

CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE SUSPENSÃO DE PÓ DE OSSOS BOVINOS

L.A. Carús, L. Bento, A.S. Takimi, S.R Bragança

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais;
Universidade Federal do Rio Grande do Sul UFRGS, Porto Alegre - RS, Brasil

laucarus@gmail.com

RESUMO

O pó de ossos bovinos é o principal componente na produção da porcelana de ossos, a qual é conhecida por ser uma das mais finas e caras louças de mesa. Este tipo especial de porcelana possui características estéticas únicas, dentre as quais se destaca a alvura, a translucidez e o brilho. As propriedades desta porcelana, assim como o processamento da mesma, dependem das características da cinza de ossos. Neste estudo, as propriedades reológicas de suspensões que utilizando somente cinza de ossos bovinos foram avaliadas, testando-se a influência da concentração de sólidos na suspensão, a temperatura de calcinação e o uso de agentes dispersantes. Verificou-se que a temperatura de calcinação afeta a reologia das suspensões através da redução da viscosidade.

Palavras chave: Calcinação, Ossos bovinos, Suspensão, Reologia

INTRODUÇÃO

A cinza de ossos bovinos é o principal componente na produção da porcelana de ossos. Esta porcelana poderia ser produzida em larga escala no Brasil,

ao menos potencialmente, já que o país possui o maior rebanho comercial do mundo com cerca de 209 milhões de cabeças de gado. No entanto, após o abate, o uso dos ossos bovinos é restrito a produção de ração animal, adubos, objetos artísticos, restando ainda uma grande quantidade a ser colocada no mercado, principalmente em setores de maior valorização ⁽¹⁾.

Adicionados à cerâmica, os ossos atuam como formadores de fase cristalina, o que resulta nas conhecidas qualidades da porcelana de ossos ⁽²⁾. Entretanto, o processamento cerâmico é muitas vezes dificultado pelas características físico-químicas dos ossos calcinados.

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, e a relação Ca/P indica que os cristais consistem em hidroxiapatita (HA) ⁽³⁾. Quando calcinados a parte orgânica da matriz ossea é removida, restando principalmente hidroxiapatita ⁽⁴⁾.

Em processamento por via úmida, conhecer as propriedades reológicas das matérias-primas utilizadas no desenvolvimento das suspensões cerâmicas é essencial para uma eficiente homogeneização da massa, redução de defeitos do produto acabado, melhor controle das propriedades cerâmicas e a redução de custos envolvidos na produção. O fator reológico é tão importante que pode ser um limitante ao emprego tanto de determinada matéria-prima quanto do agente dispersante ⁽⁵⁾.

Os dispersantes são substâncias usualmente utilizadas para aumentar a fluidez e estabilizar as suspensões cerâmicas, através do desenvolvimento de forças repulsivas entre as partículas. Estas substâncias atuam elevando o potencial eletrostático repulsivo entre as partículas, por deslocação do ponto isoelétrico e/ou criação de uma barreira estérea entre elas ⁽⁶⁾.

O presente trabalho propõe um estudo físico-químico das cinza de pó de ossos calcinados a temperaturas de 800°C e 1000°C, e avalia a influência da temperatura sobre os aspectos reológicos das suspensões. A concentração de pó e a adição de agentes dispersantes também foram consideradas.

MATERIAIS E MÉTODOS

O pó de osso utilizado no desenvolvimento deste estudo trata-se de um resíduo do corte e polimento de ossos bovinos. Este material provém da empresa Sander, localizada no Rio Grande do Sul.

Em Laboratório o material foi calcinado em forno elétrico nas temperaturas de 800°C e 1000°C. A taxa de aquecimento de utilizada foi 2,5°C/min a um patamar de 1 hora.

Posteriormente, a cinza de ossos foi moída a via úmida até que 90% das partículas atingissem uma granulometria inferior a 14 µm conforme recomenda literatura ⁽⁷⁾. O material foi levado à estufa para a secagem onde permaneceu por 24 horas.

As suspensões preparadas utilizando cinza de ossos bovinos foram avaliadas conforme a concentração de sólidos (de 55% a 70% em peso), o tipo e quantidade de dispersante. Os dispersantes testados estão descritos na Tabela1.

<i>Dispersantes</i>	
A	Solução de silicato (Na ₂ SiO ₃) da Neutro/Farma Química S.A
B	Solução de poliacrilato de amônia da Sokalan® DCA
C	Disperlan L.A da Lambra S/A.

O comportamento reológico das suspensões foi caracterizado por viscosímetro Brookfield (modelo LVDV-II com adaptador para pequenos volumes, spindle SC4-18). Este ensaio teve inicio a uma taxa de cisalhamento de 0,7 s⁻¹, seguido de um aumento na rotação a cada 30 segundos, até atingir 132 s⁻¹. Nos casos em que não foi possível chegar à máxima taxa de cisalhamento devido à alta viscosidade da suspensão, o ensaio foi conduzido até atingir a máxima taxa de cisalhamento medida pelo equipamento.

A caracterização físico- química da cinza de ossos foi realizada através das análises de espectroscopia de infravermelho –FTIR (PerkinElmer, modelo Spectrum Spotlight 200) com faixa de 4000 cm⁻¹ até 650 cm⁻¹, difração de raios-X (Philips, modelo X'Pert) com varredura de 5 a 75 graus (2θ), fonte monocromática com

radiação Cu-K α nas condições de 40 kV e 40 mA, análise granulométrica (Granulômetro a Laser marca Cilas modelo 1180) e área específica, determinada pelo método B.E.T. (Quantachrome, Nova 1000), com nitrogênio como gás de adsorção, as amostras foram pré-tratadas em vácuo por 3 h a 300°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS DE OSSOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO

A análise termogravimétrica da cinza de ossos bovino apresentada na Figura 1. Com base nas curvas obtidas, observa-se que por volta de 200°C ocorre a primeira perda de massa, juntamente com um pequeno pico de reação endotérmica, isto é justificado pela remoção da água que recobre as partículas. A perda de massa é contínua entre 200°C a 800°C, registrado um pico exotérmico a 300°C, associado faixa de temperatura em que acontece a combustão de substâncias orgânicas ^(4, 8).

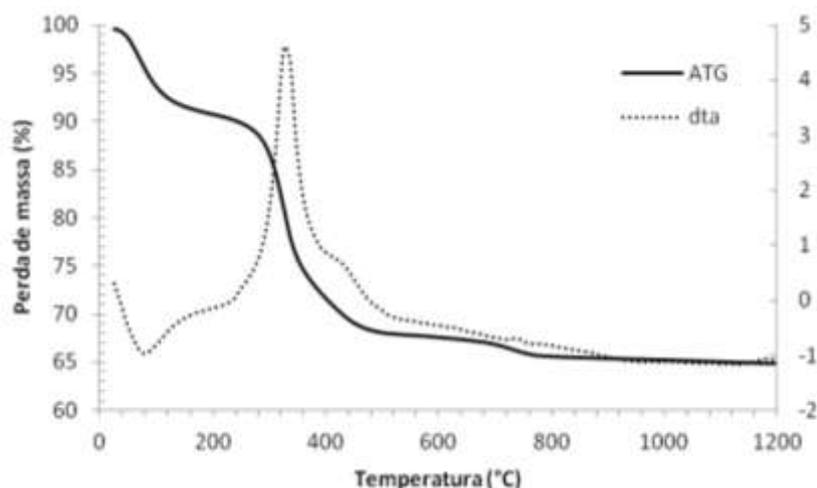


Figura 1. Relação da perda de massa com a temperatura

Conforme a Figura 1, não há perda significativa de massa a temperaturas de 800°C a 1000°C, o que indica a remoção total da matéria orgânica. Aproximadamente perde-se em torno 35,1% de massa na calcinação, portanto, o restante 74,9% é matéria inorgânica.

A granulometria da cinza de ossos após moagem de 24 horas esta descrita na Tabela 2. Observa-se a temperatura de calcinação pouco influencia na

granulometria do material. De fato o material utilizado é um resíduo de fábrica, e por isso mesmo antes da calcinação já se encontra em pó o que poderia facilitar a moagem. No entanto, estudos que trituram e moeram os ossos após a calcinação também não obtiveram variações significativas na granulometria da cinza de ossos (9).

Tabela 2. Distribuição Granulométrica da cinza de ossos

Cinza de ossos	800°C	100°C
<i>Diâmetro 10%</i>	0.56 µm	0.66 µm
<i>Diâmetro 50%</i>	1.80 µm	2.21 µm
<i>Diâmetro 90%</i>	11.11 µm	9.96 µm
<i>Diâmetro Médio</i>	3.9 µm	3.81 µm

A Figura 2 ilustra os resultados obtidos por meio da análise de FT-IR. Segundo Cooper (7) a espectroscopia de infravermelho pode detectar se houve uma calcinação inadequada dos ossos bovinos. O autor explica que a má calcinação pode gerar grupos de cianetos adsorvidos na superfície da cinza de ossos, e a eliminação deste problema ocorre quando os ossos são calcinados a 1000°C. Infere-se pela Figura 2, que não há diferença nos espectros obtidos para as temperaturas de calcinação de 800°C e 1000°C.

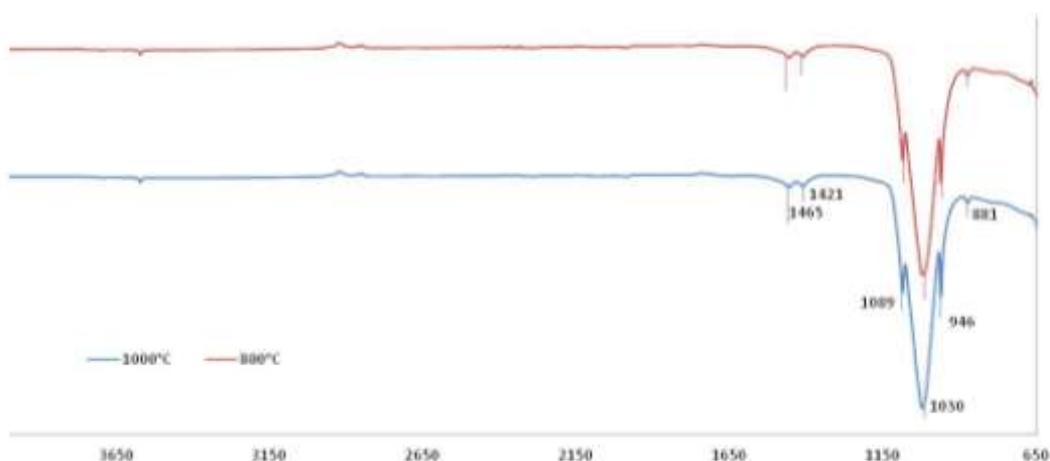


Figura 2. Espectros obtidos por FT-IR

Em geral, os espectros obtidos, em ambas as temperaturas de calcinação, indicam a presença de carbonato (CO_3^{2-}) nos comprimentos de ondas $1465 - 1421\text{cm}^{-1}$ e 881cm^{-1} , fosfato de cálcio (PO_4^{3-}) que pode ser indicado por uma banda intensa localizado no comprimento de onda 1030cm^{-1} e HPO_4^{2-} indicado nos comprimentos de onda 1089 e 881cm^{-1} , não sendo encontrado nenhum pico referente a grupos de cianetos⁽⁹⁾.

Os resultados obtidos pela difração de raios X Figura 3 indicam AA presença de uma única fase identificada como hidroxiapatita (ICDD 09-4320) .

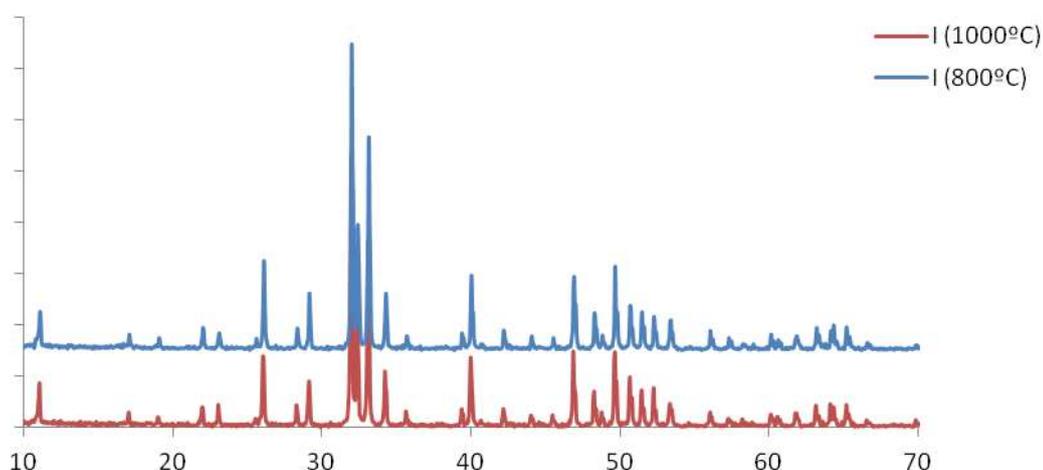


Figura 3. Difração de Raios –X a temperaturas de 800 e 1000°C

A maior influência da temperatura de calcinação para cinzas de ossos bovinos foi detectada em relação à área específica das partículas. O aumento da temperatura de calcinação de 800°C para 1000°C diminui a área específica de $11.864 \text{ m}^2/\text{g}$ para $3.015 \text{ m}^2/\text{g}$. Nos estudos reológicos avaliou-se o quanto a temperatura afetaria a viscosidade das suspensões.

ESTUDO REOLÓGICO DA SUSPENSÃO DE CINZAS DE OSSOS

A reologia das suspensões contendo 55, 60, 65 e 70% de cinza de ossos é mostrada na Figura 4. O comportamento observado neste estudo mostrou-se similar a pesquisa realizado por Lelièvre (1996)⁽¹⁰⁾. Os dados obtidos mostram que em baixas concentrações de cinza de ossos, 55% e 60% a suspensão apresenta um comportamento próximo a de um fluido newtoniano, pois a relação da taxa de cisalhamento e da tensão é uma praticamente linear. Para maiores concentrações

de cinza de ossos a suspensão passa a exibir a tendência a um comportamento pseudoplástico.

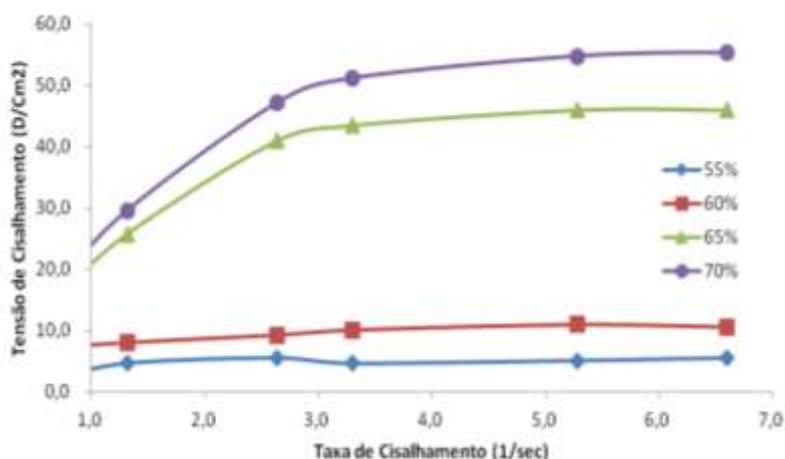


Figura 4. Comportamento reológico das suspensões com diferentes concentrações de sólidos (cinza de ossos calcinada a 1000°C)

A transição do comportamento Newtoniano para pseudoplástico pode ser atribuída ao aumento da concentração de sólidos, que devido ao grande número de interação entre as partículas dificulta a orientação das mesmas, resultando no aumento da viscosidade ⁽¹⁰⁾.

A adição de dispersante na suspensão de cinza de ossos, reduziu a viscosidade da suspensão, como era de espera. Nos resultados obtidos, a eficiência do silicato de sódio (A) foi menor quando comparada com outros dispersantes. A viscosidade mínima atingida pelo dispersante A ficou em torno de 800 cP, enquanto, a viscosidade mínima atingida pelos poliácridatos (B e C) aproximou-se de zero, para a formulação com 65% de sólidos. Conforme observa-se na Figura 5.

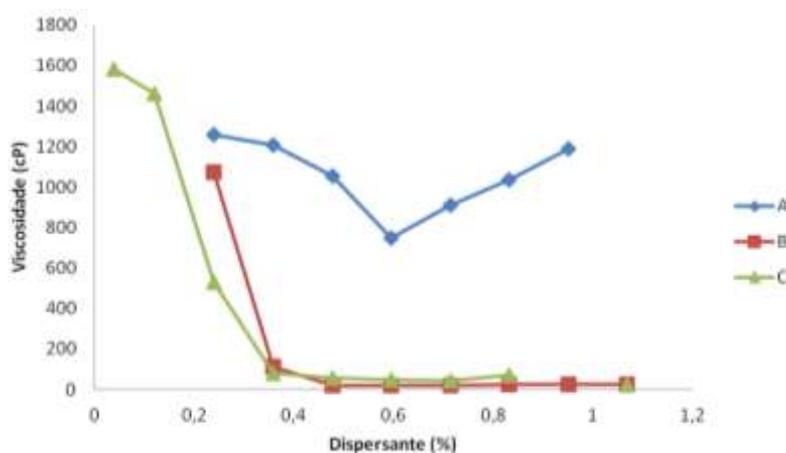


Figura 5 . Influência do dispersante na viscosidade de uma suspensão com concentração de 65% de cinza de ossos calcinadas a 1000°C (Taxa de cisalhamento 26,4 s⁻¹)

A Figura 8 ilustra a relação entre a viscosidade e a temperatura de calcinação. Verifica-se a cinza de ossos calcinada a 1000°C apresenta viscosidade menor a cinza de ossos calcinada a 800°C. Em relação à quantidade de dispersante, a calcinação mais elevada necessitou de uma menor quantidade de dispersante para atingir uma viscosidade próxima a zero. Isso ocorre devido à área específica, uma maior área superficial possui uma menor área de contato sólido líquido e precisa de maior quantidade de dispersante para o recobrimento total das partículas, tornando efetiva a força de repulsão entre elas. Enquanto que a menor área específica possui uma maior reatividade com o meio e necessita de uma menor quantidade de dispersante ⁽¹²⁾.

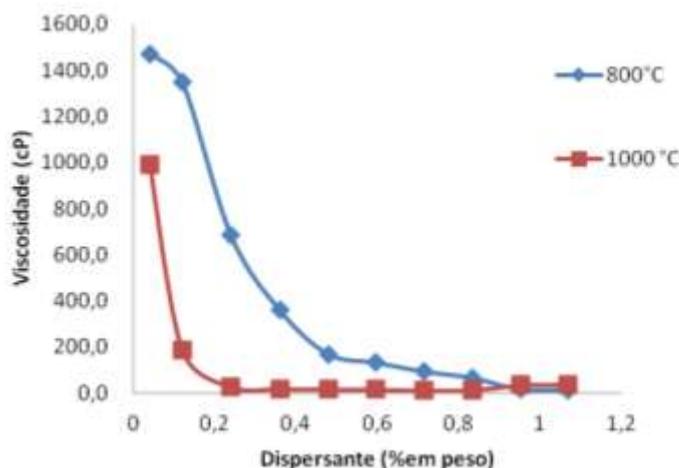


Figura 6. Avaliação da temperatura de sinterização em relação a viscosidade (concentração de pó 70% taxa de cisalhamento 26,4 s⁻¹)

CONCLUSÃO

As propriedades da cinza de ossos bovinos foram avaliadas por FT-IR, TGA e DRX em função da temperatura de calcinação. De acordo com os resultados obtidos por estas análises não há diferenças significativas nas propriedades físico-químicas do pó calcinado a temperaturas de 800°C e 1000°C. Por outro lado, o tratamento térmico afetou a área superficial das partículas havendo uma redução desta à medida que a temperatura de calcinação era elevada.

Entre os dispersantes testados, os poliacrilatos mostraram-se mais efetivos na defloculação das cinzas de ossos em relação ao silicato de sódio, chegando a atingir uma viscosidade próxima a zero, para uma concentração de 65% de pó.

Quanto maior a concentração de pó, maior a viscosidade das suspensões, com uma relação de 1% de sólidos gerando o aumento de 150cp na viscosidade. Também se pode concluir que a área superficial das partículas afeta a reologia das suspensões através da redução da viscosidade.

REFERÊNCIAS

- (1) Bragança, S. R; Bergmann, C. P; Produção de porcelana de ossos e caracterização de suas propriedades técnicas. *Cerâmica* 52, p.205-212, 2006.
- (2) Ballvé, M. P; Bragança, S. R. Novos fundentes para produção da porcelana de ossos. *Cerâmica* 56, p.57-65, 2010.
- (3) Hoshi, K. Fine structure of bone matrix calcification. *Journal of Oral Biosciences* . v 54, p. 19–24, 2012.
- (4) Ooi ,C.Y; Hamdi, M; Ramesh, S. Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone. *Ceramics International* 33 p.1171–1177, 2007.
- (5) Gomes C. M.; Reis. J. P; Luiz J. F; Oliveira, A. P. N. de; Hotza, D. Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas. *Cerâmica* 51, p.336-342, 2005.
- (6) Miranda, C. M. da Rocha. Argilas para Aplicação na Indústria de Louça Sanitária: design e
- (7) Cooper, J. J. Br. *Ceram. Trans.* 94, 4 p.165-168, 1995
- (8) Kusrini, E; Sontang, M.Characterization of x ray diffraction and electron spin resonance:Effects of sintering time and temperature on bovine hydroxyapatite. *Radiation Physics and Chemistry* 81, p.118–125, 2012.
- (9) Alatrasta, G.A. Preparação e estabilização de uma suspensão de porcelana de ossos. Dissertação para obtenção do grau mestre em Engenharia. Universidade de São Paulo (2008)
- (10) Lelièvre, F; Assollant, D. B; Chatier, T. Influence of power characteristics on the rheological behavior of hydroxyapatite slurries. *Journal of materials science: Materials in medicine* 7, p.489-494, 1996.

(11) Sadeghian, Z; Henrich ,J.G. Preparation of highly concentrated aqueous hydroxyapatite suspensions for slip casting. Journal of materials science. v. 40, n17, 2005.

(12) Reed, J.S. Principles of Ceramics processing. Ed. John Wiley & Sons. 2nd ed. 1998

CHARACTERIZATION AND STABILIZATION OF SUSPENSION OF BOVINE BONE ASH

ABSTRACT

The bovine bone powder is the main component in the production of bone china, which is known to be one of the finest and most expensive tableware. This special type of porcelain has unique aesthetic characteristics, among which stands out the whiteness, translucency and brightness. The properties of this porcelain, as well as its manufacture, depend on the characteristics of the bone ash. In this study the rheological properties of the suspensions using exclusively bovine bone ash were evaluated by testing the influence of the concentration of solids in suspension, the calcination temperature and the use of dispersing agents. It was found that the powder calcination temperature affects the rheology of the suspension by lowering the viscosity.

Key-words: Calcination, bovine bones, suspension, rheology