

## **INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE CONTROLE REOLÓGICO SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICAS DA PORCELANA DE OSSOS**

**L. A. Carús; L. S. Bento; S.R. Bragança.**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Osvaldo Aranha 99, Porto Alegre - RS, Brasil

laucarus@gmail.com

### **RESUMO**

*A colagem por barbotina é um dos métodos mais empregados na manufatura da porcelana de ossos. Esse processamento é realizado por via úmida, o que torna de assaz importância o entendimento e o controle da natureza reológica das suspensões cerâmicas. O processo de colagem baseia-se no princípio que as partículas cerâmicas de uma suspensão (barbotina) consolidam-se após a parte líquida da mesma ser removida por um molde absorvente, normalmente, gesso. As características das peças formadas dependem diretamente da razão sólido/água e de outros agentes que são adicionados à barbotina. Este trabalho avaliou a colagem por barbotina de uma porcelana de ossos, entre os parâmetros estudados para o controle do processo encontram-se: reologia da suspensão, viscosidade, densidade e tempo de formação de parede. Os resultados encontrados mostraram que uma barbotina dispersa corretamente permite a formação de um produto colado com ausência de defeitos como parede irregular, porosidade elevada, entre outros.*

**Palavras-Chave:** colagem, propriedades, reologia, caracterização.

## INTRODUÇÃO

Dentre os métodos de conformação utilizados na fabricação de cerâmicos a colagem por barbotina é um dos processos mais empregados na manufatura da porcelana de ossos. Isso, por que por meio deste processo é possível modelar peças com formas bastante complexas, paredes finas e uniformes [1]. Esta técnica baseia-se no princípio que as partículas cerâmicas de uma suspensão (barbotina) consolidam-se após a parte líquida da mesma ser removida por um molde absorvente, normalmente, gesso [2].

Embora a colagem seja uma técnica bastante conhecida para que o produto formado seja de qualidade é necessário ter sobre controle os parâmetros reológicos da barbotina e os parâmetros do processo de conformação [3]. Entre os parâmetros de controle de uma suspensão cerâmica destacam-se viscosidade, tixotropia, densidade e temperatura das barbotinas [4]. Esses parâmetros são mantidos dentro de limites estreitos, sendo que em meio industrial chegam a ser medidos a cada 30 minutos.

As barbotinas cerâmicas são compostas por pó cerâmico, aditivos de modelagem e água. Nas formulações de porcelana de ossos tradicionais o percentual dos componentes sólidos é dado por 50% ossos bovinos calcinados, 25% caulim e 25% feldspato (na Inglaterra “*Cornish Stone*”). Em alguns casos, pode-se diminuir ou aumentar o percentual de ossos na composição, ou acrescer quantidades variadas de outros materiais, como argilas plásticas e quartzo, para o aumento da plasticidade da massa e da resistência à deformação pirolástica, respectivamente.

O processo de colagem pode ser descrito em quatro etapas: preenchimento do molde, formação de parede, vazamento e consolidação do corpo cerâmico [5]. Neste método, o mecanismo de formação de parede e às características do sólido depositado dependem, diretamente, das propriedades do molde e da barbotina cerâmica [4]. A dispersão inadequada da barbotina gera peças defeituosas, com propriedades indesejadas, observadas após a sinterização, por defeitos ocorridos durante o processo de conformação [1].

Este trabalho tem como objetivo o estudo do comportamento de uma formulação de porcelana de ossos durante o processo de conformação por colagem e suas etapas. Para isso, tanto os parâmetros reológicos da barbotina cerâmica (viscosidade, densidade, taxa de colagem) quanto as peças sinterizadas resultantes do processo de colagem foram caracterizadas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O material ósseo empregado neste estudo provém de uma fábrica localizada no Rio Grande do Sul e tratar-se de um resíduo do corte e polimento de ossos bovinos. Essa matéria-prima foi calcinada em laboratório em forno elétrico a 1000°C, com taxa de aquecimento de 2,5°C/min e patamar de 1 hora. Após a calcinação, o pó de ossos foi moído por via úmida até que 90% de suas partículas atingissem uma granulometria inferior a 14µm, conforme recomenda literatura [6], e seco em estufa por 24 horas.

A formulação de porcelana de ossos desenvolvida seguiu a receita tradicional inglesa (50% ossos bovinos calcinados, 25% caulim e 25% feldspato), porém, sobre o peso total da formulação testada foi acrescido 1% de argila plástica do tipo *ballclay*.

No preparo da barbotina utilizou-se um percentual de 70% de sólidos para 30% de água deionizada. A dispersão da barbotina foi realizada pela ação de poliacrilato, a quantidade de dispersante utilizado foi de 0,2%. O dispersante escolhido foi o Disperlan L.A da marca Lambra S/A, pois, a eficácia deste defloculante sobre suspensões de ossos calcinados já havia sido reportado em estudos anteriores [7].

O comportamento reológico da barbotina formada foi caracterizado por viscosímetro Brookfield (modelo LVDV-II com adaptador para pequenos volumes, spindle SC4-18). Este ensaio teve início a uma taxa de cisalhamento de 0,7 s<sup>-1</sup>, seguido de um aumento na rotação a cada 30 segundos, até atingir 132 s<sup>-1</sup>. Os ensaios de densidade e formação de parede (mm) em função de tempo (3 min) também foram realizados.

As amostras resultantes do processo de colagem foram sinterizadas a uma temperatura de 1250 °C. A taxa de aquecimento utilizada foi 1,5°C/min com o patamar de 1 hora.

Para caracterização física da porcelana de ossos foram executados os ensaios de absorção de água (ASTM C-373/94-88), retração linear seguiu (ASTM C – 210/95), porosidade aparente (ASTM C 373/94-88) e resistência à flexão em quatro pontos. Para este último ensaio dez corpos-de-prova foram confeccionados, as peças foram superdimensionadas devido ao seu método de conformação, e apresentavam aproximadamente as seguintes medidas 25 x 70 x 12 mm. Para o cálculo de resistência à flexão ( $\sigma_{flexão}$ ) a Equação 1 foi utilizada.

$$\sigma = \frac{3}{2} \times \frac{P \times (L-l)}{b \times d^2}$$

(Equação 1)

Onde:

$\sigma$  = tensão máxima de ruptura (MPa);

$P$  = carga máxima aplicada (N);

$b$  = base do corpo-de-prova (mm);

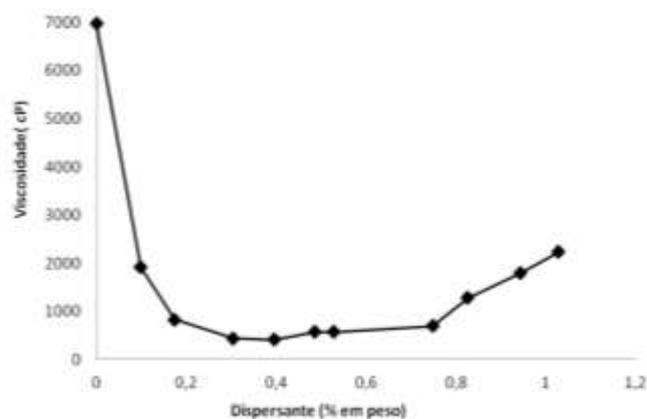
$d$  = altura do corpo-de-prova (mm);

$l$  = distância entre os apoios superiores (mm);

$L$  = distância entre os apoios inferiores (mm).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva de defloculação da porcelana de ossos, ilustrada na Figura 1, mostra que até o percentual de 0,3% de dispersante ocorre à redução da viscosidade aparente da suspensão. Porém, após este ponto a continuação da adição do aditivo ocasiona uma elevação nos valores de viscosidade. A adição de dispersante a barbotina além do ponto mínimo pode ocasionar um aumento na viscosidade por meio da reaglomeração das partículas [4]. Além disso, a possibilidade de ajuste na viscosidade aparente da suspensão fica reduzida, não sendo esta uma prática comum no meio industrial. Assim, as barbotinas são dispersas num ponto acima do mínimo, onde os valores de viscosidade possam atingir uma faixa entre 600 a 900 cP, evitando possíveis segregações, em decorrência das diferenças na granulometria [8].

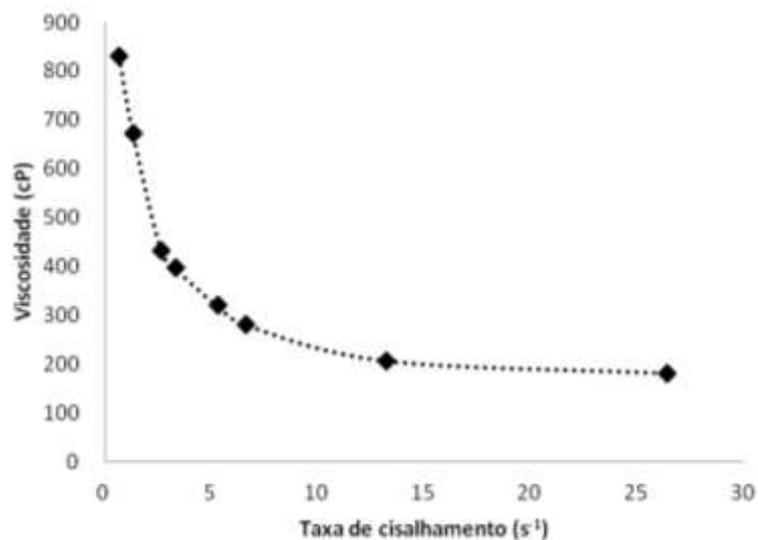


**Figura 1-** Curva de defloculação de uma barbotina de porcelana de ossos  
(Taxa de cisalhamento  $0,7s^{-1}$ )

Infere-se pelas Figuras 1 e 2 que o percentual de 0,2% de dispersante esta dentro dos valores propícios para trabalhabilidade da barbotina. Isso, porque além deste ponto estar acima do mínimo da curva, com esta quantidade de defloculante a viscosidade atinge o valor de ~800 cP .

A Figura 2 exibe a tendência da curva de viscosidade aparente por taxa de cisalhamento, a mesma, retrata uma redução na viscosidade à medida que a taxa de cisalhamento aumenta. Esse comportamento é característico de fluidos pseudoplásticos, e pode ser observado na maioria das suspensões cerâmicas de uso industrial [9].

A picnometria registrou uma densidade de 1,79 g/cm<sup>3</sup> para a barbotina de porcelana de ossos, este dado confere com os registrados pela literatura para porcelanas, os quais, segundo Amarante [10], devem se situar numa faixa entre 1,75 e 1,85 g/cm<sup>3</sup>.



**Figura 2-** Curva de viscosidade por taxa de cisalhamento ( 0,2% de dispersante)

No ensaio de formação de parede em função do tempo a espessura do colado atingiu uma média de ~ 1 mm por minuto (Figura 3). Quando a barbotina é vertida no molde, a sucção imposta pela capilaridade do gesso faz com que aja a formação e compactação de uma camada do sólido sobre a parede do molde. A permeabilidade desta camada juntamente com a sucção exercida pelo molde determina a espessura da peça e o tempo de colagem. A medida da espessura formada pelo tempo dá a taxa de colagem [3].

De acordo com Hermann a formação de paredes muito espessas em um curto intervalo de tempo pode ser resultado da falta de dispersão e/ou uma elevada tixotropia [11].

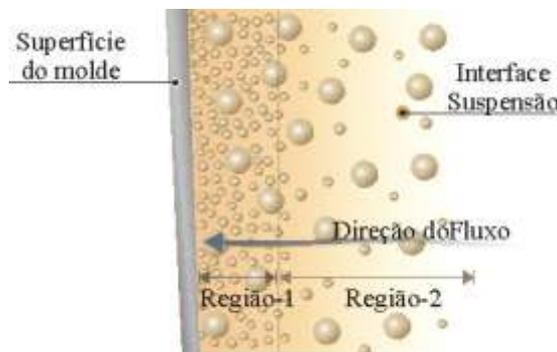
Os resultados encontrados no ensaio de formação de parede encontram-se dentro dos parâmetros aceitos para o processo de colagem. No entanto, estudos comprovam que o

aumento no tempo de moagem pode influenciar diretamente o tempo de colagem das peças.



**Figura 3** - Ensaio de formação de parede

Segundo Ferreira [12], no processo de colagem, a diminuição do tamanho de partículas leva a uma maior obstrução da capilaridade do molde. Reed [2] afirma que menores partículas levam a um menor diâmetro do raio do capilar da parede formada, o que dificulta a percolação da água. A distribuição granulométrica contendo partículas mais finas favorece a obstrução da porosidade superficial do molde de gesso, comprometendo a ação da capilaridade do mesmo, deste modo, aumenta-se o tempo de formação de parede (Figura 4).



**Figura 4** – Modelo esquemático para explicar o efeito de obstrução do molde

A Figura 5 ilustra um dos resultados do ensaio de formação de parede, as peças confeccionadas durante esta etapa evidenciam a qualidade da dispersão. A peça desenvolvida apresentou formação de parede com espessura uniforme ao longo de toda superfície de contato molde/babotina, além disso, apresentou características como firmeza do colado, facilidade de destaque do molde, ausência de ondulações e de poros causados por bolhas de ar.



**Figura 5** – Peça resultante do processo de colagem

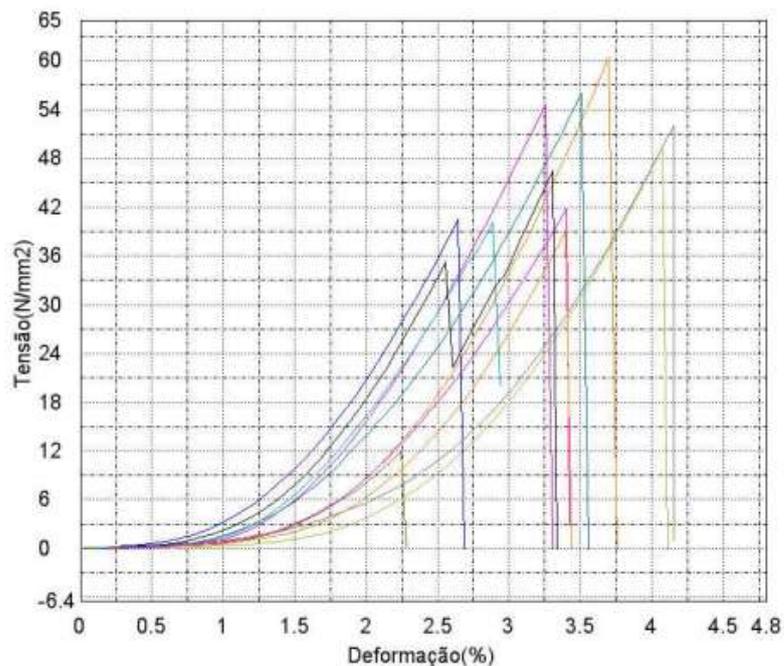
Os dados encontrados para as análises de porosidade aparente, absorção de água e retração linear do colado sinterizado estão apresentados na Tabela 1.

O resultado obtido para absorção de água mostra que os corpos-de-prova encontram-se dentro do padrão que define uma cerâmica como porcelana, ou seja, absorção de água é inferior a 0,5%. Os dados encontrados para retração linear mostram que a formulação apresentou uma retração de 13%, este valor está de acordo com a retração esperada para a conformação por via úmida.

**Tabela 1** – Propriedades físicas do colado sinterizado

Porosidade aparente	0,26%
Absorção de água	0,18%
Retração linear	13,0%

Os resultados experimentais do ensaio de resistência à flexão, **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, mostram que os corpos-de-prova desenvolvidos pelo método de colagem apresentam resistência mecânica apropriada, a média encontrada para este ensaio foi de 49,04 MPa. Esse valor está acima do exigido pela norma de porcelanatos (>45MPa). No entanto, pesquisas publicadas obtiveram resultados de resistência à flexão, para porcelana de ossos, superiores ao encontrado neste estudo. Conforme os dados reportados por Bragança e Bergmann [13] a formulação testada por eles atingiu valores próximos a 71 MPa. Salienta-se que o método de conformação utilizado pelos autores foi prensagem uniaxial com pressão de 20 MPa. A diferença entre os valores obtidos neste trabalho em relação à referência podem estar relacionados a quantidade e tamanho de defeitos existentes nos corpos-de-prova como por exemplo porosidade fechada e aberta, acabamento superficial, entre outros.



**Figura 6** – Ensaio de resistência a flexão para 10 corpos-de-prova

## CONCLUSÕES

A formulação de porcelana de ossos estudada atingiu parâmetros semelhantes ao recomendado para as barbotinas de uso industrial. A defloculação adequada foi encontrada com o percentual de 0,2% de dispersante a uma concentração de sólidos de 70%. A curva de comportamento reológico ( taxa de cisalhamento por viscosidade aparente) mostrou que esta trata-se de um fluido caracterizado como pseudoplástico.

Com o estudo da reologia as peças produzidas por colagem de barbotina apresentaram características e qualidade considerada adequada para padrões que determinam as cerâmicas como porcelanas.

Os resultados experimentais dos ensaios de resistência à flexão mostram que as peças apresentam resistência mecânica com valores superiores ao exigido pela norma de porcelanatos (>45MPa).

As peças desenvolvidas pelo método de colagem por barbotina atingiram os valores de porosidade e absorção de água típicos para serem considerados como porcelanas.

## REFERÊNCIAS

- [1] J. Catafesta; et al. Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais. *Cerâmica* 53, p. 29-34 (2007).
- [2] J. S. Reed, *Principles of Ceramics Processing*, John Wiley & Sons, Inc., NY (1995).
- [3] 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 – s.d
- [4] Miranda, C. M. da Rocha. *Argilas para Aplicação na Indústria de Louça Sanitária: design e fabrico*. Portugal, 2008. Dissertação (mestrado em engenharia cerâmica) Universidade de Aveiro.
- [5] Wardell, S. *Porcelain and Bone China*. Ramsbury; Crowood Press, p.176.2004
- [6] Cooper, J. J. Bone for Bone China. *British Ceramic Transactions*, v. 94, n. 4, p. 165 - 168, May. – 1995
- [7] L.A. Carús, L. Bento, A.S. Takimi, S.R Bragança. Caracterização e estabilização de suspensão de pó de ossos bovinos p. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica. p.49-58. 2012
- [8] Carty, M.W; Senapati U., *Porcelain*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 1, 3-20, 1998
- [9] Barba, A.; Beltran, V.; Felíu, C.; et al.; *Materias primas para fabricacion de soportes de baldosas cerámicas*. 2ª ed.Castellón: Instituto de Tecnologia Cerámica. 2002
- [10] Amarante, J. *Massas cerâmicas*. Apostila do SENAI, São Bernardo de Campos/SP, 2001.
- [11] Hermann, R. Slip casting in practice. *Ceramics Monographs- Handbook of Ceramics*, Verlag Schimdt GmbH Freiburg i. Brg 1989.
- [12] Ferreira, J.M.F. Role of the clogging effect in the slip casting process. *Journal of the European Ceramic Society* Volume 18, Issue 9, 1998, Pages 1161–1169
- [13] Bragança, S, R; Bergmman, C, P. Produção de porcelana de ossos e caracterização de suas propriedades técnicas. *Cerâmica* 52, 322 (2006) 205-212

## **Influence of rheological parameters on physical properties of bone china**

***L. A. Carús; L. S. Bento; S.R. Bragança.***

Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Osvaldo Aranha 99, Porto Alegre - RS, Brasil

laucarus@gmail.com

### **ABSTRACT**

The slip casting is one of the most used methods for bone china manufacturing. This process is performed wet which makes it rather important to understand and control the rheological nature of ceramic suspensions. The bonding process is based on the principle that ceramic particles from a suspension (slip) consolidate itself after the liquid part is removed by a plaster mould. The characteristics of the formed parts directly depend on the solid /water ratio and other agents that are added to the slip. This study evaluated the slip casting of a bone china, and among the studied parameters for the process control are: the ceramic suspension rheology, viscosity, density, and time needed for wall formation. The results showed that a slip dispersed properly enables the formation of a bonded product with the absence of defects such as uneven wall, high porosity, among others.