

## ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE DIFERENTES FORMULAÇÕES DE PORCELANA DE CINZA DE OSSOS

L.A. Carús, L. Bento, 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

*A porcelana de cinza de ossos é um produto amplamente aceito no mercado, pois suas qualidades, como a elevada resistência mecânica e alvura, a diferenciam das porcelanas de mesa comum. Sua formulação tradicional provém de uma receita inglesa, composta por 25% de caulim, 25% feldspato e 50% de cinza de ossos bovinos. Em alguns estudos, esta proporção é adaptada às condições regionais, otimizando-se a formulação de acordo com as matérias-primas disponíveis. Neste estudo avaliou-se o comportamento reológico de suspensões de porcelana de ossos, na qual o fundente feldspato foi parcialmente substituído por um fundente alternativo (espudomênio, wolastonita e vidro). Os resultados obtidos mostram que o comportamento reológico da porcelana é afetado pelo tamanho, formato, área específica e distribuição granulométrica das partículas em suspensão.*

*Palavras chave: Reologia, Porcelana de Ossos, Caracterização.*

### 1. INTRODUÇÃO

A porcelana de cinza de ossos é um produto amplamente aceito no mercado, pois suas qualidades, como a elevada resistência mecânica e alvura, a diferenciam das porcelanas de mesa comum. Sua formulação tradicional provém de uma receita inglesa, composta por 25% de caulim, 25% feldspato e 50% de cinza de ossos bovinos. Em alguns estudos, esta proporção é adaptada às condições regionais, otimizando-se a formulação de acordo com as matérias-primas disponíveis. Assim, normalmente, são acrescentadas quantidades variadas de outros materiais, como argilas plásticas e quartzo, para o aumento da plasticidade da massa da resistência à deformação pirolástica, respectivamente, e também de outros tipos fundentes <sup>(1)</sup>.

Na fabricação de porcelanas, o processamento de conformação mais utilizado pelas indústrias é denominado colagem por barbotina. Trata-se de um processamento realizado por via úmida que torna necessário o entendimento das propriedades reológicas das suspensões cerâmicas <sup>(2)</sup>.

A adição de matérias-primas à barbotina provocam mudanças nas propriedades reológicas da suspensão formada. No entanto os valores de viscosidade, tixotropia e densidade das barbotinas devem ser mantidos dentro de limites estreitos, com intuito de se obter uma maior homogeneização da massa, redução de defeitos no produto acabado, melhor controle das propriedades cerâmicas e a redução dos custos envolvidos na produção <sup>(3)</sup>.

Neste estudo as diferentes formulações testadas tiveram as suas propriedades técnicas e reológicas caracterizadas. Especial atenção foi dada à influência da granulometria, área de superfície específica, concentração de sólidos e quantidade de dispersante utilizado. As matérias-primas foram caracterizadas por Difração de raios X, e espectroscopia de infravermelho (FTIR). Os resultados obtidos mostraram que tipo e quantidade de matérias-primas utilizada e a proporção de dispersante influenciam de modo específico o comportamento reológico da suspensão.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo, quatro formulações de porcelana de ossos foram desenvolvidas com intuito de avaliar o comportamento reológico das mesmas. A classificação das diferentes formulações esta descrita na Tabela 1.

A formulação A, serviu como base para formulações B, C e D, as quais tiveram parte do feldspato substituído por outro tipo de fundente (espudomênio, wolastonita, vidro). Em todas as formulações acrescentou-se 1% de ballclay sobre o peso total da massa da porcelana.

**Tabela 1.** Proporção de matérias-primas nas formulações

| <i>Formulações (% em massa)</i> | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>D</i> |
|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| <i>Cinza de ossos</i>           | 50%      | 50%      | 50%      | 50%      |
| <i>Caulim</i>                   | 25%      | 25%      | 25%      | 25%      |
| <i>Feldspato Potássico</i>      | 25%      | 15%      | 15%      | 15%      |
| <i>Espudomênio</i>              | -        | 10%      | -        | -        |
| <i>Wolastonita</i>              | -        | -        | 10%      | -        |
| <i>Vidro</i>                    | -        | -        | -        | 10%      |

No preparo das suspensões utilizou-se o percentual de 70% de sólidos e 30% de água deionizada, as suspensões ainda tiveram um acréscimo de 0,15% de dispersante (Disperlan L.A Lambra S/A).

As massas foram homogeneizadas em moinho CT -242 ( Servitech) durante 5 minutos. Posteriormente os ensaios de viscosidade cinemática em copo ford ( Mallinckrodt- BYK n°4), densidade foram realizados em triplicata para cada formulação.

O comportamento reológico das suspensões foi caracterizado por viscosímetro Brookfield (modelo LVDV-II com adaptador para pequenos volumes, spindle SC4-18). As amostras foram cisalhadas a uma taxa  $132 \text{ s}^{-1}$  durante 1 minuto, posteriormente as suspensões ficaram em descanso por 10 segundos.

O ensaio teve inicio a uma taxa de cisalhamento de  $0,7 \text{ s}^{-1}$ , após 10 segundos aumentava-se a rotação do viscosímetro até atingir a taxa de cisalhamento  $132 \text{ s}^{-1}$ , retornando ao valor inicial pela sequencia inversa.

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

A taxa de colagem das massas cerâmicas em função do tempo foi medida durante 3 minutos. As peças resultantes do processo de colagem permaneceram 24 horas ao ar livre e posteriormente 24 horas em estufa a  $110^\circ\text{C}$  para a secagem.

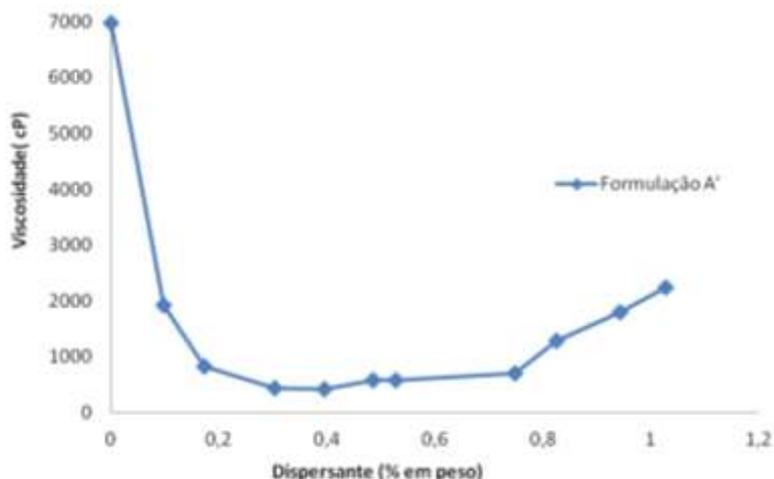
A temperatura de sinterização das peças foi definida de acordo com a bibliografia e o tipo de fundente utilizado. A taxa de aquecimento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  e o patamar de 1hora foram mantidos para todos os fundentes testados. Também foram realizados ensaios de absorção de água e retração linear. A porosidade aparente das peças foi avaliada pelo método de Arquimedes.

As matérias primas utilizadas no desenvolvimento desta pesquisa foram caracterizadas por granulometria a laser (CILAS modelo 1180), área superficial específica pelo método B.E.T. (Quantachrome, Nova 1000) e difração de raios -X (Philips modelo X'Pert).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ilustrada na Figura 1, a curva de dispersão da formulação A exhibe a influencia do dispersante sobre a viscosidade aparente da suspensão. Conforme pode ser observado o acréscimo de dispersante reduz a viscosidade da suspensão até um ponto mínimo. Após este ponto, continuas adições de dispersante provocam um aumento na viscosidade por meio da reaglomeração das partículas <sup>(3)</sup>.

De acordo com Bragança (“s.d”) a dispersão das suspensões cerâmicas até o ponto mínimo da curva reduz a possibilidade de ajustes na viscosidade <sup>(4)</sup>.



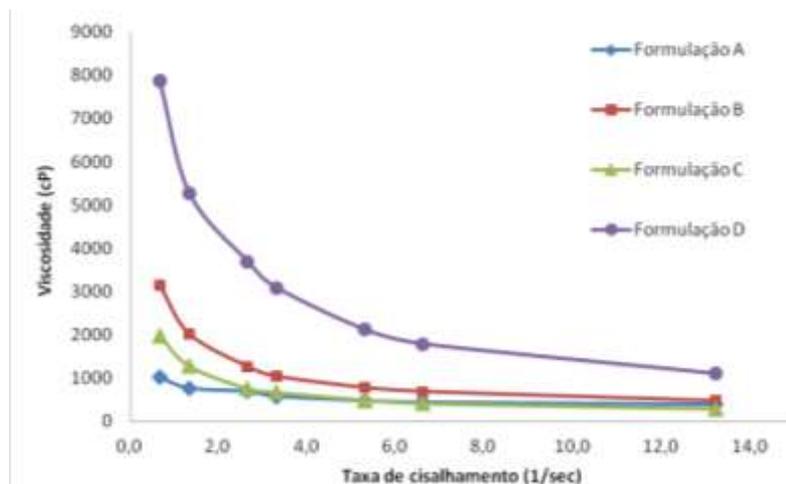
**Figura 1.** Curva de dispersão da Formulação A'

Observa-se na Figura 1 que o mínimo da curva é atingido quando o percentual de dispersante é 0,4%. Neste estudo, as Formulações descritas na Tabela 1 foram homogeneizadas utilizando um percentual de dispersante de 0,15%, valor abaixo do mínimo encontrado, deste modo foi possível realizar ajustes para que as viscosidades das suspensões atingissem uma faixa de 600 a 900 cP, valores estes estimados pelas indústrias de porcelana.

A Figura 2 ilustra as curvas reológicas das formulações descritas na Tabela 1. Conforme a Figura 2 a viscosidade aparente da suspensão diminui a medida que a taxa de cisalhamento aumenta este tipo de comportamento é denominado pseudoplástico e pode ser observado em das formulações testadas.

É possível inferir pela Figura 2 que a substituição parcial do fundente feldspato aumentou a viscosidade aparente das suspensões.

Segundo Joaquim, *et. al* (2001) alterar matérias-primas modifica a distribuição do tamanho de partículas, e este é um dos fatores que afeta a curva de dispersão e a reologia das suspensões (5).



**Figura 2.** Curva reológica das suspensões contendo diferentes fundentes.

A granulometria dos fundentes estudados esta descrita na Tabela 2. Observa-se que o componente da formulação B, espudomênio, apresenta o menor diâmetro médio de partículas. Tallon *et. al* (2010) explica que a redução do diâmetro das partículas aumenta área superficial da mesma, e como consequência tem-se um aumento na viscosidade aparente das suspensões<sup>(6)</sup>.

Os dados do autor conferem com os resultados obtidos. A área específica do espudomênio, exibida na Tabela 3, é maior que os demais fundentes testados.

**Tabela 2.** Análise granulométrica dos agentes fundentes

|                              | <i>Feldspato</i> | <i>Espudomênio</i> | <i>Wolastonita</i> | <i>Vidro</i> |
|------------------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------|
| <b><i>Diâmetro 10%</i></b>   | 1.88 mu          | 0.88 mu            | 5.01 mu            | 1.20 mu      |
| <b><i>Diâmetro 50%</i></b>   | 18.97 mu         | 4.50 mu            | 28.36 mu           | 8.03 mu      |
| <b><i>Diâmetro 90%</i></b>   | 56.39 mu         | 12.96 mu           | 153.58 mu          | 31.77 mu     |
| <b><i>Diâmetro Médio</i></b> | 24.57 mu         | 5.85 mu            | 55.26 mu           | 12.63 mu     |

Verifica-se na Tabela 2, que a wolastonita, componente da Formulação C, apresentou o maior diâmetro de partículas.

Isso ocorreu devido ao principio físico da técnica de granulometria a laser reporta o formato acicular das partículas de wolastonita, como um equivalente ao diâmetro esférico, podendo ter ocasionado pequenas distorções neste resultado.

Devido a sua morfologia, a wolastonita também apresenta a menor área específica, desde modo, a menor área de contato sólido líquido. O que justifica o fato desta suspensão não ter tido grande aumento na viscosidade aparente.

**Tabela 3.** Superfície específica (SE)

|  | <i>Feldspato</i> | <i>Espodomênio</i> | <i>Wolastonita</i> | <i>Vidro</i> |
|--|------------------|--------------------|--------------------|--------------|
| <i>Superfície específica (m<sup>2</sup>/g)</i> | 3.988            | 5.047              | 0.266              | 3.820        |

Embora a granulometria do vidro (Tabela 2) e a área superficial (Tabela 3), seja as que mais se assemelham com a do feldspato. A formulação D apresentou uma elevada viscosidade, e tixotropia o que impossibilitou seu escoamento em copo Ford, conforme pode-se observar na Tabela 4.

De acordo com Bragança e Bergmann (2008) a adição de vidro em suspensões cerâmicas promove um aumento no pH da suspensão dificultando o controle reológico da barbotina<sup>(7)</sup>.

**Tabela 4.** Escoamento em copo Ford

|   | <i>Formulação A</i> | <i>Formulação B</i> | <i>Formulação C</i> | <i>Formulação D</i> |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| <i>Tempo de escoamento em copo Ford (n°4)</i> | 01:22               | 02:22               | 01:11               | -                   |

A Tabela 5 ilustra a densidade das suspensões avaliadas, onde é possível observar que as formulações testadas apresentam em média uma densidade de 1,80 g/cm<sup>3</sup>. De acordo com Amarante (2001) a densidade das suspensões devem se situar numa faixa de 1,75 a 1,85 g/cm<sup>3</sup><sup>(8)</sup>.

A taxa de cisalhamento de 0,7<sup>s-1</sup> foi utilizada para obter os dados de viscosidade aparente descrita na Tabela 5.

Observa-se, na Tabela 5, que as Formulações B e C exibem uma elevada viscosidade juntamente com uma rápida formação de parede. Segundo Hermann (1989) a formação de paredes muito espessas em um curto intervalo de tempo podem ser resultados de uma má dispersão e/ou uma elevada tixotropia<sup>(9)</sup>.

**Tabela 5** Propriedades Reológicas das suspensões

| <i>Formulações</i>                               | <i>Formulação A</i> | <i>Formulação B</i> | <i>Formulação C</i> | <i>Formulação D</i> |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| <i>Densidade da suspensão (g/cm<sup>3</sup>)</i> | 1,7958              | 1,8042              | 1,8167              | 1,8024              |
| <i>Formação de parede (mm/min)</i>               | 3,58                | 5,13                | 3,58                | 5,32                |
| <i>Viscosidade (cP)</i>                          | 1024,0              | 3584,0              | 1984,0              | 7872,0              |
| <i>Viscosidade (cP) ajustada</i>                 | 832,0               | 576,0               | 784,0               | 512,0               |

O ajuste da viscosidade das suspensões deu-se com acréscimo de dispersante. Para formulações A e C foi acrescido 0,03% de dispersante. O total de dispersante utilizado foi de 0,18%. Para as formulações B e D o acréscimo de 0,05% de foi necessário. O total de dispersante utilizado nessas suspensões foi de 0,2%. Na formulação B, a viscosidade foi ajustada com acréscimo de 0,01% de defloculante. Com estes percentuais as suspensões testadas não se atingem o mínimo da curva de dispersão sendo possível a realização de novos ajustes.

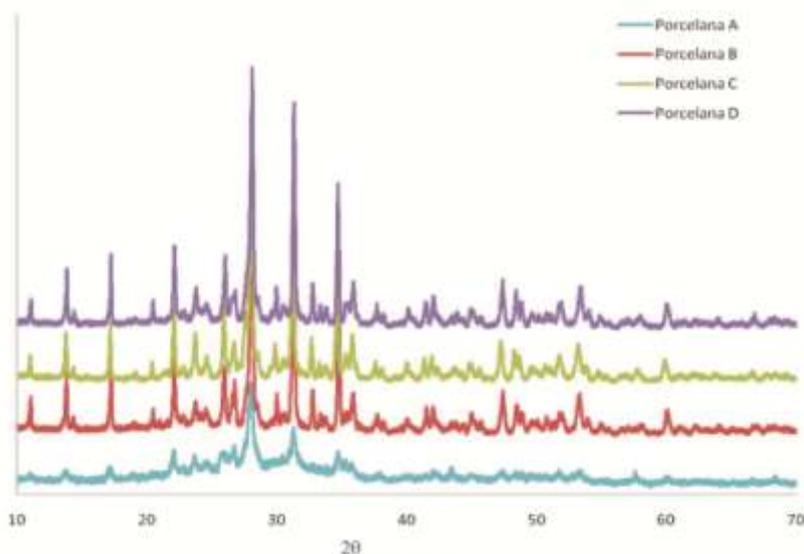
A temperatura de sinterização das peças foi definida de acordo com a literatura <sup>(10)</sup> e com o tipo de fundente utilizado.

Verifica-se na Tabela 6, que as formulações testadas apresentam absorção de água inferior a 0,5%, este é um dos parâmetros estimados para as porcelanas. Os dados obtidos por meio da retração linear juntamente com a baixa porosidade aparente, indicam que as peças cerâmicas alcançaram a gresificação desejada.

**Tabela 6** Propriedades das peças sinterizadas

|   | <i>Formulação A</i> | <i>Formulação B</i> | <i>Formulação C</i> | <i>Formulação D</i> |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| <i>Temperatura de sinterização (°C)</i>   | 1250                | 1200                | 1200                | 1240                |
| <i>Absorção de água peça queimada (%)</i> | 0,18                | 0,25                | 0,21                | 0,13                |
| <i>Porosidade Aparente (%)</i>            | 0,26                | 0,6                 | 0,50                | 0,32                |
| <i>Retração linear após queima (%)</i>    | 13,0                | 13,55               | 15,88               | 16,42               |

A análise cristalográfica das formulações de porcelana de ossos estudadas é apresentada na Figura 3. Conforme pode ser observado na Figura 3, todas as formulações apresentaram as fases. anortita (IC-DD 01-086-1650) e tri-cálcio fosfato- $\beta$  ( IC- DD 09-169).



**Figura 3.** Difratograma

## CONCLUSÕES

As propriedades reológicas das diferentes formulações da porcelana de ossos foram avaliadas em relação à substituição parcial do fundente feldspato. Os resultados obtidos mostraram que a reologia das suspensões é afetada pelo tamanho, formato, área específica e distribuição granulométrica das partículas. Embora a distribuição granulométrica e a área específica do vidro tenha sido similar ao do feldspato, a suspensão na qual o vidro foi utilizado como fundente apresentou maior viscosidade e tixotropia quando comparada com as demais formulações. Novos estudos devem ser realizados com intuito de compreender as reações que ocorrem nesta suspensão.

Os resultados de absorção de água, retração linear, e porosidade aparente mostraram-se satisfatórios, tendo em vista que os dados obtidos encontram-se dentro dos parâmetros estimados para porcelanas.

O uso de parcial de fundentes alternativos nas formulações de porcelana de ossos não ocasionou a formação de novas fases. Entretanto formulação que utiliza somente feldspato apresenta maior quantidade de fases de fases vítreas formadas.

## 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) Gomes, C. M; Reis, J. P dos; Luiz , J. F; Oliveira, A. P. N; Hotza, D. Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas. *Cerâmica* 51 p. 336-342, 2005.
- (3) Miranda, C. M. da Rocha . Argilas para Aplicação na Indústria de Louça Sanitária: design e fabrico. Dissertação para obter o título de mestre em Engenharia cerâmica e do vidro. Universidade de Aveiro, 2008.
- (4) Bragança, S.R. Apostila sobre propriedades das barbotinas e da colagem. Material didático utilizado nas aulas de Cerâmicos II. Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS.
- (5) Manuel, J ; Ribeiro, P.M; Abrantes, J.C. Castro. Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo. *Cerâmica Industrial* v.6, 2001.
- (6) Tallon, C; Limacher, M; Franks, G. V. Effect of particle size on the shaping of ceramics by slip casting .*Journal of the European Ceramic Society* v. 30, p. 2819–2826, 2010.
- (7) Bragança, S. R; Bergmann, C. P. Porcelain Casting Slips Formulated with Waste Glass Int. *J. Appl. Ceram. Technol.* v6, p. 264–269, 2009.
- (8) Amarante, J. Massas cerâmicas. Apostila do SENAI Mário Amato, São Bernardo de Campos/SP, 2001.
- (9) Herrmann, R. Slip casting in practice. *Ceramics Monographs- Handbook of Ceramics*, Verlag Schimdt GmbH Freiburg i. Brg. 1989
- (10) M. P. Ballvé, S. R. Bragança Novos fundentes para produção da porcelana de ossos *Cerâmica* 56 (2010) 57-65