

TRABALHO DE FORMATURA 2005

DIEGO MAEJIMA CÂNDIDO

**CARACTERIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DA CINZA
DE OSSOS PARA PORCELANA DE OSSO**

ORIENTADOR: PROF DOUGLAS DOUVÊA

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800005702

São Paulo
2005

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

DIEGO MAEJIMA CÂNDIDO

**CARACTERIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DA CINZA
DE OSSOS PARA PORCELANA DE OSSO**

São Paulo
2005

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, meu irmão e a Olívia, minha namorada, pois sempre estiveram caminhando comigo e fizeram de tudo para que eu chegasse até aqui.

Ao prof. Douglas e toda equipe do laboratório que contribuíram muito e tornaram este trabalho possível.

Resumo

A porcelana de ossos é um material feito com pó de osso bovino e possui propriedades interessantes como elevada resistência mecânica, alta translucidez e alvura. Isto faz deste material um dos mais atrativos e caros tipos de louça de mesa. No Brasil ainda não se produz este material e é o único tipo de porcelana que utiliza matéria-prima renovável e bastante abundante no país. O objetivo deste trabalho é a obtenção de uma farinha de ossos calcinada, preparação de dispersões estáveis deste material, contribuindo para o desenvolvimento de um processo de fabricação nacional da porcelana de ossos.

Palavras-chave: *porcelana de ossos, pó de osso, farinha de ossos, louça de mesa.*

Abstract

Bone china is a material that uses bovine bone ash and it has interesting properties as its high strength, translucency and whiteness. This makes this material one of the most attractive and expensive types of tableware. In Brazil this material is still not produced and it is the only type of porcelain that uses renewable and sufficiently abundant raw material in this country. The objective of this work is the attainment of the calcined bone ash, preparation of steady dispersions of this material, contributing for the development of a process of national manufacture of bone china.

Keywords: *bone china, bone ash, tableware.*

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	iii
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	iv
LISTA DE SÍMBOLOS.....	v
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Características da porcelana de ossos.....	4
2.2. Microestrutura e fases.....	5
2.3. Resistência Mecânica.....	6
2.4. Esmaltação.....	7
2.5. Fundamentos da Reologia.....	8
2.6. Suspensões Cerâmicas.....	13
2.7. Estabilização das Suspensões Coloidais.....	17
2.8. Mecanismos de Estabilização de Suspensões.....	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1. Análise Térmica.....	30
3.2. Análise Química.....	30
3.3. Determinação da área específica.....	31
3.4. Calcinação e obtenção da farinha de ossos.....	31
3.5. Microscopia da farinha de ossos.....	32
3.6. Determinação da densidade do pó de ossos.....	32
3.7. Potencial ZETA.....	32
3.7.1. ZETA da amostra de farinha de ossos.....	33
3.7.2. ZETA da amostra da massa de porcelana de ossos.....	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
4.1. Determinação da temperatura de calcinação.....	34
4.2. Análises Químicas.....	35
4.3. Potencial ZETA e MEV.....	37
4.4. Estudo da estabilidade da dispersão.....	41
5. CONCLUSÕES.....	44

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Microscopia eletrônica de transmissão de uma microestrutura geral de uma amostra de porcelana de osso.....	6
Figura 2 – Modelo de Newton para definição de viscosidade.....	9
Figura 3 – Comparação entre comportamentos reológicos.....	11
Figura 4 – Ilustração dos mecanismos de estabilização das suspensões: (a) através de cargas nas superfícies das partículas, (b) da adsorção de polímeros e (c) da adsorção de moléculas ionizadas ou polieletrólitos.....	18
Figura 5 – Arranjo espacial dos íons que constituem a dupla camada elétrica de uma partícula carregada em um meio líquido.....	20
Figura 6 – Queda do potencial elétrico de superfície ψ_0 em função da distância no interior das camadas de Stern e difusa que circundam a partícula.....	21
Figura 7 – Energias potenciais de interação atrativa, repulsiva e total em função da distância de separação entre as partículas, de acordo com a teoria DLVO para o mecanismo de estabilização eletrostático.....	24
Figura 8 – Efeito do mecanismo estérico de estabilização, onde L é a espessura da camada de moléculas poliméricas adsorvidas nas partículas, neste exemplo, 2,5 nm.....	25
Figura 9 – Efeito do mecanismo eletroestérico, onde L é a espessura da camada de moléculas poliméricas adsorvidas nas partículas, neste exemplo, 2,5 nm.....	26
Figura 10 – Efeito da adsorção de moléculas determinantes de potencial na superfície da partícula sobre a queda de potencial na dupla camada elétrica em diferentes condições de pH (adaptado da referência [27], onde (1)=plano de superfície; (2)=plano de carga; (3)=plano de Stern; e ψ_0 , ψ_{pc} , ψ_δ correspondem ao potencial elétrico nos planos (1), (2) e (3), respectivamente).....	29
Figura 11 – MEV do pó de osso calcinado a 700 °C com aumento de 10000X.....	38
Figura 12 – MEV do pó de osso calcinado a 800 °C com aumento de 10000X.....	38
Figura 13 – MEV do pó de osso calcinado a 900 °C com aumento de 10000X.....	39
Figura 14 – MEV do pó de osso calcinado a 1000 °C com aumento de 10000X.....	39
Figura 15 – MEV do pó de osso calcinado a 1000 °C com aumento de 65000X.....	40

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Análise térmico do osso por DTA e TG.....	34
Gráfico 2 (a) e (b) – FTIR das amostras de ossos de 700 °C até 1000 °C.....	35
Gráfico 3 – Difração de raio X para osso à verde e calcinado de 500 °C até 1200 °C.....	36
Gráfico 4 – Determinação da área específica por BET.....	36
Gráfico 5 – Potencial ZETA em função do pH para osso calcinado de 700 °C até 1000 °C.....	37
Gráfico 6 – Variação do sinal ESA e pH em função do tempo para massa de porcelana com injeção de dispersante.....	42
Gráfico 7 – Variação do sinal ESA em função do volume injetado de dispersante para massa de porcelana.....	42
Gráfico 8 - Curvas de potencial ZETA em função do volume injetado de dispersante, para comparação do poliacrilato de sódio (Dispex N40) e silicato de sódio.....	43

LISTA DE SÍMBOLOS

$\dot{\gamma}$	Velocidade de cisalhamento
F	Força
a	Área
η	Viscosidade
τ	Tensão de cisalhamento
ψ_0	Potencial elétrico de superfície
ψ_δ	Potencial de Stern
ζ	Potencial ZETA
K	Parâmetro de Debye
U_T	Energia potencial total do sistema
U_A	Energia potencial de atração do sistema
U_R	Energia potencial de repulsão do sistema
A	Constante de Hamaker
r	Raio da partícula
F_R	Força de repulsão
D	Distância de separação entre as superfícies de duas partículas
ε	Permissividade dielétrica do meio
ε_0	Permissividade dielétrica no vácuo
ε_r	Constante dielétrica do material
z_i	Valência do íon i
e	Carga do elétron
κ	Constante de Boltzmann
T	Temperatura absoluta
n_{i0}	Número de íons do tipo i por unidade de volume distante do plano de Stern
K_1	Constante de equilíbrio da reação
α_1	Fração dissociada de grupos funcionais
ρ	Densidade do material
SBET	Área específica calculada pelo BET
ESA	Amplitude sônica eletrocinética

1. INTRODUÇÃO

Até agora a porcelana de ossos é especificamente um produto inglês. Apenas após 1960 passou a ser produzida, independentemente em fábricas nos Estados Unidos, Canadá, Irlanda, Alemanha, Rússia e Japão^[1].

Foi desenvolvida e produzida comercialmente pela primeira vez por Josiah Spode II por volta de 1800 d.C. Acredita-se que sua produção foi estimulada pela vontade dos ceramistas ingleses de produzir uma louça de mesa com alvura, resistência mecânica e alta qualidade, que fosse capaz de concorrer com a porcelana fina produzida na China e na Europa. Fabricado tradicionalmente a partir de pó de ossos, caulim e “*Cornish stone*” (de origem inglesa, composto de quartzo, feldspatos potássico e sódico e pequenas quantidades de muscovita). As composições da porcelana de ossos variam, mas seus componentes geralmente são utilizados na razão de 2:1:1^[2].

O domínio do processo de fabricação por mais países é difícil devido à tecnologia de fabricação ser diferenciada da produção de porcelanas de argila, que são as mais comuns e de grande conhecimento de todos. E a produção de uma porcelana de ossos requer um maior controle de seus parâmetros de processo, ao contrário da porcelana tradicional.

A porcelana pode ser definida como material cerâmico vítreo ou não que geralmente é constituído de um corpo branco recoberto por uma camada vítrea transparente e incolor que após a queima tem uma textura fina. A porcelana de ossos está compreendida entre as louças de mesa, que é abrangido pelo grupo das cerâmicas brancas. A cerâmica tem um papel importante para economia do Brasil, com participação no produto interno bruto (PIB) estimado em 1%, correspondendo a cerca de 6 bilhões de dólares. As empresas de louça de mesa faturaram em 2003 cerca de 70 milhões de dólares (fonte: Associação Brasileira de Cerâmica (ABC)).

A vantagem em se usar o pó de osso está em ser uma matéria-prima renovável e pode ser obtido pela calcinação, lavagem e filtragem do osso bovino após a remoção de seu material orgânico, que é usado como matéria-prima na produção de sabão, gelatina e cola. O produto calcinado é utilizado na indústria de fertilizantes e em ração de animais, por ser rico em fosfatos, logo este subproduto é, de certa forma, mal aproveitado e tem baixo valor agregado no mercado brasileiro.

O Brasil possui um dos maiores rebanhos do mundo de gado bovino, e em 2004 um total de cerca de 26 milhões de cabeças de gado bovino foram abatidos (fonte: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE)), logo há uma abundância de matéria-prima e grande vantagem para o país. Atualmente nenhum país latino-americano possui ainda a tecnologia de fabricação deste tipo de material, devido à falta de conhecimento técnico-científico dos processos em sistemas de fosfatos de cálcio, o que levaria o país a ser o pioneiro na produção destas porcelanas.

A porcelana de ossos tem como principais características: grande translucidez, alvura e alta resistência mecânica devido a excelente combinação entre suas fases vítreas e cristalinas formadas durante a queima, além de uma alta qualidade de decoração e brilho do esmalte. Sendo, portanto, um dos mais atraentes e caros tipos de louças de mesa.

Neste trabalho serão estudadas as condições para obtenção da farinha de ossos a partir dos resíduos bovinos do consumo interno de carne, preparação de uma dispersão estável com adição principalmente de feldspato potássico e caulim. A posterior conformação, e desenvolvimento de um processo de fabricação da conformação à queima da porcelana de ossos serão frutos de estudos em trabalhos posteriores.

Na etapa de obtenção do pó de ossos, deve ser feita a limpeza (para retirar o material orgânico), calcinação, lavagem e filtragem, a partir do osso bovino. Para isso foram estudadas diferentes condições de queima para se estabelecer as condições padrão. Após esta etapa foi

estudado o pó de osso obtido e seu comportamento na composição de matéria-prima para porcelana, e o com o uso de dispersantes, sendo verificada a estabilidade destas dispersões. Somente depois de serem testadas algumas composições e suas estabilidades, seria possível determinar uma boa composição para a etapa de conformação, e posterior queima do material. Uma das grandes dificuldades do processamento vem da baixa plasticidade das massas devido à pequena quantidade de materiais minerais argilosos, desta forma, para desenvolver este material é necessário encontrar composições e aditivos adequados para manipulação da massa durante a conformação, seja para corpos colados ou em massas plásticas.

Após estas etapas devem ser estudadas as propriedades mecânicas do material obtido e suas características após a conformação e a queima, além de definir o melhor tipo de esmalte e decoração, e as melhores condições de sua queima, partes estas que não serão estudadas neste trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Características da porcelana de ossos

Apesar de numerosos estudos feitos sobre a porcelana de ossos ainda pouco se sabe sobre suas reações químicas e os processos físicos que ocorrem entre as matérias-primas durante a queima do corpo. Kara e Stevens (2002)^[2,5] fizeram alguns estudos sobre a microestrutura da porcelana após a queima, utilizando difração de raios-x (XRD), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Iqbal (2000)^[6] também estudou da evolução das microestruturas e das fases com XRD e microscopia eletrônica. A composição clássica da porcelana de ossos é de aproximadamente 50% de pó de ossos, 25% de caulim e 25% de “*Cornish stone*”, que é um mineral de origem inglesa, composto de quartzo, feldspatos potássico e sódico, e pequenas quantidades de muscovita.

Os ossos são compostos de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), que se aquecida acima de 1000 °C se decompõe em Beta Fosfato de Cálcio, Óxido de Cálcio e água. Contudo o produto obtido possui resíduos como gorduras, sais solúveis e sangue. Que pode constituir um problema, pois a presença de ferro residual do sangue causa o escurecimento da porcelana. Apenas alguns ossos não possuem sangue residual, entre eles o bovino, além de ser uma matéria-prima renovável e de abundância no Brasil, o que torna importante a sua utilização.

O pó de osso calcinado, quando misturado à água, sofre reações químicas desde a solubilização dos sais até a reação do fosfato de cálcio e do óxido de cálcio com a água. Portanto as barbotinas preparadas com este material devem passar por um “envelhecimento” antes de serem utilizadas.

A porcelana de ossos possui intervalo de queima muito reduzido, exigindo um controle muito rigoroso da temperatura, ao contrário das porcelanas de argila. Porém o

produto pode ser sinterizado em temperatura de cerca de 1250 °C, que é menor que a temperatura das argilas comuns (em cerca de 70°C), e a sua translucidez e resistência mecânica são maiores. Isto ocorre devido às proporções e tipos de fases formados durante a queima da porcelana de ossos.

2.2. Microestrutura e fases

Na presença de argila e fundentes ocorrem os seguintes processos com o pó de ossos:

- 1) CaO reage com caulim para produzir anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$);
- 2) O restante de CaO reage com fosfato, formando o beta fosfato tricálcico;
- 3) O P_2O_5 reage com os demais materiais formando um vidro.

A proporção das fases formadas é aproximadamente: 25% anortita, 45% beta fosfato tricálcico e 30% vidro. A composição aproximada da fase vítrea é: 65% SiO_2 , 15% Al_2O_3 , 5% P_2O_5 e 15% K_2O . A pequena quantidade de fase vítrea neste material associada aos pequenos cristais de anortita confere a elevada resistência mecânica e alta translucidez desta porcelana^[2].

Se a primeira reação fosse considerada era esperado que somente o cálcio na forma de Ca(OH)_2 seria envolvido na formação de anortita. Porém, toda a cal na cinza de ossos é envolvida na formação de anortita. O total de alumínio da cinza de ossos é convertido em anortita, enquanto que a quantidade de cal derivada do Ca(OH)_2 apenas, não teria sido suficiente para essa reação^[1]. Portanto, uma porção de cal origina-se de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Isso, por sua vez, implica que alguma fração do P_2O_5 tenha sido liberada, que ao combinar com os outros constituintes, forma vidro, pois o óxido de fósforo é bom formador de vidro^[3]. O processo de separação de uma fase amorfa ajuda a explicar a estrutura de grãos finos da porcelana de ossos, e a microestrutura resultante pode explicar a sua resistência e translucidez excepcionais^[4].

A Figura 1, apresenta uma microestrutura típica de uma porcelana de ossos analisada por *microscopia eletrônica de transmissão* (MET), onde pode-se observar poucos grãos distribuídos ao acaso pela matriz vítrea (fase vítrea). Os cristais apresentam composições muito semelhantes aos da anortita e do beta fosfato tricálcico^[5].



Figura 1. Microscopia eletrônica de transmissão de uma microestrutura geral de uma amostra de porcelana de ossos^[5]

2.3. Resistência Mecânica

Foi verificada a resistência à fratura de amostras de porcelana de ossos sem esmalte e comparada à porcelana dura, através do método de indentação Vickers e foram medidos também a dureza e módulo de elasticidade. Embora a porcelana de ossos tenha apresentado cerca de 10% de porosidade (contra 5% da porcelana dura), ela apresentou resistência à fratura muito maior, provavelmente devido à diferença de fração de fase cristalina que é quase

o dobro na porcelana de ossos. A dureza e o módulo de elasticidade foram maiores na porcelana dura, devido a menor porosidade^[7].

2.4. Esmaltação

Sobre a esmaltção há um artigo de Stefanov^[8], e o mais recomendável é o uso de esmaltes de boratos de alcalinos terrosos que vêm sendo usados desde o século XIX como um substituto dos esmaltes com chumbo, que são mais caros e tóxicos. Os estudos de Kara e Stevens (2002-2003)^[9,10,11], avaliaram as interações entre os esmaltes de borossilicatos avançados (ABS) sem chumbo e o biscoito de porcelana de ossos durante a queima.

O ABS tem baixo índice de refração quando comparado aos sistemas baseados em bismuto e chumbo, e apresentam bons resultados em corpos com alto coeficiente de expansão térmica, como a porcelana de ossos, resultando em boa durabilidade e aparência. Através do controle da máxima temperatura de queima e o tempo de queima são fatores importantes na determinação da microestrutura da interface produzida. Quando a temperatura de queima aproxima-se de seu pico, após a aplicação do ABS, o esmalte começa a fluir e reage com a camada superficial da cerâmica verificando-se três classes de interações interfaciais:^[10]

- 1) Penetração do esmalte no corpo de porcelana, preenchendo os poros próximos, para formar uma camada sem poros, o que dá origem a formação de cristais granulares ricos em fosfato de cálcio nas interfaces. Observou-se a presença de cristais em forma de agulha nas interfaces entre o esmalte e o corpo;
- 2) Reação entre o esmalte ABS e a anortita, caracterizado pela formação de uma camada de cristais em forma de agulha crescendo no esmalte, a partir da anortita nas interfaces;
- 3) Reação entre o esmalte ABS e o beta fosfato tricálcico, caracterizado pela formação de uma camada contínua de grãos individuais cristalinos nas interfaces.

2.5. Fundamentos da Reologia

A palavra Reologia vem da união dos radicais *rheos* (fluir) e *logos* (estudo) que são de origem grega e se trata da ciência que estuda o fluxo e a deformação dos materiais quando submetidos a uma determinada tensão ou solicitação mecânica externa^[12].

A grande maioria dos processamentos cerâmicos envolve, em pelo menos uma de suas etapas, a obtenção de um fluido constituído por uma mistura de pós em líquidos. Estas misturas podem ser submetidas, por exemplo, a agitação, bombeamento, filtragem, etc., tornando o controle reológico e o controle das propriedades que influenciam a reologia do sistema uma ferramenta indispensável.

Newton definiu o comportamento dos líquidos perfeitos, estabelecendo que sua deformação total é proporcional tanto ao esforço mecânico (tensão), como também ao tempo durante o qual essa solicitação é aplicada.

O primeiro modelo foi proposto por Isaac Newton, e sugeria um modelo composto por duas lâminas paralelas de fluido de área igual a “ a ”, separadas por uma distância infinitesimal “ dx ”, e movidas na mesma direção com velocidades distintas “ $V1$ ” e “ $V2$ ”, conforme indicado na Figura 2. A diferença de velocidade entre as lâminas ($dv = V2 - V1$) é mantida através da aplicação de uma força externa (F) a uma das lâminas de fluido. Em virtude dessa diferença de velocidade (dv), o volume de fluido contido entre as lâminas é submetido a uma solicitação de cisalhamento simples, onde a velocidade de deformação equivale ao gradiente de velocidade ao longo da distância “ dx ” que é conhecida como velocidade de cisalhamento ($\dot{\gamma} = dv / dx$).

A equação (1), segundo Newton define este comportamento:

$$\tau = \frac{F}{a} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

onde η é conhecida como viscosidade e representa a constante de proporcionalidade entre a velocidade de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e a tensão externa aplicada sobre uma das lâminas (denominada tensão de cisalhamento, τ).

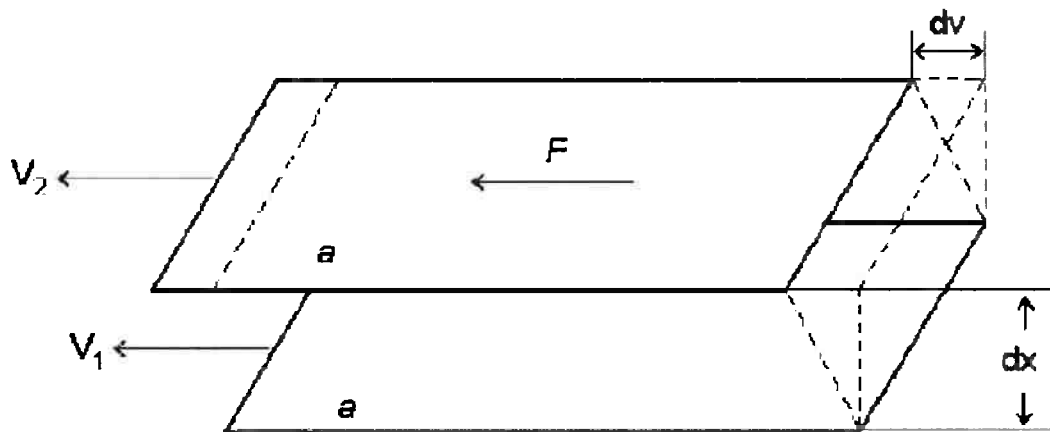


Figura 2. Modelo de Newton para a definição de viscosidade^[22]

O modelo expressa o comportamento de fluidos chamados newtonianos, onde a relação entre a tensão de cisalhamento (τ) e a velocidade de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) é linear, e a viscosidade do fluido permanece constante na medida em que a velocidade de cisalhamento é variada. Este é o caso de suspensões diluídas e de grande parte dos líquidos puros (como água, acetona, álcool etc.), pois dependem apenas da temperatura e, de forma menos significativa, da pressão.

Porém, podemos considerar também outros comportamentos que diferem deste modelo, por exemplo, fluidos com adição de partículas formando uma suspensão. Considerando a adição de partículas em um fluido, estamos introduzindo um sólido insolúvel que se posicionará entre os planos de escoamento do fluido, portanto a resistência que o fluido oferece ao escoamento será influenciada por vários fatores relacionados às partículas em suspensão, alterando assim a viscosidade do sistema.

Os principais fatores que influenciam o sistema são:

- Concentração volumétrica de sólidos;
- Características do meio líquido (como viscosidade, densidade etc.);
- Temperatura;
- Características físicas das partículas (como distribuição granulométrica, densidade, forma, área superficial específica etc.);
- Tipo de interação entre as partículas (repulsão, atração);
- Concentração de moléculas de dispersante no meio líquido;
- Peso molecular e conformação espacial da molécula de aditivos como dispersantes;
- Espessura da camada de moléculas de dispersante adsorvidas em torno das partículas.

Com todos estes fatores influenciando, outros comportamentos podem ser observados e estes comportamentos são nomeados de não-newtonianos, pois a viscosidade de tais fluidos altera-se na medida em que a velocidade de cisalhamento é variada. Esta viscosidade então deixa de ser um coeficiente para se tornar uma propriedade que varia de acordo com as condições nas quais o fluido se depara e é chamada de “*viscosidade aparente*”. Podemos separar estes comportamentos em dois grupos principais:

1. Os que independem do tempo: Newtoniano, Pseudoplástico e Dilatante (Figura 3);
2. Os que dependem do tempo: Tixotrópicos e Reopéxicos.

As principais características de cada comportamento são as seguintes:

- Pseudoplasticidade – Neste comportamento o fluido irá exibir uma viscosidade aparente decrescente com o aumento da velocidade de cisalhamento. Vários fatores podem influenciar a manifestação deste comportamento. Um dos principais é a característica física das partículas, como: área superficial, formato e dimensões; tipo de interação entre as partículas (atração ou repulsão); a concentração, peso molecular e conformação de moléculas de

dispersante presentes no meio líquido. Provavelmente os mais comuns dos fluidos não-newtonianos, os pseudoplásticos, incluem tintas, emulsões, e dispersões de vários tipos.

- **Dilatância** – Neste comportamento o fluido irá exibir um aumento da viscosidade com um aumento na velocidade de cisalhamento. Embora mais rara do que a pseudoplasticidade, a dilatância é freqüentemente observada em fluidos contendo níveis elevados de sólidos aglomerados, onde as partículas encontram-se bem empacotadas e bastante próximas entre si. Nesta situação, para haver escoamento, é necessário que o meio flua através de estreitos canais entre as partículas. Observa-se este comportamento em suspensões contendo elevada concentração de sólidos, compostos cristalizados, amido de cereais em água, misturas de areia/água e barbotinas de argilas e de pó de ossos. Nestes últimos casos, existe também uma forte dependência do pH. As partículas de argila e de pó de osso apresentam cargas elétricas diferentes em diferentes faces para determinados pH. O sistema como um todo procura a situação de mínima energia e as partículas interagem de forma que faces com cargas negativas se aproximem de faces com cargas positivas e vice-versa. Quando o sistema é submetido a um cisalhamento que perturba esse equilíbrio o sistema reage com um impedimento do fluxo e o aumento da viscosidade com o aumento do fluxo.

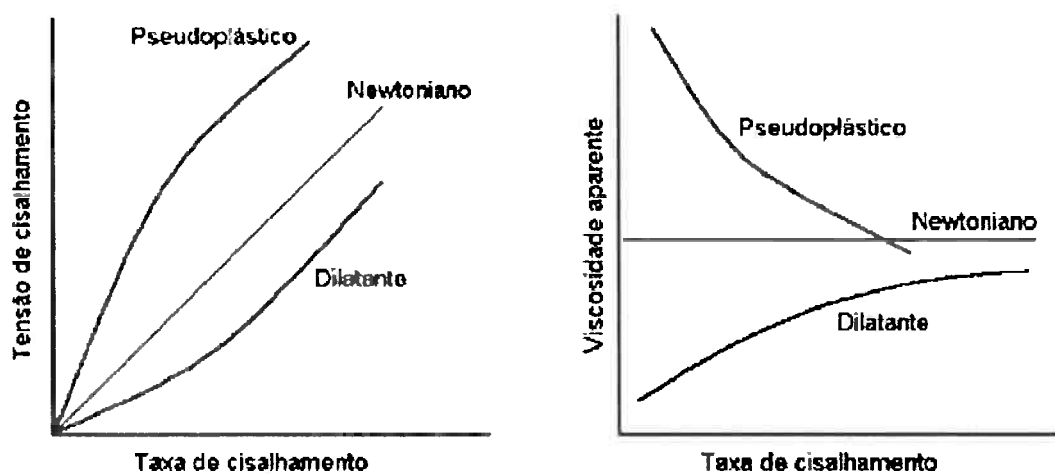


Figura 3. Comparação entre os comportamentos reológicos

- Tixotropia – Este fenômeno consiste na redução da viscosidade aparente em função do tempo em suspensões submetidas a uma velocidade (ou tensão) de cisalhamento constante, sendo freqüentemente observado em suspensões contendo aglomerados fracos de partículas (sistema não aglomerados), onde o processo de formação e quebra destes aglomerados é relativamente lento, e acontece sob a aplicação de baixas velocidades de cisalhamento por um longo intervalo de tempo, e, em seguida, submetida a altas velocidades por um período relativamente curto.
- Reopexia - Este fenômeno consiste no aumento da viscosidade aparente em função do tempo em suspensões submetidas a uma velocidade (ou tensão) de cisalhamento constante. Neste caso, exatamente ao contrário da tixotropia a suspensão é submetida a uma alta velocidade de cisalhamento por um longo intervalo de tempo, e, em seguida, submetidas a baixas velocidades por um período relativamente curto. O que faz com que uma parcela das partículas da suspensão, submetidas à baixa velocidade de cisalhamento, se une gradativamente para a formação de novos aglomerados, que aumentam a viscosidade aparente da suspensão em função do tempo.

Podemos citar também alguns casos onde só ocorre escoamento após a aplicação de uma tensão mínima de cisalhamento (denominada tensão de escoamento), pois a necessidade desta tensão mínima para o escoamento pode ser originada pela aglomeração das partículas do fluido, de modo a se formar uma estrutura espacial rígida de partículas por toda a suspensão, fazendo com que o fluido se comporte como sólidos elásticos rígidos. Alguns fluidos com este tipo de comportamento são chamados de fluidos de *Bingham*.

Portanto pode-se concluir que se tratando de suspensões cerâmicas com introdução de aditivos (dispersantes, ligantes, plastificantes), vários fatores podem influenciar a ocorrência de comportamentos bem distintos, e que a avaliação destas influências pode contribuir de

forma considerável para o entendimento e adequação dos parâmetros de acordo com as exigências principalmente do processo de conformação.

2.6. Suspensões Cerâmicas

De um modo geral, suspensões são misturas do tipo sólido/líquido formadas por um conjunto de partículas distribuídas de forma relativamente uniforme através de um meio líquido, sem que haja dissolução significativa do material particulado em função do tempo^[22].

Uma ampla variedade de materiais cerâmicos utilizados nas diversas áreas, são conformados por diferentes métodos, mas sempre a partir de uma suspensão cerâmica. Uma suspensão cerâmica é formada no mínimo por um pó cerâmico, um solvente e um dispersante. As características da suspensão dependem de vários fatores, pois dependendo do método de conformação utilizado, pode ser necessário utilizar ligantes, plastificantes ou outros aditivos, que podem ter o papel de controlar a atuação de forças que resultam em floculação ou coagulação, otimizando o método com a estabilização da suspensão.

Outro termo além de suspensão que pode ser usado é dispersão. Que se refere ao processo de incorporação de um pó a um meio líquido tal que o produto final consista de partículas finas distribuídas por todo o meio. A dispersão pode ser *coloidal* se formada por partículas finas (1nm a 1µm) ou *sol* para qualquer sistema coloidal no qual o meio de dispersão é líquido. Se o meio de dispersão for água, emprega-se o termo *hidrossol*. Os sóis, por sua vez, são classificados, em termos da sua afinidade pelo meio, como *liofóbicos* (possuindo aversão pelo líquido) ou *liofílicos* (possuindo afinidade pelo líquido); *hidrofóbicos* e *hidrofílicos* respectivamente para meios aquosos. Na prática, a maioria dos óxidos cerâmicos são liofóbicos^[14].

Os três principais constituintes da suspensão já citados têm características diferentes que influenciam diretamente na preparação de uma dispersão. Portanto é importante o controle das características e propriedades de cada um.

Os solventes têm como principal propriedade fornecer fluidez ao sistema e ao mesmo tempo possibilitar a homogeneização dos aditivos. Podem ser classificados como polares e não-polares. Solventes polares apresentam uma forte interação com a superfície de óxidos devido à característica iônica da interface óxido/solvente.

A seleção do solvente depende de vários fatores dentre eles podemos destacar: volatilidade, temperatura de ebulição, polaridade, constante dielétrica, viscosidade, tensão superficial, custo, toxicidade e principalmente a pressão de vapor que deve ser ideal em relação ao tipo de conformação, garantindo a secagem de um corpo sem a presença de trincas. A eliminação do solvente é facilitada pela alta pressão de vapor e de preferência a temperaturas inferiores às da queima dos ligantes. Paredes ou partes finas do produto influenciam também a seleção do solvente apropriado. Em peças com paredes muito finas a alta volatilidade pode levar a formação de uma tensão excessiva no interior da peça cerâmica se os poros forem muito pequenos e tortuosos. A adição de agentes tenso-ativos pode favorecer a eliminação do solvente na secagem ocasionando uma diminuição da tensão superficial. Um alto ponto de ebulição pode ser desejável para evitar-se a formação de bolhas durante o estágio de eliminação do solvente^[15].

A água (solvente polar) é o veículo mais utilizado (tendo como principal característica o baixo custo), porém necessita de vários tratamentos para eliminação dos contaminantes (processos de destilação e de deionização). Os mais freqüentes são Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ que se apresentam na forma de sais como cloretos, fluoretos, sulfatos ou carbonatos. Os contaminantes catiônicos são indesejáveis principalmente devido à modificação de

propriedades da superfície dos materiais por adsorção mudando a ionicidade natural do material e alterando os efeitos de aditivos^[16].

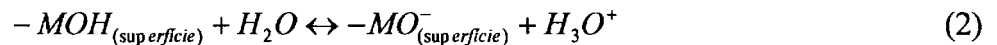
Os pós cerâmicos têm como principais características a distribuição granulométrica e as propriedades físico-químicas da superfície do material, que pode influenciar na preparação de uma suspensão. A distribuição granulométrica, principalmente frações inferiores a 0,5 μm influenciam de forma determinante na reologia^[15].

Quando partículas muito pequenas estão em suspensão em um meio líquido (chamada de suspensão coloidal), observa-se que as partículas se movem de uma maneira rápida e aleatória em decorrência do impacto das moléculas do líquido contra sua superfície. Essa movimentação aleatória é conhecida como movimento browniano, e causa muitas colisões partícula-partícula. Quanto menor o tamanho da partícula, maior é o efeito do impacto das moléculas do líquido em sua movimentação e, portanto, maior a probabilidade de haver colisão entre as partículas. A estabilidade da suspensão é diretamente dependente da interação das partículas durante o momento de colisão. Uma possibilidade é a formação de aglomerados de partículas. Esses aglomerados são estruturas porosas formadas pela união de diversas partículas primárias que, quando presentes em suspensão, absorvem parte da água ou do líquido, originalmente destinada para a separação das partículas.

Os grupos hidroxila ($-OH$) presentes na superfície das partículas apresentam um caráter de dissociação podendo assumir tanto características básicas quanto ácidas devido à sua capacidade de receber ou doar um próton.

Isto irá depender da densidade eletrônica do átomo de oxigênio presente no grupo $-MOH$ (onde M representa um cátion metálico da superfície do sólido), podendo acontecer duas reações de dissociação distintas na presença de uma molécula de água.

Se a densidade eletrônica for baixa, a intensidade da ligação formada com o átomo de hidrogênio polarizado é atenuada, e a reação de dissociação, mostrada na equação (2), pode ocorrer:



Por outro lado, se a densidade eletrônica do átomo de oxigênio é elevada, a intensidade da ligação formada com o átomo de hidrogênio será intensificada e os prótons podem se tornar ligados aos grupos $-MOH$, provocando uma dissociação como mostra a equação (3):



A distribuição de cargas na superfície das partículas, conforme demonstrado pelas equações (2) e (3), é afetada pelo pH e pela força iônica do meio. O valor de pH no qual a superfície apresenta a mesma afinidade pelos íons hidroxônio (H_3O^+) e hidroxila (OH^-) é conhecido como *ponto de carga nula do material (pcn)*, uma vez que corresponde à condição de neutralidade elétrica da partícula^[17]. Para valores de pH inferiores ao pcn, verifica-se a presença em maior número de sítios superficiais do tipo $-MOH_2^+$ e portanto uma densidade líquida de carga positiva. Para valores de pH superiores ao pcn, verifica-se a presença em maior número de sítios superficiais do tipo $-MO^-$ e portanto uma densidade líquida de carga negativa^[18].

Os dispersantes têm o papel de obter uma boa desaglomeração e dispersão das partículas cerâmicas no solvente e com elevado volume de sólido, portanto devem impedir a

formação de agregados/aglomerados (que está relacionada com a ação de forças de caráter atrativo do tipo van der Waals), gerando forças de caráter repulsivo. Uma dispersão estável de partículas desaglomeradas pode ser obtida, onde a natureza e a quantidade otimizada de dispersante podem ser determinadas por uma curva de adsorção e/ou em função da viscosidade, onde dois mecanismos principais podem agir para gerar forças de repulsão entre as partículas: efeito eletrostático e/ou estérico.

Os ligantes e plastificantes também têm papéis importantes para que algumas técnicas de conformação sejam concretizadas com sucesso. A principal função dos ligantes é aumentar a resistência mecânica e a tenacidade do material por meio da formação de uma estrutura tridimensional responsável pela conexão física entre as partículas. Os ligantes podem ser classificados a partir do grau de solubilidade, origem (natural/sintético ou orgânico/inorgânico), peso molecular^[19].

Os plastificantes em geral têm a função de promover redução da temperatura de transição vítrea dos ligantes, ocasionando um aumento na flexibilidade e da resistência ao impacto da estrutura formada pelo ligante. Os plastificantes podem ser classificados a partir do grau de solubilidade, temperatura de ebulição, peso molecular, compatibilidade com o tipo de ligante e grau de toxicidade^[19].

2.7. Estabilização das Suspensões Coloidais

Uma suspensão dispersa, como já citado anteriormente, depende principalmente das forças repulsivas e atrativas entre as partículas, onde, para uma boa dispersão as forças repulsivas devem exceder as forças atrativas, considerando que essas forças dependem principalmente da formação de cargas na superfície.

A repulsão eletrostática se dá, devido à formação em um solvente polar, de uma dupla camada elétrica em torno de cada partícula. A estabilização é controlada pelo potencial de

superfície das partículas e pela espessura da dupla camada formada pelos contra-íons (por exemplo: íons que apresentam cargas opostas àquela da superfície). Já a repulsão estérica é devido à adsorção de cadeias poliméricas na superfície das partículas que atuam como barreiras físicas, impedindo a aproximação entre partículas por fatores entrópicos ou osmóticos. Pode ocorrer também a junção dos dois mecanismos que é chamado de repulsão eletroestérica, uma ilustração das três situações pode ser vista na Figura 4. Os mecanismos de estabilização serão explicados com mais detalhes na sequência deste item.

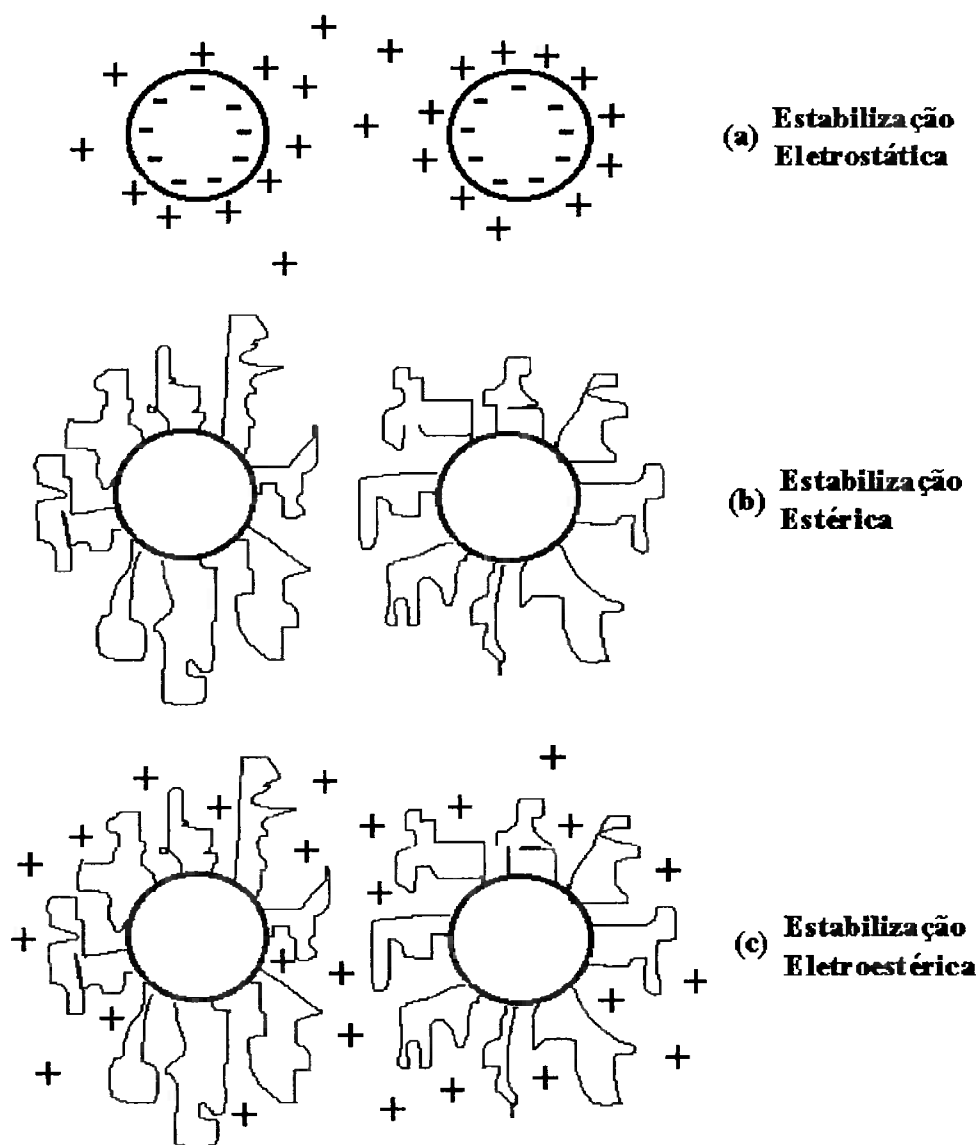


Figura 4. Ilustração dos mecanismos de estabilização das suspensões: (a) através de cargas nas superfícies das partículas, (b) da adsorção de polímeros e (c) da adsorção de moléculas ionizadas ou polieletrólitos^[20]

2.8. Mecanismos de Estabilização de Suspensões

A estabilização eletrostática das partículas se dá principalmente porque na superfície de partículas sólidas cristalinas, os planos cristalográficos de átomos estão expostos e existe uma grande quantidade de ligações incompletas, tanto na superfície como nas arestas e vértices das partículas cristalinas. Então, o mecanismo de geração de cargas na superfície no caso dos óxidos é resultado da reação de grupos ($-OH$) superficiais com íons hidroxônio (H_3O^+) e hidroxila (OH^-). Por isso, ele depende do pH da suspensão^[22]. Em pH básico do meio aquoso, predomina a reação da superfície com os íons hidroxila, portanto o potencial elétrico ou a carga superficial da partícula é predominantemente negativo; para pH ácido ocorre o oposto, predomina reação com os íons hidroxônio e a carga da partícula é positiva.

Este potencial elétrico (ψ) originado na superfície das partículas sólidas atrai uma grande quantidade de íons de carga contrária (contra-íons) presentes na solução ao seu redor. Uma quantidade de íons limitada pela dimensão finita consegue adsorver na superfície da partícula e forma uma camada denominada camada de Stern. Como a adsorção é limitada, os contra-íons apenas diminuem o potencial de superfície. Então é formada uma outra camada mais externa denominada camada Difusa, como pode ser visto na Figura 5.

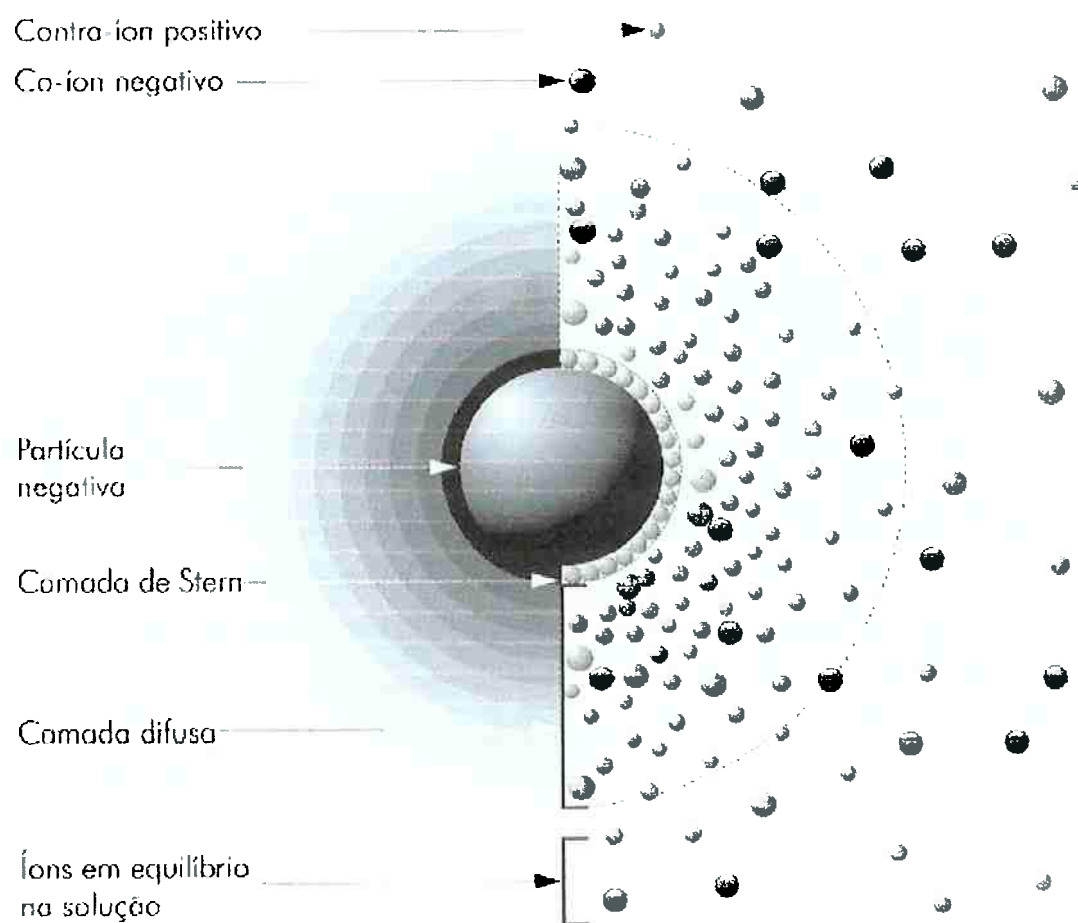


Figura 5. Arranjo espacial dos íons que constituem a dupla camada elétrica de uma partícula carregada em um meio líquido^[21]

Sendo incapazes de neutralizar totalmente a carga superficial da partícula devido à limitação espacial para adsorção, os contra-íons apenas reduzem linearmente o potencial elétrico de superfície ψ_0 para o denominado potencial de Stern ψ_δ (de mesmo sinal de ψ_0), como mostra a Figura 6.

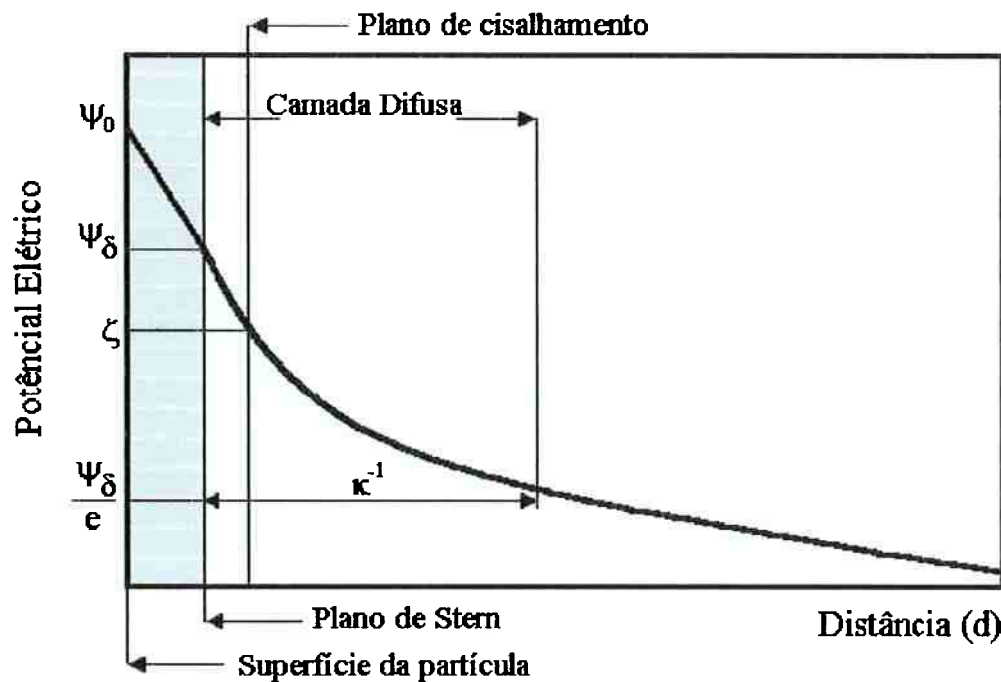


Figura 6. Queda do potencial elétrico de superfície ψ_0 em função da distância no interior das camadas de Stern e difusa que circundam a partícula^[22]

Na camada difusa ocorre a existência de contra-íons que estão fracamente ligados às partículas, porque também sofrem influência repulsiva dos contra-íons que já estão adsorvidos (a camada de Stern). Deste modo, a concentração de contra-íons se reduz enquanto que a concentração de co-íons (íons de mesma carga que a partícula) aumenta gradualmente com a distância, promovendo uma queda no potencial elétrico até a condição de neutralidade do meio líquido. Esta região de desequilíbrio de cargas na interface partícula/líquido que engloba a camada superficial de cargas da partícula (como 1.^a camada) e os contra-íons presentes nas camadas de Stern e difusa (como 2.^a camada) é conhecida como dupla camada elétrica. Em virtude disto, a partícula passa a se comportar como unidades que se deslocam juntamente (partícula + nuvem iônica envolta). Isso faz com que o raio da partícula tenha dimensões superiores e este raio é definido como *raio hidrodinâmico*.

Medidas precisas do potencial elétrico na superfície das partículas não são possíveis, portanto a forma mais coerente de avaliar a energia de repulsão entre as partículas é a partir de

experimentos baseados na mobilidade eletroforética das partículas (velocidade com que as partículas coloidais se movimentam sob aplicação de um potencial elétrico). Estes experimentos são capazes de medir o potencial próximo ao plano de Stern (no plano de cisalhamento – Figura 6 – onde ocorre o cisalhamento quando uma partícula se movimenta no líquido^[23]), este potencial é denominado *Potencial Zeta* (ζ).

A interação das forças atuantes entre as duplas camadas elétricas de partículas em suspensão, foi estudada na década de 40, por Derjaguin e Landau^[24], e Verwey e Overbeek^[25]. Nestes estudos eles denominaram o modelo como “Teoria da Estabilidade de Colóides Liofóbicos” também conhecida como teoria DLVO. Esta teoria basicamente indica o estado de dispersão de um sistema de partículas carregadas eletricamente em um líquido pela energia potencial total do sistema (U_T), que é dada pela soma das energias potenciais de atração (U_A) e de repulsão (U_R):

$$U_T = U_A + U_R \quad (4)$$

A energia potencial de atração está associada com a força de van der Waals e obedece a seguinte equação:

$$U_A = \frac{A \cdot r}{12 \cdot D} \quad (5)$$

onde A é a constante de Hamaker (característica do material), r é o raio da partícula e D a distância de separação entre as superfícies das partículas.

A energia potencial de repulsão foi estimada por Derjaguin^[26] integrando-se, em função da distância, a força de repulsão (F_R) originada pela superposição das duplas camadas

elétricas ($\int F_R \cdot dD$), que, para o caso de partículas esféricas e baixos valores do potencial de Stern, pode ser expressa como:

$$U_R = \frac{r \cdot \varepsilon \cdot \psi_\delta^2}{2} \cdot \ln[1 + \exp(-K \cdot D)] \quad (6)$$

onde ε é a permissividade dielétrica do meio, ψ_δ é o potencial de Stern e K é denominado parâmetro de Debye dado pela equação (7):

$$K = \left(\frac{e^2 \cdot \sum_i z_i^2 \cdot n_{i0}}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \kappa \cdot T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

onde ε_0 é a permissividade dielétrica do vácuo, ε_r é a constante dielétrica do material, z_i é a valência do íon i , e é a carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C), κ a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹), T a temperatura absoluta e n_{i0} é o número de íons do tipo i por unidade de volume distante do plano de Stern. De acordo com a teoria Debye-Hückel, a espessura da camada difusa equivale ao inverso do parâmetro K , ou seja, K^{-1} .^[22]

Portanto com a combinação das equações (4), (5), (6) e (7), obtemos a energia potencial total (U_T) é dada pela equação (8):

$$U_T = \frac{A \cdot r}{12 \cdot D} + \frac{r \cdot \varepsilon \cdot \psi_\delta^2}{2} \cdot \ln[1 + \exp(-\left(\frac{e^2 \cdot \sum_i z_i^2 \cdot n_{i0}}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \kappa \cdot T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot D)] \quad (8)$$

A Figura 7 mostra uma situação em que a componente repulsiva U_R está presente em virtude da diferença entre o pH do sistema e o pH referente ao ponto isoelétrico do material. Como resultado da combinação das energias potenciais, atrativas e repulsivas, surge no sistema uma energia de interação total que apresenta uma barreira energética repulsiva contra a aglomeração das partículas. Dessa maneira, dificulta-se a formação dos aglomerados primários na suspensão, mantendo as partículas adequadamente dispersas pelo mecanismo de estabilização eletrostática. Neste exemplo foi considerada uma camada de Stern de 0,2 nm de espessura para cada partícula.

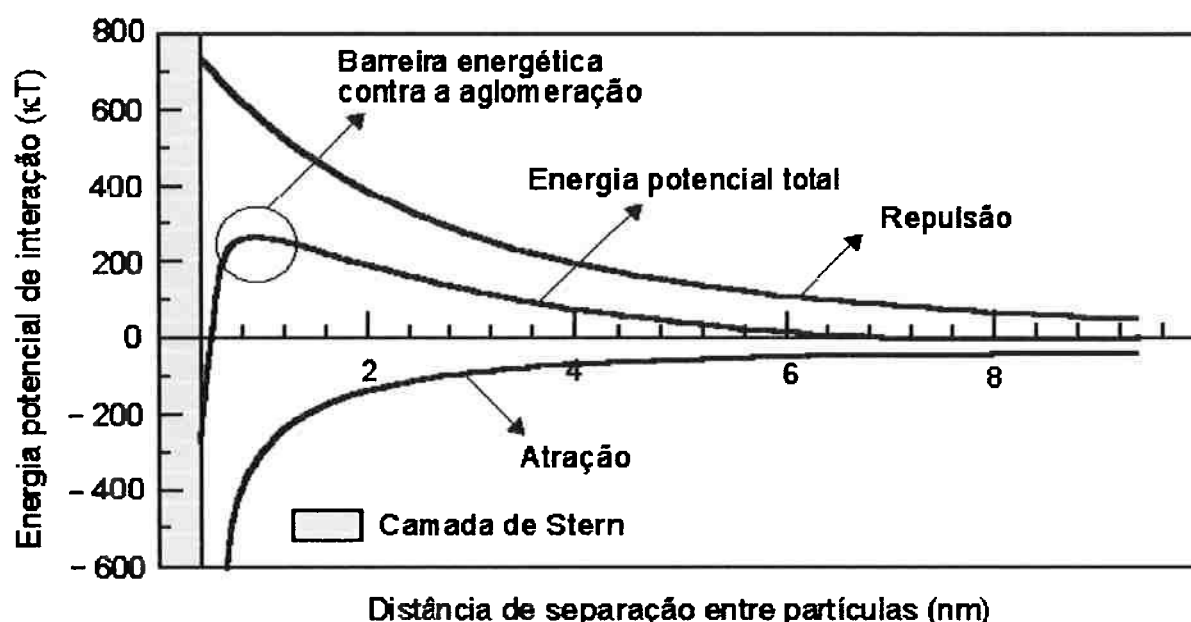


Figura 7. Energias potenciais de interação atrativa, repulsiva e total em função da distância de separação entre as partículas, de acordo com a teoria DLVO para o mecanismo de estabilização eletrostático^[22]

A estabilização estérica é um mecanismo que acontece pela adsorção à superfície da partícula de um polímero neutro, com uma cadeia molecular longa, evitando a aproximação das partículas por processos entrópicos ou osmóticos. Este polímero deve ter grande afinidade à superfície, a fim de adsorver sob toda superfície. Também é importante estar fortemente ligado para evitar a desorção. Se 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.

Podemos considerar para um melhor entendimento 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 que as partículas se aglomerem.

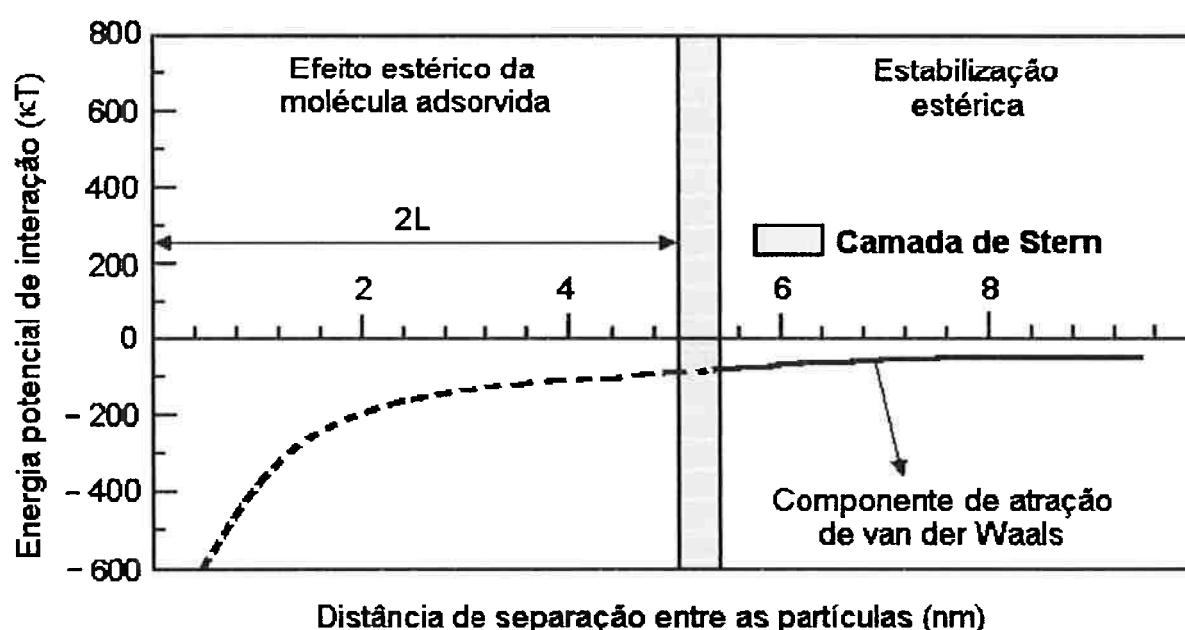


Figura 8. Efeito do mecanismo estérico de estabilização, onde L é a espessura da camada de moléculas poliméricas adsorvidas nas partículas, neste exemplo, $2,5 \text{ nm}$ ^[22]

A estabilização eletroestérica ocorre devido à adsorção específica à superfície das partículas de moléculas com grupos ionizáveis, como citratos, fosfatos, sulfatos ou moléculas poliméricas, como poliacrilatos e polimetacrilatos também chamados genericamente de polieletrólitos.

Os polieletrólitos são bem eficientes em suspensões cerâmicas, pois eles agem por meio de uma camada polimérica adsorvida revestindo as partículas, estes polímeros contêm

grupos ionizáveis que se dissociam em fase líquida, formando uma camada cujo efeito é eletrostático.

Portanto os íons presentes em solução deixam de ser influenciados pelo potencial elétrico de superfície, ψ_0 , e passam a ser governados pelo potencial elétrico resultante do recobrimento superficial da partícula. Desse modo, verifica-se um deslocamento, na direção do meio líquido, do plano interno da camada de Stern (plano de carga), de uma distância equivalente à espessura da camada polimérica adsorvida como mostra a Figura 9^[27].

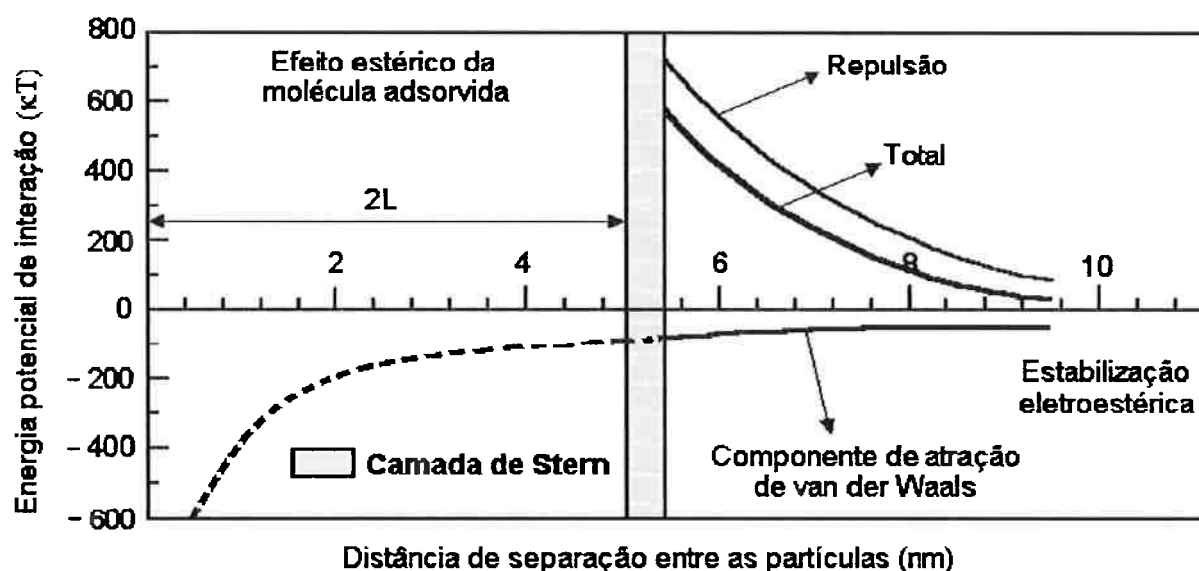
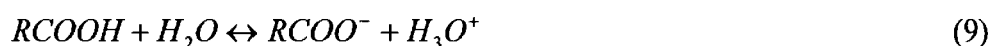


Figura 9. Efeito do mecanismo eletroestérico, onde L é a espessura da camada de moléculas poliméricas adsorvidas nas partículas, neste exemplo, $2,5 \text{ nm}$ ^[22]

O poliacrilato de amônio ($PA-NH_4$), por exemplo, é um polieletrólito formado a partir da reação de neutralização do ácido poliacrílico com hidróxido de amônio (NH_4OH). Pelo fato dos grupos carboxílicos ($COOH$) sofrerem dissociação em meio aquoso dando origem aos grupos carboxilato (COO^-) (como pode ser visto na equação (9)), ele é classificado como polieletrólito aniônico.



O grau de dissociação dos grupos carboxílicos presentes ao longo da macromolécula varia em função das condições do solvente como pH e força iônica do meio, verificando-se na maioria das vezes um aumento do grau de dissociação como decorrência do aumento do pH, isto ocorre pelo deslocamento do equilíbrio da equação (9) (onde R são unidades repetitivas (meros) das cadeias poliméricas).

Portanto assumindo a reação de dissociação apresentada na equação (9), tem-se uma constante de equilíbrio K_1 da reação^[18], que pode ser escrita da seguinte forma:

$$K_1 = \frac{[R-COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[R-COOH]} \quad (10)$$

Esta constante de equilíbrio K_1 está diretamente relacionada à fração dissociada de grupos funcionais (α_1) conforme descrito pela equação (11).

$$pK = -\log(K_1) = pH - \log\left(\frac{\alpha_1}{1-\alpha_1}\right) \quad (11)$$

Então a determinação do valor de pK pode ser efetuada experimentalmente a partir de uma curva de pH da solução do polieletrólito em função do volume de ácido adicionado para a variação do pH desta solução. O valor de pH para o qual verifica-se uma inflexão na curva ($\frac{\partial pH}{\partial V} = \text{mínimo em módulo ou ainda } \frac{\partial^2 pH}{\partial V^2} = 0$) corresponde ao valor de pK referente ao ponto médio (50%) dos grupos dissociados.

A presença de grupos carregados na superfície de partículas contribui para um efeito de repulsão ou atração dos polieletrólitos à superfície. A adsorção específica de dispersantes

contendo grupos carboxílicos à interface óxido/líquido é ocasionada pela substituição (reação de coordenação) de íons hidroxila ($-OH^-$) ou grupos $-OH_2^+$ presentes na superfície das partículas do óxido pelos íons carboxilato ($-COO^-$) da molécula do dispersante^[28]. Assume-se que a substituição de grupos superficiais $-OH_2^+$ se dê de forma preferencial e que a afinidade dos polieletrólitos aniônicos por partículas apresentando grupos superficiais carregados positivamente é bem maior, porém não podemos dizer que esta afinidade seja nula para partículas apresentando grupos superficiais carregados negativamente.

Portanto podemos considerar o pH um fator muito importante para mecanismos de estabilização eletroestérica, pois ele tem influência na distribuição de cargas superficiais e na dissociação dos polieletrólitos.

A presença de outros adsorventes determinantes de potencial elétrico, além dos íons hidroxônio e hidroxila da água, alteram também a dependência da carga superficial das partículas em função do pH do meio aquoso.

Como pode ser visto na Figura 10 para $pH = pie$ as cargas da cadeia polimérica neutralizam as cargas superficiais, gerando um potencial nulo denominado ponto isoelétrico (pie) do sistema partícula/adsorvente.

Em outras situações como de $pH > pie$ ocorre geração de potencial negativo devido a cargas da molécula adsorvida, porém devido às interações eletrostáticas entre as cargas elétricas da superfície da partícula e da molécula determinante de potencial, a adsorção não ocorre com a mesma afinidade para toda a extensão de pH. Para moléculas carregadas negativamente a afinidade é alta para pH onde as partículas têm cargas positivas ($pH < pcn$), porém a diminuição da afinidade de adsorção não indica que as moléculas não adsorvem promovendo um baixo grau de estabilidade da dispersão, outros fatores ainda devem ser levados em consideração como o balanço entre contribuições estéricas e eletrostáticas.

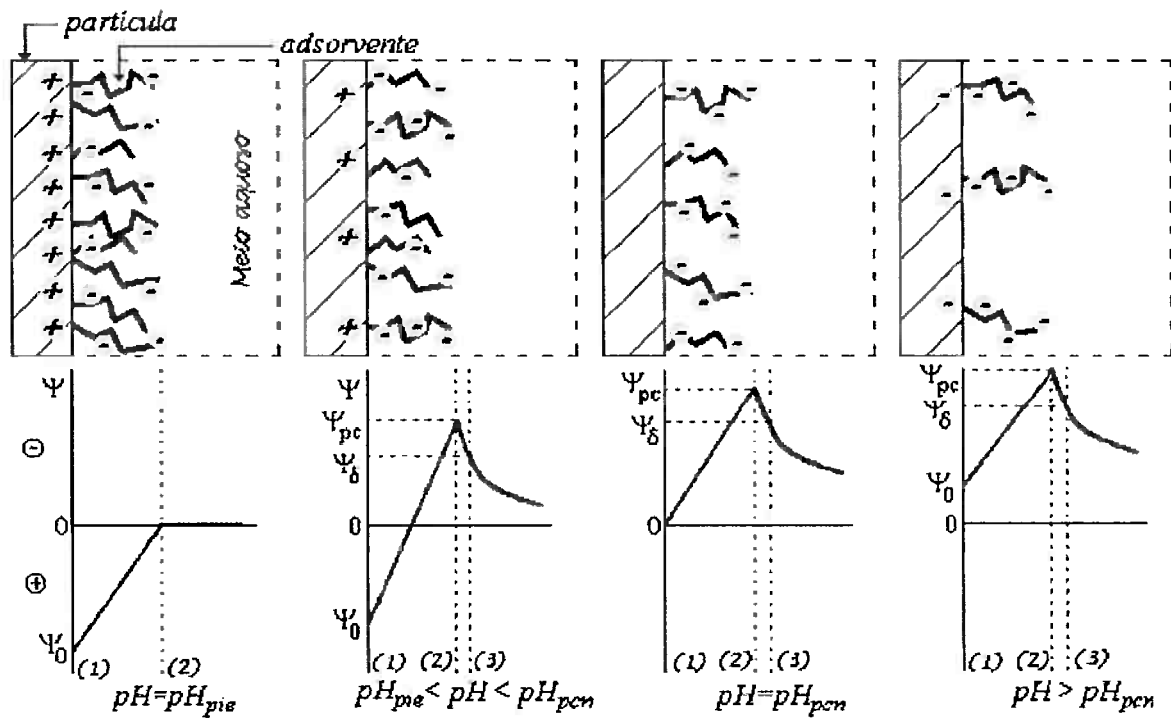


Figura 10. Efeito da adsorção de moléculas determinantes de potencial na superfície da partícula sobre a queda de potencial na dupla camada elétrica em diferentes condições de pH (adaptado da referência [27], onde (1) = plano de superfície; (2) = plano de carga; (3) = plano de Stern; e Ψ_0 , Ψ_{pc} , Ψ_δ correspondem ao potencial elétrico nos planos (1), (2) e (3), respectivamente)

3. Materiais e Métodos

Neste item será descrito o material utilizado e também as análises feitas para caracterização do material. Primeiramente, os ossos bovinos adquiridos de açougues precisaram ser limpos para remoção dos resíduos como gorduras e restos de carne. Posteriormente caracterizados, calcinados, moídos, lavados e filtrados. Após isto o pó foi caracterizado para a etapa de formulação da massa. Então se analisou os componentes e também a massa de porcelana.

3.1. Análise Térmica

Os ossos limpos passaram por análises térmicas (análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG)) para determinação da temperatura de calcinação, isto foi feito aquecendo-se o osso a taxa de 10 °C por minuto até 1300°C, com ar sintético em cadinho de alumínio.

3.2. Análise Química

Foram feitas difrações de raios x para comparação das fases cristalinas para as diferentes temperaturas de calcinação do osso, de 500 °C a 1200 °C e também à verde. Ainda foi feita a espectrometria por infravermelho (FTIR), o equipamento utilizado para as análises foi um Magna 560 fabricado pela Nicolet Instrument Corporation (Madison - Wisconsin - U.S.A.), para comparação dos picos das diferentes temperaturas e verificação de impurezas.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho, particularmente, é utilizada na identificação de grupos químicos orgânicos.^[33] Recentemente, ela tem encontrado aplicações no estudo de interfaces, com resolução no nível molecular, o que envolve, por

exemplo, a química superficial dos pós cerâmicos^[30] e as transformações decorrentes do seu processamento. Esta técnica nos dá condições de analisar as ligações dos grupos funcionais de pós, e possíveis contaminantes na superfície das partículas.

3.3. Determinação da área específica

O equipamento utilizado para estas análises foi um Gemini III 2375 Surface Area Analyser fabricado pela Micromeritics (Norcross – U.S.A.), a verificação da área específica do osso, foi feita através do método BET.

Os métodos convencionais para a avaliação da área superficial utilizam adsorção de um gás em baixa temperatura (na maioria das vezes nitrogênio líquido). Um dos tratamentos matemáticos mais comuns é o de BET (referente às isotermas estudadas por Brunauer-Emmett-Teller^[29]), que incorporou o conceito de adsorção de multicamadas. Geralmente, as isotermas podem ser “decompostas” em três regiões características. A primeira delas ocorre nos baixos valores de pressão relativa, e dizem respeito à adsorção das moléculas de N₂ nas regiões favoravelmente 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.

3.4. Calcinação e obtenção da farinha de ossos

Após esta etapa, o material foi calcinado em forno elétrico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT-USP), em temperaturas de 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000°C, todos por 4 horas nestas temperaturas, partindo de 25 °C à taxa de 1 °C por minuto. O valor que é encontrado na literatura sobre o assunto é de aproximadamente 1000 °C.

Após a calcinação o material é levado ao moinho de bolas por 24 horas e após obtenção do pó (farinha de ossos), o mesmo é lavado e filtrado. Para retirada das demais impurezas (geralmente sais) solúveis em água.

3.5. Microscopia da farinha de ossos

Foi utilizado microscópio eletrônico de varredura (MEV) do laboratório do PMT-USP, em amostras de pó de ossos calcinadas a 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C. Todos preparados com 0,1 g de pó de ossos em 100 mL de H₂O, com adições desprezíveis de HCl para controlar o pH em aproximadamente 8 para se ter uma melhor dispersão. Após isto, foram secadas à temperatura ambiente e recobertas com ouro para análise no MEV, os aumentos utilizados foram de 10000X e 20000X.

3.6. Determinação da densidade do pó de ossos

Foi feito utilizando equipamento do laboratório do Departamento de Engenharia Civil da escola Politécnica da USP, através do método de picnometria à gás Hélio. As amostras utilizadas foram as amostras calcinadas a 700 °C.

3.7. Potencial ZETA

Foi utilizado o equipamento ESA 8000 fabricado pela Matec Applied Sciences (Hopkinton - U.S.A), acoplado a um banho termostatzado, modelo TE-184 fabricado pela Tecnal (São Paulo - Brasil). As temperaturas de teste foram de 25 °C.

3.7.1. ZETA da amostra de farinha de ossos

Para as amostras de pó de osso a composição era de 9,2 g de farinha de osso em 230 mL de água deionizada, o potencial ZETA foi verificado em função do pH (de 10,5 até 3,5) com injeção de ácido nítrico 0,2 N, visto que o pH inicial da farinha de ossos é básico (entre 10 e 11). A porcentagem em volume de sólidos é de 1,58 %.

3.7.2. ZETA da amostra de massa da porcelana de ossos

Para estas amostras a composição foi de 10 g de pó de ossos (calcinado a 700 °C, lavado e filtrado), 5 g de caulim e 5 g de feldspato potássico em 100 mL de água deionizada. A amostra foi levada para moagem em moinho giratório de bolas, por 24 horas, com 5 bolas pequenas de zircônia e 3 bolas médias de alumina. A porcentagem em volume de sólidos é de 3,54 %. Foram feitos testes sem injeção de dispersante e com injeção de dispersantes. As amostras com dispersante foram feitas com silicato de sódio e poliacrilato de sódio (Dispex N40). Os dispersantes foram dissolvidos em água deionizada na proporção de 1:5 (6 g de dispersante em 24 g de água deionizada) e injetados a cada 30 segundos com quantidades de 0,02 mL.

Também foi feito um teste da mesma massa com injeção de Dispex N40 (1:5 de H₂O) à uma taxa de 0,02 mL a cada 20 minutos durante 15 horas.

Em todas amostras foram adicionados 100 mL de água deionizada aos 120 mL de dispersão.

4. Resultados e Discussões

4.1. Determinação da temperatura de calcinação

A lavagem do osso é uma etapa importante pois a presença de resíduos de carne ou gordura poderiam afetar a qualidade final da porcelana. Após esta etapa, através da análise térmica do osso com as técnicas de DTA e TG, foi possível determinar uma faixa de temperaturas para calcinação e posterior obtenção da farinha de ossos. O resultado apresentado foi o Gráfico 1.

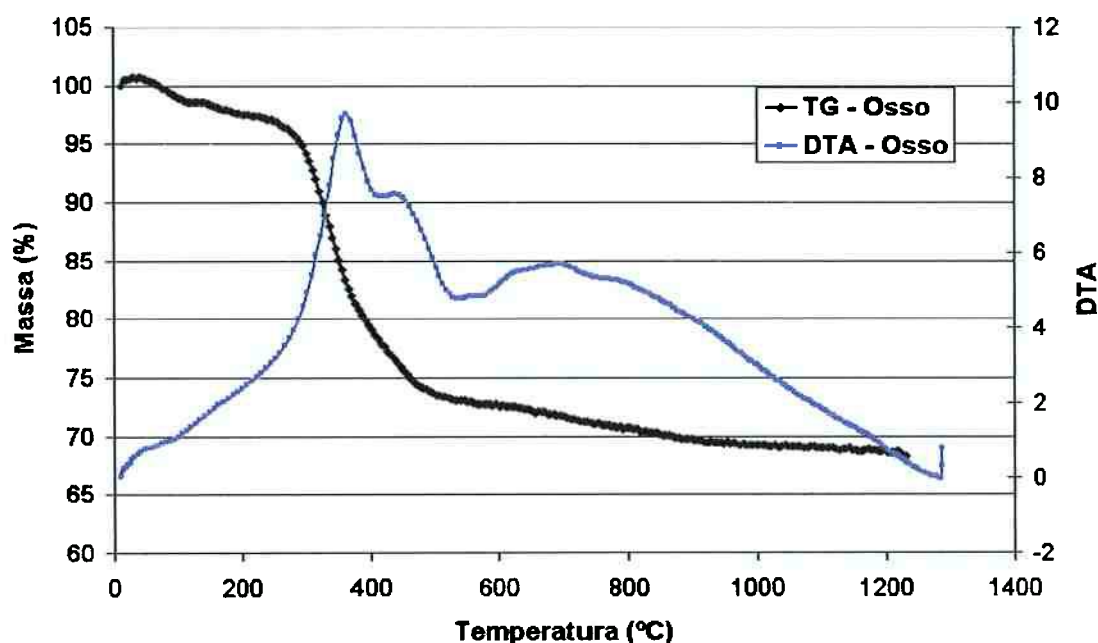
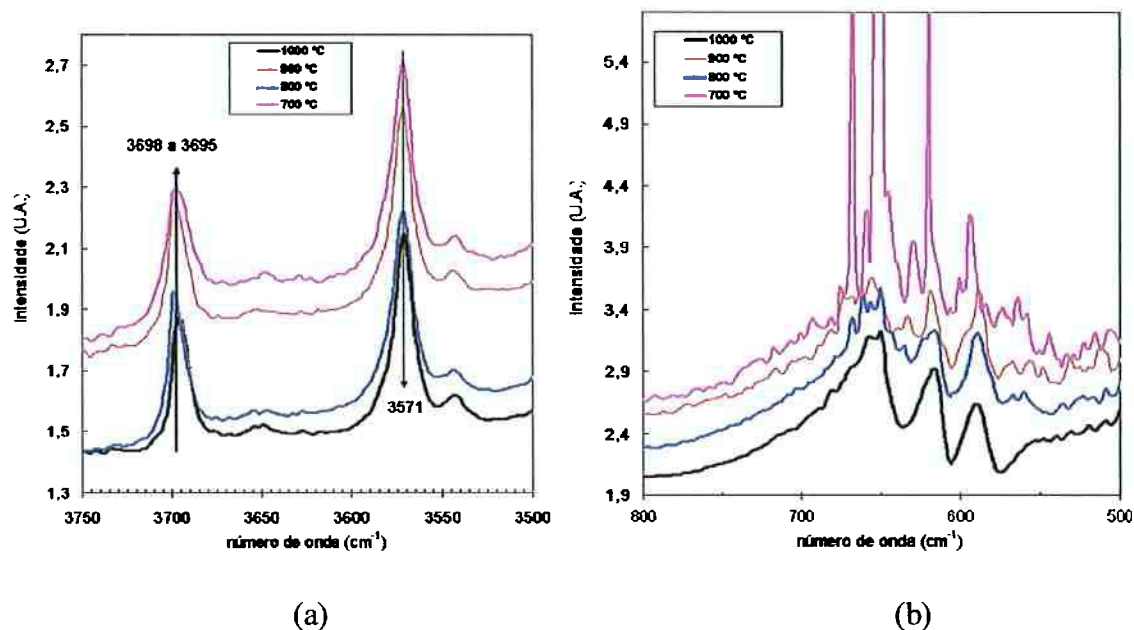


Gráfico 1. Análise térmica do osso com taxa de 10 °C/min até 1300 °C

Com isso pode-se concluir que pela TG não há uma variação muito grande nas temperaturas superiores a cerca de 700 °C (menos de 5% de massa) havendo praticamente uma estabilização, portanto foram testadas estas temperaturas de calcinação para o osso, e feitas mais análises na tentativa de comparar os pós obtidos em diferentes temperaturas e tempos de calcinação. Portanto, esses pós foram calcinados em temperaturas de 700 °C, 800°C, 900 °C e 1000 °C para esta comparação no FTIR e de 500 °C a 1200 °C por difração de

raio X. A análise química destes materiais revelou que não há grandes variações nos picos destas amostras, sendo muito parecidas.

4.2. Análises Químicas



Gráficos 2(a) e 2(b). FTIR das amostras calcinadas em temperaturas de 700 °C a 1000 °C

Observando o resultado do FTIR e através da difração de raios x, no Gráfico 3, pode-se chegar a uma hipótese de que não há diferenças que possam influenciar na preparação de uma porcelana de ossos, com a farinha de ossos calcinada a 700 °C ou 1000 °C só havendo um consumo maior de energia para esta última. Isto porque os picos são muito parecidos, mostrando que há uma aproximação muito grande em composição para todas estas amostras.

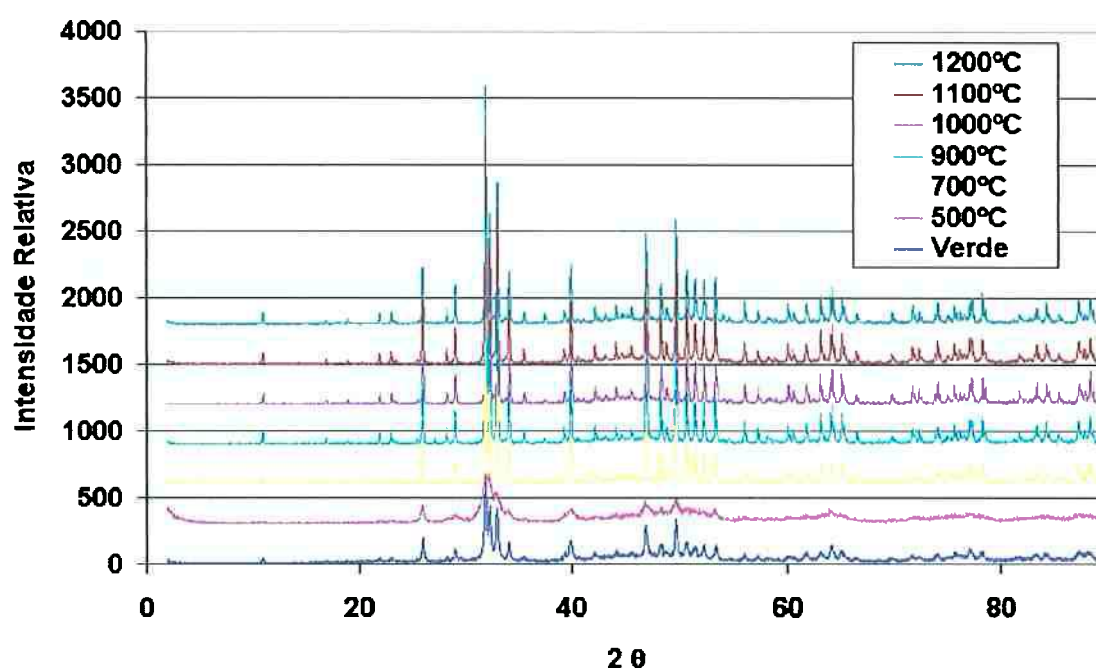


Gráfico 3. Difração de raio X para ossos calcinados de 500 °C a 1200 °C e à verde

Então a partir destes resultados apresentados, foram preparadas farinhas de ossos de temperaturas de calcinação de 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C. A determinação da área específica por BET foi feita e o resultado está apresentado no Gráfico 4.

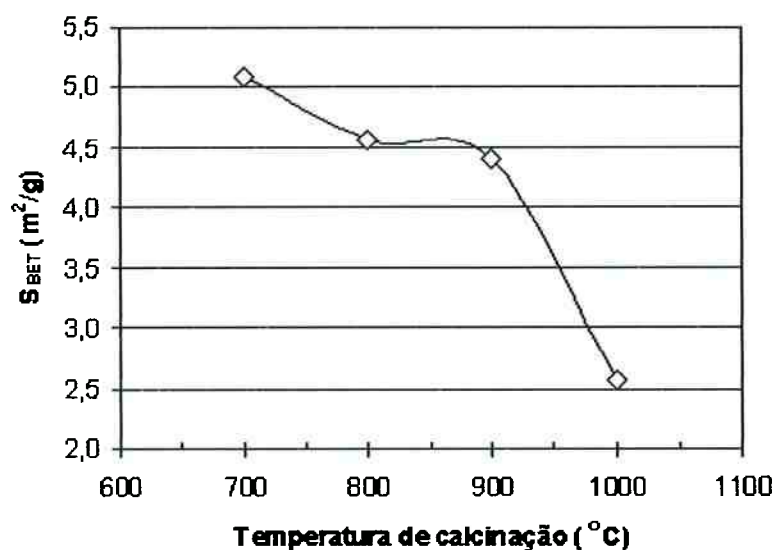


Gráfico 4. Determinação da área específica por BET

4.3. Potencial ZETA e MEV

O próximo passo foi verificar o potencial ZETA com variação do pH, para analisar se o comportamento das cinzas calcinadas apresentava alguma diferença.

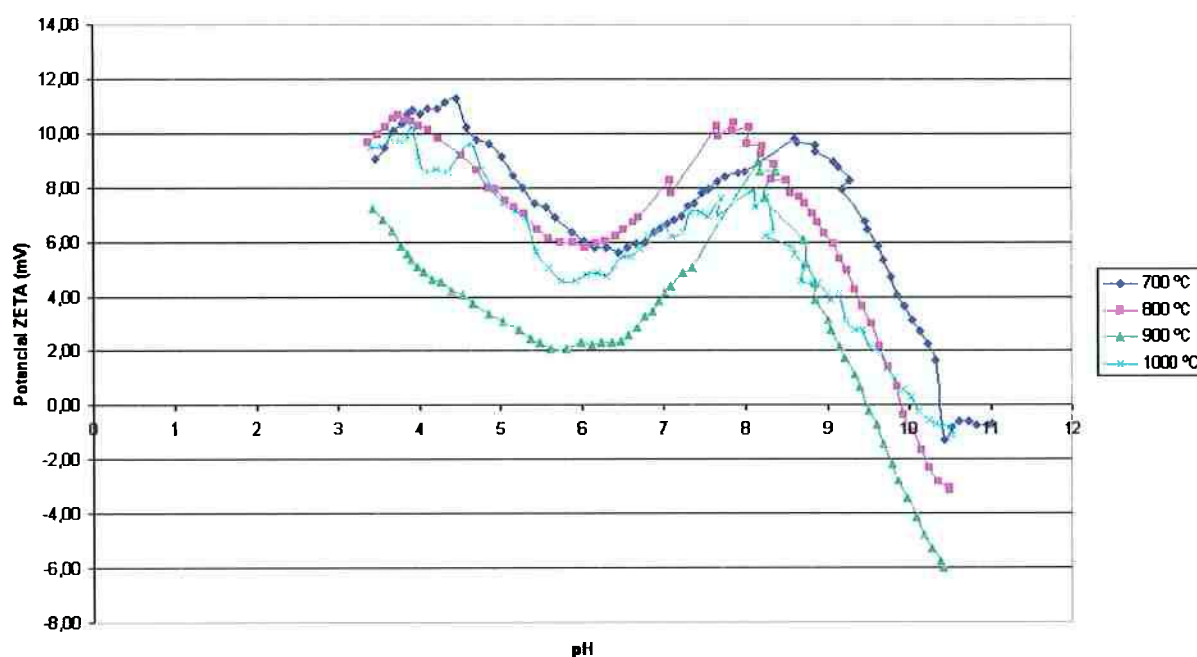


Gráfico 5. Potencial ZETA em função do pH para farinha de ossos calcinada de 700°C a 1000°C

Após este teste, foi confirmada a hipótese de que não há diferença significativa entre calcinar o osso a 1000 °C, como se encontra na maioria das literaturas sobre o assunto, e calcinar a 700 °C, pois inclusive o comportamento deles é semelhante para valores aproximados de pH. O fato de se ter um segundo pico no pH próximo de 4, deve-se, possivelmente, à saturação de ácido e a forte presença de cargas livres, ou então a possíveis reações ou dissolução da hidroxiapatita, que é o principal componente do osso.

Agora que já se tem qual é o valor de pH que apresenta uma boa dispersão, chegando ao valor aproximado de 8 para qualquer uma das amostras, sabemos que neste valor as partículas de pó de osso se apresentam bem “carregadas”, portanto estão provavelmente bem dispersas, neste ponto seria interessante fazer uma microscopia das amostras, pois teríamos

uma melhor visualização das partículas no MEV. Este teste também servirá para comparação do comportamento da farinha de ossos em dispersão.

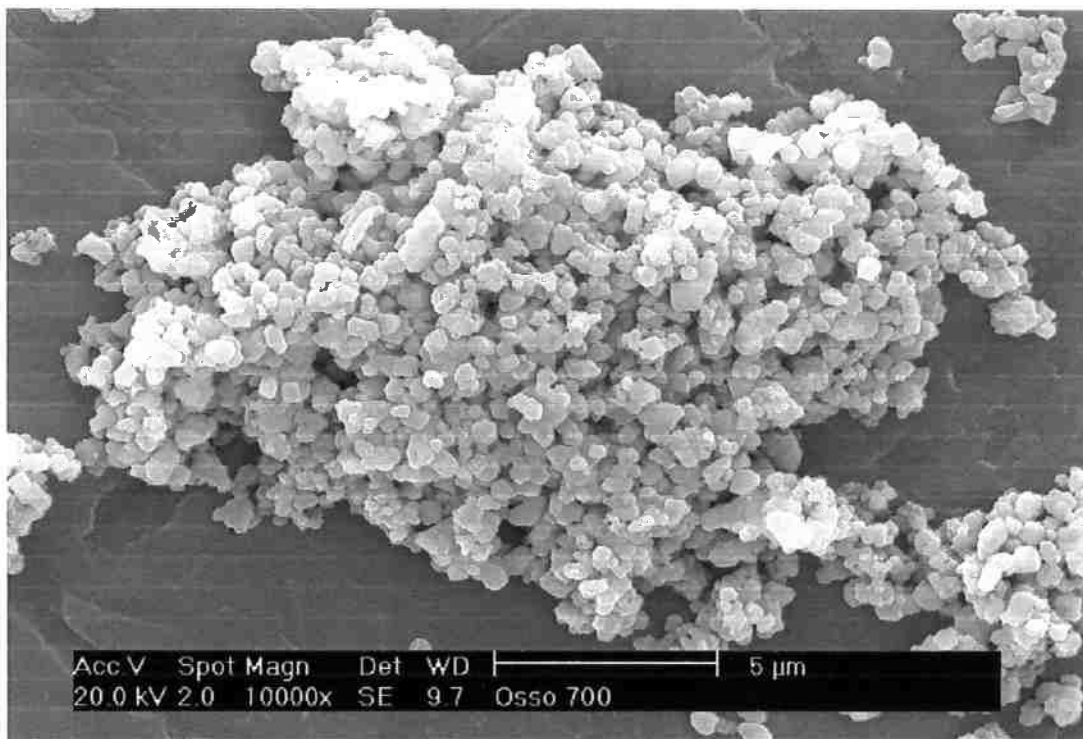


Figura 11. MEV do pó de osso calcinado a 700 °C, aumento de 10000X

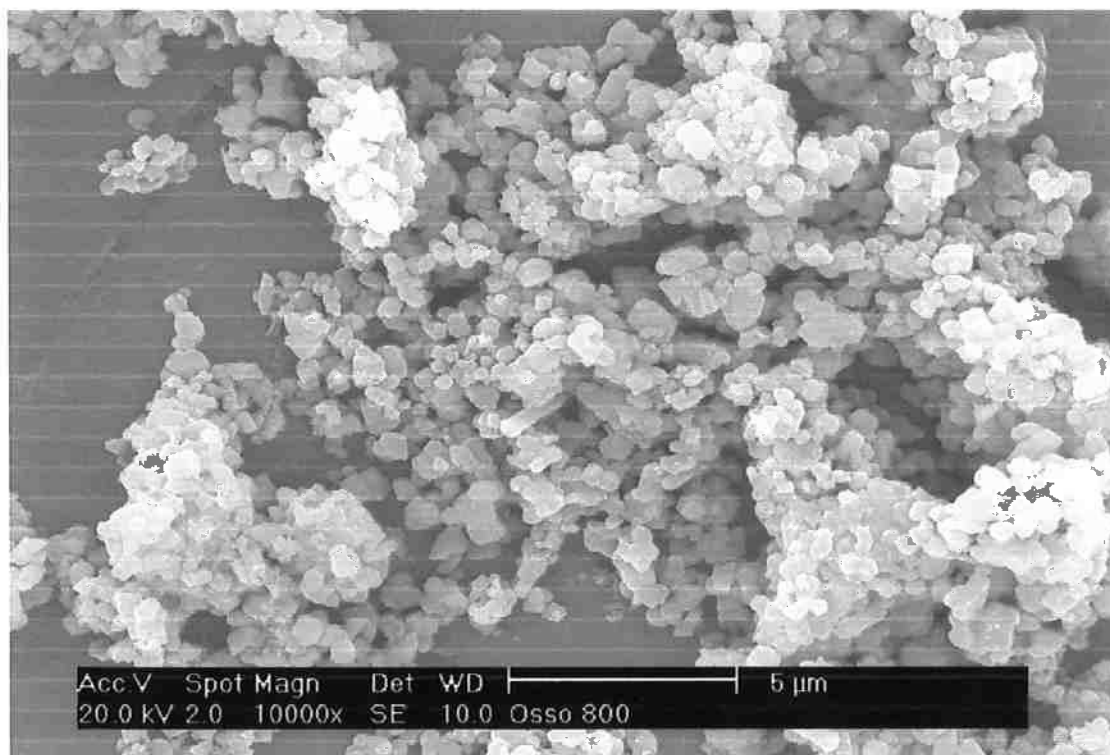


Figura 12. MEV do pó de osso calcinado a 800 °C, aumento de 10000X

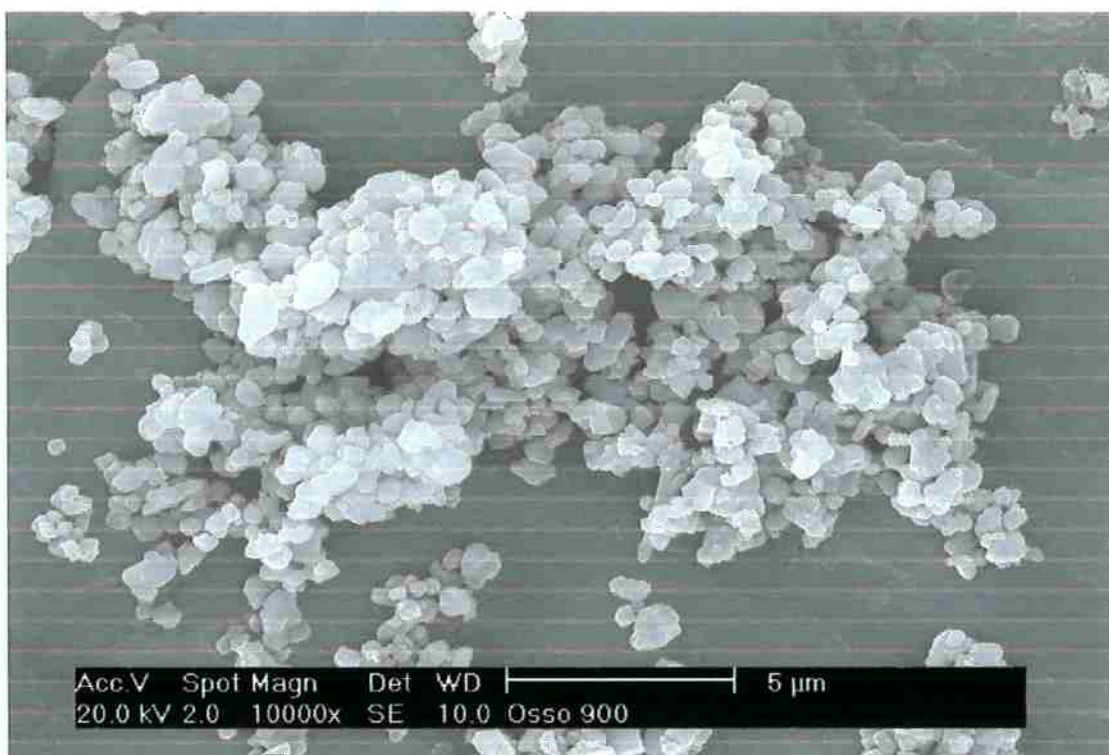


Figura 13. MEV do pó de osso calcinado a 900 °C, aumento de 10000X

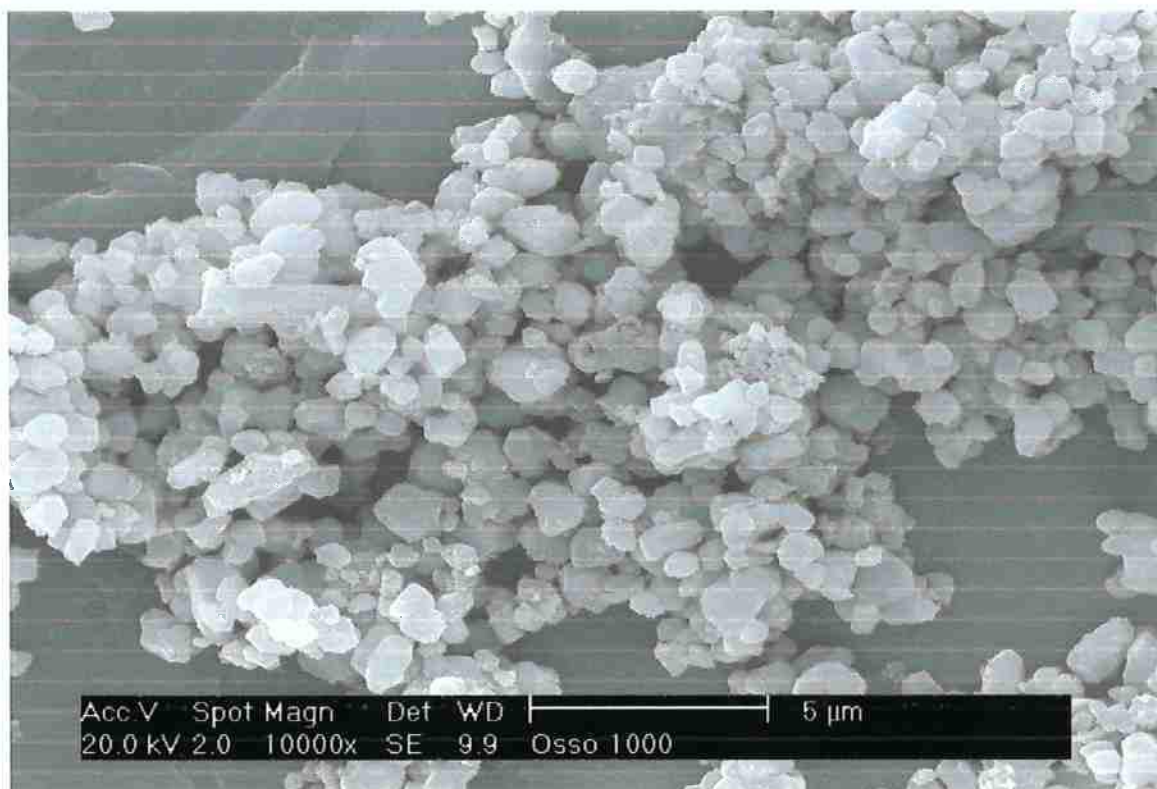


Figura 14. MEV do pó de osso calcinado a 1000 °C, aumento de 10000X

No MEV puderam ser vistos pequenos aglomerados bem dispersos uns dos outros, portanto estão conforme o esperado e todas as amostras tiveram uma aparência muito semelhante, reforçando a hipótese levantada. A granulometria estava aparentemente muito boa, com pequenos grãos aglomerados e alguns um pouco maiores. Um fato curioso é a presença de alguns grãos maiores apresentarem em um tipo decomposição apenas na amostra de 1000 °C, figura 15. Isto pode talvez ser explicado por um “envelhecimento” desta amostra, porém deve ser estudado mais a fundo e feitos mais testes para se confirmar o fato.

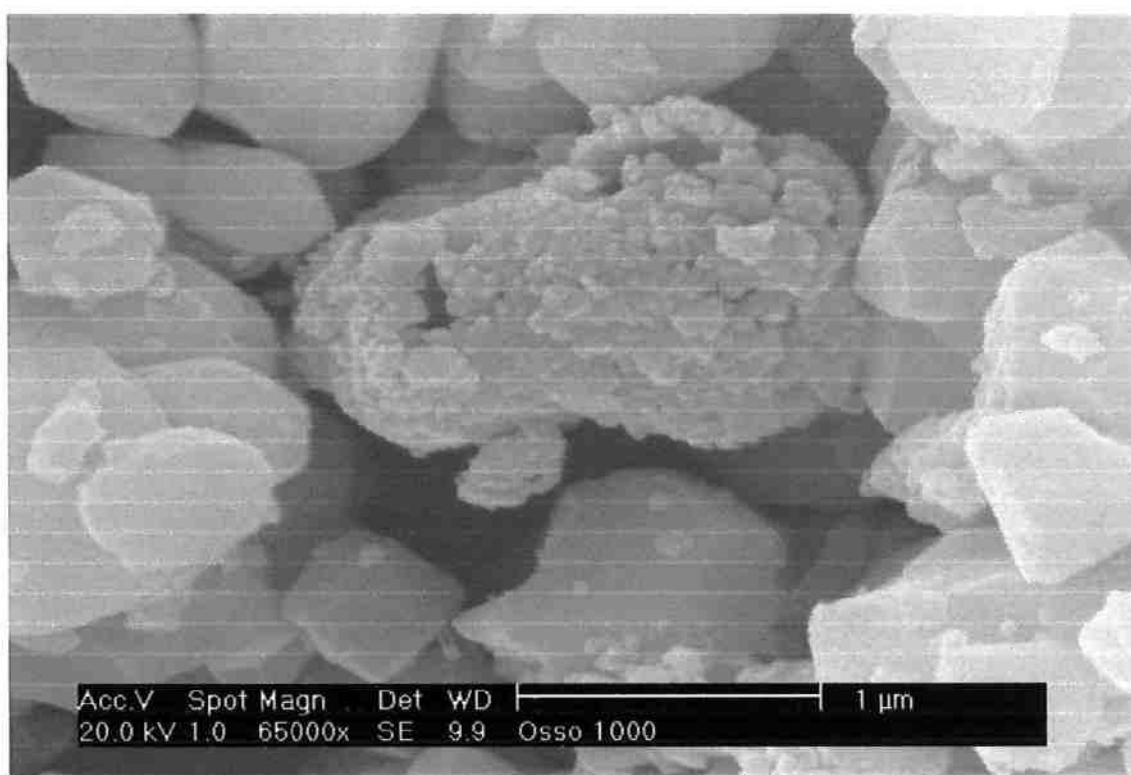


Figura 15. MEV do pó de osso calcinado a 1000 °C, aumento de 65000X

Como os resultados foram favoráveis à hipótese, então a temperatura de calcinação utilizada será de 700 °C, ficando os estudos do fenômeno ocorrido na amostra de 1000 °C para um trabalho posterior.

Os resultados obtidos contribuem bastante para o resto dos processos e são muito favoráveis em termos de quantidade de energia que se pode economizar. Todos os testes posteriores serão feitos com o pó de osso calcinado a 700 °C, moído, lavado e filtrado,

preparado nos próprios laboratórios do PMT-USP. A densidade deste pó de osso foi calculada utilizando o laboratório do Departamento de Engenharia Civil da Escola Politécnica da USP, por picnometria à gás, utilizando gás Hélio. O valor médio obtido para três amostras de osso calcinado a 700 °C foi de 2,516 g/cm³. Para outras duas amostras calcinadas a 700 °C preparadas há algum tempo, resultou em um valor médio de 2,92 g/cm³, talvez esse aumento foi devido à umidade.

4.4. Estudo da estabilidade da dispersão

Esta etapa portanto foi concluída, pois já se tem um pó caracterizado e com suas condições de calcinação definidas através dos testes feitos até aqui. A etapa seguinte, que será a última deste trabalho, consiste em testar uma formulação de massa e sua estabilidade.

Foram testadas primeiramente as composições apresentadas na literatura, que seria na proporção de 2:1:1, ou seja, 50% de farinha de osso, 25% de caulim e 25% de feldspato potássico. Para iniciar, o primeiro teste feito foi a estabilidade da massa com dispersante poliacrilato de sódio durante 15 horas, com injeções de 0,02 mL de Dispex N40 (proporção de 1:5 em água) a cada 20 minutos, para se ter uma idéia geral de como será o comportamento.

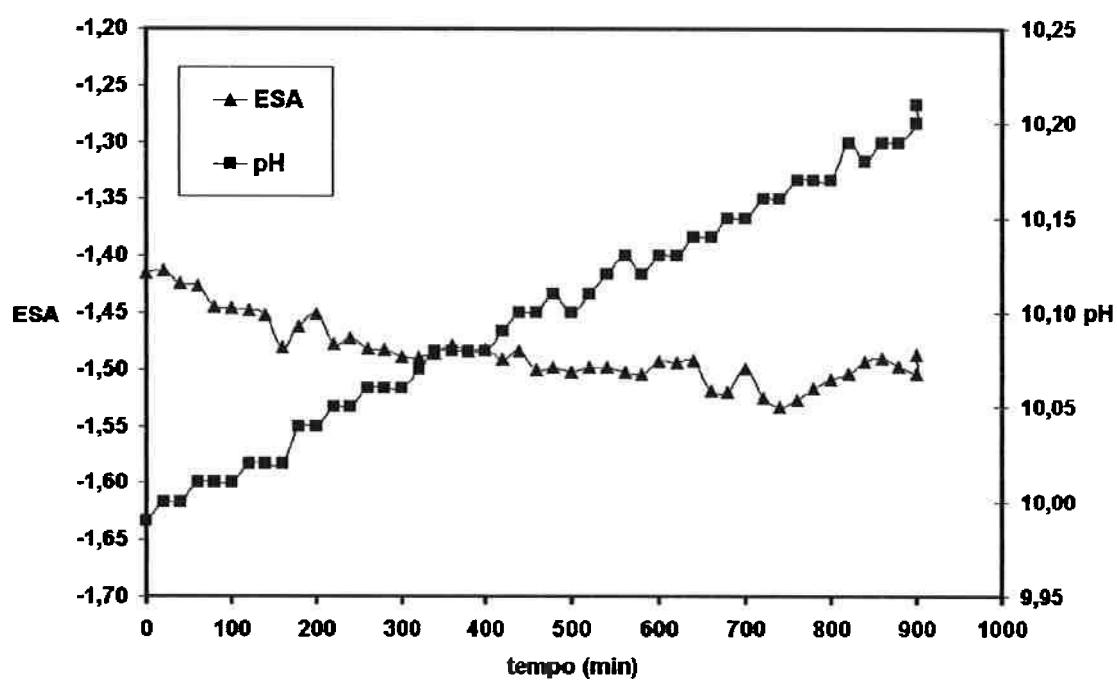


Gráfico 6. Variação do ESA e pH em função do tempo para massa de porcelana com injeção de dispersante

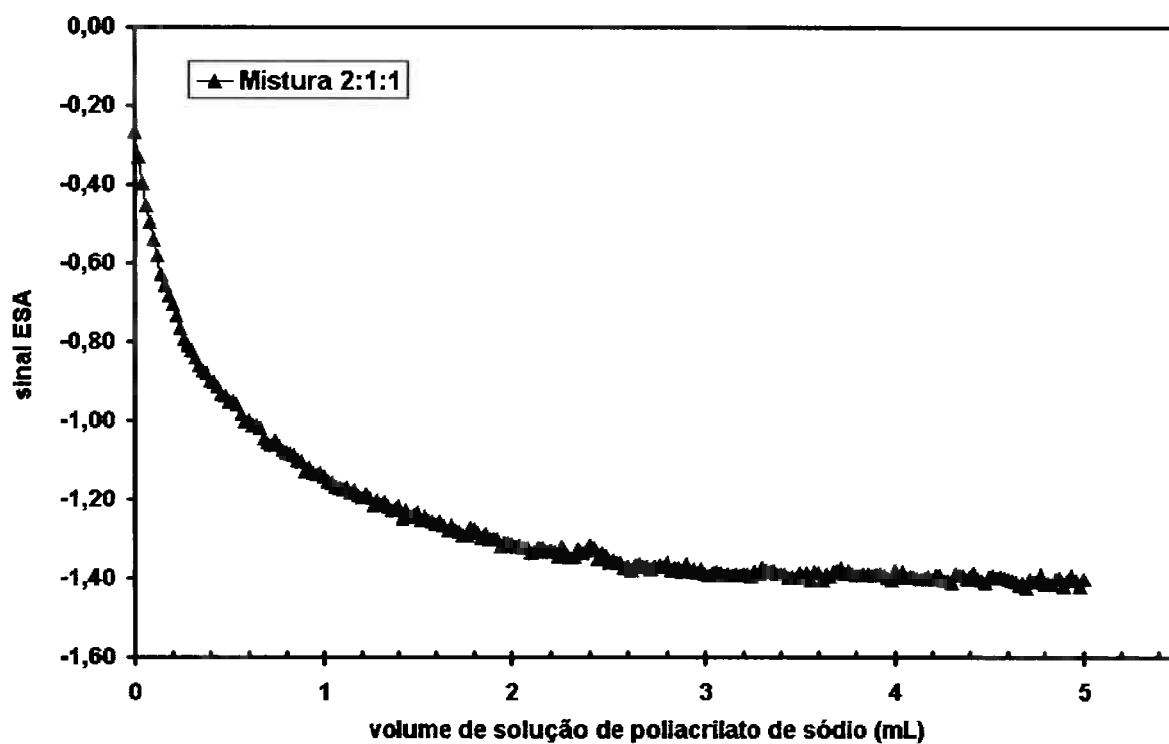


Gráfico 7. Variação do sinal ESA em função do volume de dispersante para a massa de porcelana

Verifica-se que houve uma variação muito pequena de pH e o sinal ESA quase não variou, mostrando uma boa estabilidade e do Gráfico 7, pode-se inferir que com 2 mL de dispersante já se obtém uma boa dispersão.

Partindo destes resultados, então será avaliada a massa com silicato de sódio e comparada com o poliacrilato de sódio, mostrado no Gráfico 8.

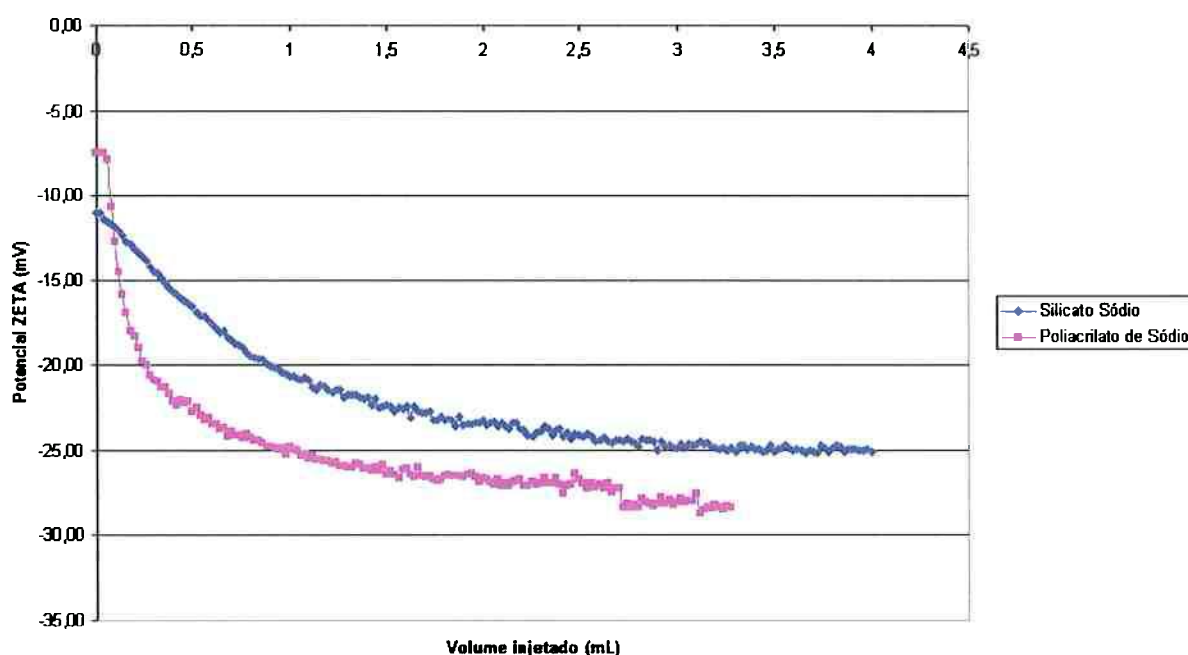


Gráfico 8. Curvas de potencial ZETA em função do volume injetado de dispersante, para comparação do poliacrilato de sódio (Dispex N40) e silicato de sódio

Com este gráfico pode-se perceber que a partir de 2 mL de poliacrilato de sódio e cerca de 2,5 mL de silicato de sódio, atingimos uma boa estabilidade para a massa de porcelana. Portanto, ao usar uma massa com 50% em massa de cinza de ossos, 25% de caulim e 25% de feldspato potássico, com concentração de cerca de 3,5% em volume de sólidos.

5. Conclusões

Com este trabalho foi possível caracterizar o pó de ossos, trabalho que raramente é encontrado, pois a grande maioria dos trabalhos tem foco na microestrutura^[2,4,5,6] formada após a queima da porcelana de ossos e as reações de sua superfície com o esmalte^[9,10,11], ou ainda de suas características mecânicas. O fato é que em nenhum dos trabalhos pesquisados o enfoque foi dado à caracterização da cinza de ossos, sua reologia ou processamento. Fazendo com que todos aceitem o valor de 1000 °C como temperatura de calcinação do osso para obtenção de sua cinza.

Entretanto, neste trabalho o grande enfoque foi para a análise e caracterização do osso desde sua limpeza até suas condições de calcinação, chegando a um valor de 700 °C para sua calcinação, tendo como resultado um pó com características muito semelhantes ao encontrado após a calcinação em 1000 °C, tendo portanto um avanço no que se diz respeito à quantidade de energia utilizada. Também foram obtidos resultados importantes para os posteriores estudos da cinza de ossos, como a densidade de 2,52 g/cm³, informações sobre seu comportamento em valores de pH indo de básico até ácido e a microestrutura da farinha de ossos. Dado que este é o componente que se apresenta em maior quantidade na mistura (cerca de 50%) é de suma importância o seu melhor conhecimento e seu comportamento, visto que o pH da mistura tende a um valor próximo ao do pó de ossos, mostrando que o mesmo é quem “comanda” o comportamento da mistura.

Para a massa a composição de 50% pó de ossos calcinado a 700 °C, 25% de caulim e 25% de feldspato funciona bem com pequenas quantidades de dispersante, revelando ser possível a estabilização desta massa com facilidade. Porém muito ainda pode ser estudado e melhorado, pois esta massa apresenta uma plasticidade razoável, podendo não funcionar para peças mais complexas. Porém esta etapa de testes mecânicos e de conformação não foi o

ênfoque deste trabalho, deixando portanto para estudos posteriores e servindo como auxílio e base de dados para os mesmos. Outro fato é que dois resultados podem ser estudados posteriormente em outros trabalhos, um deles é a decomposição apresentada na microestrutura do pó de osso calcinado a 1000 °C, figura 15; o segundo é verificar se realmente há algum tipo de “envelhecimento” da cinza de ossos, que cause esta decomposição ou a variação na densidade do pó.

Lembrado que este trabalho faz parte de um projeto muito extenso que vai desde a limpeza do osso até a formulação de uma massa para produção de porcelanas de ossos em escala industrial, o que é ainda inédito na América Latina, pois não há ainda nenhum resultado neste sentido, apesar de ser estudado já há algum tempo. A grande vantagem deste tipo de porcelana é que a matéria-prima renovável, muito abundante no país, tem baixo custo e alto valor agregado, além de boa estética e resistência mecânica, por isso é um dos mais nobres tipos de porcelana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RADO, P. *An introduction to the technology of pottery*. 2.ed. Oxford: Pergamom Press, 1988.
- [2] KARA, A.; STEVENS, R. *Characterisation of biscuit fired bone china body microstructure. Part I: XRD and SEM of crystalline phases*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. 22(7): p. 1095-1102.
- [3] PIERRE, P.D.S.S. *Constitution of bone china: II, reactions in bone china bodies*. Journal of American Ceramic Society, v.38, n.6, p.217-222, 1955.
- [4] HILL, R.G. et al. *Microstrutural evidence for amorphous phase separation in bone china*. British Ceramic Transactions, v.93, n.1, p.16-20, 1994.
- [5] KARA, A. and 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, 2002. 22(5): p. 737-743.
- [6] Iqbal, Y., P.F. Messer, and W.E. Lee, *Microstructural evolution in bone china*. British Ceramic Transactions, 2000. 99(5): p. 193-199.
- [7] BATISTA, S.A.F., P.F. MESSER, and R.J. HAND, *Fracture toughness of bone china and hard porcelain*. British Ceramic Transactions, 2001. 100(6): p. 256-259.
- [8] Stefanov, S., *Applications of boerate compounds for the preparation of ceramic glazes*. Glass Technology, 2000. 41(6): p. 193-196.
- [9] Kara, A. and R. Stevens, *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, 2002. 22(7): p. 1095-1102.
- [10] Kara, A. and R. Stevens, *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, 2002. 22(7): p. 1103-1112.
- [11] Kara, A. and R. Stevens, *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, 2003. 23(10): p. 1617-1628.
- [12] STEIN, H. N.; *Rheological behavior of Suspensions*; In: CHEREMISINOFF, N. P. (Ed.) Encyclopedia of fluid mechanics: slurry flow techology; Houston: Gulf Publishing, v. 5, p. 3-47 (1986).
- [13] Iqbal, Y., P.F. Messer, and W.E. Lee, *Non-equilibrium microstructure of bone china*. British Ceramic Transactions, 2000. 99(3): p. 110-116.

- [14] ADAMSON, A. W.; *Physical Chemistry of Surfaces* – 3rd Edition, John Wiley & Sons, New York, p. 86-98 (1976);
- [15] ENGINEERED MATERIALS HANDBOOK - Volume 4 - *Ceramics and Glasses* - Samuel J. Schneider, technical chairman, (1991).
- [16] GOMES, C. F.; *ARGILAS: O que são e para que servem*. Fundação Calouste Gulbekian, Lisboa – Portugal, (1986).
- [17] HIEMENZ, P. C.; *Principles of Colloid and Surface Chemistry* - 2nd Edition, New York: Marcel Dekker, p. 815 (1986).
- [18] CESARANO III, J., AKSAY, I. A., BLEIER, A.; *Stability of Aqueous α -Al₂O₃ Suspensions with Poly(metahcrylic acid) Polyelectrolyte*; J. Am. Ceram. Soc., v.71, n.4, p. 250-255 (1988).
- [19] HOTZA, D., GREIL, P.; *Review: aqueous tape casting of ceramic powder*; Materials Science and Engineering; A202, p. 206-217 (1995).
- [20] SACKS, M.D. *Principles of dispersion of powders in liquids*. São Carlos : Departamento de engenharia de Materiais/UFSCar, 1995. 99 p. Apostila
- [21] *ZETA Potencial: a complete course in 5 Minutes*. 8 p. Catálogo do equipamento Zeta-Meter.
- [22] OLIVEIRA, I.R. de; STUDART, A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C. *Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico*. São Paulo : Fazendo Arte Editorial, 2000. 224 p. ISBN85-86425-15-X.
- [23] ORTEGA, F. S., PANDOLFELLI, V. C., RODRIGUES, J. A., SOUZA, D. P. F.; *Review Article: Aspects of Rheology and Stabilization of Ceramic Suspensions. Part II: Electrostatic and Steric Stability Mechanisms*. Cerâmica 43 (280) MAR/ABR (1997).
- [24] DERJAGUIN, B. V., LANDAU, L.; *Theory of Stability of Highly charged Lyophobic sols and Adhesion of Highly charged Particles in Solutions of Electrolytes*; Acta Physicochim 14, URSS; p. 633-652 (1941).
- [25] VERWEY, E. J. W., OVERBEEK, J. T. G.; *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*; Elsevier Publishing Company Inc., Amsterdam – Netherlands; p. 1-63 (1948).
- [26] McCARTNEY, L. N., LEVINE, S.; *An Improvement on Derjaguin's Expression at Small Potentials for the Double Layer Interaction Energy of Two Spherical Colloidal Particles*, J. Colloid Interf. Sci. 30 [3], p. 345-354 (1969).
- [27] HUNTER, R. J.; *Introduction to Modern Colloid Science*, vol. 1, New York: Oxford Science Publications (1994).
- [28] HEDBERG, P., GRAULE, T., GAUCKLER, L.; *Citric Acid – A Dispersant for*

Aqueous Alumina Suspensions. J. Am. Ceram. Soc., v.79, n.7, p.1857-1867 (1996).

[29] WEBB, P. A., ORR, C.; *Analytical Methods in Fine Particle Technology*; Micromeritics Instrument Corporation; Norcross – USA, p.53-147 (1997).

[30] LOW, M. J. D., HASEGAWA, M.; *An Infrared Method for Studying Adsorption in Situ at the Liquid-Solid Interface*; J. Coll. Int. Sci., 26, p. 95-101 (1968).

[31] Capoglu, A. and P.F. Messer, *Design and development of a chamotte for use in a low-clay translucent whiteware*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. 24(7): p. 2067-2072.

[32] Capoglu, A., *Elimination of discolouration in reformulated bone china bodies*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. 25(13): p. 3157-3164.

[33] ALINGER, N. L., CAVA, M. P., DE JONGH, D. C., JOHNSON, C. R., LEBEL, N. A., STEVENS, C. L.; *Química Orgânica – 2.a Edição*; Editora Guanabara-Koogan S. A.; Rio de Janeiro – Brasil; p.183-194 (1976).