



UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE MARABÁ
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

JHEMISON CARMO DA SILVA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES CERÂMICAS DAS
PORCELANAS DE OSSOS PRODUZIDAS COM MATÉRIA
PRIMA DA REGIÃO SUDESTE DO PARÁ**

MARABÁ
2014

JHEMISON CARMO DA SILVA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES CERÂMICAS DAS
PORCELANAS DE OSSOS PRODUZIDAS COM MATÉRIA
PRIMA DA REGIÃO SUDESTE DO PARÁ**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Faculdade de
Engenharia de Materiais da
Universidade Federal do Sul e
Sudeste do Pará – UNIFESSPA, em
cumprimento às exigências para
obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Elias Fagury
Neto

MARABÁ
2014

JHEMISON CARMO DA SILVA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES CERÂMICAS DAS
PORCELANAS DE OSSOS PRODUZIDAS COM MATÉRIA
PRIMA DA REGIÃO SUDESTE DO PARÁ**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Faculdade de
Engenharia de Materiais da
Universidade Federal do Sul e
Sudeste do Pará – UNIFESSPA, em
cumprimento às exigências para
obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Elias Fagury
Neto

Data de aprovação: ____/____/____

Conceito: _____

Bancada Examinadora:

Prof. Dr. Elias Fagury Neto - Orientador
Faculdade de engenharia de materiais – Unifesspa

Prof. Dr Denílson da Silva Costa
Faculdade de Engenharia de Minas e Meio Ambiente - Unifesspa

Profa. Dra Renata Lilian Ribeiro Portugal Fagury
Faculdade de Engenharia de Minas e Meio Ambiente - Unifesspa

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho, primeiramente, a DEUS, razão da minha existência. A meus pais Maria da Penha e Joacy por me proporcionar a oportunidade de concluir esta etapa, sempre se esforçando para minha formação e educação.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por iluminar meus caminhos.

Aos meus maravilhosos pais, Maria da Penha e Joacy e a minha esposa, pelo imenso apoio, amor, carinho, companheirismo, orientação, compreensão, principalmente nos momentos de maior dificuldade.

Ao meu orientador, Dr. Elias Fagury Neto, por ter acreditado no meu trabalho e confiado a mim esta pesquisa e bolsas de monitoria. Agradeço sua disponibilidade, motivação e paciência nas inúmeras vezes em que precisei de auxílio.

Aos professores da universidade em especial os da FEMAT, que foram importantíssimos na minha formação.

À técnica do laboratório Me. Tatiani Silva, pelo apoio e auxílio na parte experimental deste projeto.

Aos colegas da FEMAT – 2010 pelos momentos de brincadeiras e aprendizado nesses cinco anos de curso.

E um agradecimento especial ao Leonardo por ter compartilhado comigo estes dois anos de iniciação científica, dividindo descobertas e certamente foi a pessoa que mais contribuiu na parte prática deste projeto.

RESUMO

A porcelana de ossos é um dos diferentes tipos de porcelanas, e é composta principalmente por osso bovino calcinado, caulim e feldspato. A região Sudeste do Pará se destaca na pecuária nacional como sendo possuidora de um dos maiores rebanhos do Brasil. Possui também enormes jazidas de minérios, com destaque para o caulim. Para a fabricação das porcelanas, o osso bovino in natura foi cozido para eliminação do material orgânico e posteriormente calcinado em forno do tipo mufla a 700°C para a produção da hidroxiapatita. A hidroxiapatita foi moída em moinho de bolas, e o pó resultante foi peneirado de forma a apresentar a granulometria adequada. Os corpos de provas foram prensados e sinterizados em diferentes temperaturas entre 1210 e 1300°C, com patamar de 20 minutos. Os resultados mostraram uma evolução nas propriedades tecnológicas das porcelanas, mostrando que é possível a produção de porcelanas de ossos com matérias-primas locais.

Palavras-Chaves: Porcelana, osso bovino, propriedades, cerâmicas.

ABSTRACT

The bone china is one of different types of porcelain, and is mainly composed of bovine calcined bone, kaolin and feldspar. The Southeastern Pará State excels in national livestock possessing one of the largest herds in Brazil. Such region also has huge mineral deposits, especially kaolin. For manufacture of porcelain, the fresh bovine bone was baked for removal of organic material, and then it was pre-calcined and subsequently calcined in a muffle furnace for producing the hydroxyapatite at 700°C. The hydroxyapatite was ground in a ball mill, and the resulting powder was sieved so as to present the appropriate particle size. The samples were compressed and sintered at different temperatures between 1210 and 1300°C, with 20 minutes of soaking time. The results evidenced a trend in the technological properties of porcelains, showing that it is possible to produce bone china with local raw materials.

Key-words: Bone china, properties, ceramics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Célula unitária da hidroxiapatita em projeção paralela ao plano a, b indicando os sítios 1 e 2 do cálcio [8].	17
Figura 2 - Estrutura cristalina 1:1 do argilomineral caulinita [7].	19
Figura 3 - Célula unitária do feldspato mostrando os tetraedros de sílica e alumínio-oxigênio, as esferas são os cátions presentes [7].	20
Figura 4- Difração de raios X da HA, com todos os picos correspondentes a esta fase.	25
Figura 5 - Curva de ATD/TG da HA.	27
Figura 6 - Curva de ATD/TG do osso in natura.	28
Figura 7 - Densidade Aparente (DA) em função da temperatura de sinterização da porcelana de osso bovino calcinado.	29
Figura 8- Porosidade aparente (PA) em função da temperatura de sinterização das porcelanas de osso bovino calcinado.	30
Figura 9 - Porosidade aparente (PA) em função da temperatura de sinterização das porcelanas de osso bovino calcinado.	31
Figura 10 - Módulo de ruptura a flexão (MRF) em função da temperatura de sinterização.	32
Figura 11 - Curvas de gresificação das formulações	33
Figura 12 - Corpos-de-prova sinterizados.	34
Figura 13 - Micrografia obtida por MEV da FI sinterizada a 1300°C.	34
Figura 14 - Micrografia obtida por MEV da FII sinterizada a 1300°C.	35
Figura 15 - Micrografia obtida por MEV da FI sinterizada a 1270°C.	35
Figura 16 - Micrografia obtida por MEV da FII sinterizada a 1270°C.	36
Figura 17 - Microestrutura e espectros de EDS da FII à 1270°C mostrando a composição química da matriz (espectro 1) e do cristal de feldspato (espectro 2).	36
Figura 18 - EDS do ponto 1 da Figura 17.	37
Figura 19 - EDS do ponto 2 da Figura 17.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulações propostas.....	21
Tabela 2 - Análise química semiquantitativa de matérias-primas (%).	26

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AA	Absorção de água
DA	Densidade aparente
EDS	Microanálise química por energia dispersiva
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPa	Mega pascal
MRF	Módulo de ruptura à flexão
PA	Porosidade aparente
PF	Perda ao fogo
ΔL_q	Retração linear
HA	Hidroxiapatita
ATD	Análise térmica diferencial
TG	Termogravimetria

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	12
2.	OBJETIVOS	14
2.1.	OBJETIVO GERAL	14
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1.	DEFINIÇÃO	15
3.2.	HISTÓRIA.....	15
3.3.	MATÉRIAS-PRIMAS.....	15
3.3.1.	Ossos bovinos	15
3.3.1.1.	<i>Preparo dos ossos para a produção de porcelanas.....</i>	<i>16</i>
3.3.1.2.	<i>Hidroxiapatita.....</i>	<i>17</i>
3.3.2.	Caulim.....	18
3.3.3.	Feldspato.....	19
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1.	MATERIAIS	21
4.2.	METODOLOGIA	21
4.2.1.	Confecção dos corpos de prova	21
4.2.2.	Caracterização das matérias primas.....	21
4.2.2.1.	<i>Difratometria de raios-X (DRX)</i>	<i>21</i>
4.2.2.2.	<i>Fluorescência de raios-X (FRX).....</i>	<i>22</i>
4.2.2.3.	<i>Análise térmica diferencial/termogravimétrica (ADT/TG)</i>	<i>22</i>
4.2.3.	Caracterização dos produtos	22
4.2.3.1.	<i>Densidade aparente.....</i>	<i>22</i>
4.2.3.2.	<i>Porosidade aparente.....</i>	<i>23</i>
4.2.3.3.	<i>Absorção de água.....</i>	<i>23</i>
4.2.3.4.	<i>Módulo de ruptura a flexão</i>	<i>23</i>
4.2.3.5.	<i>Caracterização microestrutural</i>	<i>23</i>
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1.	ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	25
5.2.	ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE MATÉRIAS-PRIMAS.....	25
5.3.	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL/TERMOGRAVIMETRICA (ADT/TG)	26
5.4.	CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DOS CORPOS CERÂMICOS.....	28
5.4.1.	Densidade aparente.....	28

5.4.2. Porosidade aparente	29
5.4.3. Absorção de água.....	30
5.4.4. Módulo de ruptura a flexão	31
5.4.5. Curvas de gresificação.....	32
5.4.6. Caracterização microestrutural	33
6. CONCLUSÕES	38
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	39
8. REFERÊNCIAS.....	40

1. INTRODUÇÃO

As porcelanas são corpos cerâmicos densos, resistentes, de grande alvura e translucidez [1]. A porcelana de osso bovino calcinado é um dos diferentes tipos de porcelanas, e é composto principalmente por osso calcinado, caulim e feldspato. Fabricada com uma grande quantidade de ossos calcinados, cerca de 50% em peso, mas também podendo conter em sua formulação caulim, feldspato e quartzo, a porcelana de ossos é produzida em poucos países no mundo devido à disponibilidade da matéria-prima e também do produto, que está na maioria das vezes ligada ao processamento do osso bovino calcinado [2].

Quando comparada com outras cerâmicas, a porcelana de ossos apresenta maior tensão de ruptura a flexão e laminação, além de maior tenacidade. Em relação a algumas porcelanas, a resistência mecânica da porcelana de osso chega a ser o dobro, em uma temperatura de queima inferior a das outras [1].

O osso bovino calcinado é a única matéria-prima usada na fabricação de cerâmicas que não é originária do solo e também é renovável. Ele é obtido a partir da calcinação, em temperaturas entre 900 e 1000°C de ossos de animais e sua posterior moagem [1].

Os ossos calcinados são constituídos predominantemente por hidroxiapatita, que na mistura da porcelana de ossos, se decompõe sob ação do calor em β -fosfato-tricálcico, CaO e água. A reação de decomposição inicia a temperaturas superiores a 775°C, de acordo com a seguinte reação [3]:



Na Inglaterra, onde é fabricado largamente, esse tipo de produto foi originalmente desenvolvido utilizando como fundente o cornish stone. Originária do sudoeste do Reino Unido da região de Cornwall, esta matéria-prima é composta principalmente por minerais do grupo dos feldspatos, mas contém também pequenos teores de quartzo sendo originado do intemperismo da decomposição de granitos de baixo teor de óxido de ferro [4].

Dados da secretaria executiva de agricultura comprovam que o sudeste paraense possui 62% do rebanho bovino do Estado do Pará, com destaque para a microrregião de Redenção e Xinguara. Nesta microrregião estão concentrados 20,96% do rebanho estadual. Um dos fortes atrativos, para investimento em pecuária, tem sido a instalação de frigoríficos em varias cidades da microrregião [5].

A principal finalidade dos ossos produzidos nesses frigoríficos é a fabricação de ração para alimentação dos animais.

O caulim é um mineral amplamente utilizado por diversos setores industriais, cabendo destacar o de papel, que consome cerca de 47% da produção mundial, sendo 33% para revestimento ou cobertura (“coating”) e 14% para carga (“filler”).

No Estado do Pará existem três empresas de beneficiamento de caulim, sendo que uma delas possui parte das instalações localizadas no Estado do Amapá. Estas três empresas têm suas produções voltadas para o caulim tipo “coating”, sendo responsáveis por 77% da produção nacional de caulim beneficiado e por 93% das exportações brasileiras [6].

Assim, este trabalho propôs a utilização da cinza de osso bovino como matéria-prima para a produção de porcelanas de ossos, em associação com outras matérias-primas regionais, como o caulim.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Produzir porcelanas de ossos a partir de matérias-primas regionais, tais como o osso bovino e caulim, com adição de fundentes como feldspatos, e avaliar suas propriedades cerâmicas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o nível de densificação de cada formulação, através dos ensaios físicos de densidade aparente e absorção de água;
- Submeter as amostras a ensaios mecânicos de flexão a frio, segundo orientação de normas técnicas adequadas para avaliar-se o módulo de ruptura;
- Realizar investigação microestrutural nos corpos de prova sinterizados, através de microscopia eletrônica de varredura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. DEFINIÇÃO

As porcelanas de ossos bovinos calcinados 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.

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, translucidez, textura fina, alvura, tornando-a um dos tipos de cerâmica mais cara do mundo [7].

3.2. HISTÓRIA

O primeiro uso da cinza de ossos em produtos cerâmicos foi atribuído a Thomas Frye em 1748. No final do século XVIII (1789), Josiah Spode aprimorou o desenvolvimento da massa e popularizou através da cinza de ossos com argila, caulim e feldspato. O resultado foi uma porcelana translúcida, com alta resistência mecânica e durável, sua produção em larga escala iniciou em 1794, passando a competir com a importação da porcelana oriental.

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 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.

Outro fator que transformou a porcelana de ossos em produto de grande interesse foi a baixa temperatura de queima que permitiu uma maior variedade de cores sob o vidrado [7].

3.3. MATÉRIAS-PRIMAS

3.3.1. Ossos bovinos

Formados por uma matriz extracelular, os ossos são compostos por duas partes, uma orgânica e outra inorgânica. A parte orgânica contém colágeno, proteoglicanos, e outras proteínas não-colágenas. O cálcio (Ca) e fósforo (P) são os principais componentes inorgânicos da matriz. A relação Ca/P igual a 1,67 indica que os cristais consistem em hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [8].

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

3.3.1.1. Preparo dos ossos para a produção de porcelanas

Os ossos bovinos necessitam de tratamento prévio antes da sua aplicação em massas cerâmicas. Esse tratamento compreende três etapas: limpeza, calcinação e moagem [8].

A limpeza dos ossos é o processo de remoção de carnes e proteínas. Esse tratamento pode ser realizado utilizando água quente, vapor ou solventes.

A calcinação é considerada a principal etapa do tratamento dado aos ossos e tem como objetivo a completa remoção dos componentes orgânicos da matriz óssea. Inúmeros estudos vem sendo desenvolvidos a respeito da temperatura de tratamento para esse material. De acordo com trabalhos já realizados a temperatura de calcinação ideal seria 1000°C, pois assim, os ossos estariam livres de contaminantes adsorvidos sobre sua superfície. Pesquisas mais recente, mostram que a calcinação é influenciada pela atmosfera do forno e que a má calcinação dos ossos é resultado de uma atmosfera sem oxidação. No entanto, ambos os autores afirmam que após a calcinação os ossos devem ter os constituintes orgânicos totalmente removidos restando somente os constituintes inorgânicos, ou seja, a hidroxiapatita [8].

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

De acordo com estudos, 9,6% do custo total da produção de porcelana de ossos está relacionada ao tratamento dado aos ossos para transformá-los em matéria-prima. A otimização dos processos de limpeza e calcinação podem reduzir o custo do produto final [8].

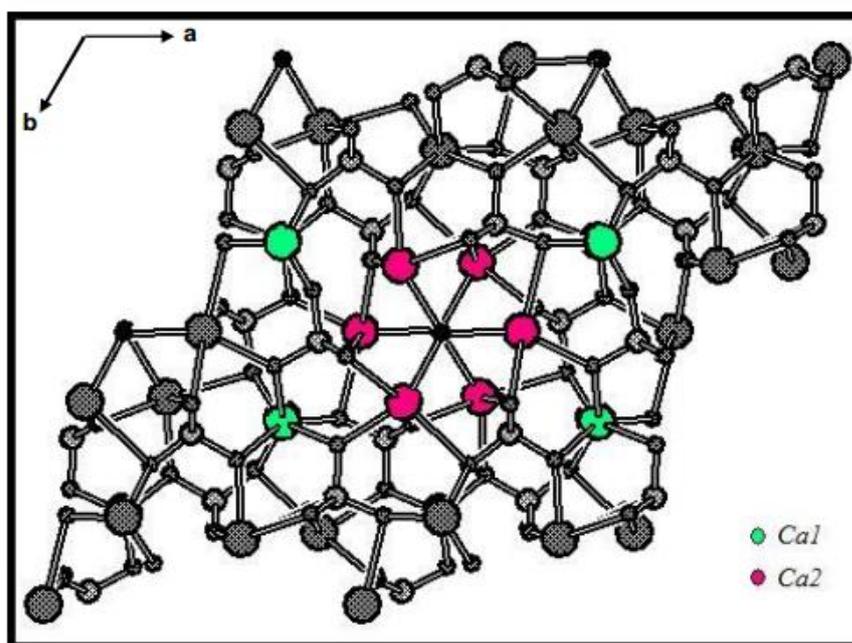
3.3.1.2. Hidroxiapatita

A hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) é um fosfato de cálcio composto por três elementos químicos principais: cálcio, fósforo e oxigênio. A hidroxiapatita pertence a uma classe de minerais que desempenham um papel crucial na formação de dentes e ossos. Neste último, a fase mineral está localizada entre as fibras de colágeno e apresenta-se na forma de nanocristais [8].

A célula unitária hexagonal da hidroxiapatita contém 10 íons cálcio localizados em sítios não equivalentes, quatro no sítio I, tetraédricos (Ca I) e seis no sítio II, octaédricos (Ca II). Os íons cálcio no sítio I estão alinhados em colunas, enquanto os íons cálcio do sítio II estão em triângulos equiláteros perpendiculares à direção c da estrutura. Os cátions do sítio I estão coordenados a 6 átomos de oxigênio pertencentes a diferentes tetraedros de PO_4 e também a 3 outros átomos de oxigênio relativamente distantes. A existência de dois sítios de íons cálcio trás consequências importantes para as hidroxiapatitas que contém impurezas catiônicas, pois suas propriedades estruturais podem ser afetadas dependendo do sítio ocupado pelo cátion da impureza.

A Figura 1 exibe um desenho esquemático da célula unitária da hidroxiapatita com os sítios Ca I e Ca II indicados.

Figura 1 - Célula unitária da hidroxiapatita em projeção paralela ao plano a, b indicando os sítios 1 e 2 do cálcio.



Fonte: [8].

Entre as propriedades da hidroxiapatita, a solubilidade é de grande interesse para o desenvolvimento de porcelanas. A solubilidade deste material depende do pH da solução ao qual esse está submetido. A hidroxiapatita é solúvel em meios ácidos, insolúvel em meios alcalinos e pouco solúvel em água destilada. Para essa última, a solubilidade pode ser melhorada pela adição de eletrólitos. No entanto, a taxa de solubilidade depende das diferenças do tamanho do cristal, cristalinidade, defeitos e tamanho de cristalito. As principais propriedades biológicas da hidroxiapatita são a biocompatibilidade e baixa toxicidade, bioabsorção e as reações de interfase viva com os ossos [8].

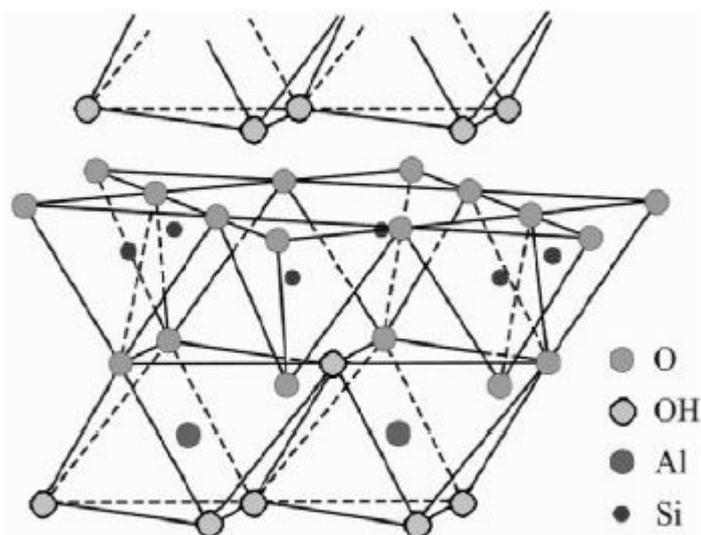
3.3.2. Caulim

O Brasil é o quinto maior produtor mundial de caulim e o estado com maior produção é o Pará, responsável por 85% da produção nacional o que representa cerca de 1,5 milhões de toneladas, tornando o caulim o segundo minério mais exportado do Pará, perdendo apenas para o minério de ferro [9].

No Pará os depósitos de caulim 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 [7].

O caulim é constituído principalmente do argilomineral caulinita de fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 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 2 [7].

Figura 2 - Estrutura cristalina 1:1 do argilomineral caulinita.



Fonte: [7].

O caulim é empregado principalmente para fabricação de porcelanas, cosméticos, plásticos, pesticidas, rações, catalizadores, no branqueamento de papel, entre outros [10]. É o sexto minério mais abundante da crosta terrestre e está presente em vários continentes.

3.3.3. 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 [7].

A composição dos feldspatos comuns é considerada como uma solução sólida de três componentes: ortoclásio (KAlSi_3O_8), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

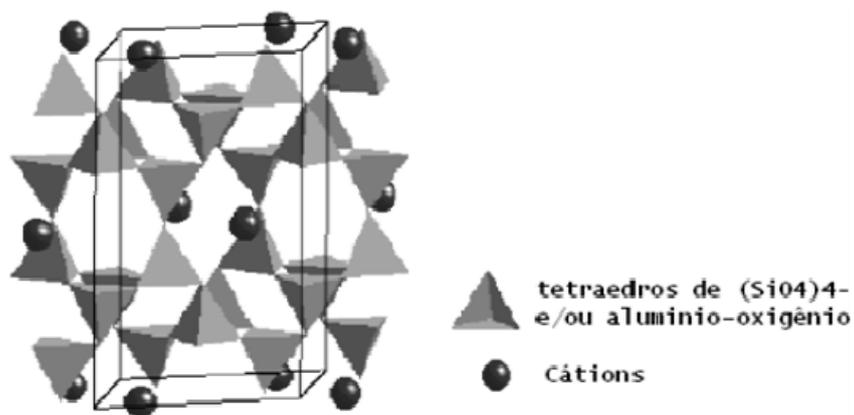
Historicamente, o feldspato potássico (microclina ou ortoclásio) tem sido comumente usado como fundente em porcelanas para formar fase vítrea a baixa temperatura. Além disto, o feldspato melhora a resistência, a tenacidade, a durabilidade das massas cerâmicas e aumenta a porcentagem alcalina na fase vítrea [7].

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

A estrutura dos feldspatos é mostrada na Figura 3, 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 [7].

Figura 3 - Célula unitária do feldspato mostrando os tetraedros de sílica e alumínio-oxigênio, as esferas são os cátions presentes.



Fonte: [7].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Os materiais empregados foram osso bovino calcinado, caulim processado (Imerys RCC S.A.) e feldspato (Armil Ltda.). As formulações foram desenvolvidas paralelamente e os produtos foram caracterizados segundo a metodologia a seguir.

4.2. METODOLOGIA

4.2.1. Confeção dos corpos de prova

Foram fabricados 180 corpos de provas, de acordo com os procedimentos descritos a seguir. O osso bovino *in natura* foi inicialmente cozido, para eliminação do material orgânico, em seguida o mesmo foi pré-queimado, e posteriormente calcinado em forno do tipo mufla a 700°C, para a produção da hidroxiapatita (HA). A hidroxiapatita foi moída em moinho de bolas por 8 horas, e o pó resultante foi seco e peneirado de forma a apresentar a granulometria adequada de 100 mesh Tyler (149µm). Logo após a HA, o caulim e o feldspato foram separados em quantidades pré-estabelecidas para as formulações I, II e III de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 - Formulações propostas.

	HA (%)	Feldspato (%)	Caulim (%)
F I	45	30	25
F II	50	25	25
F III	60	15	25

Os corpos de provas foram prensados em uma matriz de aço de dimensões 6 cm x 2cm. A sinterização ocorreu nas temperaturas de 1210°C, 1240°C, 1270°C e 1300°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar de 20 minutos em forno elétrico.

4.2.2. Caracterização das matérias primas

4.2.2.1. Difratomia de raios-X (DRX)

A identificação dos componentes mineralógicos foi realizada por difratometria de raios-X, através da qual cada espécie mineral cristalina tem um modelo de difração específico e proporciona uma informação precisa, mesmo quando se tem mistura

com outras espécies minerais. As análises foram realizadas em difratômetro modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da *PANalytical*, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios-x cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv. O detector utilizado foi do tipo RTMS, *X'Celerator*.

4.2.2.2. *Fluorescência de raios-X (FRX)*

É fundamental o conhecimento da composição química das matérias-primas para que seja feita uma caracterização criteriosa, de modo que se venha a contribuir com informações importantes para interpretação dos resultados obtidos. Foi utilizado espectrômetro WDS sequencial, modelo *AxiosMinerals* da marca *PANalytical*, com tubo de raios-X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW. As amostras foram analisadas em disco fundido com 1 g de amostra + 6 g de fundente (Tetraborato de Lítio - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), mistura fundida a 1000°C por 10 min. As aquisições e tratamento dos dados foram realizados através do software *SuperQ Manager* da *PANalytical*.

4.2.2.3. *Análise térmica diferencial/termogravimétrica (ADT/TG)*

Usada para avaliar as transformações térmicas sofridas pelos materiais com a elevação da temperatura de queima. Foi realizada em um equipamento Shimadzu DTG 60H, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.2.3. **Caracterização dos produtos**

A seguir são descritos os procedimentos de realização dos testes e ensaios tecnológicos propostos.

4.2.3.1. *Densidade aparente*

Exprime a relação entre a massa seca do corpo e o seu volume interior, o que inclui a porosidade aberta presente. A densidade aparente foi determinada através do método de Arquimedes, segundo a expressão:

$$DA = \frac{ms}{mu - mi}$$

Onde *ms* é a massa seca, *mu* a massa úmida e *mi* a massa imersa da amostra(20).

4.2.3.2. Porosidade aparente

Exprime a relação entre a massa úmida menos a massa seca, sobre a massa úmida menos a massa imersa.

$$PA = \frac{mu - ms}{mu - mi} \times 100$$

4.2.3.3. Absorção de água

A absorção de água exprime a relação entre a massa de água absorvida e a massa seca do corpo, de acordo com a relação a seguir. Estes ensaios foram realizados mergulhando-se a amostra em água por 24 horas, e após este período verificando-se sua massa [11].

$$AA\% = \frac{mu - ms}{ms} \times 100$$

4.2.3.4. Módulo de ruptura a flexão

Este ensaio avalia indiretamente a resistência à tração do corpo de prova, contudo, por ser realizado a frio limita o número de informações dele obtidas. Em termos qualitativos, serve como indicador da resistência à abrasão do material, e o estado de adesão matriz/agregado. Neste trabalho, o ensaio de flexão em três pontos foi empregado, no qual o corpo-de-prova foi apoiado na parte inferior, em dois suportes equidistantemente afastados, e a tensão aplicada na parte superior [12]. O módulo de ruptura foi então avaliado pela equação a seguir.

$$MRF = \frac{3 \times P \times L}{2 \times b \times h^2}$$

Onde b e h são, respectivamente, largura e altura do corpo-de-prova, P a carga aplicada, L a distância entre os apoios inferiores que mede 5 cm. O ensaio de resistência à flexão foi realizado por intermédio de uma máquina de ensaios universal da marca EMIC, com capacidade de até 100kN.

4.2.3.5. Caracterização microestrutural

Foi realizada com o objetivo de avaliar as microestruturas dos corpos cerâmicos, além de fornecer informações a cerca da composição de fase dos materiais,

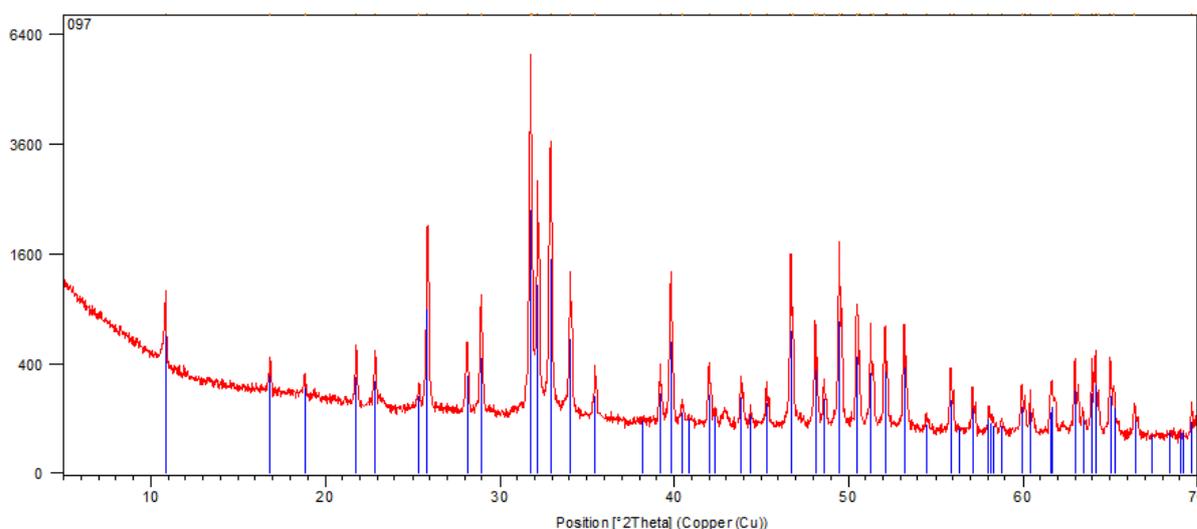
tamanho médio de grãos, porosidade, distribuição de fases, identificação de trincas, entre outras características. Para tanto, as amostras foram preparadas metalograficamente e avaliadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV TM 3000, Hitachi).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Na Figura 4 mostra-se o difratograma de raios-X da hidroxiapatita. A análise de DRX indica que a HA, aparentemente, é a única fase presente.

Figura 4- Difração de raios X da HA, com todos os picos correspondentes a esta fase.



Fonte: Autor.

5.2. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE MATÉRIAS-PRIMAS

Na Tabela 2 são apresentados os valores da análise química da hidroxiapatita e do caulim. O resultado de análise química da HA assemelha-se aos obtidos em outras referências da literatura [2-4]. Além disso, a presença de óxido de ferro não foi verificada, o que poderia interferir na cor do produto. Observa-se no caulim, um alto teor de sílica e alumina, característicos do mineral caulinita, que é encontrado em maior quantidade; o restante da sílica está relacionado ao quartzo e os demais elementos são impurezas.

Tabela 2 - Análise química semiquantitativa de matérias-primas (%).

MP/Óxidos	Caulim (%)	Hidroxiapatita (%)
Al ₂ O ₃	34,92	-
Fe ₃ O ₂	0,54	-
K ₂ O	0,06	-
MgO	-	1,11
CaO	-	53,37
Na ₂ O	-	1,32
P ₂ O ₅	-	43,15
SiO ₂	51,54	0,08
TiO ₂	0,37	-
P.F.	12,67	0,97

Fonte: Autor

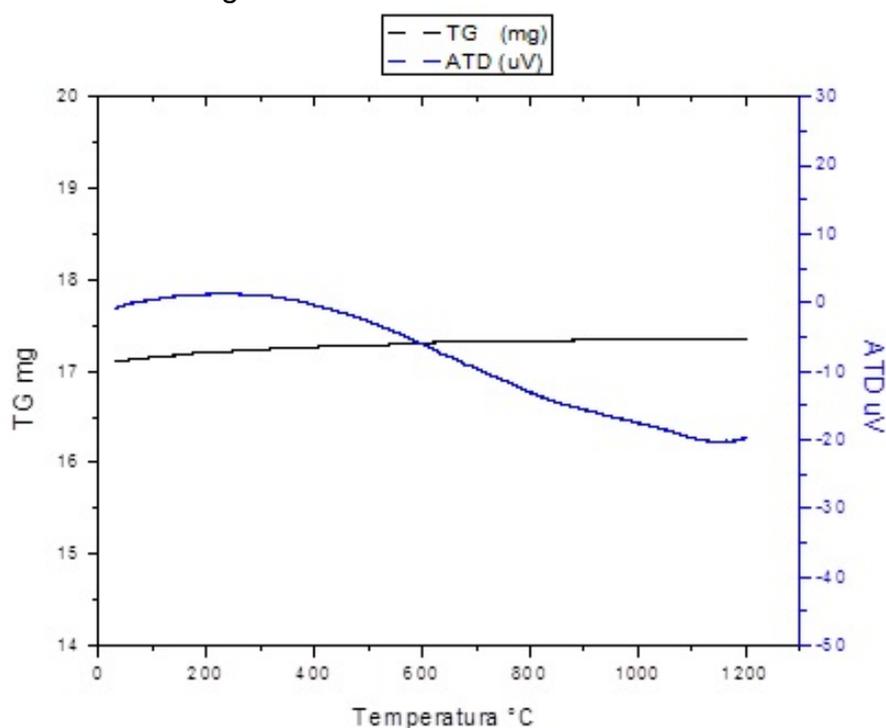
Os resultados da análise química estão de acordo com o obtido na análise mineralógica e podem explicar determinadas características que os insumos apresentaram quando submetidos a processamento e sinterização, dando origem aos produtos cerâmicos.

5.3. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL/TERMOGRAVIMETRICA (ADT/TG)

Para analisar as reações que acontecem na queima do osso bovino foi realizado ensaio de análise térmica diferencial/termogravimétrica do osso bovino in natura e calcinado. Os resultados desses ensaios são mostrados nas Figuras 5 e 6.

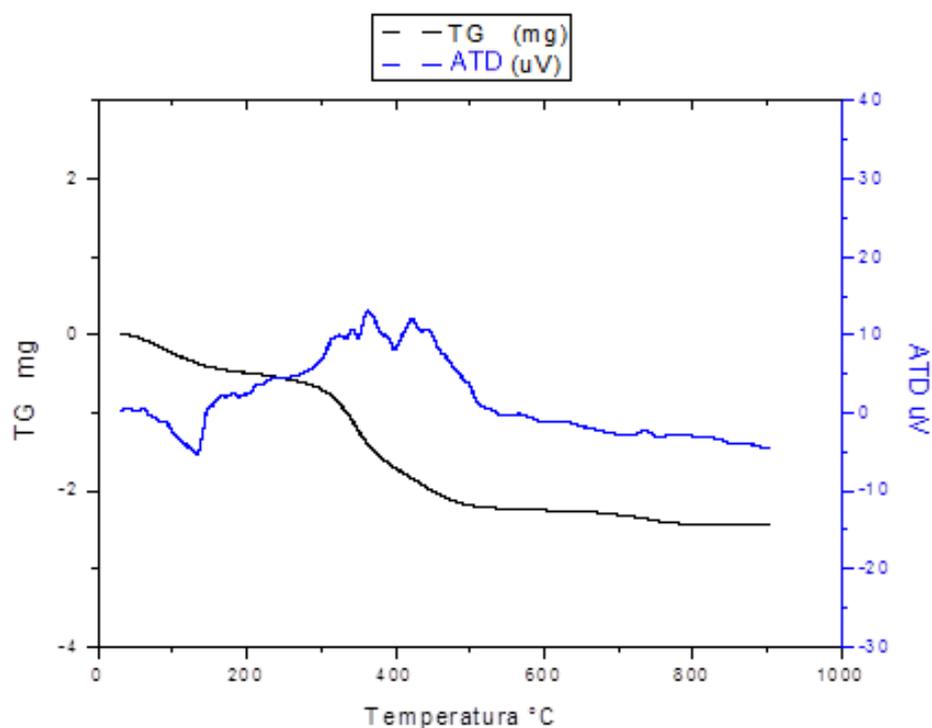
A curva da Figura 5, referente à ATD/TG da hidroxiapatita, revela que a partir de 200°C começa a haver uma diminuição de massa do material, que ocorre até a temperatura de 1200°C, contudo de forma bem sutil, da ordem de 1,4%, uma vez que a análise foi feita com o pó já calcinado a 700°C. Isto foi feito para se verificar se ainda havia componente orgânico presente no material, o que poderia gerar porosidade na peça cerâmica quando da sinterização da mesma. A curva de ATD (em azul) mostra pouca variação na faixa de temperatura medida, sem nenhum evento térmico significativo.

Figura 5 - Curva de ATD/TG da HA.



Fonte: Autor

A Figura 6, referente ao osso *in natura*, mostra que a partir de 100 °C há uma pequena perda de massa do material e uma reação endotérmica como mostra a curva de ATD. Este evento está provavelmente relacionado à perda de água de umidade do material. Por volta de 300°C inicia-se uma perda acentuada de massa, resultante da queima da matéria orgânica do material; essa reação é exotérmica e ocorre nas temperaturas de 363°C e 422°C, como mostra a curva ATD. A partir de 600°C a perda de massa torna-se menor e continua até altas temperaturas. A cristalização da hidroxiapatita ocorre provavelmente em torno de 735°C, como mostra o pico exotérmico nesta temperatura. Neste sentido, escolheu-se a temperatura de calcinação do osso em 700°C devido à diminuição da perda de massa do material a partir desta temperatura, referente ao final das reações de combustão do material [4].

Figura 6 - Curva de ATD/TG do osso *in natura*.

Fonte: Autor

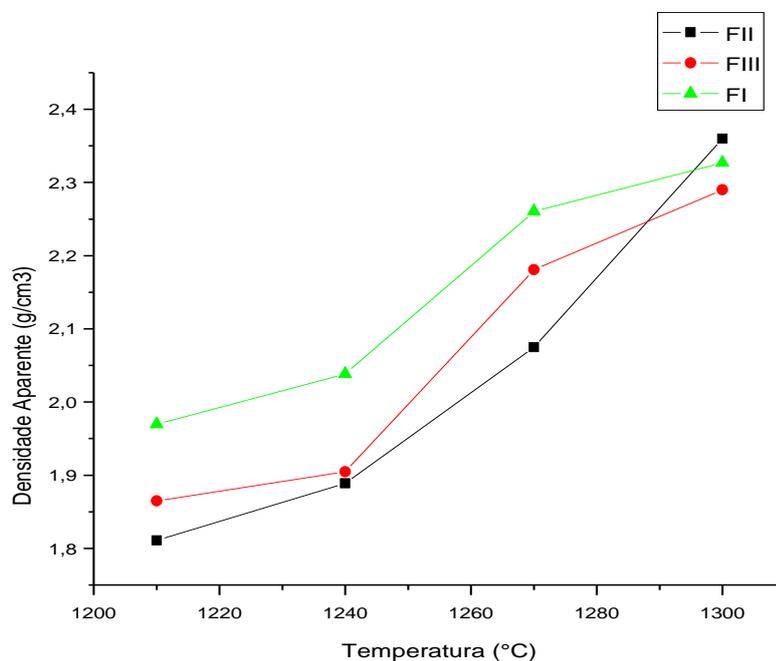
Na queima do osso bovino *in natura* obteve-se aproximadamente 55% de rendimento mássico; o restante do osso é composto por material orgânico que é eliminado durante o aquecimento.

5.4. CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DOS CORPOS CERÂMICOS

5.4.1. Densidade aparente

A Figura 5 se refere ao resultado da densidade aparente (DA) em função da temperatura de sinterização das formulações. Pode-se notar que a densidade das formulações aumenta linearmente com a temperatura, resultando em um material com maior densificação em todas as formulações a 1300°C. O fato de o feldspato agir como fundente faz com que a densificação seja contínua com a elevação da temperatura. A FII, com 50% de HA, foi a que apresentou o melhor resultado quando sinterizada a 1300°C.

Figura 7 - Densidade Aparente (DA) em função da temperatura de sinterização da porcelana de osso bovino calcinado.

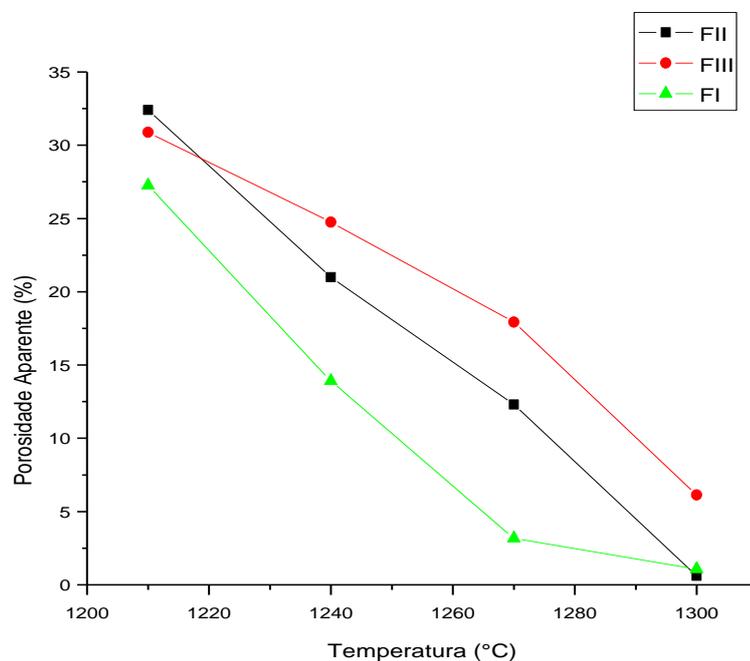


Fonte: Autor

5.4.2. Porosidade aparente

A Figura 6 mostra uma queda na porosidade aparente (PA) das amostras de todas as formulações, com o aumento da temperatura de sinterização. Este efeito ocorre devido à eliminação da porosidade, pela ação fundente do feldspato em elevadas temperaturas. Na temperatura de 1300°C, a FII novamente apresentou o melhor resultado.

Figura 8- Porosidade aparente (PA) em função da temperatura de sinterização das porcelanas de osso bovino calcinado.

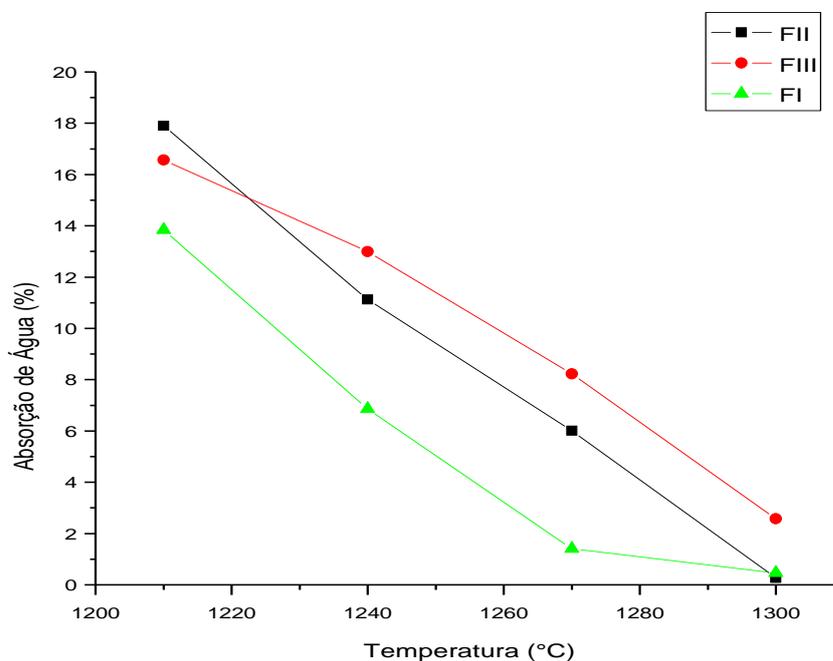


Fonte: Autor

5.4.3. Absorção de água

A absorção de água (AA) tende a diminuir quando a densificação de um material aumenta. Isto ocorre, pois a AA está diretamente ligada a porosidade aparente; quanto maior a quantidade de poros no material, maior será a capacidade do mesmo de absorver água. Na temperatura de 1300°C a absorção de água da FII foi da ordem de 0,26%, valor este que se aproxima dos resultados observados na literatura.

Figura 9 - Porosidade aparente (PA) em função da temperatura de sinterização das porcelanas de osso bovino calcinado.

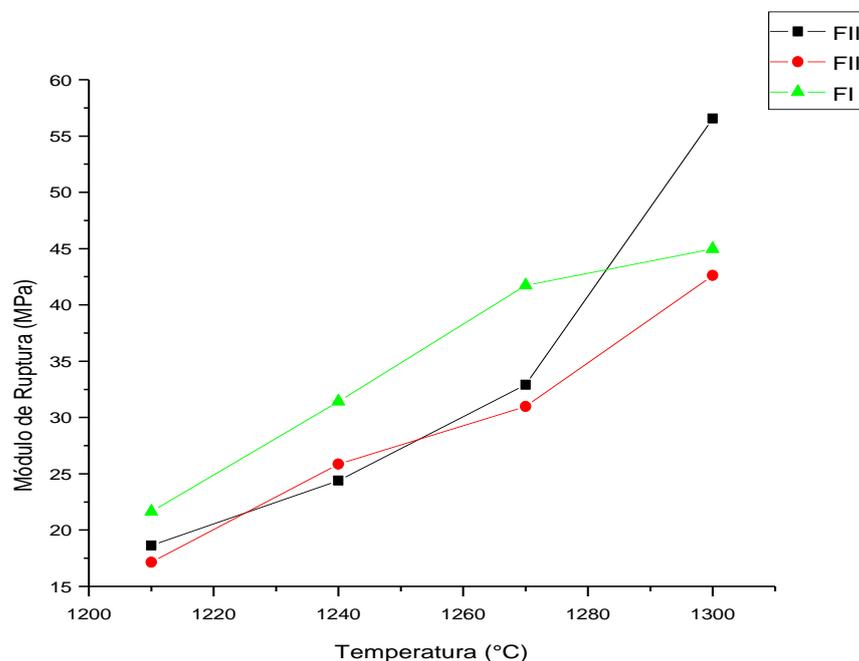


Fonte: Autor

5.4.4. Módulo de ruptura a flexão

A Figura 10 mostra que o módulo de ruptura a flexão apresentou um comportamento coerente com as outras propriedades físicas já discutidas neste trabalho. A resistência mecânica das peças sinterizadas aumentou com o aumento da temperatura de sinterização, em todas as formulações estudadas. A resistência mecânica de um material tende a aumentar com o aumento da densificação de um material. O melhor resultado do módulo de ruptura é relativo à FII. Onde o MRF teve um aumento da ordem de 32% com a variação da temperatura de 1210 para 1300°C.

Figura 10 - Módulo de ruptura a flexão (MRF) em função da temperatura de sinterização.



Fonte: Autor

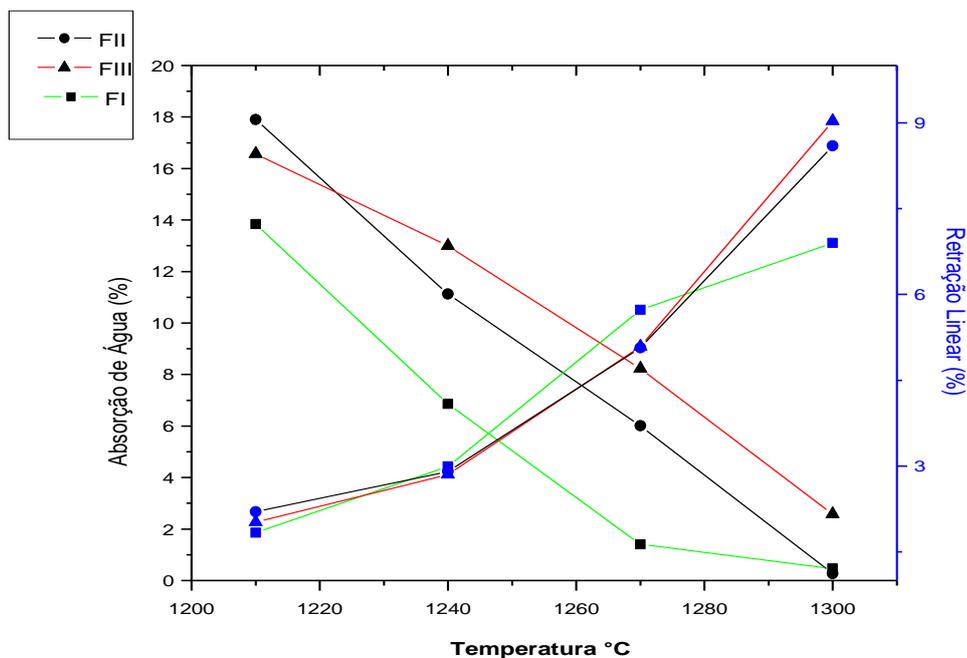
5.4.5. Curvas de gresificação

A curva de gresificação é traçada a partir de dados de absorção de água e retração linear de queima, após o processo de sinterização, simultaneamente em um mesmo gráfico. Pode-se usar a curva de gresificação para determinar a tolerância da massa cerâmica a variações de temperaturas e condições de processamento e neste sentido pode servir como instrumento de controle de qualidade, pois uma vez que se sabe a faixa ideal de AA ou de retração linear (ΔL_q), pode-se determinar qual a temperatura ideal de queima do material, sem que haja gasto desnecessário de energia no processo [12].

Os resultados mostraram uma evolução nas propriedades cerâmicas com a elevação da temperatura de sinterização. Como esperado, a absorção de água diminuiu em decorrência da eliminação da porosidade; como consequência, uma maior retração após queima foi observada. As curvas de gresificação da Figura 8 indicam que o sistema pode suportar temperaturas de sinterização maiores que

1300°C, uma vez que as curvas dos diagramas demonstram uma tendência ascendente. No presente trabalho, entretanto, tais temperaturas não puderam ser empregadas devido a limitações dos equipamentos.

Figura 11 - Curvas de gresificação das formulações

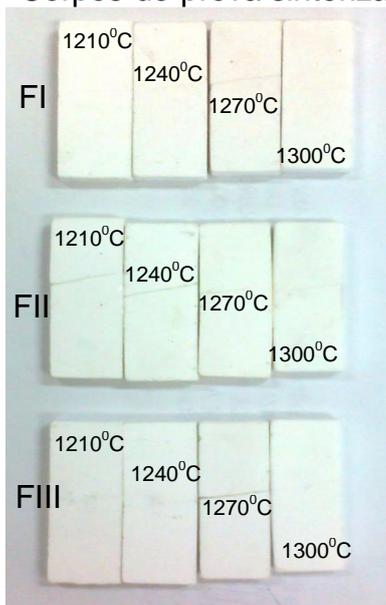


Fonte: Autor

5.4.6. Caracterização microestrutural

A Figura 12 mostra as amostras sinterizadas produzidas neste trabalho. Observa-se que as amostras de todas as formulações em todas as temperaturas de sinterização apresentaram como propriedade também grande alvura.

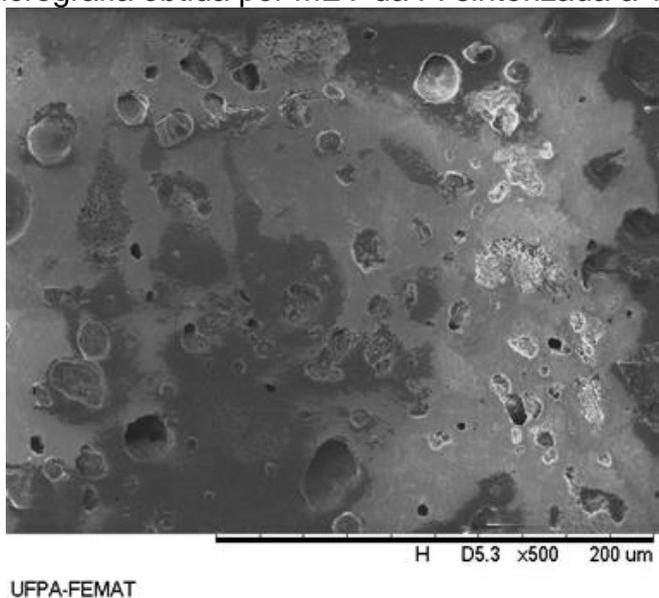
Figura 12 - Corpos-de-prova sinterizados.



Fonte: Autor

As Figuras abaixo apresentam as microestruturas das porcelanas sinterizadas em 1270°C e 1300°C das formulações FI e FII. Na temperatura de 1300°C as amostras das duas formulações apresentaram uma microestrutura homogênea e com baixa porosidade, o que justifica a baixa absorção de água das formulações, sendo inferior a 0,5%.

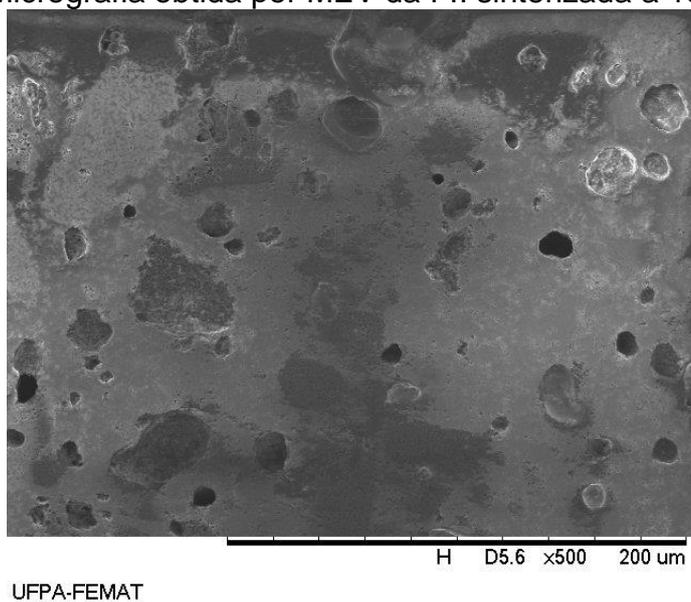
Figura 13 - Micrografia obtida por MEV da FI sinterizada a 1300°C.



UFPA-FEMAT

Fonte: Autor

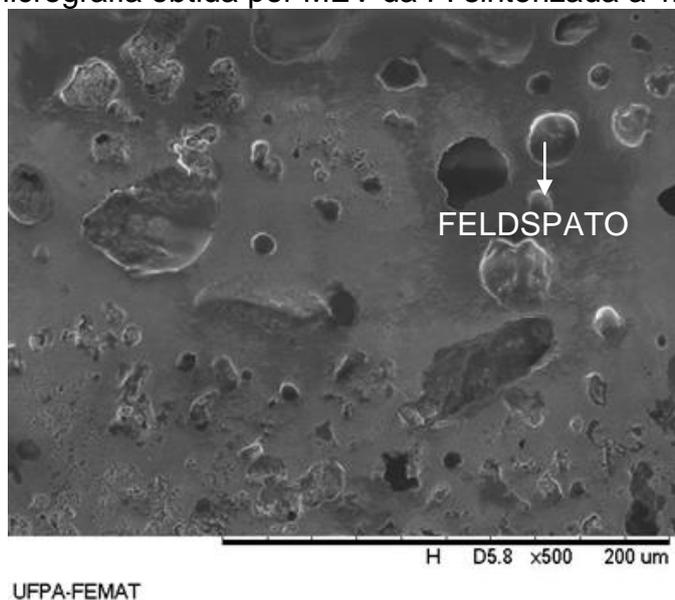
Figura 14 - Micrografia obtida por MEV da FII sinterizada a 1300°C.



Fonte: Autor

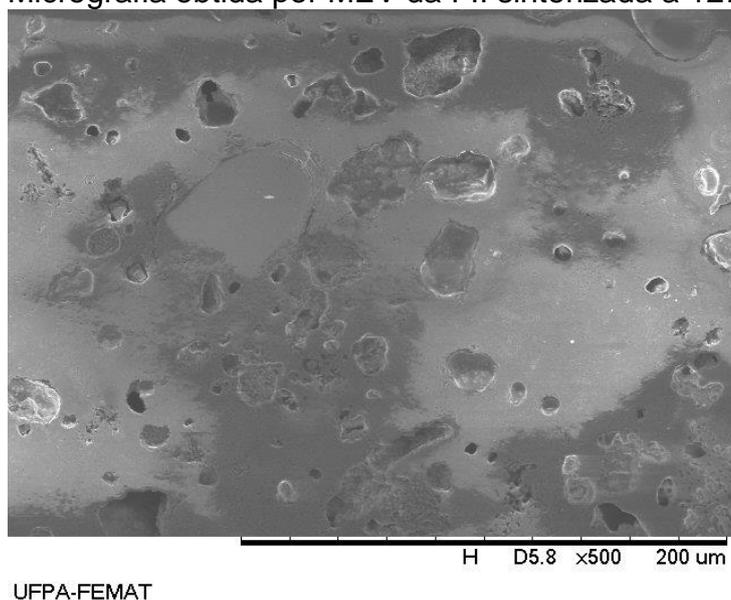
Nas amostras das formulações sinterizadas a 1270°C é possível observar um maior número de poros e a presença de partículas remanescentes de feldspato.

Figura 15 - Micrografia obtida por MEV da FI sinterizada a 1270°C.



Fonte: Autor

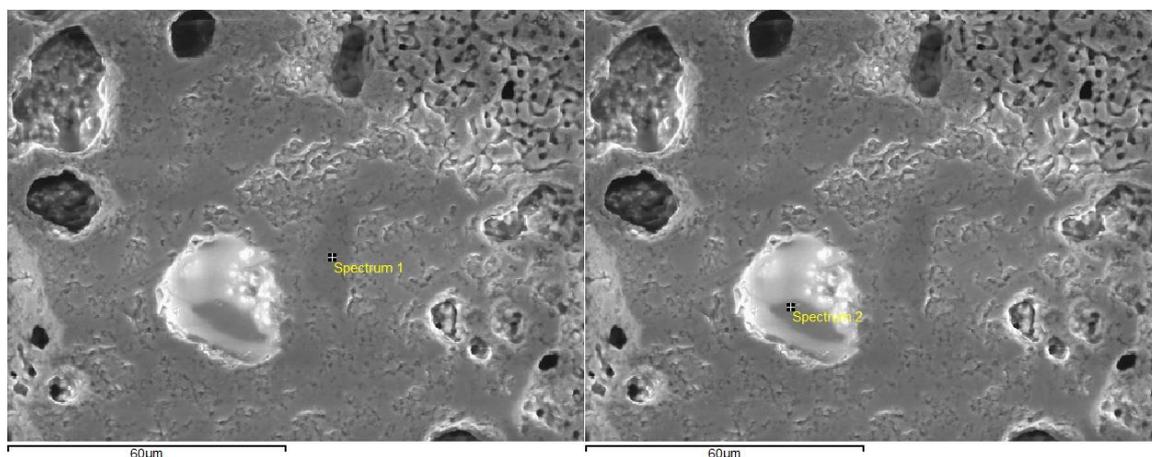
Figura 16 - Micrografia obtida por MEV da FII sinterizada a 1270°C.



Fonte: Autor

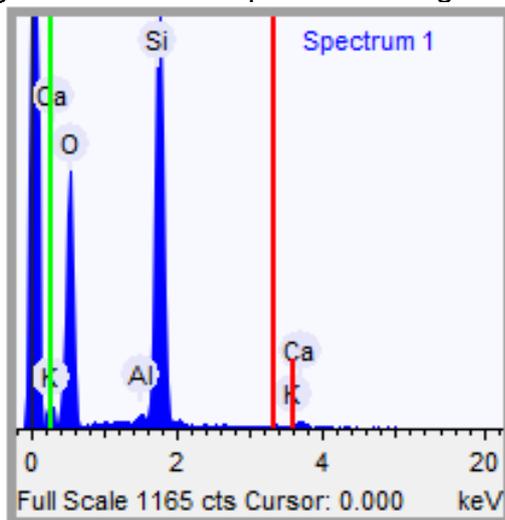
A seguir são apresentadas as análises químicas por EDS da amostra da formulação FII à 1270°C. Pode-se observar na Figura 17 que a matriz da porcelana é composta por β -fosfato tricálcico, como mostra o espectro 1 (Figura 18), no qual ocorre uma forte presença de Si e Ca referente à matriz, mas apresenta algumas partículas remanescentes de feldspato. No espectro 2 (Figura 19), no qual o feixe incidiu diretamente sobre o cristal de feldspato, observa-se a presença dos componentes Si, Al e K em maior abundância.

Figura 17 - Microestrutura e espectros de EDS da FII à 1270°C mostrando a composição química da matriz (espectro 1) e do cristal de feldspato (espectro 2).



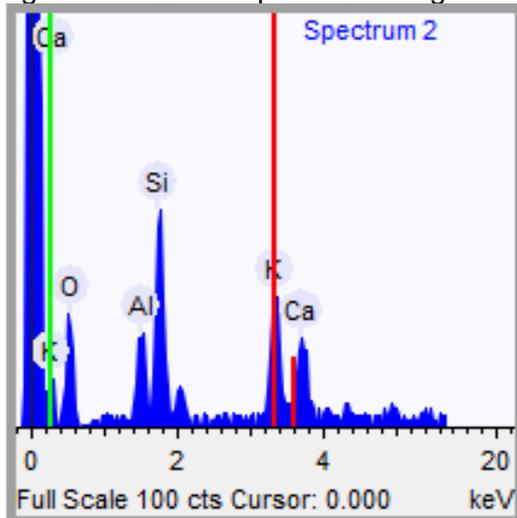
Fonte: Autor

Figura 18 - EDS do ponto 1 da Figura 17.



Fonte: Autor

Figura 19 - EDS do ponto 2 da Figura 17.



Fonte: Autor

6. CONCLUSÕES

Ao se analisar os resultados dos ensaios tecnológicos realizados (DA, PA, AA) com as porcelanas sinterizadas, pode-se observar uma evolução nas propriedades cerâmicas das porcelanas produzidas, com o aumento da temperatura de sinterização. A densidade aparente da FII aumentou desde a temperatura de 1210°C até 1300°C. Já a absorção de água, bem como a porosidade aparente dessa formulação, diminuíram drasticamente neste intervalo de temperatura, atingindo níveis compatíveis com as normas técnicas.

A formulação FII com 50% de HA mostrou os melhores resultados em termos de propriedades tecnológicas. Todas as porcelanas produzidas neste trabalho apresentaram também, como característica, uma elevada alvura, o que é típico das porcelanas produzidas utilizando-se hidroxiapatita.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar a substituição do feldspato por outros fundentes alternativos
- Realizar um estudo estatístico por planejamento experimental.

8. REFERÊNCIAS

- [1] **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*. In: 17^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...**, Foz do Iguaçu: 2006. p. 452-463.
- [2] **BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P.** Produção de porcelana de ossos e caracterização de suas propriedades técnicas. *Cerâmica*, v. 52, p. 205-212, 2006.
- [3] **GOUVÊA, D.; HIRIKATA, S; KAHN, H.** Efeito da modificação da composição química na sinterização e microestrutura de porcelanas de ossos bovinos. *Cerâmica*, v. 56, p.393-398, 2010.
- [4] **GOUVÊA, D.; BERNARD, S.; ALATRISTA, G. A. V.; TOFOLLI, S. M.** Efeito da temperatura de calcinação nas propriedades de ossos bovinos para a fabricação de porcelana de ossos. *Cerâmica*, v. 53, p. 423-428, 2007.
- [5] **FEITOSA, T. C.; HOMMA, A. K. O. ; MATOS, G. B.** Análise da sustentabilidade da produção familiar no sudeste Paraense. Disponível em: <www.ecoeco.org.br/conteudo/publicacoes/encontros/v_en/Mesa4/3.pdf>. Acesso em: 01 de dez. de 2011.
- [6] **BARATA, M. S.; DAL MOLIN, D. C. C.** Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. *Porto Alegre*, v. 2, p. 69-78, 2002.
- [7] **ALATRISTA, G. A. V.** Preparação e estabilização de uma suspensão cerâmica de porcelana de ossos. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, 2008.
- [8] **CARÚS, L. A.** Caracterização reológica de formulações de porcelana de ossos, com os fundentes feldspato, espodumênio, wollastonita e vidro reciclado. Dissertação de mestrado. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, UFRGS. Porto Alegre, 2012.
- [9] **SANTANA, A. L.** Caulim. Sumário mineral. 2012.
- [10] **SILVA, S. P.** Caulim. Balanço mineral brasileiro. 2001.
- [11] **SOUZA SANTOS, P.** Ciência e Tecnologia de argilas. São Paulo : Edgar Bluncher, 1989.

[12] **CALISTER, Willian D.** Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. 5ª. Rio de Janeiro : Editroa LTC, 2002.