido a ser medido.

Em uma viscosidade determinada, o arraste viscoso ou resistência ao fluxo é proporcional à velocidade de rotação do rotor e está relacionada ao tamanho e

forma do rotor (geometria). A resistência ao fluxo irá a aumentar na medida em que o tamanho do rotor e/ou velocidade rotacional aumentar. A faixa mínima de viscosidade é obtida, portanto, pelo uso do rotor na maior velocidade de rotação; reciprocamente, a faixa máxima será obtida pelo uso do rotor na menor velocidade. Figura 21, mostra o esquema do *spindle* em rotação no interior do suporte cilíndrico.

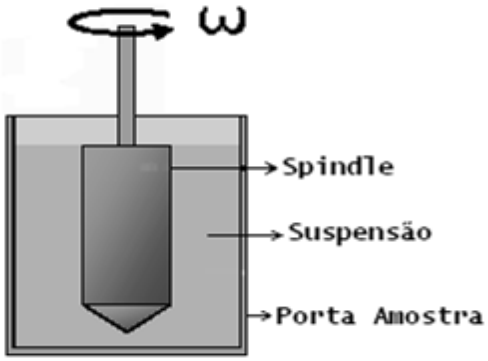


Figura 21 - Viscosidade pelo método de cilindros concêntricos.

O ensaio de viscosimetria pela técnica de cilindros concêntricos foi realizado para uma suspensão de porcelana de cinza de ossos a uma concentração de 44% em volume de massa seca. A suspensão de porcelana envelheceu 2 dias em água e com 0,12 mL de dispersante poliacrilato de sódio (Dispex N40).

Para o ensaio de viscosidade depois do envelhecimento foi adicionado mais 0,02 mL do dispersante poliacrilato de sódio e levou-se a moagem por 20 minutos. Isto se fez para cada medida no viscosímetro, assim com cada adição de dispersante à barbotina se obtém uma curva estável de viscosidade.

A análise de viscosidade da porcelana de cinza de ossos com 1% de bentonita Gelmax 400 teve tempos de envelhecimento maiores para obter uma curva estável.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Análise Química por Fluorescência de Raios X

Os resultados da análise química por fluorescência de raios X (FRX) dos ossos calcinados a diferentes temperaturas mostrados na Tabela 1 revelam uma elevada quantidade de óxido de cálcio e óxido de fósforo característicos da hidroxiapatita, além apresenta de 1 a 2% de óxidos de sódio e magnésio e teores abaixo de 0,2% em óxidos de alumínio, silício, potássio, zinco e estrôncio.

Tabela 1 - Resultados da análise química por fluorescência de raios X dos ossos calcinados a diferentes temperaturas e do material lavado.

Amostra % em óxidos	Osso calc. 700 °C	Osso calc. 800 °C	Osso calc. 900 °C	Osso calc. 1000 °C	O.Moído, Lavado 700 °C	O.Moído Lavado 800 °C	O.Moído Lavado 900 °C	O.Moído Lavado 1000 °C
CaO	55,3	55,3	55,3	55,6	54,6	54,6	55,0	55,0
P_2O_5	41,9	42,0	42,1	41,7	42,7	42,8	41,9	42,6
Na_2O	1,33	1,25	1,10	1,11	1,10	0,97	1,20	0,74
MgO	1,11	1,11	1,12	1,13	1,11	1,12	1,34	1,12
Al_2O_3	0,01	<<	N.I.	N.I.	0,19	0,24	0,18	0,21
SiO_2	0,02	0,01	N.I.	N.I.	0,04	0,06	0,04	0,02
SO_3	0,13	0,16	0,18	0,18	0,09	0,10	0,16	0,18
Cl	0,10	0,13	0,07	0,06	0,07	0,07	0,06	0,06
K_2O	0,40	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	N.I.
ZnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
SrO	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06

As letras N.I. na tabela anterior quer dizer, que não identifica nenhuma quantidade do óxido na amostra e o símbolo << significa que apresenta teores muito baixo desse óxido na amostra.

A análise mostra homogeneidade nas composições químicas dos ossos calcinados nas temperaturas de 700, 800, 900, 1000 °C, e apresenta baixa variação na composição química dos ossos calcinados com os ossos moídos e lavados.

As porcentagens de máxima variação pertencem aos óxidos de cálcio e de fósforo, observando uma diminuição ao redor de 1% de CaO e um aumento no teor de P_2O_5 em quase 1% durante a etapa de moagem e lavagem. Além indica um elevado porcentagem de óxido de potássio na temperatura de calcinação de 700 ^oC e que diminui nas outras temperaturas de calcinação.

O maior efeito da moagem e lavagem dos ossos está associado à dissolução de sais de potássio e sódio, assim como à contaminação com alumina e sílica, proveniente da fricção com os elementos da moagem.

A análise química por fluorescência de raios X das matérias-primas, como o caulim, feldspato, bentonita (Gelmax 400) são apresentadas em porcentagens de óxidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Análise química por fluorescência de raios X das matérias-primas constituintes da porcelana de ossos.

Amostra	Caulim	Feldspato	Bentonita Gelmax 400
SiO_2	47.7	66.8	18,0
Al_2O_3	38.1	17.9	4,71
Fe_2O_3	0.35	0.13	0,43
MnO	<0.10	<0.10	<0,10
MgO	0.24	0.26	16.6
CaO	<0.10	0.27	21.1
Na_2O	<0.10	2.30	0.91
K_2O	1.09	11.5	0.15
TiO_2	<0.10	<0.10	<0.10
P_2O_5	0.16	<0.10	<0.10
P.F.	13.1	1.48	37,1

A análise química mostra uma composição em óxidos semelhante à composição padrão de feldspatos e dos caulins, com baixas concentrações de impurezas. A análise química da bentonita Gelmax 400 apresenta uma composição diferente das bentonitas, já que o resultado de Perda ao Fogo (P.F.) é muito elevado

aproximadamente 37,1% além das baixas porcentagens de óxidos de alumínio e silício, o que não é comum nas composições químicas das bentonitas o que indica a possível presença de contaminantes e produzir instabilidade à suspensão.

Os resultados das análises químicas das outras matérias-primas constituintes da porcelana de ossos como o caulim e o feldspato apresentam impurezas com baixos teores de óxidos de ferro (Fe_2O_3), associado com óxidos de titânio (TiO_2), sendo responsáveis pela cor marfim claro da porcelana de ossos quando queimada em atmosfera oxidante.

4.2. Distribuição Granulométrica

A Figura 22, mostra as curvas de distribuição granulométrica para o OBC tratado termicamente e desagregados a mão em almofariz de ágata. Verificando-se uma leve variação de tamanho entre as diferentes temperaturas de calcinação. Além disto, indica uma dupla distribuição de tamanho de partículas devido à moagem não uniforme em almofariz.

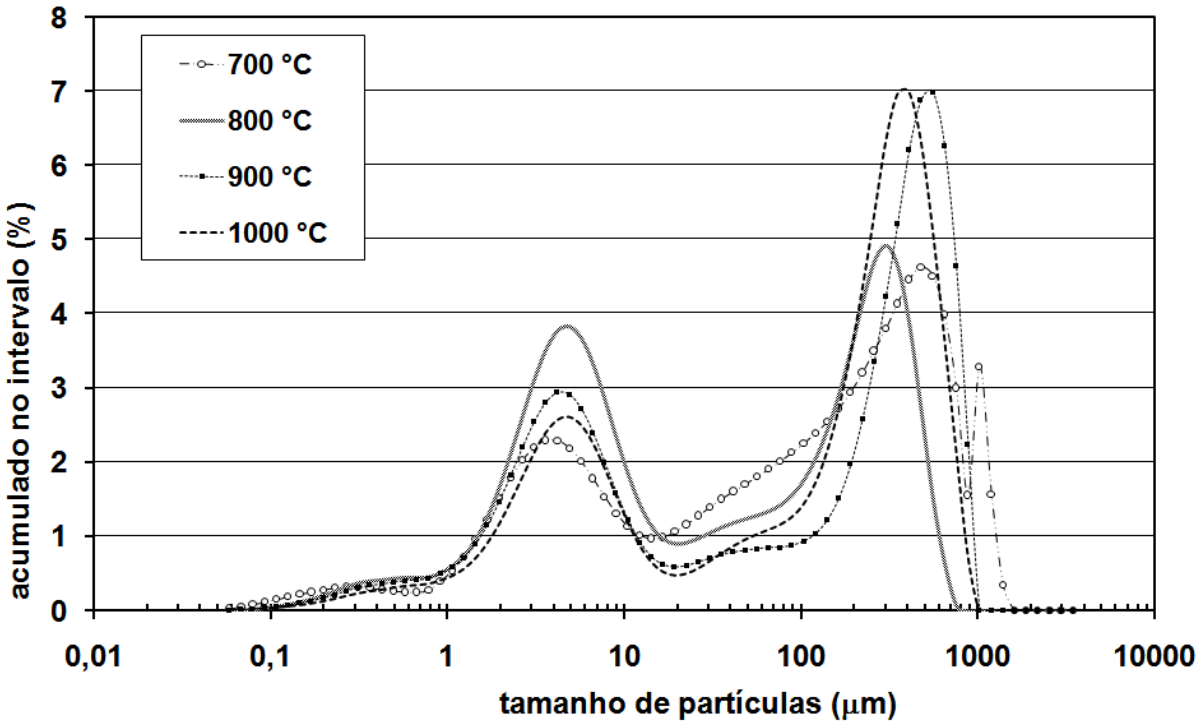


Figura 22 - Distribuição de tamanho de partículas do osso calcinado a diferentes temperaturas sem moagem e lavagem.

A Figura 23 mostra os gráficos de distribuição granulométrica para os OBC moídos e lavados com tamanhos médios de partículas de: 2,7, 2,6, 2,6 e 3,3 µm, respectivamente para as temperaturas de 700, 800, 900 e 1000 °C. Novamente não se observa grande diferença de granulometria entre os materiais tratados nas várias temperaturas.

A pequena intensidade que aparece à direita da distribuição granulométrica é devido a uma bolha, expressada como uma pequena variabilidade estatística dos dados da amostra dos ossos calcinados a 800 °C.

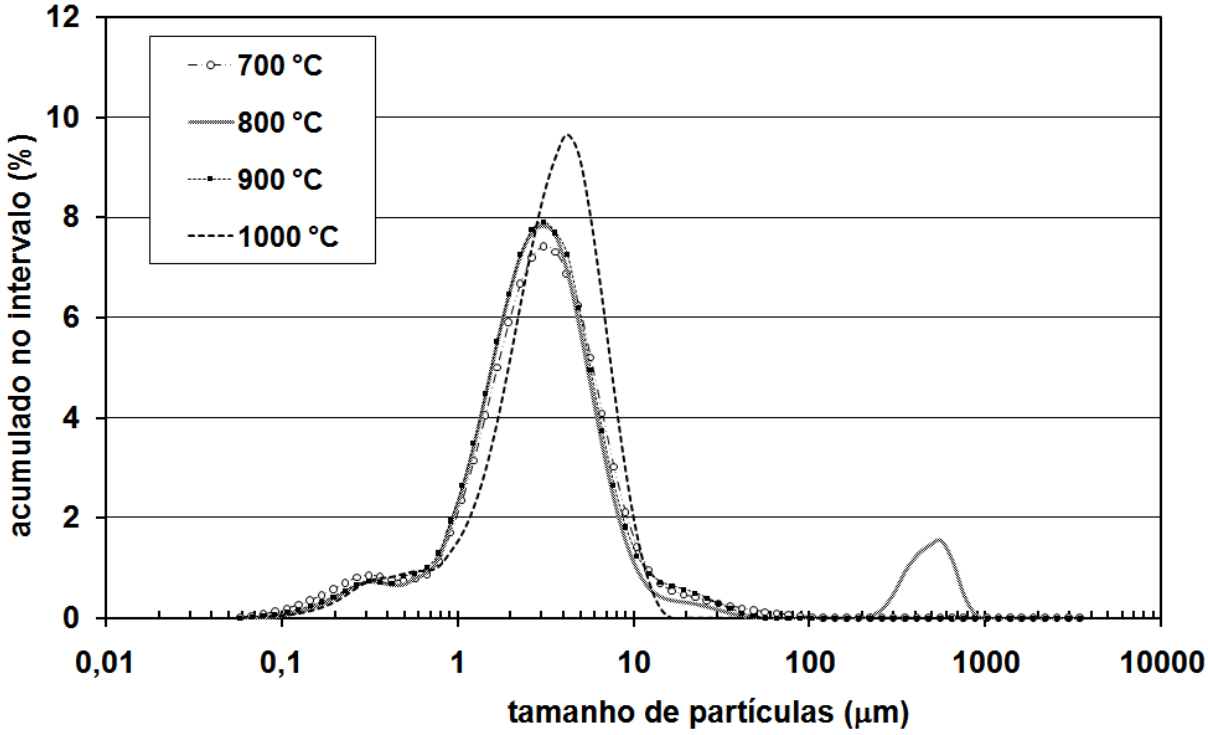


Figura 23 - Distribuição de tamanho de partículas do osso calcinado em diferentes temperaturas, moídos em moinho de bolas e lavados.

A análise de granulometria foi feita em água devido à tentativa de não ter nenhuma dissolução das partículas com o meio líquido, e assim poder fazer uma análise correta na distribuição dos tamanhos de partículas.

4.3. Área de Superfície Específica (ASE)

Os resultados da análise da área superficial específica pelo método BET realizadas aos ossos calcinados a diferentes temperaturas mostrada na Tabela 3, indicam as medidas de densidade por picnometria de He (GOUVÊA, et.al.; 2007) e a comparação com os valores obtidos da granulometria.

Supondo que as partículas sejam esféricas o cálculo do tamanho meio de partículas pelo BET permite verificar uma evolução semelhante do tamanho médio de partículas para o pó calcinado, moído e lavado.

Tabela 3 - Área de superfície específica e densidade do osso calcinado em diferentes temperaturas e o cálculo do tamanho de partícula, D_{BET}

Temperatura de calcinação (°C)	ASE (m^2/g)	Densidade ρ em (g/cm^3)	D_{BET} (µm) $D_{BET}=6/(\rho.ASE)$	D_{50} (µm) Granulometria
700 °C	5,09	2,91	0,40	2,7
800 °C	4,57	2,51	0,52	2,6
900 °C	4,41	2,52	0,54	2,6
1000 °C	2,56	2,52	0,93	3,3

Os resultados do tamanho de partícula médio calculado a partir da técnica de área específica superficial são menores que aqueles obtidos através da distribuição granulométrica feita em moinho de bolas, devido a uma aglomeração das partículas na moagem das partículas e uma medição estatística da granulometria.

4.4. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A análise de espectroscopia no infravermelho foi realizada para todas as matérias-primas da porcelana de ossos. Primeiro caracterizamos a cinza de ossos, seguido do caulim e o feldspato, constituintes da PCO.

Os resultados da análise de espectroscopia de infravermelho dos pós de ossos calcinados nas temperaturas de 700, 800, 900 e 1000 ^{o}C com o acessório de Refletância Difusa são mostrados na Figura 24, indicando as principais freqüências de vibração e as semelhanças dos ossos quando calcinados a diferentes temperaturas.

Os espectros não apresentam variação importante e nenhuma formação de novos picos foi observada com a variação da temperatura de calcinação. A diminuição das intensidades dos espectros com o aumento da temperatura é devido à modificação dos dados com a finalidade de obter melhor visualização comparativa.

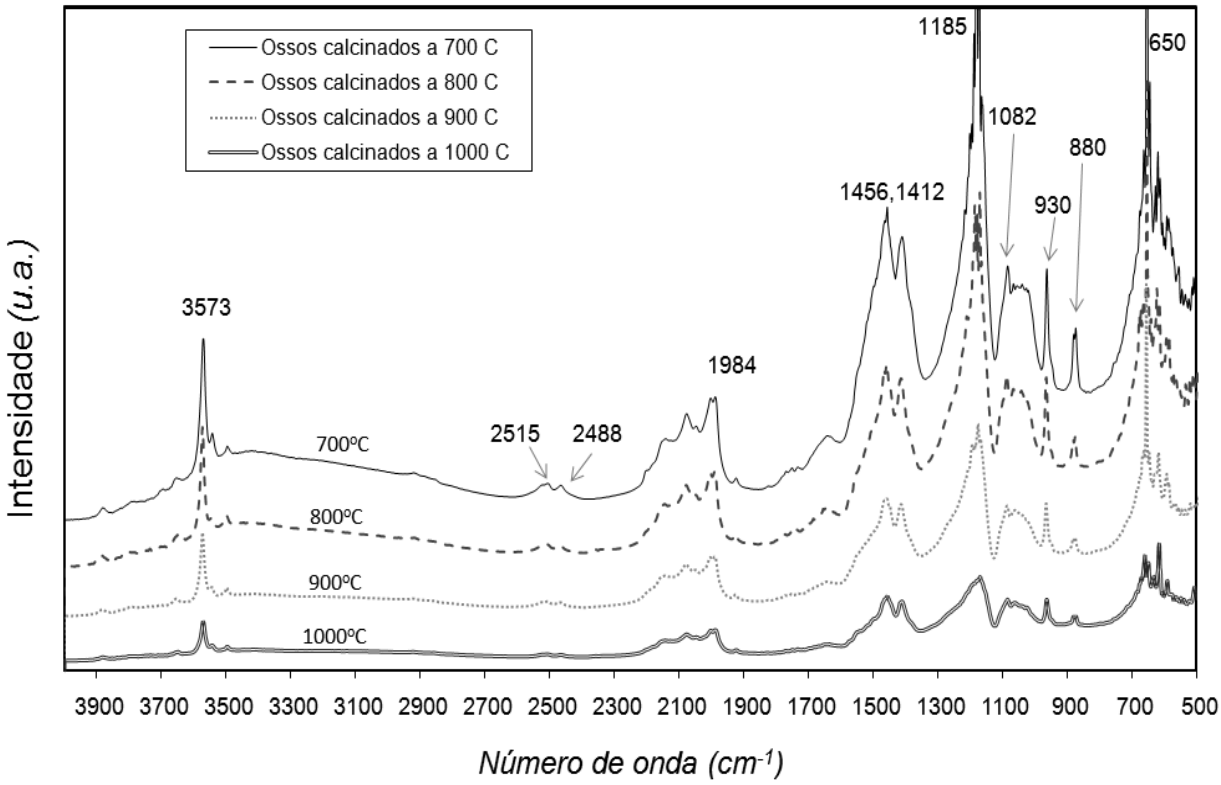


Figura 24 - Espectros infravermelhos das cinzas de ossos com diferentes temperaturas de calcinação.

Os efeitos das propriedades das cinzas de ossos na fabricação de porcelana de ossos foram estudados por (COOPER; 1995), indicando a presença de grupos hidroxila, carbonato, fosfato, e cianetos nas faixas de comprimentos de onda de 3573, 1450, 1150 e 2204 cm^{-1}, respectivamente.

A comparação entre os ossos calcinados a 700 ^{o}C, em atmosfera oxidante (com injeção de ar) e os ossos calcinados sem injeção de ar no forno elétrico é mostrada na Figura 25. O gráfico apresenta novos picos com bandas de absorção a 2015 e 2204 cm^{-1} correspondente a grupos ciano (-CN) e cianeto (-CNO), (BARBOSA; 2007).

Apresenta também picos de intensidade media nos comprimentos de onda de 1412 e 1456 cm^{-1} que são associados a grupo carbonato. Uma banda intensa foi também observada no número de onda de 1185 cm^{-1} e é associado ao grupo fosfato, (BARBOSA; 2007).

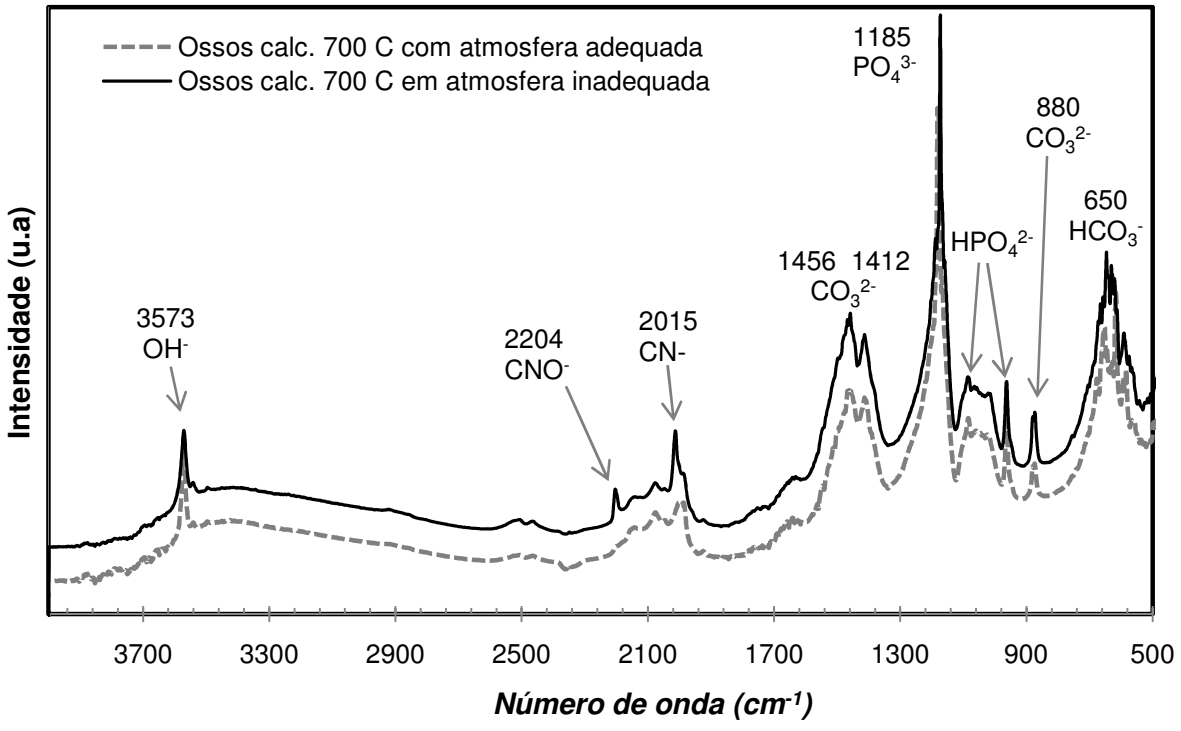


Figura 25 - Análise de espectroscopia no infravermelho de duas calcinações de ossos, uma com atmosfera adequada, e a outra em atmosfera inadequada devido à insuficiência de ar.

Os ossos calcinados a 700 ^{o}C com injeção de ar comprimido no interior da coifa apresentam uma cor branca depois de uma adequada calcinação.

A cor cinza ou preta dos ossos é devido a uma pobre calcinação dos resíduos orgânicos dos ossos, já que, se fez com pouca ou nenhuma injeção de ar e não consegue eliminar os picos contaminantes ciano e cianeto na superfície dos ossos calcinados.

A Figura 26 mostra uma região ampliada da faixa entre 1900 e 2300 cm^{-1} da análise dos ossos calcinados a 700 ^{o}C com e sem injeção de ar, indicando com maior detalhe a presença de contaminantes (picos –CNO e –CN com números de onda de 2015 e 2204 cm^{-1}, respectivamente) presentes na superfície dos ossos bovinos calcinados. Este fato foi descrito previamente por (COOPER; 1995) como um problema da indústria de porcelanas do Reino Unido.

Os grupos adsorvidos podem interferir na formação e estabilidade das dispersões pela modificação da molhabilidade, do ponto de carga nula ou pela ocupação de sítios superficiais e impedimento da ação da molécula de dispersantes na superfície.

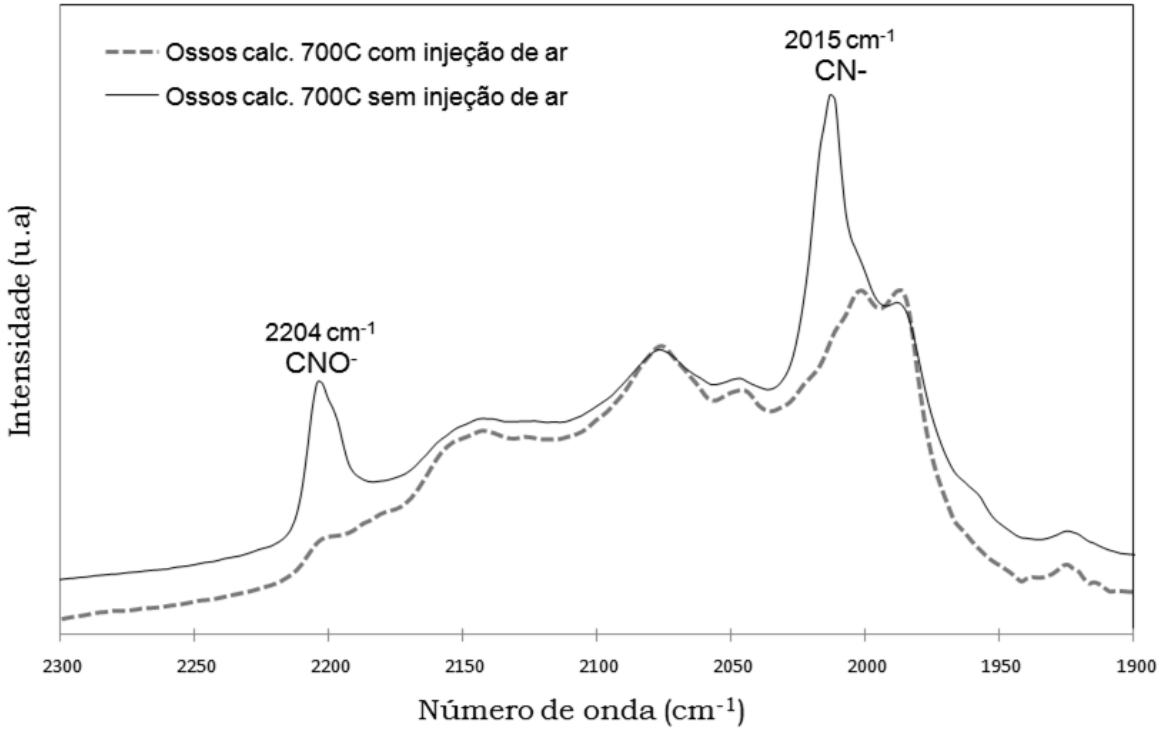


Figura 26 - Ampliação da região 2300 a 1900 cm^{-1} indicando os picos prejudiciais na superfície dos ossos calcinados com e sem injeção de ar.

Os grupos funcionais presentes na superfície das partículas dos ossos calcinados são mostrados na Tabela 4 e ordenados com as suas respectivas faixas de absorção, a tabela indica também os números de onda exatos encontrados na cinza de ossos calcinados pela espectroscopia no infravermelho, (BARBOSA; 2007).

Tabela 4 - Grupos funcionais absorvidos na superfície da partícula indicando os seus números de onda obtidos pela análise de FTIR dos ossos calcinados, (BARBOSA; 2007).

Grupo Funcional	Faixa de Absorção (cm^{-1})	Número de onda Ossos calcinados (cm^{-1})
OH, H(OH)	3600 – 3000	3573
OCN^-, CN^-	2250 - 2000 (m,F)	2204, 2015
CO_3^{2-}	1450 – 1410 (F) 880 – 860 (m)	1456, 1412, 880
HCO_3^-	2600 – 2400 (f) 1000, 850, 700, 650 (m)	2515, 2488, 650
HPO_4^{2-} e $H_2PO_4^-$	2400 – 2200 (f) 1080 – 1020 (F) 900 – 980 (m)	1082, 930
PO_4^{3-}	1100 – 1000 (F)	1050, 1185

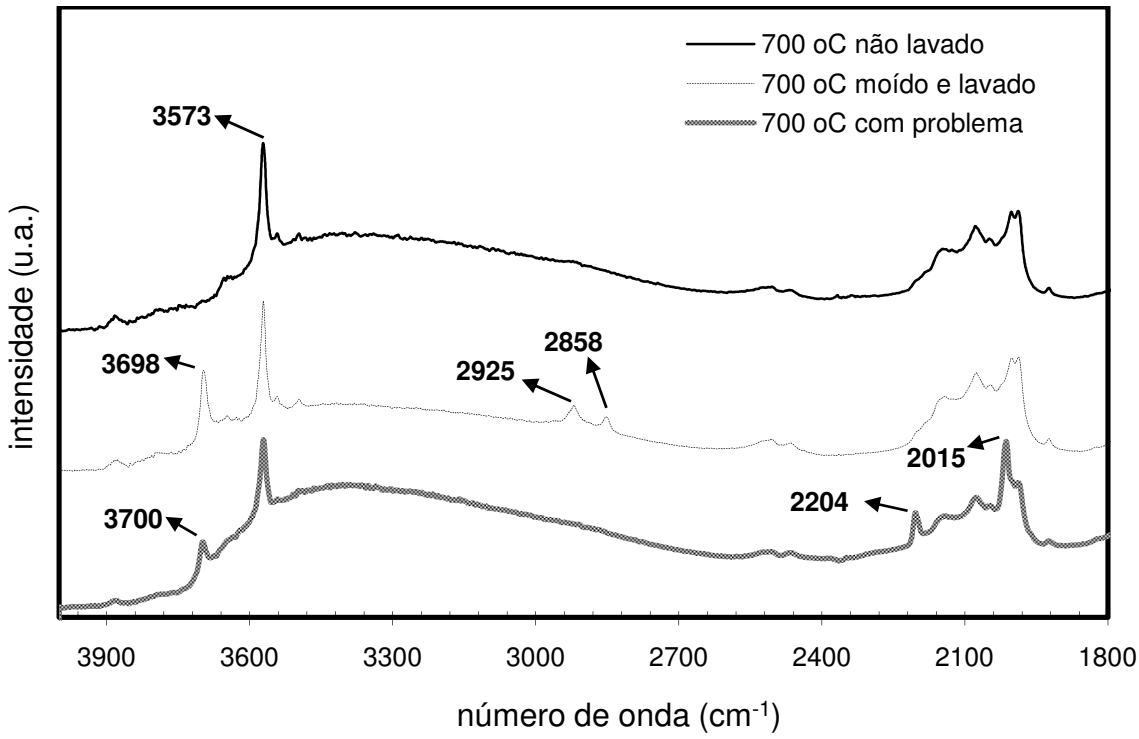


Figura 27 - DRIFT do osso calcinado a 700 °C com diferentes condições de processamento e comparação com osso com problemas durante a preparação de dispersões.

A Figura 27 apresenta as mudanças notadas nos espectros DRIFT referente às amostras de ossos calcinados, ossos moídos e lavados e ossos calcinados sem ar. Nos espectros são observadas bandas em 3573 cm^{-1} para todas as amostras e após hidratação surge a banda a 3700 cm^{-1}, que é associada à vibração de estiramento de hidroxilas da superfície.

Picos pouco intensos com vibrações a 2925 e 2858 cm^{-1} foram também observados após a lavagem. Esses picos estão relacionados à formação de bicarbonato de cálcio na superfície do material. A água adsorvida em associação ao CO_2 induz a formação de bicarbonato que pode ser responsável pelo alto pH inicial das dispersões de OBC, (SANTSCHI; ROSSI; 2006).

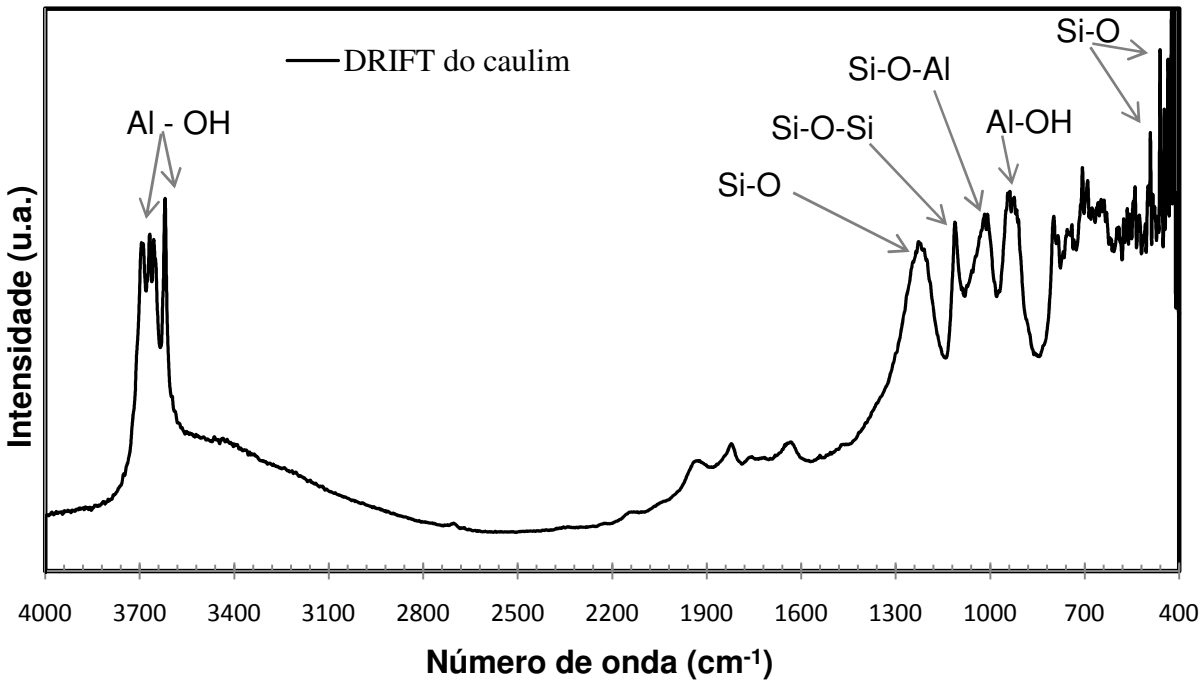


Figura 28 - Espectroscopia no infravermelho do caulim, indicando os seus picos mais importantes.

A Figura 28 apresenta as vibrações mais comuns do caulim. Observa-se que os comprimentos de ondas compreendidas na faixa de 3690 cm^{-1} até 3670 cm^{-1} correspondem ao grupo funcional Al-OH, assim como também o comprimento de onda de 900 cm^{-1}, corresponde a este grupo funcional.

Os comprimentos de ondas de 1110 e 470 cm^{-1} correspondem à ligação Si-O, e finalmente os comprimentos de 1030, 750, 680 e 540 cm^{-1} correspondentes às vibrações da ligação Si-O-Al, como confirmado por Silva, (SILVA; 2007).

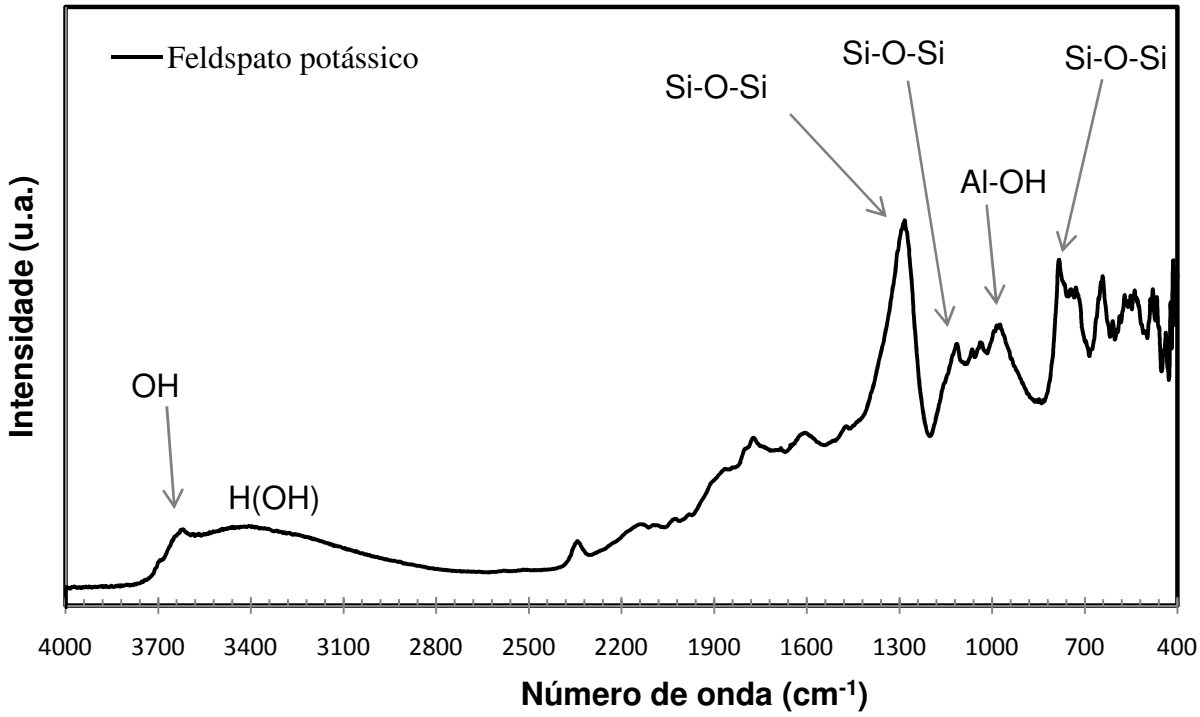


Figura 29 - Espectroscopia no infravermelho do feldspato, indicando os seus picos mais importantes.

De acordo com a análise do feldspato potássico por espectroscopia no infravermelho mostrado na Figura 29, apresenta vibrações características dos grupos hidroxila e água com comprimentos de onda de 3650 e 3400 cm^{-1} também são observados vibrações na faixa dos 900 cm^{-1} correspondente ao grupo Al-OH.

Os picos de maior intensidade, situados nas faixas das vibrações de grupos inorgânicos silício-oxigênio, alumínio-oxigênio e Si-O-Si, são também conferidos pelas porcentagens de óxidos presentes no feldspato, determinados pela análise de fluorescência de raios X.

4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados da análise por microscopia eletrônica de varredura dos ossos calcinados, nas temperaturas de 700, 800, 900 e 1000 ºC, moídos e lavados apresentados na Figura 30, revelam um crescimento no tamanho médio dos grãos do pó de ossos calcinados com o incremento da temperatura de calcinação. Observa-se que as análises foram feitas com 20000 aumentos para uma melhor visualização da morfologia, também as micrografias são bastante compatíveis com aqueles obtidos pelos ensaios de tamanho de partículas de ASE.

O material apresenta grande homogeneidade apesar de sua origem natural. As partículas são equiaxiais e não foi observado nenhum resíduo ou contaminação.

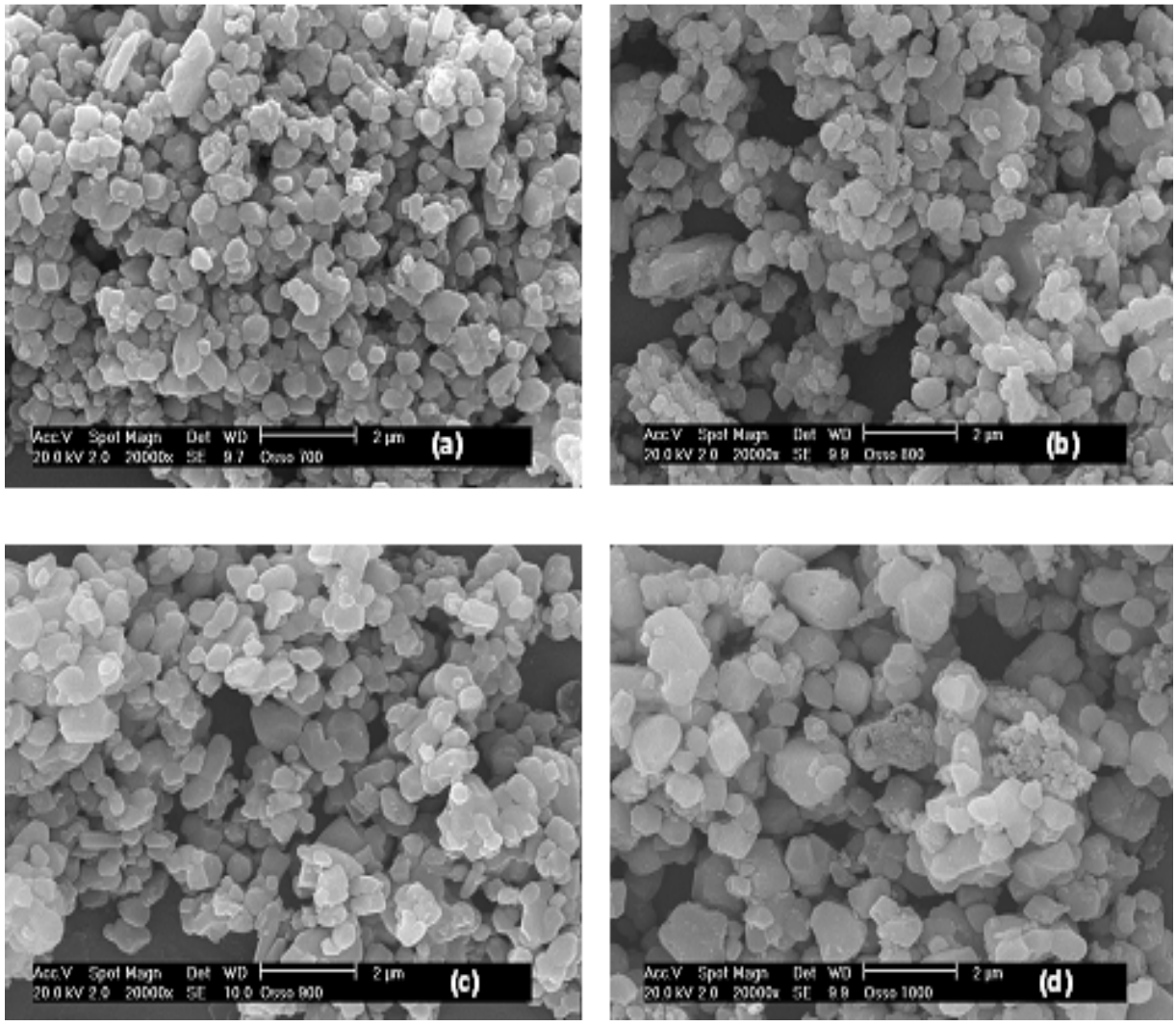


Figura 30: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de ossos calcinados a 700, 800, 900 e 1000 ^{o}C, moídos e lavados.

4.6. Envelhecimento do OBC em Água

4.6.1. Dinâmica da Reação da Superfície das Matérias-primas com a Água

A análise da mobilidade eletroforética dinâmica, do pH e da condutividade em função do tempo para as matérias-primas demonstra que existe uma evolução do sistema com o passar do tempo. Nas indústrias que utilizam caulim e argilas, as misturas são mantidas até 24 horas em água para que ocorra a estabilização de seu comportamento e obter melhores propriedades. Este processo é conhecido como tempo de envelhecimento.

O resultado da análise da variação da mobilidade eletroforética dinâmica em função do tempo para a cinza de ossos bovinos mostra que uma carga superficial negativa é desenvolvida quando este é colocada na água (Figura 31) e que a carga evolui com o tempo de permanência em água.

Contudo a evolução da mobilidade em função do tempo para o caulim é maior em variação e também em módulo. Fica claro pela análise no ESA que a carga superficial desenvolvida no caulim domina o processo durante a mistura das matérias-primas na fabricação de porcelana.

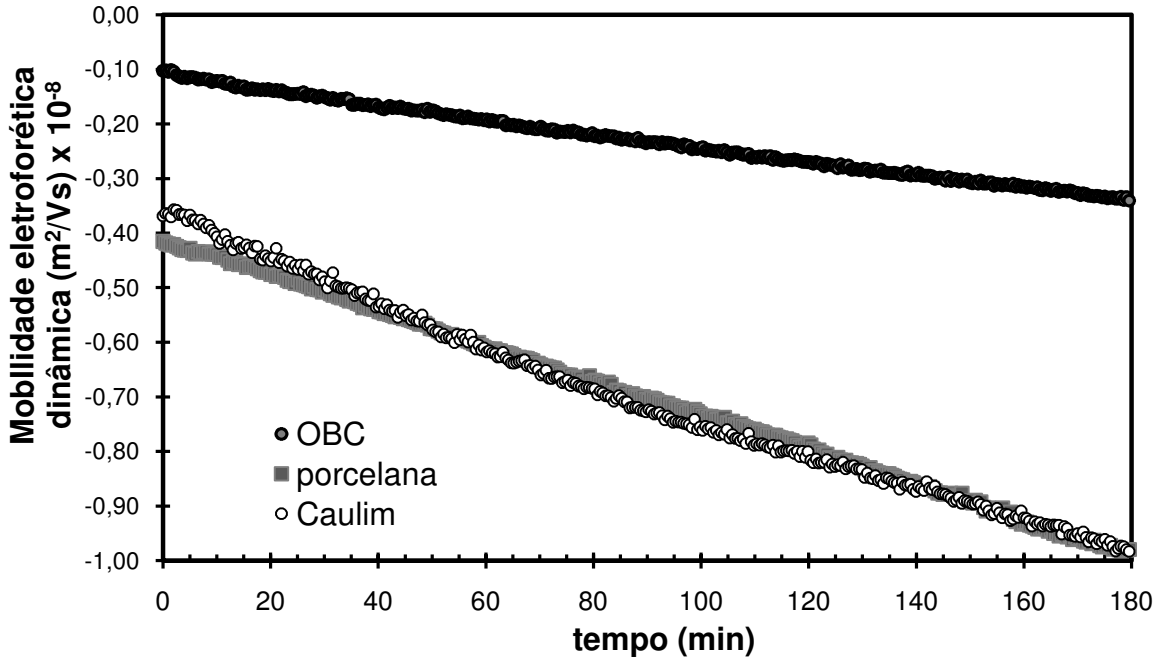


Figura 31 - Variação da mobilidade eletroforética com relação ao tempo de envelhecimento do caulim, OBC e da porcelana de ossos em água destilada.

O processo de envelhecimento da bentonita Gelmax 400 foi acompanhado através de medidas de mobilidade eletroforética, pH e condutividade e são mostrados na Figura 32, existindo uma evolução do sistema bentonita água com o passar do tempo, apresentando um carregamento superficial negativo, e uma leve variação do pH e da condutividade elétrica com o tempo de envelhecimento.

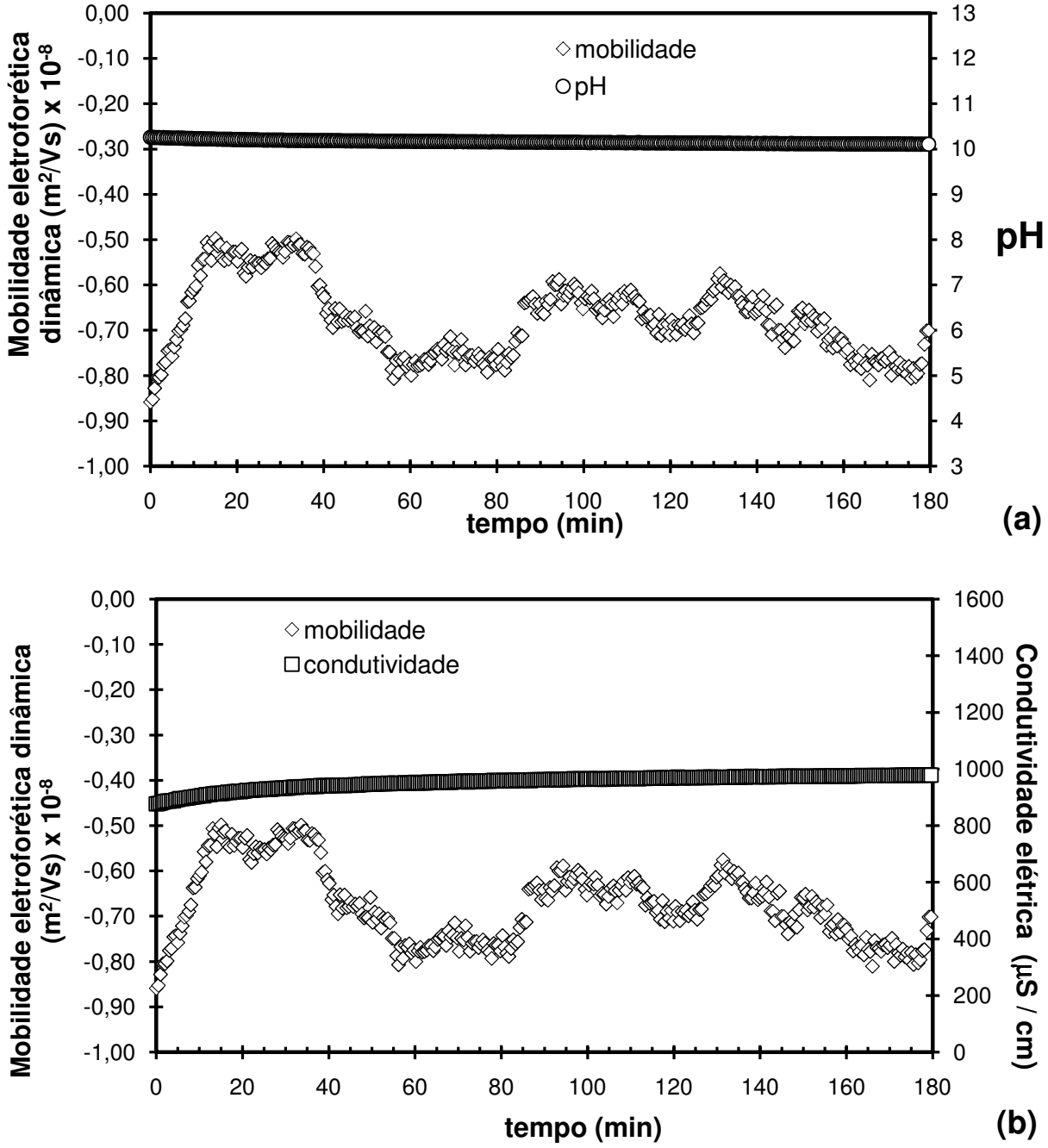
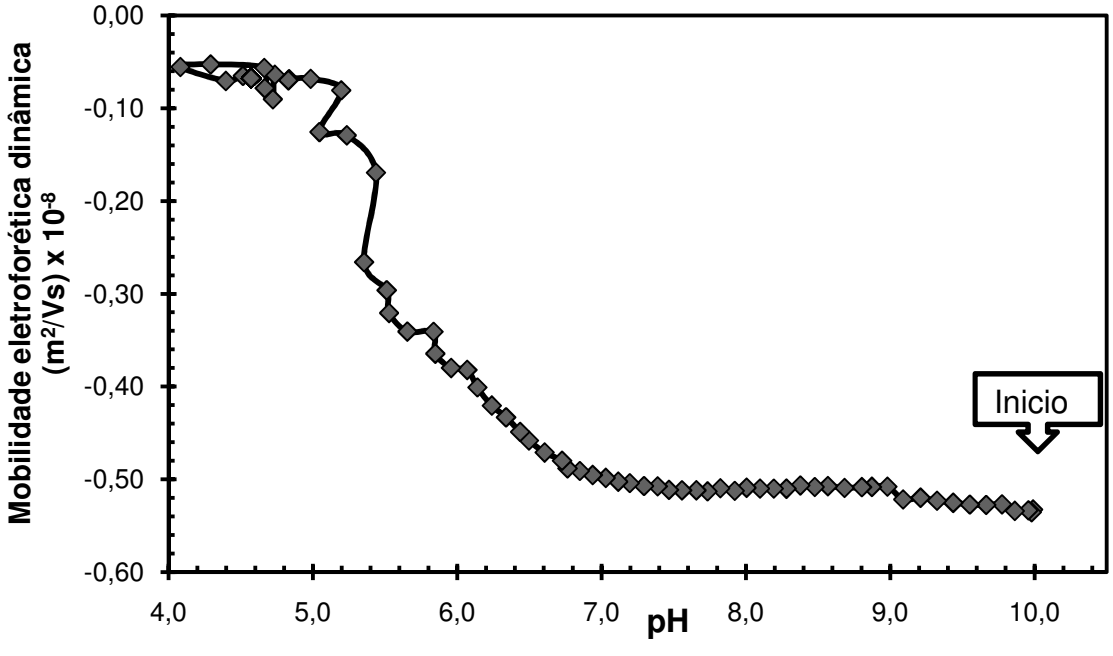


Figura 32 - Variação da mobilidade eletroforética (a e b), pH (a) e condutividade elétrica (b) com relação ao tempo de envelhecimento da bentonita Gelmax 400 em água destilada.

A condutividade elétrica e o pH apresentam pequena variação no intervalo de tempo em que o sistema foi estudado de forma equivalente ao que ocorreu para as outras matérias-primas. O pH apresentou valores relativamente elevados que pode ser conseqüência do excesso de carbonato de sódio pela transformação de bentonitas cálcicas a sódicas. Contudo, a mobilidade eletroforética da bentonita Gelmax 400 é instável durante o tempo estudado, sofrendo inicialmente forte oscilação. A instabilidade de matérias-primas durante o envelhecimento pode ser responsável por problemas bastante importantes de processamento durante a fabricação.

O comportamento elétrico da suspensão de bentonita quando variamos o pH as suspensão e conhecido como titulação potenciométrica, este análise é mostrado na Figura 33. (a e b), indicando que existe algum processo de decomposição da matéria-prima devido à geração de bolhas no sistema.

Este fato é verificado pela forte instabilidade dos valores de mobilidade eletroforética gerada para pH inferior a 6. Se existe carbonato de cálcio residual na decomposição este pode ser dissolvido em pH ácido gerando CO_2 como produto. As bolhas geradas no seio da dispersão passam através dos eletrodos e modificam o sinal acústico gerado.



(a)

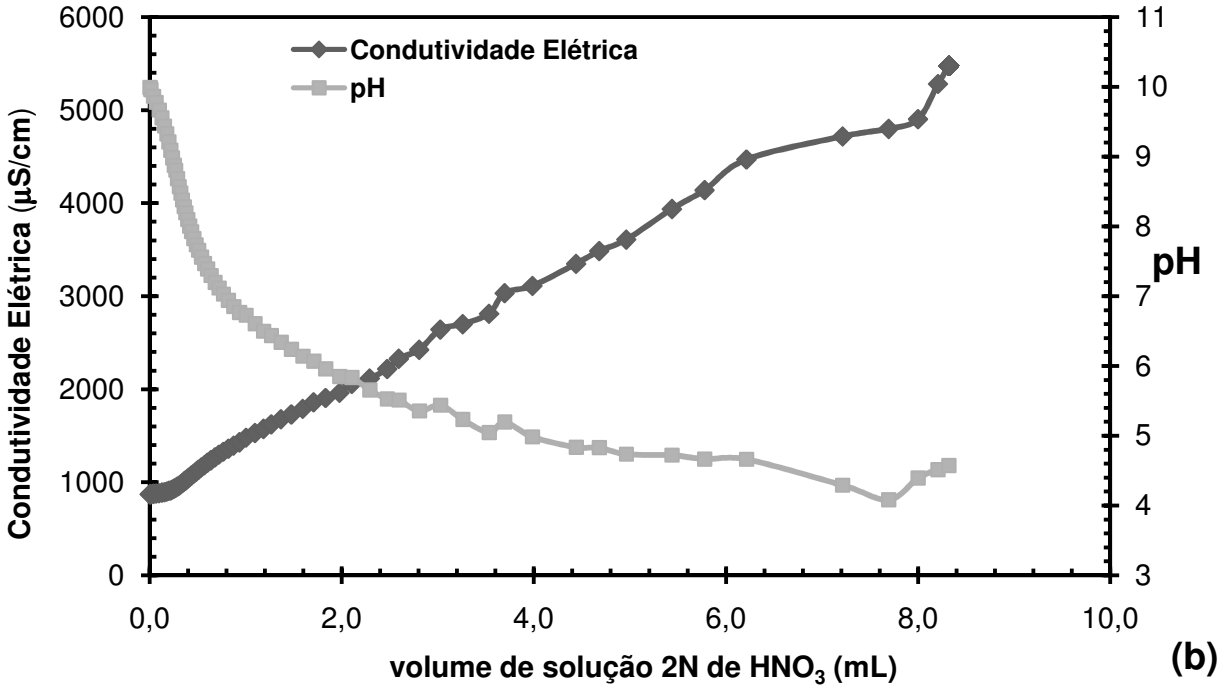


Figura 33 - Variação da mobilidade eletroforética (a) , pH (a e b) e condutividade elétrica (b) durante a titulação da bentonita Gelmax 400 em água destilada.

Além disso, a suspensão de bentonita inicialmente apresenta baixos valores de condutividade, aproximadamente 900 µS/cm com um aumento até 5500 µS/cm, sendo muito possível que a bentonita tenha uma parte solúvel pelo fato do aparecimento de bolhas. Além disso, apresenta uma rápida diminuição dos valores de pH em pequenas quantidades de ácido nítrico (2N) o que verifica que existem reações na superfície da bentonita.

Continuando com o estudo das matérias-primas realizou-se a análise de titulação potenciométrica dos ossos bovinos calcinados a diferentes temperaturas (700, 800, 900 e 1000 ^{o}C) indicando que a cinza de ossos apresenta uma densidade de carga negativa quando colocada em água para todas as temperaturas de calcinação.

O ensaio de titulação potenciométrica Figura 34 mostra o carregamento elétrico na superfície das partículas da cinza de ossos durante a adição de HNO_3 (2N) na solução, sendo que este carregamento é devido aos íons hidrogênio adsorvidos na superfície do material para pH ácido. Este análise indica variações do ponto isoelétrico de valores básicos de pH entre 9,4 e 10,3, dependendo da temperatura de calcinação.

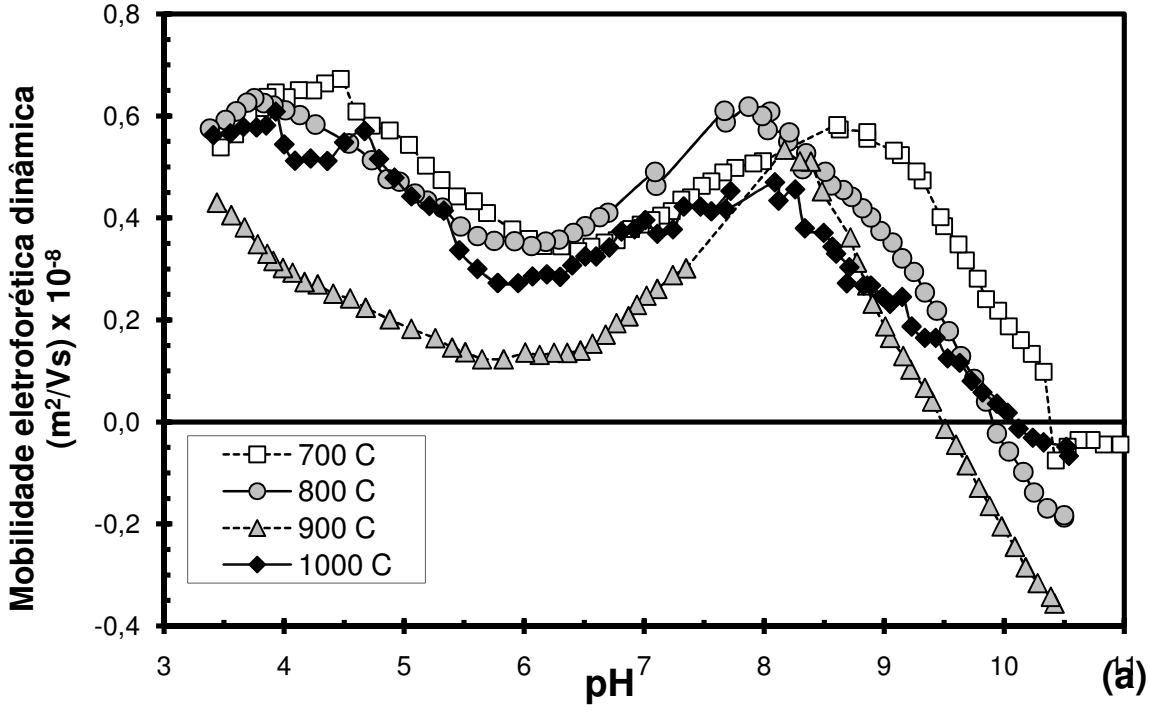


Figura 34 - Mobilidade eletroforética dinâmica como função do pH para o osso bovino calcinado em diferentes temperaturas, moído e lavado,

É interessante observar que em todas as curvas de mobilidade a partir da calcinação dos ossos (700, 800, 900 e 1000 ^{o}C) existe um comportamento anômalo para valores de pH menores a 8. A anomalia se reconhece pela formação de um mínimo e um máximo nos valores de mobilidade eletroforética com a adição de ácido nítrico para mudar o pH para valores ácidos. Acredita-se que este comportamento tem origem na dissolução de grupos carbonatos e à formação de novos grupos funcionais na superfície das partículas de hidroxiapatita.

Comportamento semelhante foi observado anteriormente para pós de zircônia com a superfície contaminada com sulfatos. A mudança de pH levou ao deslocamento desses grupos superficiais de sulfato pela variação do pH da suspensão como indica o trabalho de (MARCOS; GOUVÊA; 2002).

O ensaio da titulação potenciométrica da Figura 35 do osso calcinado a 700 ^{o}C moído e lavado indica o carregamento elétrico da superfície das partículas da cinza de ossos (hidroxiapatita) com a adição de HNO_3 (2N).

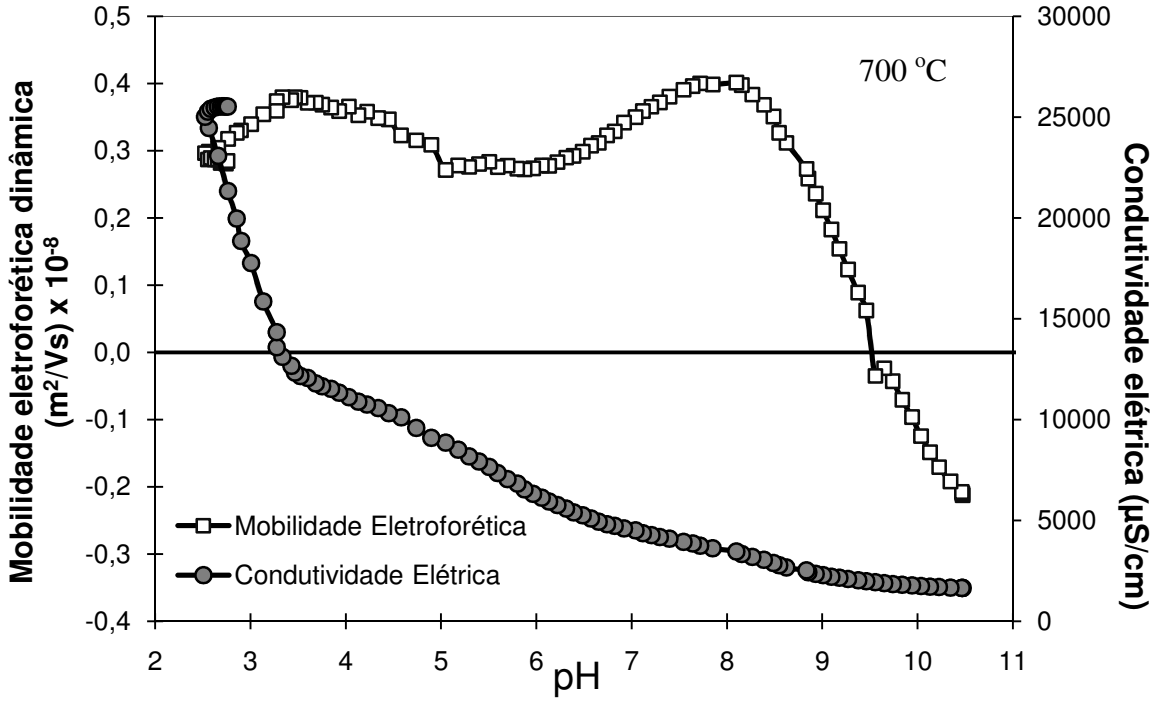


Figura 35 - Titulação potenciométrica da cinza de ossos.

A mobilidade eletroforética dos ossos calcinados a 700 °C apresenta um valor máximo de carregamento superficial em torno a um pH de 8. Se esse máximo fosse devido à saturação de H_3O^+ adsorvido na superfície, um forte aumento da condutividade da dispersão deveria ser observado a partir deste ponto, já que na saturação todos os novos íons adicionados à dispersão não adsorvem à superfície e contribuem exclusivamente para o aumento da condutividade. Pode-se notar pela Figura 35 que a condutividade aumenta bruscamente quando a solução apresenta um pH em torno de 3,4.

No começo da titulação potenciométrica o ácido nítrico vai adicionando íons hidrogênio, neutralizando a base, o que diminui a mobilidade eletroforética, até atingir o ponto de carga nula na faixa de 9,5 e 9,6 onde se podem agrupar e sedimentar, mas a constante adição de ácido nítrico começa a gerar uma forte carga superficial positiva aumentando a sua mobilidade eletroforética o que produz a dispersão das partículas no pH aproximado de 8. A anomalia acontece na faixa de pH de 8 até 3 onde a mobilidade diminui em 6 e volta a aumentar em 3,5 o que evidencia possíveis reações de troca iônica na superfície das partículas dos ossos calcinados.

Supõe-se então que as mudanças observadas estejam diretamente relacionadas às trocas iônicas na superfície do osso bovino calcinado. Essas trocas ocorreriam com grupos carbonatos adsorvidos e observados nos espectros de DRIFT (Figura 25). Já que pH abaixo de 3,5 a condutibilidade elétrica apresenta um acréscimo bastante significativo com uma diminuição da mobilidade eletroforética. Este ponto sim caracterizaria a saturação superficial por H_3O^+.

A Figura 36 mostra a diferença entre os espectros de DRIFT entre o OBC a 700 ^oC lavado em água deionizada e em solução de HNO_3 a pH=5. Nota-se que a vibração a 3697, 2897, 2831 e 2488 cm^{-1} são drasticamente reduzidas com a lavagem neste pH sendo que existe uma grande possibilidade de alterações químicas da superfície do OBC pela ação do pH nas espécies adsorvidas. Contudo, aparentemente, somente algumas espécies carbonatadas da superfície são sensíveis ao pH, pois a maioria das bandas não sofre modificações dramáticas. A lavagem modifica, contudo a quantidade de água sobre a superfície evidenciada pelo aumento da intensidade da banda larga entre 3600 e 2600 cm^{-1} e pela adsorção a 1640 cm^{-1}. A modificação da quantidade de água é mais uma evidência da mudança das características da superfície do OBC a pH=5.

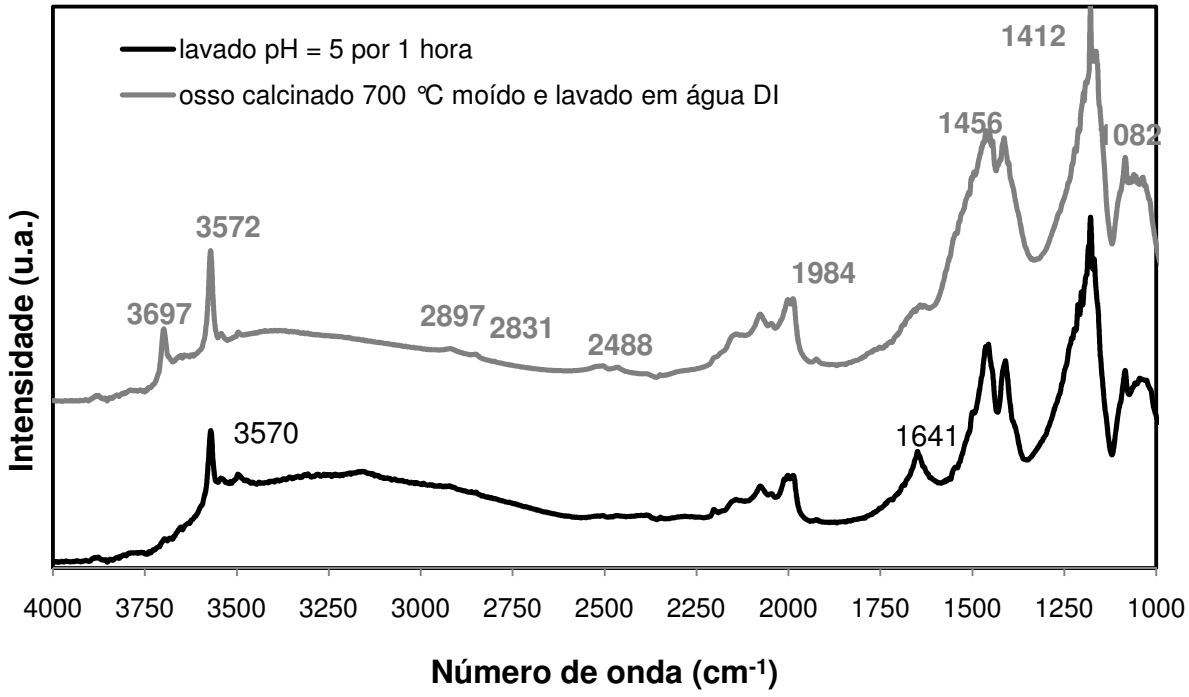


Figura 36 - Comparação dos espectros de DRIFT do OBC a 700 ^oC moído e lavado em água DI e do mesmo material com tratamento posterior com uma solução de HNO_3 a pH=5 por 1 hora.

A mobilidade eletroforética dinâmica foi medida em função da quantidade de dispersante Dispex N40 (diluído 20:1) para o caulim, o OBC e para a mistura de porcelana Figura 37. O Dispex N40 é a base de poliacrilato de sódio e se mostra um dispersante bastante eficiente para uso em barbotinas de porcelana de caulim.

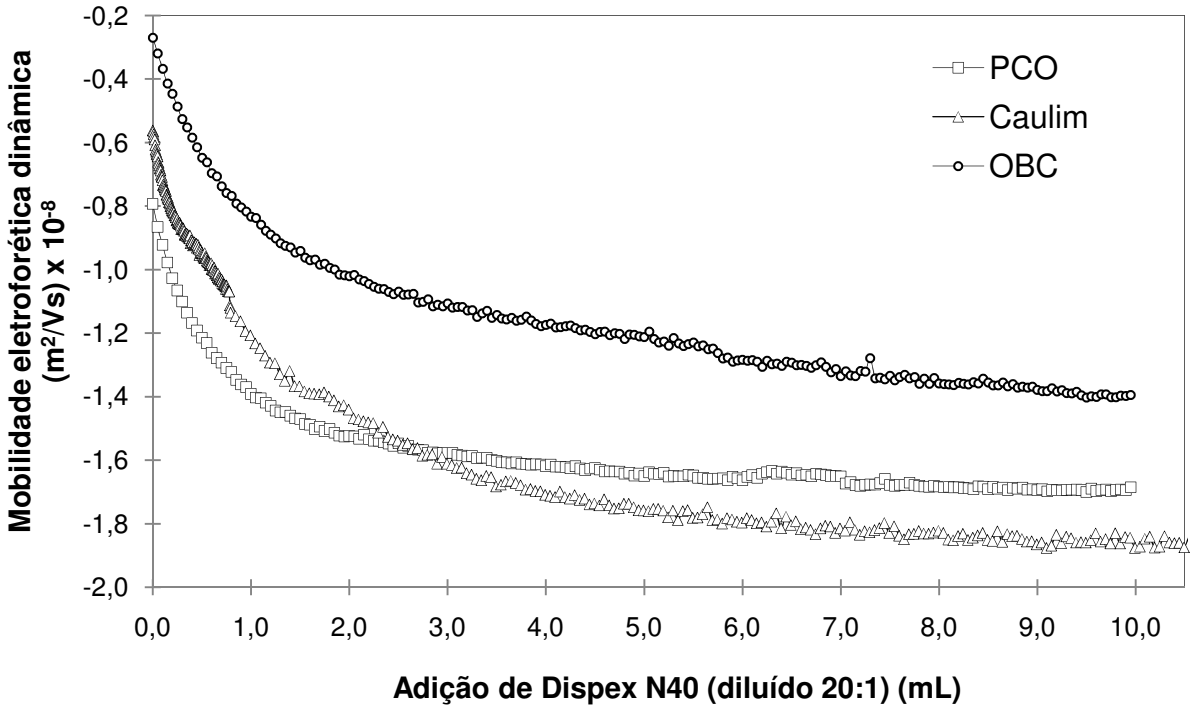


Figura 37 - Adsorção de dispersante Dispex N40 (diluído 20:1) na superfície das matérias-primas constituintes da porcelana de ossos.

Todos os materiais estudados demonstraram forte interação com a adição de Dispex N40 com um aumento significativo da mobilidade eletroforética dinâmica em função da concentração. Mesmo que as mobilidades iniciais sejam ligeiramente diferentes, é visível que a interação do caulim é bastante intensa com o dispersante e maior que os outros sistemas estudados. As hidroxilas das folhas octaédricas ricos em alumina são pontos conhecidos de adsorção de poliacrilatos, (CARTY; SENAPATI; 1998).

Uma constatação importante é que a variação de pH e de condutividade nos sistemas estudados com adição de Dispex N40 são bastante diferentes. As curvas de condutividade elétrica da dispersão e pH para o OBC e para o caulim são comparadas na Figura 38 (a) e (b), respectivamente. Como o PIE do caulim é ácido e a solução de Dispex N40 tem pH básico, durante a introdução do dispersante o pH varia de 4,5 aproximando-se de 8. Ao mesmo tempo a condutividade elétrica da

dispersão de caulim é, desde o início, bastante inferior quando comparado com a dispersão de OBC. Isso pode ser indicativo de que a superfície do pó de OBC tenha forte interação com o solvente ao mesmo tempo em que espécies podem se solubilizar ao contato com água.

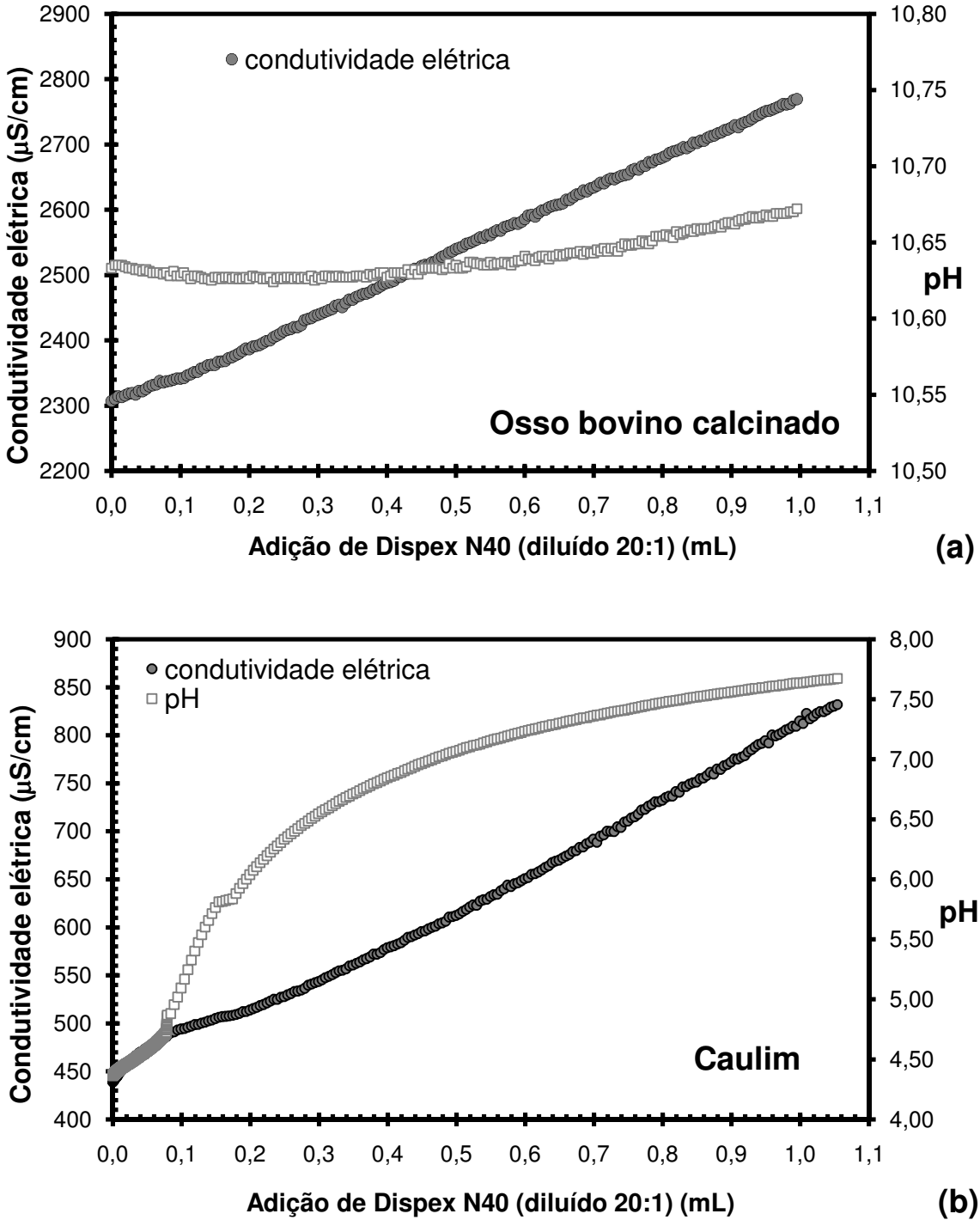


Figura 38 - Variação da condutividade elétrica e do pH para o caulim (a) e para o OBC (b)

E como a dispersão de OBC tem pH bastante básico, em torno de 10,6, a introdução da solução de Dispex N40 não muda significativamente o pH. A variação de condutividade nos dois casos é basicamente a mesma e em torno de 400 µS/cm com a adição de cerca de 1 mL de solução de Dispex N40.

A diferença nos valores de condutividade vem na verdade da condutividade inicial. É de se esperar então que haja uma interação muito diferente entre as duas matérias-primas no momento da introdução do sistema em água e depois com a adição do dispersante.

Como foi demonstrado no estudo das matérias-primas isoladas e depois da mistura, o OBC tem uma forte influência sobre o pH da mistura de PCO, e como pode ser visto na Figura 39 o pH inicial da mistura é de aproximadamente 9,7 e varia até cerca de 10,1 com a adição de Dispex N40.

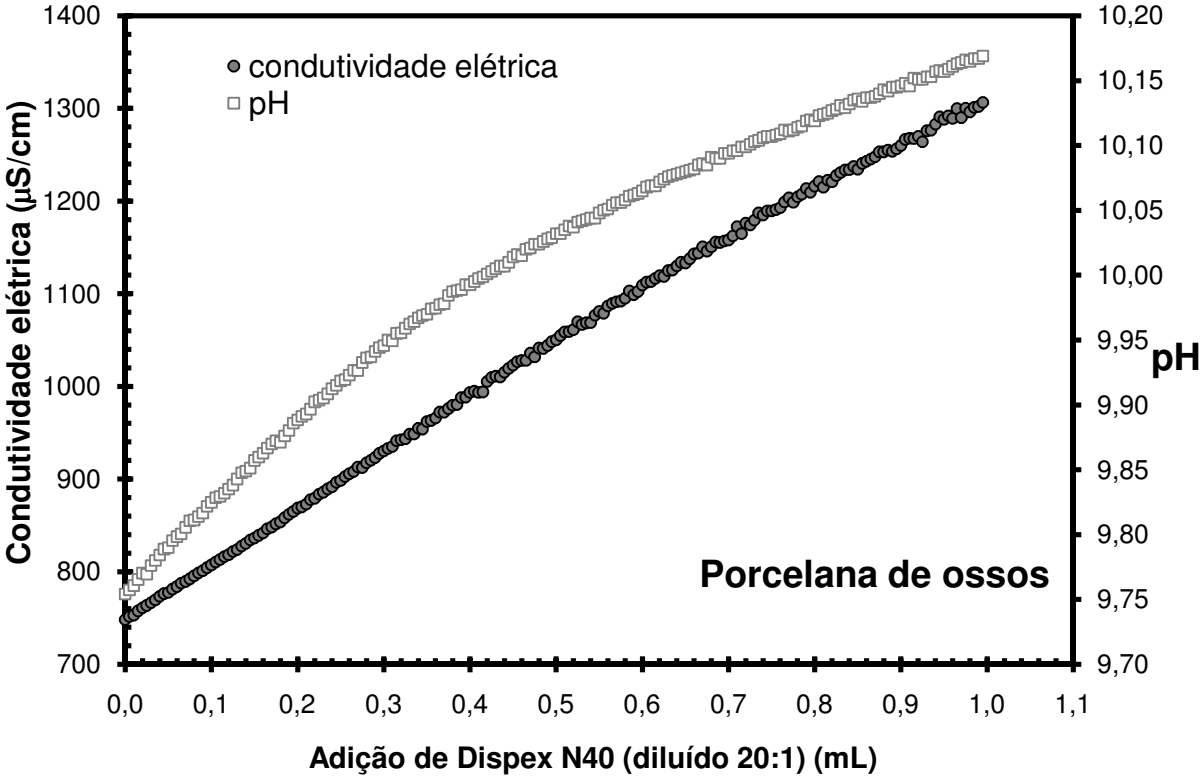


Figura 39 - Variação da condutividade elétrica e do pH para a mistura de porcelana com a adição de Dispex N40

Por outro lado, a condutividade elétrica da dispersão apresenta valores intermediários entre a condutividade elétrica da dispersão de caulim e da dispersão de OBC, mas que aumentam gradativamente com a adição do dispersante.

Esse comportamento era esperado já que a molécula de poliacrilato ionizada adsorve na superfície tanto do OBC como do caulim, mas os íons sódio não são de adsorção específica e no caso funcionam como contra-íons.

A bentonita tem uma ação bastante dielétrica na estabilidade da dispersão de porcelana de ossos com a adição de Dispex N40, é dizer que apresenta baixo carregamento elétrico superficial nas partículas de bentonita durante a adição de Dispex N40. Figura 40.

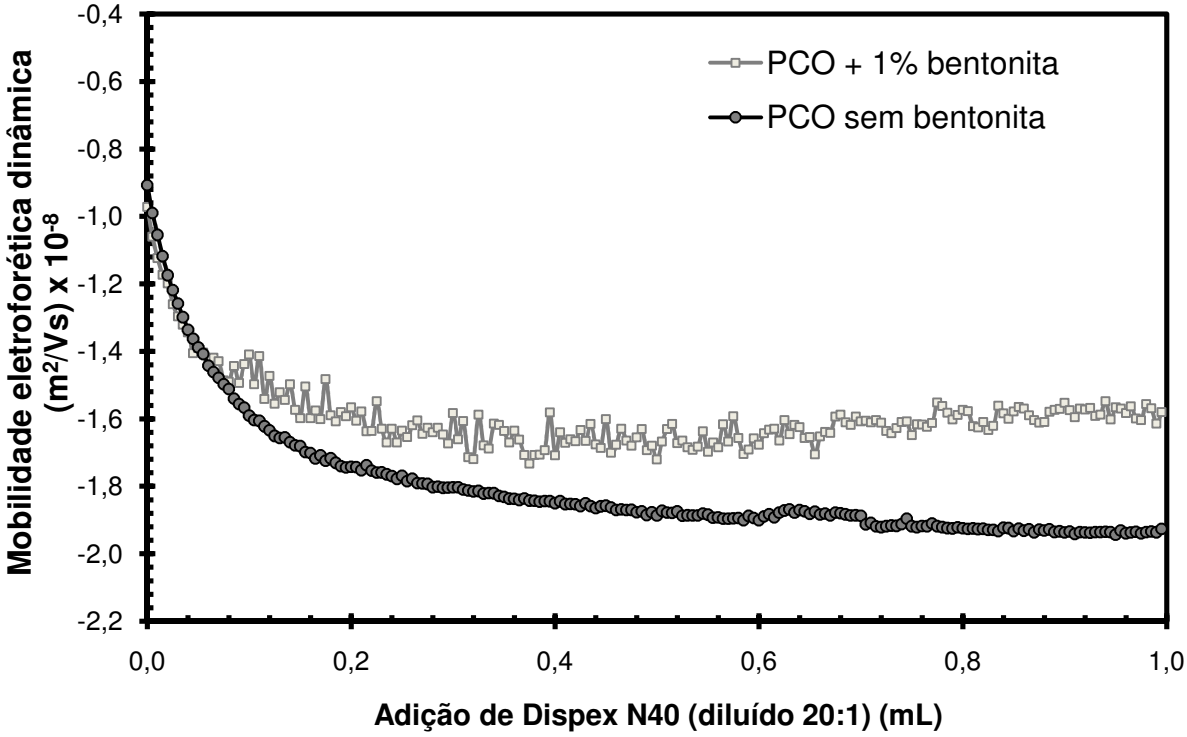


Figura 40 - Variação da mobilidade eletroforética dinâmica com a adição de Dispex N40 para uma dispersão de porcelana de ossos com e sem a adição de bentonita

A ação da bentonita nesse sistema ainda é pouco conhecida, e por isso vários outros estudos deverão ser realizados para compreender como será possível utilizá-la sem atrapalhar a estabilidade da dispersão.

A análise mostrada na Figura 41 compara a eficiência do uso de silicato de sódio e de Dispex N40 (poliacrilato de sódio) em suspensões de PCO.

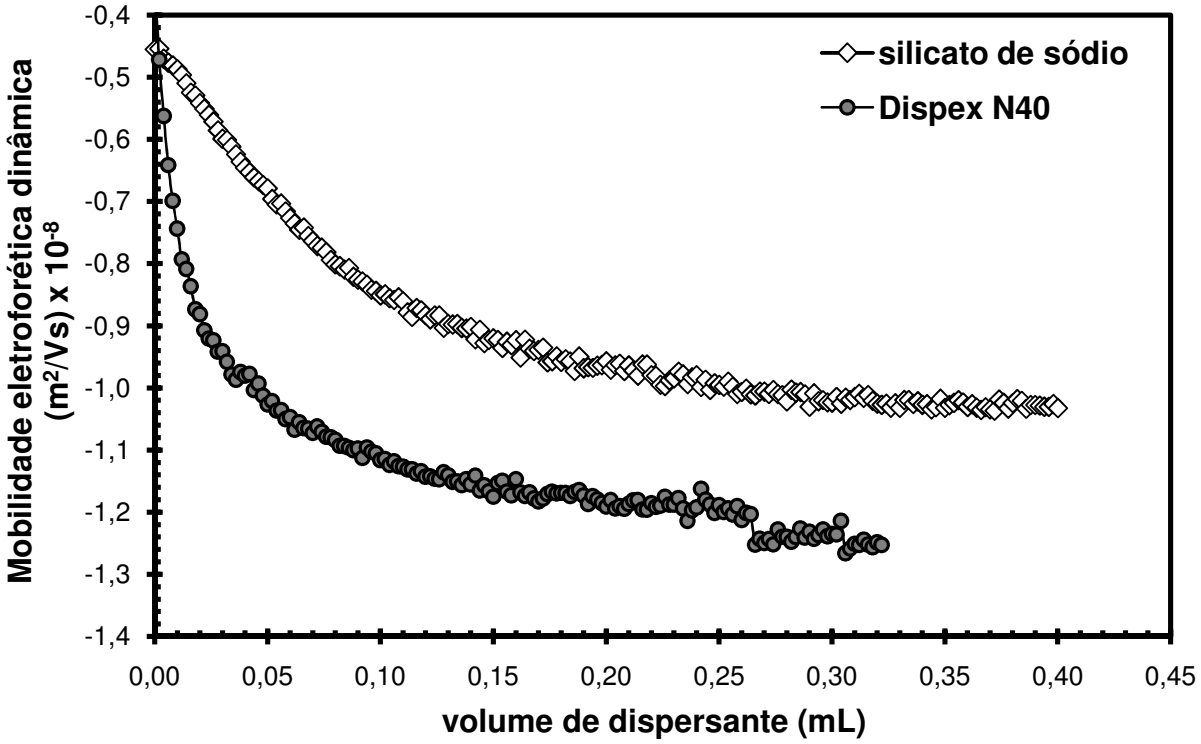


Figura 41 - Curva de mobilidade eletroforética dinâmica de uma dispersão de porcelana de cinza de ossos com a adição de Dispex N40 e de silicato de sódio

Os resultados demonstram que o poliacrilato de sódio é mais eficiente que o silicato de sódio e as partículas da porcelana de ossos apresentam uma maior mobilidade eletroforética em módulo para o Dispex N40 comparado com o dispersante de silicato de sódio.

E quando o valor da mobilidade eletroforética começa a permanecer constante, significa que o polieletrólito atingiu a quantidade máxima de adsorção na superfície das partículas e a partir deste valor todo o teor de dispersante adicionado passa a contribuir para o aumento da força iônica da solução.

As modificações do pH e condutividade elétrica com a adição dos dispersantes é apresentada na Figura 42.

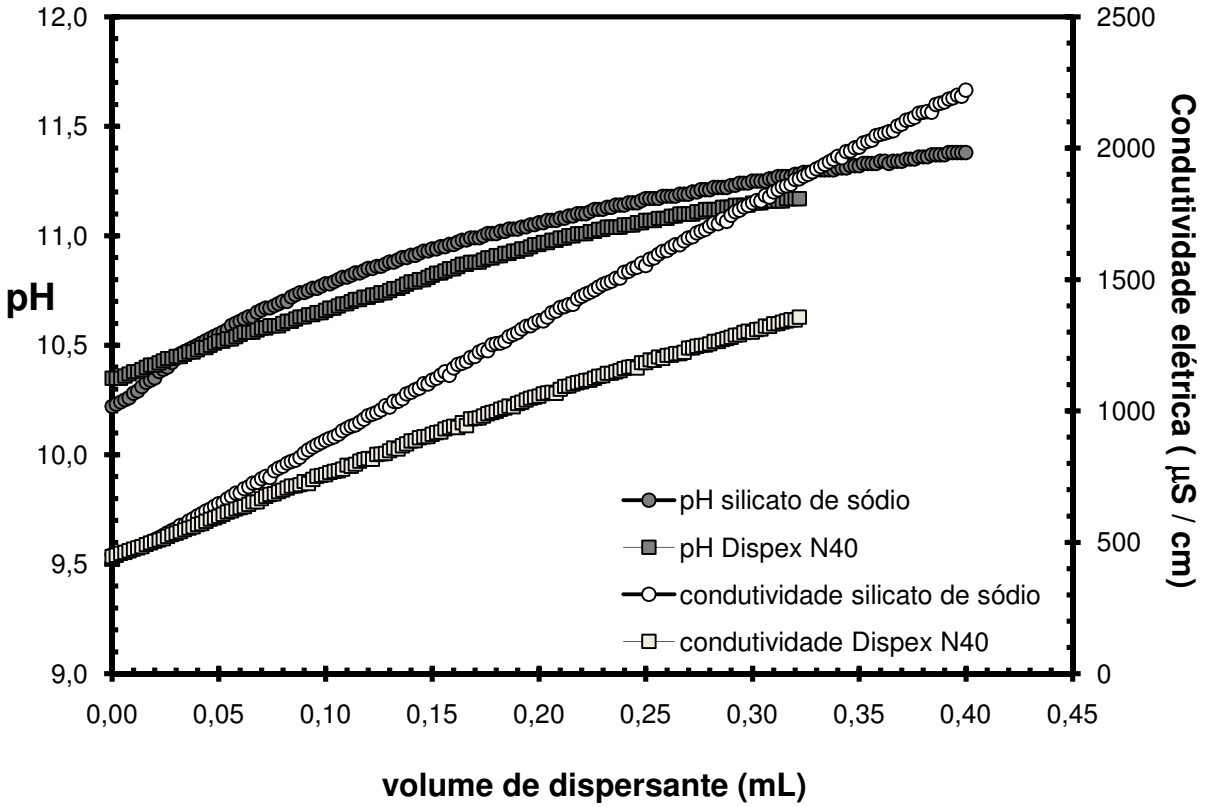


Figura 42 - Modificação do pH e condutividade elétrica de uma dispersão de porcelana de osso sem bentonita com a adição dos dispersantes: Dispex N40 e silicato de sódio.

A variação de pH é bastante semelhante nos dois casos. Contudo, a variação da condutividade elétrica com a adição dos dois dispersantes é bastante diferente. Devido a grande quantidade de sódio no silicato, a variação da condutividade é maior o que pode comprometer a estabilidade da dispersão.

A menor eficiência do silicato de sódio comparado ao Dispex N40 pode ser então atribuída a menor eficiência da geração de cargas pelas moléculas do silicato somado ao aumento da força iônica do meio que reduz a estabilidade da dispersão.

A Figura 43 mostra a análise da mistura de porcelana de ossos com 2% de bentonita verificando que com o dispersante Dispex N40 consegue-se um maior valor de mobilidade das partículas comparado com o silicato de sódio. Os valores iniciais diferentes de mobilidade é devido à variação de carga superficial pelo tempo de envelhecimento.

As partículas da suspensão de porcelana de ossos apresentam densidade de carga negativa na superfície, e como o polieletrólito carrega negativamente a adsorção do poliacrilato de sódio torna a mobilidade eletroforética dinâmica mais negativa que o silicato de sódio, portanto, analisando as cargas da superfície em módulo, se observa que a mobilidade vai aumentando o que ocasiona maior repulsão entre as partículas, promovendo maior dispersão e estabilização da suspensão para o dispersante poliacrilato de sódio.

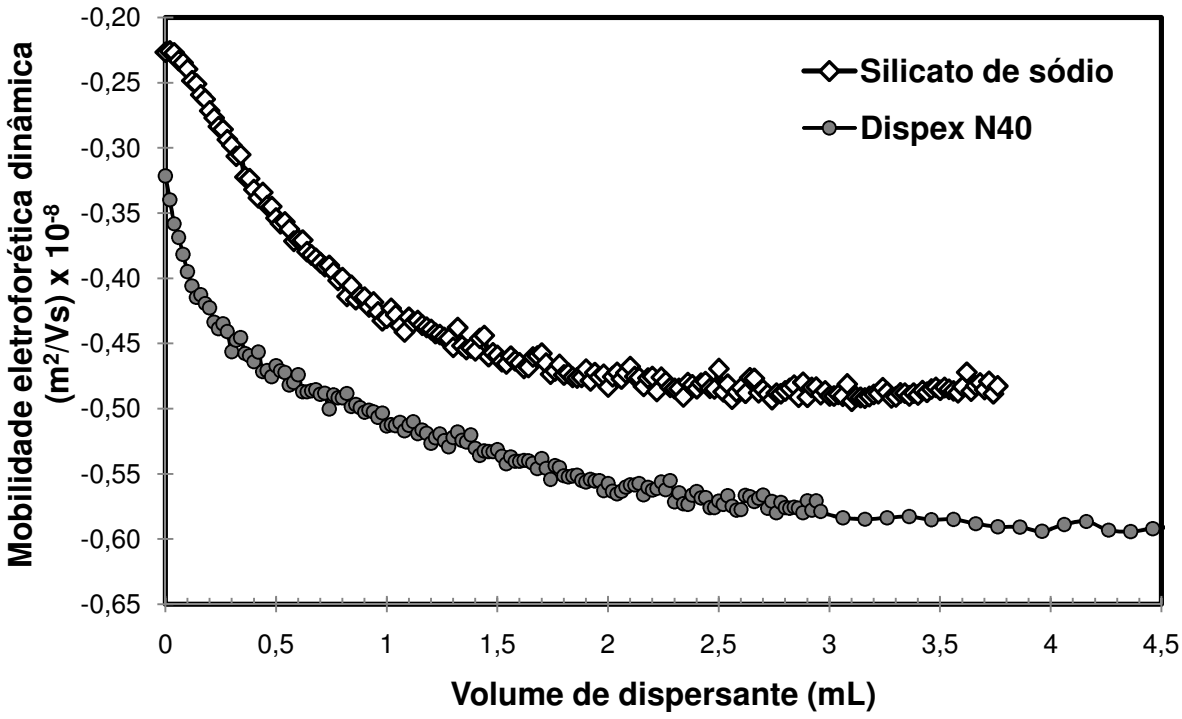


Figura 43 - Curva de mobilidade eletroforética dinâmica de uma dispersão de porcelana de cinza de ossos mais 2% de bentonita com a adição de silicato de sódio e do Dispex N40.

4.7. Análise de Viscosimetria (Cilindros Concêntricos)

A análise de viscosimetria pela técnica de cilindros concêntricos determina a variação da viscosidade de uma suspensão em função da quantidade de dispersante (poliacrilato de sódio) para uma amostra de porcelana de cinza de ossos.

A suspensão de porcelana de ossos tem uma composição de 50 % de cinza de ossos, 25 % de caulim e 25 % de feldspato, e uma concentração de 44 % em volume de massa seca.

O dispersante utilizado é o poliacrilato de sódio, um polieletrólito aniônico conhecido como Dispex N40. Este dispersante gera uma maior repulsão entre as partículas da suspensão, comparado com o silicato de sódio (outro dispersante comercial), portanto o Dispex N40 apresenta maior eficiência na dispersão e estabilização da barbotina de porcelana de ossos.

Uma vez determinada a composição e concentração da mistura de porcelana assim como o tipo de dispersante, prosseguiu com a análise no viscosímetro. Varias análises foram feitas adicionando distintos teores de dispersante, e sem tempos de envelhecimento dando como resultados curvas com elevada instabilidade e valores diferentes para cada ensaio. O que fez mudar alguns parâmetros como a quantidade de dispersante, tempos de envelhecimento e adição de outros componentes como a bentonita em pequenas quantidades, para estabilizar a suspensão.

A Figura 44 mostra a curva de viscosidade de uma suspensão de porcelana de cinza de ossos com uma concentração de 44% em volume de massa seca, os resultados de maneira geral indicam um comportamento estável da porcelana de ossos com a adição de dispersante.

A curva consegue ser reproduzível quando a suspensão apresenta tempos de envelhecimento apropriados. Este envelhecimento produz uma diferença bastante significativa na estabilidade da suspensão de porcelana de ossos.

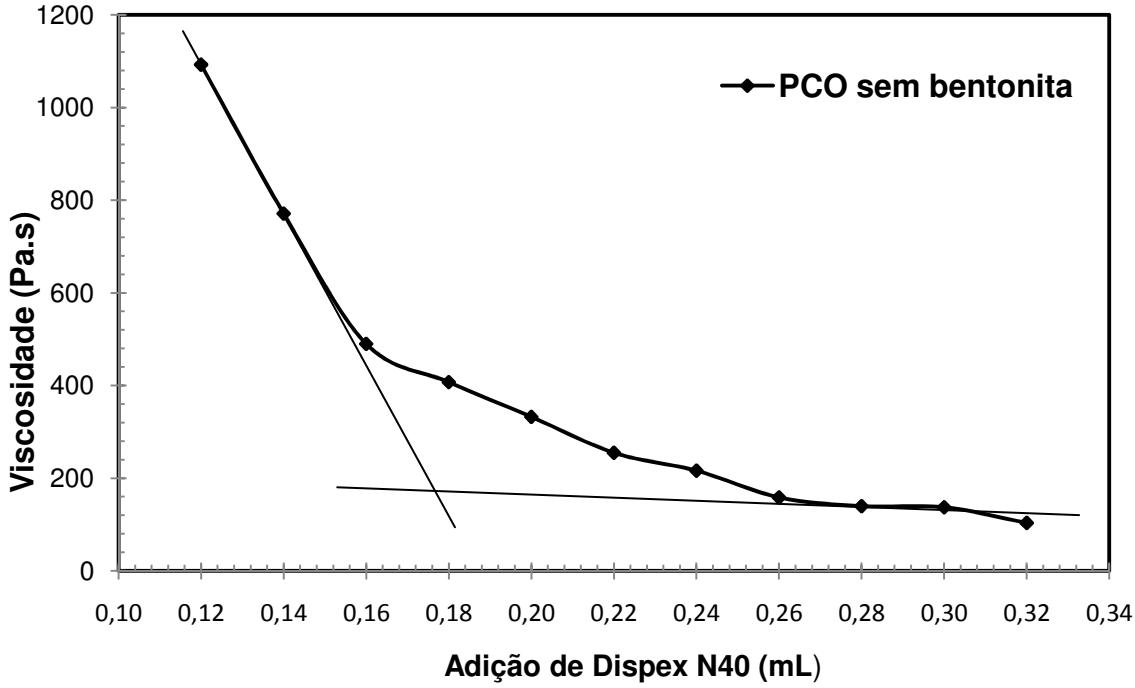


Figura 44 - Curva de viscosidade da porcelana de cinza de ossos sem bentonita, 200RPM.

A suspensão de porcelana (200 gramas de PCO com 98 mL de água deionizada) e 0,12 mL de Dispex N40 foi envelhecida por 2 dias com a finalidade de que as partículas tenham melhor carregamento superficial, melhor intercambio iônico com o meio e maior estabilidade

E depois de 48 horas a suspensão foi misturada por 20 minutos no moinho de porcelana para fazer a primeira medida de viscosidade, a seguir se foi adicionando 0,02 mL de Dispex N40 à mistura e levada ao moinho por 20 minutos para obter uma correta mistura das partículas com o dispersante. Em cada adição e posterior mistura no moinho com o dispersante se obteve valores de viscosidade.

A curva de viscosidade da suspensão de PCO apresenta um comportamento estável assim como uma boa fluidez quando apresenta viscosidades baixas aproximadas de 250 Pa.s, isto consegue-se com o redor de 0,18 mL de Dispex N40, e tempos de envelhecimentos adequados.

Outras possíveis quantidades ótimas de dispersante podem ser determinadas pelo cruzamento de duas linhas imaginárias paralelas às viscosidades máximas e

mínimas, o ponto onde cruzam as linhas é um valor aproximado da quantidade de dispersante para obter uma suspensão estável de PCO.

A preparação de outra mistura de porcelana de ossos (50% OBC, 25% de caulim e 25% de feldspato, e uma concentração de 44% em volume de massa seca) com a adição de mais 1% de bentonita do total em peso da porcelana de ossos.

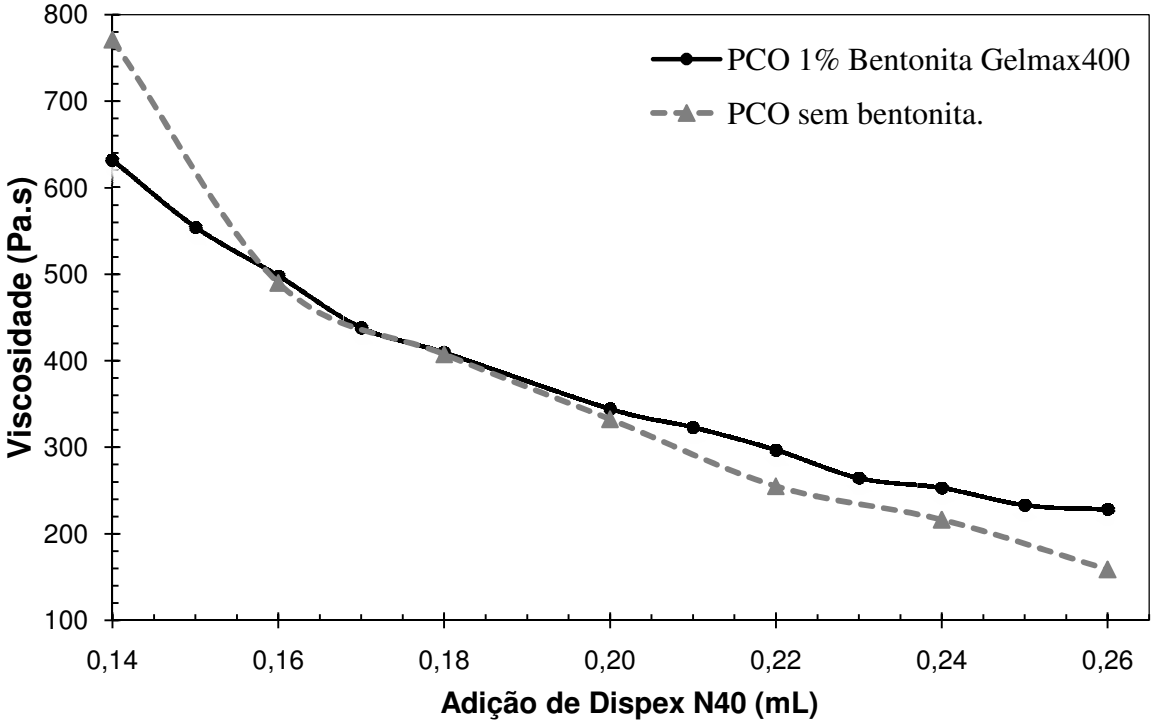


Figura 45 - Curva de viscosidade de uma PCO com e sem 1% de bentonita Gelmax 400 e uma concentração de 44% em volume nas duas misturas, 200RPM.

Os resultados do ensaio de viscosidade para uma mistura de porcelana de cinza de ossos com 1% de bentonita Gelmax 400 é mostrado na Figura 45 onde se compara as curvas de PCO com e sem bentonita. Esta suspensão apresenta tempos de envelhecimento diferentes, primeiro em água por 3 dias e depois uma adição de 0,17 mL de dispersante por mais 5 dias.

O tempo de envelhecimento é essencial para a estabilização da porcelana de ossos, ainda mais importante com a presença de bentonita, já que, as análises de viscosidade, anteriormente realizadas, mostram grande estabilidade em função do tempo devido ao intercambio iônico o que não ocorre sem tempos de envelhecimento apropriados.

5. CONCLUSÕES

- Os ossos bovinos calcinados nas temperaturas de (700, 800, 900 e 1000 ^{o}C) apresentam crescimento no tamanho de grão das partículas e variações nas suas composições químicas, além disso, a cinzas de ossos não apresentam diferenças no carregamento elétrico superficial e podem apresentar grupos funcionais prejudiciais na superfície das suas partículas devido a uma inadequada calcinação com insuficiência de ar, portanto, a cinza de ossos bovinos de boa qualidade pode ser obtida em diversas condições de preparação.

- É possível produzir uma suspensão estável de porcelana com a formulação padrão, que é 50% em peso de cinzas de ossos, 25% em peso de caulim, 25% em peso de feldspato potássico, teores de dispersante e pode ou não adicionar-se bentonita na preparação da suspensão de porcelana.

- As partículas da suspensão de porcelana apresentam uma maior mobilidade eletroforética para o dispersante poliacrilato de sódio comparado com o silicato de sódio, tendo uma maior repulsão eletrostática entre as partículas, isto resulta em uma maior estabilização da suspensão.

- No processo de fabricação da PCO os tempos de envelhecimento de 48 horas com 017 mL de dispersante Dispex N40 para 200 gramas de massa seca, resultam ser adequados para obter suspensões de PCO estáveis, e para suspensões de PCO com adição de bentonita precisa-se de tempos de envelhecimentos maiores como 5 dias em água e 3 dias com adição de dispersante para obter suspensões estáveis e com baixos valores de viscosidade da barbotina para o seu posterior colado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, T. **Powder Sampling and Particle Size Measurement**. 5th edition. New York: Chapman & Hall, 1997. 527 p.

BARBOSA, L. C. d. A. **Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos**. Universidade Federal de Viçosa - Minas Gerais - Brasil: Editora UFV, 2007. 189 p.

BASNETT, D.; CARTWRIGHT, P. J. The Effect of Bone Properties on China Casting. **British Ceramic Transactions and Journal**, v. 88, n. 5, p. 191-195, Oct. - 1989.

BATISTA, S. A. F.; MESSER, P. F.; HAND, R. J. Fracture Toughness of Bone China and Hard Porcelain. **British Ceramic Transactions**, v. 100, n. 6, p. 256 - 259, Mar. - 2001.

BOTELLA, R. M. **Reologia de Suspensões Cerâmicas**. Madrid: Consejo Superior de Investigacines científicas, 2005. 315 p.

BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Produção de Porcelana de Ossos e Caracterização de suas Propriedades Técnicas. **Cerâmica** v. 52 n. 322, p. 205 - 212 Jun. - 2006.

BRITO, S. L. M. **Estudo de Suspensões Obtidas a partir da Composição de um Sistema Varistor a Base de ZnO para Viabilizar Técnicas de Conformação por Eletroforese (EPD)**. 2003. 109 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

CAPOGLU, A.; MESSER, P. F. Design and Development of a Chamotte for Use in a Low-clay Translucent Whiteware. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 7, p. 2067 - 2072, May. - 2004.

CAPOGLU, A. Elimination of Discolouration in Reformulated Bone China Bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 13, p. 3157 - 3164, Aug. - 2005.

CARTY, W. M.; SENAPATI, U. Porcelain - Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 1, p. 3-20, Jan. - 1998.

Chemicals, C. S. **Polymer Specialties Selection Guide - Rheology & Dispersion**. 4 Suiza: Ciba, Decembro - 2004.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. d. S. Argilas Especiais: Quimicamente Modificadas - Uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282 - 1294, Jul. - 2007.

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

DINSDALE, A. **Pottery Science: Materials, Process and Products.** England: John Wiley & Sons, 1986. 276.

FORRESTER, A. J. Impact of Raw-Material Changes on Bone China Manufacture. **British Ceramic Transactions and Journal**, v. 85, n. 6, p. 180 - 183, Nov./Dec. - 1986.

GOBERNA, M. F. C. **Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales**. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2002. 844 p.

GOMES, C. B.; FORMOSO, M. L. L.; TRESCASES, J. J.; DUTRA, C. V. **Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia**. São Paulo: Edgard Blucher LTDA., 1984. 218 p.

GOUVÊA, D.; TOFFOLI, S.; ALATRISTA, G.; BERNARD, S. Efeito da Temperatura de Calcinação nas Propriedades de Ossos Bovinos para a Fabricação de Porcelana de Ossos – Bone China. **Cerâmica**, v. 53, n. 328, p. 423 - 428, Oct./Dec. - 2007.

HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. **Principles of Colloid and Surface Chemistry**. 3ª ed. New York: Marcel Dekker, 1997. 649 p.

HILL, R. G.; WEBSTER, K.; MAY, C.; MANDAL, A. Microstructural Evidence for Amorphous Phase-Separation in Bone China. **British Ceramic Transactions**, v. 93, n. 1, p. 16-20, - 1994.

Inc., Z. M. **Zeta Potential: A Complete Course in 5 Minutes; The Interaction of Colloids.** 11 Staunton, USA: Zeta Meter Inc., - 1993.

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

IQBAL, Y.; LEE, W. E. Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 12, p. 3121 - 3127, Dec. - 2000.

IQBAL, Y.; MESSER, P. F.; LEE, W. E. Non-equilibrium Microstructure of Bone China. **British Ceramic Transactions**, v. 99, n. 3, p. 110 - 116, - 2000.

KARA, A.; STEVENS, R. Characterisation of Biscuit Fired Bone China Body Microstructure. Part 1: XRD and SEM of Crystalline Phases. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 5, p. 731-736, May. - 2002.

KARA, A.; STEVENS, R. Characterisation of Biscuit Fired Bone China Body Microstructure. Part II: Transmission Electron Microscopy (TEM) of Glassy Matrix. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 5, p. 737 - 743, May. - 2002.

KARA, A.; STEVENS, R. Interactions Between a Leadless Glaze and a Biscuit Fired Bone China Body During Glost Firing - part III: Effect of glassy matrix phase. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 10, p. 1617 - 1628, Sep. - 2003.

KARA, A.; STEVENS, R. Interactions Between an ABS Type Leadless Glaze and a Biscuit Fired Bone China Body During Glost Firing. Part I: Preparation of experimental phases. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 7, p. 1095-1102, Jul. - 2002.

KARA, A.; STEVENS, R. Interactions Between an ABS Type Leadless Glaze and a Biscuit Fired Bone China Body During Glost Firing. Part II: Investigation of interactions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 7, p. 1103 - 1112, Jul. - 2002.

LUZ, A. B. d.; LINS, F. F. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações.** Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, 2005. p. 720.

LUZ, A. B. d.; CHAVES, A. P. **Tecnologia do Caulim: Ênfase na indústria de papel**. CETEM / MCT, p. 72, 2000.

MARCOS, P. J. B.; GOUVÊA, D. Avaliação do Processo de Limpeza Superficial de Pós de Zircônia. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 187 - 191, Out./Dec. - 2002.

MIYAHARA, R. Y.; GOUVÊA, D.; TOFFOLI, S. M. Obtenção e Caracterização de Cinza de Ossos Bovinos Visando à Fabricação de Porcelana de Ossos - Bone China. **Cerâmica**, v. 53, n. 327, p. 234 - 239, Jul./Set. - 2007.

OLIVEIRA, I. R. d.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e Empacotamento de Partículas. Principios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000. 224 p.

ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SOUZA, D. P. F. d. Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte I : Fundamentos. **Cerâmica**, v. 43, n. 279, p. 5 - 10, Jan./Fev. - 1997.

ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SOUZA, D. P. F. d. Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte II: Mecanismos de estabilidade eletrostática e estérica. **Cerâmica**, v. 43, n. 280, p. 77 - 83, Mar./Abr. - 1997.

PAGE, W. **'Industries: Pottery: Bow porcelain', A History of the County of Middlesex:**. United King: 1911. p. 146 - 150.

PERALTA, O. **Biomateriales e Hidroxiapatita**. p. 1 Mexico: El Faro, - 2003.

PICCOLI, R.; MEXIAS, A.; FIGUEIRA, R.; MONTEDO, O.; BERTAN, F. Características das Principais Técnicas Analíticas Aplicadas à Caracterização de Materiais. In: 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 2006. Foz do Iguaçu, PR, Brasil. ***Anais.*** 2006.

PORTILLO, C. G. Influencia del Tipo de Fundente en las Propiedades de la Porcelana de Huesos. **Boletin De La Sociedad Española De Cerámica y Vidrio**, v. 38, n. 5, p. 397-402, Sep./Oct. - 1998.

PUGH, R. J.; BERGSTROM, L. **Surface And Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing**. Marcel Dekker, Inc. Stockholm, Sweden: Institute for Surface Chemistry 1994. 363.

SABADIN, C. **O Comércio Internacional da Carne Bovina Brasileira e a Indústria Frigorífica Exportadora.** 2006. 123 p. Dissertação (Mestrado) - Agronegócios, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Mato Grosso do Sul, 2006.

SANTOS, P. d. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas: Edição Revisada e Ampliada**. 2da. São Paulo: Edgard Blucher, 1992.

SANTSCHI, C.; ROSSI, M. J. Uptake of CO2, SO2, HNO3 and HCl on Calcite (CaCO3) at 300 K: Mechanism and the Role of Adsorbed Water **Journal of Physical Chemistry**, v. 110, n. 21, p. 6789 - 6800, Jun - 2006.

SILVA, F. A. N. G. d. **Estudos de Caracterização Tecnológica e Beneficiamento do Caulim da Região Borborema-Seridó**. 2007. 70 p. Mestrado - Metalurgica e Materiais, Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

St. PIERRE, P. D. S. Constitution of Bone China: 2. Reactions in Bone China Bodies. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 38, n. 6, p. 217-222, - 1955.

St. PIERRE, P. D. S. Constitution of Bone China: I. High Temperature Phase Equilibrium Studies in the System Tricalcium Phosphate Alumina Silica. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 37, n. 6, p. 243-257, Jun. - 1954.

TAYLOR, D. A Study of Some of the Changes in Bone China and Whiteware During Firing. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, v. 78, n. 2, p. 43-47, - 1979.

VIANA, F. M. **Estudo da Eficiência de Dispersantes e Ligantes Comerciais sobre a Resistência a Verde de Porcelanas Isentas de Argilas Plásticas.** 2004. 86 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

ZAPANA, M. **Obtención de Hidroxiapatita a partir de la Cáscara de Huevo**. 2006. 115 p. Tesis de Ingeniero - Escuela de Materiales, Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa, 2006.