

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

RENATA VENDRAMINI GONÇALVES

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE CALCINADO DE OSSOS BOVINOS E
OS EFEITOS DE SEU ACRÉSCIMO Á MASSA CERÂMICA DE
PORCELANATO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2015

RENATA VENDRAMINI GONÇALVES

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE CALCINADO DE OSSOS BOVINOS E
OS EFEITOS DE SEU ACRÉSCIMO À MASSA CERÂMICA DE
PORCELANATO

Trabalho de Conclusão de Curso, do Curso de Engenharia de Materiais do Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais (DAEMA) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Berti (UTFPR-LD).

Co-orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa (Poli-USP).

LONDRINA

2015



Ministério da Educação Universidade
Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina Coordenação de Engenharia
de Materiais



TERMO DE APROVAÇÃO

Estudo da obtenção de calcinado de ossos bovinos e os efeitos de seu
acréscimo à massa de porcelanato.

Por

Renata Vendramini Gonçalves

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no dia 03 de dezembro de 2015 ao Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Cleberson Cipriano de Paula

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof.^a Dr. Pollyane Marcia de Souto

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Lucas Freitas Berti

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de
Materiais) Orientadora

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino

Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia de
Materiais

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a meus pais, Marilena e Roberto, por terem me dado todo o amor, apoio e suporte necessários para que eu pudesse fazer minhas próprias escolhas e traçar o meu destino. Alcancei objetivos, concretizei sonhos e lutei durante toda esta jornada, sempre com eles ao meu lado. Por isso, meu sincero agradecimento a eles que são os grandes responsáveis por quem eu me tornei.

Ao Prof. Dr. Douglas Gouvêa minha eterna gratidão e admiração, pois sem ele, nada disso poderia ter-se tornado realidade. Ele acreditou em mim e no meu trabalho, sem ao menos me conhecer. Obrigada pelos conhecimentos e vivências compartilhados, pela disponibilidade do seu tempo na execução deste trabalho e por me fazer acreditar no meu potencial. Trata-se de um educador que ama o que faz e eu agradeço por ter me tornado sua aluna.

Ao Prof. Dr. Lucas Berti, meu reconhecimento como professor e orientador, por sempre me questionar, fazer perguntas e me instigar a pensar sozinha, buscar minhas próprias soluções para os problemas e nunca me dar respostas prontas. Isto me fez amadurecer como aluna.

Assim, fica claro que devo muito a eles, meus professores, por ensinarem, por dividirem experiências, por compartilharem conhecimentos e por acreditarem sempre que a educação é a chave para um futuro melhor. Obrigada por expandirem meus horizontes e criarem um mundo cheio de novas possibilidades.

E por último, mas não menos importante, meus amigos. Obrigada pela convivência diária, pelas horas de estudo, pelo suporte emocional e por fazer meus dias mais felizes. Nós crescemos juntos, amadurecemos juntos e vencemos essa batalha juntos. Então, obrigada por fazerem parte da minha vida, essa conquista é nossa.

RESUMO

GONCALVES, Renata V., Estudo da obtenção de calcinado de ossos bovinos e os efeitos de seu acréscimo à massa de porcelanato. 2015. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2015.

Atualmente há grande preocupação com o meio ambiente e com o uso sustentável de seus recursos. Nesse contexto, pesquisar e desenvolver novas formas de reutilizar ou reciclar os resíduos gerados pela indústria é de grande valia. Dessa forma, o presente trabalho utilizou o resíduo da indústria de processamento de carne, o qual representa uma fonte renovável de recursos, visando estudar os efeitos do acréscimo de calcinado de ossos bovinos (COB) à massa cerâmica de porcelanato. Para tanto, preparou-se pó de ossos por meio de autoclavagem, descarnagem manual, calcinação e moagem dos ossos ao final. O pó de ossos foi avaliado por meio de espectroscopia no infravermelho, objetivando determinar a existência ou ausência de grupos cianetos na composição final. Este também foi caracterizado por meio de ensaio de Difração de Raios X e Fluorescência de Raios X, através dos quais foi detectada a presença essencialmente de hidroxiapatita. As massas cerâmicas foram cedidas ao estudo por duas Empresas, que por motivo de sigilo foram nominadas “Empresa a” e “Empresa b”. Tais amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X, distribuição granulométrica e Fluorescência de Raios X. O pó de ossos foi adicionado a essas massas nas proporções de 0, 1, 3, 5 e 10% para a produção de corpos de prova os quais foram sinterizados e as seguintes propriedades foram avaliadas: absorção de água, retração após a queima, densidade, resistência mecânica à flexão analisadas, composição química (Fluorescência de Raios X) e fases presentes (Difração de Raios X). Como principais resultados podem ser destacados: a produção de pó de ossos teve alta produtividade (84%wt. de rendimento) e, apresenta-se viável, em função de não haver vestígios de grupos cianeto na superfície quando os ossos são calcinados em temperaturas de 1000°C, com aporte de oxigênio. Além disso, a massa cerâmica padrão da Empresa a e da Empresa b apresentaram, após a sinterização, fases mulita e quartzo, enquanto as massas cerâmicas com adição de COB apresentaram fase anortita, whitlockita e quartzo. Em todas as amostras a absorção de água foi menor do que 0,5% e a resistência mecânica à flexão apresentou valores da ordem 35 MPa. Dessa forma, através dos resultados obtidos, estima-se que o intuito de produzir o COB, com características desejáveis, tenha sido alcançado.

Palavras-chaves: Porcelanato. Pó de Ossos Bovinos. Resíduo.

ABSTRACT

GONCALVES, Renata V., Study of obtaining calcination cattle bones and the effects of their increased mass porcelain. 2015. 50 f. Term Paper (Undergraduate Materials Engineering) – Academic Department of Materials Engineering, Paraná Federal Technological University. Londrina, 2015.

There are currently great concern for the environment and the sustainable use of its resources. In this context, research and develop new ways to reuse or recycle the waste generated by the industry it is of great value. Thus, this study used the residue of the meat processing industry, which is a renewable source of resources, to study the effects of calcined increase of cattle bones (COB) ceramic mass porcelain. To this end, the bone ash was prepared by autoclaving, manual stripping, roasting and grinding the bones in the end. The bone ash was evaluated by IR spectroscopy seeking to determine the presence or absence of cyanide groups in the final composition. It was also characterized by means of X-ray diffraction and X-Ray Fluorescence, which was detected by the presence mainly of hydroxyapatite. The porcelain was conceded to the study by two companies, which by reason of secrecy were nominated "Company A" and "Company B". These samples were characterized by X-ray diffraction, particle size distribution and Ray Fluorescence X. The bone powder was added to these masses in proportions of 0, 1, 3, 5, and 10% to produce test pieces that were sintered and the following properties were evaluated: water absorption, shrinkage after firing, density, mechanical resistance to bending analyzed chemical composition (X-Ray Fluorescence) and phases (X-Ray Diffraction). The main results that can be highlighted are the following: the bone ash production had high productivity (84 wt% yield) and seems to be feasible because there is no trace of cyanide groups on the surface when the bones are calcined at 1000°C temperatures with injection of oxygen. Moreover, the pattern of ceramic paste form Company a and Company b present after sintering phase mullite and quartz, while the ceramic bodies with the addition of BOC have anorthite phase whitlokita and quartz. In all samples the water absorption w less than 0.5% and the bending strength showed values of 35 MPa. Thus, based on the obtained results, it is estimated that the aim to produce the COB with desirable characteristics has been reached.

Keywords: Porcelain. cattle bones ash. Residue.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Pó de ossos bovinos calcinados a 700 e 1000°C..... | 32 |
| Figura 2 - Osso bovino calcinado a 700°C | 33 |
| Figura 3 - Osso bovino calcinado a 1000°C | 34 |
| Figura 4 - Espectros infravermelhos de pó de ossos calcinados a 700 e 1000°C | 34 |
| Figura 5 - Difratoograma de pó de ossos calcinados a 1000°C..... | 36 |
| Figura 6 - Difratoograma de Raios X da massa de porcelanato da Empresas a e Empresa b | 38 |
| Figura 7 - Difratoograma dos compostos da Empresa a acrescidos de COB nos percentuais 0, 1, 3, 5 e 10% | 41 |
| Figura 8 – Difratoograma dos compostos da Empresa b acrescidos de COB nos percentuais 0, 1, 3, 5 e 10% | 41 |
| Figura 9 – Absorção de água dos compostos da Empresas a e Empresa b acrescidos de COB nos percentuais 0, 1, 3, 5 e 10% | 42 |
| Figura 10 – Retração linear após a queima dos compostos da Empresas a e Empresa b acrescidos de COB nos percentuais 0, 1, 3, 5 e 10%..... | 43 |
| Figura 11 – Densidade dos compostos da Empresa a acrescidos de COB nos percentuais 0, 1, 3, 5 e 10% à verde e sinterizados..... | 44 |
| Figura 12 – Densidade dos compostos da Empresa b acrescidos de COB nos percentuais 0, 1, 3, 5 e 10% à verde e sinterizados..... | 44 |
| Figura 13 – Resistência à flexão dos compostos da Empresas a e Empresa b acrescidos de COB nos percentuais 0, 1, 3, 5 e 10% | 45 |

LISTA DE EQUAÇÕES

| | |
|---|----|
| Equação 1 – Absorção de Água (AA) | 30 |
| Equação 2 – Retração Linear após a Queima (RLQ) | 30 |
| Equação 3 – Densidade (D) | 31 |
| Equação 4 – Resistência Mecânica à Flexão (RMF) | 31 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-------|
| Tabela 1 – Classificação dos Revestimentos Cerâmicos segundo a NBR 13818 | 21 |
| Tabela 2 – Características das Placas Cerâmicas para Revestimento | 23 |
| Tabela 3 – Resultados de Análise Química por Fluorescência de Raios X para o Calcinado de Ossos: valores expressos em %, normalizados a 100% | 36-37 |
| Tabela 4 – Resultados de Análise Química por Fluorescência de Raios X: valores expressos em %, normalizados a 100% | 39 |
| Tabela 5 – Distribuição do tamanho de partículas da massa cerâmica da Empresa a..... | 39 |
| Tabela 6 – Distribuição do tamanho de partículas da massa cerâmica da Empresa b..... | 39 |

LISTA DE SIGLAS

AA – Absorção de Água

COB – Calcinado de Ossos Bovinos

DRX – Difração de Raios X

D - Densidade

EPUSP – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

FRX – Fluorescência de Raios X

FT-IR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

FTIR-DRIFT – Espectroscopia no Infravermelho pela Técnica da Refletância Difusa

HA – Hidroxilapatita

LALLS – Espalhamento de Luz de Laser de Baixo Ângulo

LPC – Laboratório de Processamento Cerâmico

MRF - Módulo de Ruptura à Flexão

PO – Porcelana de Ossos

PF – Perda por Fogo

RLQ – Retração Linear Após a Queima

RMF – Resistência Mecânica à Flexão

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 13 |
| 1.1 | OBJETIVO | 14 |
| 1.1.1 | Objetivo geral | 14 |
| 1.1.2 | Objetivos específicos | 14 |
| 1.2 | JUSTIFICATIVA | 15 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 16 |
| 2.1 | OSSOS BOVINOS | 16 |
| 2.2 | CALCINADO DE OSSOS | 16 |
| 2.2.1 | Características e Propriedades | 18 |
| 2.2.2 | Aplicação | 19 |
| 2.3 | PORCELANATO | 20 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 24 |
| 3.1 | MATERIAIS | 24 |
| 3.2 | METODOLOGIA | 24 |
| 3.2.1 | Preparação do COB | 24 |
| 3.2.2 | Caracterização do COB | 25 |
| 3.2.2.1 | Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR) | 25 |
| 3.2.2.2 | Difração de Raios X (DRX) | 26 |
| 3.2.2.3 | Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX) | 26 |
| 3.2.3 | Caracterização da Massa Cerâmica da Empresa a e Empresa b | 27 |
| 3.2.3.1 | Difração de Raios X (DRX) | 27 |
| 3.2.3.2 | Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX) | 27 |
| 3.2.3.3 | Distribuição Granulométrica | 27 |
| 3.2.4 | Preparação do Composto: Massa Cerâmica Acrescida de COB..... | 28 |
| 3.2.5 | Preparação de Corpos-de-Prova do Composto | 28 |
| 3.2.6 | Sinterização dos Corpos-de-Prova..... | 29 |
| 3.2.7 | Caracterização do Composto | 29 |
| 3.2.7.1 | Difração de Raios X (DRX) | 29 |
| 3.2.7.2 | Absorção de Água (AA)..... | 29 |
| 3.2.7.3 | Retração Linear após a Queima (RLQ)..... | 30 |
| 3.2.7.4 | Densidade (D) | 31 |
| 3.2.7.5 | Resistência Mecânica à Flexão (RMF) | 31 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 32 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÃO DO COB | 33 |
| 4.1.1 | Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)..... | 33 |
| 4.1.2 | Difração de Raios X (DRX)..... | 35 |
| 4.1.3 | Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX)..... | 36 |
| 4.2 | CARACTERIZAÇÃO DA MASSA CERÂMICA DA EMPRESA A E B | 37 |
| 4.2.1 | Difração de Raios X (DRX)..... | 37 |
| 4.2.2 | Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX)..... | 38 |
| 4.2.3 | Distribuição de Tamanho do Tamanho de Partículas | 39 |
| 4.3 | ANÁLISE DO COMPOSTO DE PÓ DE OSSOS ACRESCIDA A MASSA CERÂMICA | 40 |
| 4.3.1 | Difração de Raios X (DRX)..... | 40 |
| 4.3.2 | Absorção de Água (AA) | 42 |
| 4.3.3 | Retração Linear após a Queima (RLQ) | 42 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.3.4 | Densidade (D) | 43 |
| 4.3.5 | Resistência Mecânica à Flexão (RMF) | 45 |
| 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 46 |
| 6 | REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA | 47 |

1 INTRODUÇÃO

Em meados do século XX, a expressão “desenvolvimento sustentável” tornou-se de conhecimento mundial a partir da Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente Humano, na Suécia. O termo “sustentável” foi definido como o uso racional dos recursos naturais visando suprir as necessidades da geração presente sem comprometer as gerações futuras (JOHNSON, 1993). Seguindo essa nova realidade mundial, questões de conservação ambiental foram levantadas na indústria, sendo de grande interesse a reutilização e reciclagem de materiais. No caso da indústria cerâmica as possibilidades de uso de resíduos são bem restritas, isso porque o resíduo ao ser utilizado não pode liberar gases tóxicos durante a queima, como aconteceria com plásticos e borrachas, enquanto os metais devem estar inertes no produto final. Além disso, as peças finais não podem ter suas qualidades técnicas e estéticas prejudicadas com o acréscimo destes materiais (BRAGANÇA e BERGMANN, 2006).

O presente trabalho propõe a utilização do calcinado de osso bovino (COB) na composição da massa cerâmica de porcelanato, pois se trata de um resíduo comprovadamente responsável pelo incremento de propriedades de produtos cerâmicos, como por exemplo as porcelanas. Trata-se de um resíduo amplamente empregado na indústria cerâmica internacional, havendo relatos da sua utilização em escala industrial, desde o ano de 1794 no Reino Unido, para a produção da famosa porcelana de ossos (PO), a *Bone China* (BALLVÉ e BRAGANÇA, 2010). As principais qualidades da PO são alvura, translucidez, refletividade, qualidade de vidro e decoração, além de resistência mecânica compatível com a aplicação (BRAGANÇA e BERGMANN, 2006). Esse conjunto de propriedades torna atrativa a utilização do COB tanto na produção de porcelana quanto de porcelanato que apresentam características técnicas e microestruturais similares com composições semelhantes, mas com diferentes proporções de caulim (plastificante), quartzo (refratário) e feldspato (fundente) (SCHETTINO, 2013).

O Brasil é o país com maior rebanho de gado de corte do mundo, chegando a 213 milhões de cabeças no ano de 2011 (IBGE, 2012) e, portanto, o COB representa um resíduo abundante, renovável sendo utilizado na fabricação de adubo, ração animal, sabão, objetos artísticos (BRAGANÇA e BERGMANN, 2006). Em 2005, o país estava na quarta posição em relação aos principais produtores de revestimentos cerâmicos mundiais, estando apenas atrás de China com 3,1 bilhões de m², Espanha com 648 milhões de m² e Itália com 572 milhões de

m². O Brasil produziu neste ano, 568 milhões de m², dos quais 78% foram vendidos no mercado interno e 20% destinados às exportações (CONSTANTINO, ROSA e CORRÊA, 2006).

1.1 OBJETIVO

1.1.1 Objetivo geral

Obter COB para acrescentar à massa cerâmica de porcelanato da Empresa a e Empresa b. Além disso, caracterizar a massa cerâmica ante a adição de COB.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos para o desenvolvimento do trabalho são:

- Produzir COB;
- Determinar a temperatura para calcinação do COB;
- Determinar a presença ou não de grupos cianetos no COB através de espectroscopia no infravermelho;
- Determinar as fases presentes e composição química do COB por meio de Difração de Raios X e Fluorescência de Raios X;
- Determinar as fases presentes e composição química da massa cerâmica da Empresa a e Empresa b por meio de Difração de Raios X e Fluorescência de Raios X
- Determinar a distribuição granulométrica da massa cerâmica da Empresa a e Empresa b
- Adicionar de percentuais de 1, 3, 5 e 10% de COB às massas cerâmicas padrões da Empresa a e Empresa b;
- Determinar as fases presentes e composição química das massas cerâmicas com percentuais de adição de COB da Empresa a e Empresa b por meio de Difração de Raios X e Fluorescência de Raios X

- Determinar a absorção de água, a retração linear após a queima, a densidade e resistência à flexão três pontos das massas cerâmicas padrão e com percentuais de adição de COB da Empresa a e Empresa b

1.2 JUSTIFICATIVA

A utilização de COB em massas cerâmicas é antiga e data do ano de 1749 no Reino Unido. Essa tecnologia foi por muito tempo exclusiva dos ingleses, mas a partir dos anos 60 difundiu-se pela Suécia, Japão, Canadá e Estados Unidos (ALATRISTA, 2008). O COB se trata de uma matéria prima utilizada na fabricação de cerâmicas que não é extraída do solo, é renovável, além de ser um recurso abundante no Brasil, com inúmeras possibilidades de aplicações na indústria nacional (MIYAHARA, GOUVÊA e TOFFOLI, 2007). Apesar do COB ser um produto fabricado há tempo e diversos de seus aspectos de fabricação e propriedades finais terem sido estudadas, os fenômenos e as reações responsáveis pela formação de suas fases durante a queima e a formação da microestrutura, bem como a preparação das matérias-primas, ainda é pouco compreendida (MIYAHARA, GOUVÊA e TOFFOLI, 2007). No Brasil, existem poucas pesquisas relacionadas ao COB e a tecnologia empregada na produção da formulação inglesa, 50% COB, 25% caulim e 25% feldspato (BALLVÉ e BRAGANÇA, 2010). Além disso, até o momento não foi encontrado na literatura algo relacionado à adição de COB a massa cerâmica de porcelanato. Desta forma, o presente trabalho busca estudar a produção do COB e como ele interage com a massa cerâmica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 OSSOS BOVINOS

Os ossos são formados por uma matriz extracelular que é composta 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, igual a 1,67, indica que os cristais consistem em hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Quando calcinados, a parte orgânica da matriz óssea é removida restando principalmente em hidroxiapatita (CARÚS, 2012).

2.2 CALCINADO DE OSSOS

O COB é produzido a partir de ossos bovinos por eles apresentarem pureza adequada. Ossos de outros animais não são indicados, pois possuem teores expressivos de contaminantes como óxido de ferro, o que resultaria em uma porcelana de menor alvura ou com uma coloração indesejável (ALATRISTA, 2008). A produção de COB envolve primeiramente a lavagem em autoclave dos ossos para eliminação de tecidos animais agregados, excesso de gordura e sangue. Após isso, os ossos devem passar por um tratamento térmico visando remover os constituintes orgânicos remanescentes que compõe a matriz óssea, como colágeno, proteoglicanos e outras proteínas (CARÚS, BENTO e BRAGANÇA, 2013).

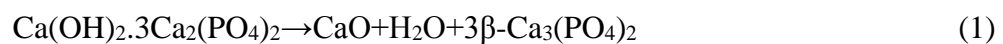
De acordo com Alatrística, os ossos podem ser calcinados a 700°C com um adequado patamar, já que não apresentam diferenças significativas no tamanho de grão, composição química, morfologia, grupos funcionais nem carregamento elétrico superficial, com temperaturas maiores de calcinação (ALATRISTA, 2008). Entretanto, outros autores, como Carús, dizem que a temperatura de calcinação influencia na granulometria e na área específica das partículas, isto é quanto maior a temperatura menor o tamanho das partículas e da sua área superficial (CARÚS, BENTO e BRAGANÇA, 2013). Miyahara e colaboradores afirmam que a calcinação dos ossos deve ocorrer a uma temperatura próxima de 700°C, pois haverá a

combustão completa da matéria orgânica e uma economia energética, além de contribuir para a plasticidade da massa cerâmica (MIYAHARA, GOUVÊA E TOFFOLI, 2007). Gouvêa por sua vez, acredita que a atmosfera do forno no momento da calcinação é mais importante que a temperatura em si, no intervalo de 700 a 1000°C (GOUVÊA et al.,2007), pois, atmosferas oxidantes são necessárias para impedir a formação de espécies adsorvidas nas superfícies do COB e garantir a preparação de dispersões estáveis.

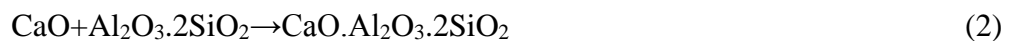
Após a lavagem e a calcinação, os ossos devem sofrer o processo de moagem e secagem. A moagem compreende a terceira etapa do tratamento e é realizada com intuito de reduzir a granulometria do material. Cooper sugere que essa seja inferior a 14µm, pois seria a granulometria mais próxima àquela utilizada pelos produtores de porcelana de ossos e na qual há uma pequena influência da temperatura de calcinação (COOPER, 1995).

De acordo com Gouvêa, 9,6% do custo total da produção de porcelana de ossos estão relacionadas 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 (GOUVÊA, KANEKO, KAHN, 2009).

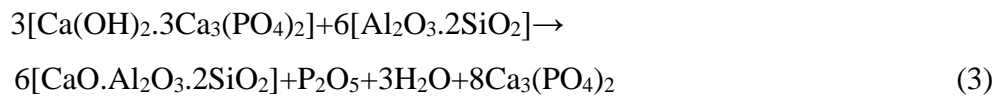
Ao final do processo, será produzido essencialmente hidroxiapatita. Em temperaturas superiores a 1000°C, a hidroxiapatita se decompõe em tri-cálcio fosfato-β (β-Ca₃(PO₄)₂), cal (CaO) e água, segundo a reação:



Havendo uma elevada perda de massa nas temperaturas de 1100 e 1200°C (ALATRISTA, 2008). A cal liberada reage com caulinita desidratada (Al₂O₃·2SiO₂), formando a anortita (CaO·Al₂O₃·2SiO₂):



Quando o COB é acrescido à massa cerâmica de uma porcelana tradicional tem-se outras transformações de fases após a sua sinterização, pois, o óxido de fósforo é destinado à formação de tri-cálcio fosfato- β e/ou a formação de um vidro (BRAGANÇA e BERGMANN, 2006). Há divergência na literatura quanto à existência de fósforo na composição do vidro, sendo que alguns autores o encontraram (KARA, STEVENS, 2002 e 2003) e outros não (IQBAL, MESSER e LEE, 2000). A reação que deixa parte do óxido de fósforo livre é a seguinte:



Com resultado destas reações, a porcelana de osso (PO) possui cerca de 70% de fases cristalinas e 30% de vidro. Outras porcelanas apresentam o oposto: 30% de fases cristalinas e 70% de vidro. Isto explicaria a maior resistência e tenacidade da PO, enquanto a excelente compatibilidade das fases explicaria as demais propriedades (BRAGANÇA e BERGMANN, 2006). Vale ressaltar que em temperaturas de calcinação inferiores a 1000°C, as reações químicas são as mesmas que as que acontecem em outros tipos de louças, como a perda de água e as transformações da caulinita (ALATRISTA, 2008).

2.2.1 Características e Propriedades

O COB pode atuar positivamente, dentro de certo intervalo de composições e a temperatura mais baixa (~800°C) sobre a plasticidade da massa. Como o percentual de argila plástica na formulação deve ser pequeno, a fim de evitar a perda de alvura, a plasticidade e a resistência a verde são baixas, de modo que mais tempo e cuidados especiais são requeridos no manuseio da peça a verde. Em algumas formulações pode ser utilizado um pequeno percentual de quartzo (cerca de 6%) visando aumentar a resistência à deformação pirolástica da composição (BRAGANÇA e BERGMANN, 2006).

No entanto, prejudica o empacotamento (o diâmetro médio da partícula após a moagem é maior), conseqüentemente ocorre um aumento da porosidade a verde e da contração de queima. Ossos calcinados a temperaturas de ~1000°C pouco contribuem para a plasticidade, levam mais tempo de moagem, mas produzem granulometria mais fina

(BRAGANÇA e BERGMANN, 2006). A distribuição de tamanho de partícula do COB é um dos principais fatores que determina a qualidade do material produzido, devendo ter uma amostragem de 90% menor que 14 μ m. Além disso, a ausência de contaminantes, como óxidos de ferro e titânio também contribuem para a obtenção de um produto diferenciado (BRAGANÇA, BERGMANN, 2006).

Outras propriedades como maior resistência mecânica, tenacidade e alvura, se devem a formação de fases cristalinas quando se tem o acréscimo de COB (ALATRISTA, 2008) e (CARÚS, BENTO e BRAGANÇA, 2013). O COB também pode ser responsável pela modificação da temperatura de *liquidus* do sistema e reduzir a temperatura de sinterização de 50 a 70 °C, isso se deve ao aumento da quantidade de vidro formado pela combinação de hidroxiapatita, caulim e feldspato, facilitando a sinterização (GOUVÊA, KANEKO e KAHN, 2009). A desvantagem encontrada na literatura em relação ao emprego de COB na massa cerâmica, no caso de porcelanas, foi o curto intervalo de gresificação das peças. Em porcelanas de quartzo, a dissolução do mesmo garante a manutenção de uma viscosidade elevada com o aumento da temperatura, evitando o empenamento da peça.

2.2.2 Aplicação

A maior destinação de COB é para a produção de PO, a qual começou a ser fabricada industrialmente no ano de 1794, no Reino Unido e até o final do século XIX era um produto exclusivamente inglês. Somente a partir de meados de 1960, a tecnologia de produção de *bone china* se difundiu para outros países, como EUA, Canadá, Alemanha, Rússia e Japão (CARÚS, BENTO, BRAGANÇA, 2013). Contudo, não se conhece fábricas deste material na América do Sul (ALATRISTA, 2008). A “Bone China” é uma cerâmica vitrificada, de cor branca e que apresenta textura fina após a queima, sendo designada para propósitos não técnicos, como a fabricação de louça de mesa. Seu principal constituinte é COB, isto é, 50% em peso, o qual é misturado com 25% de caulim (plastificante) e 25% de feldspato (fundente) e, em alguns casos, com o acréscimo de um pequeno percentual de quartzo visando aumentar a resistência da massa à deformação pirolástica (BALLVÉ e BRAGANÇA, 2010).

A sua produção usualmente envolve dois estágios de queima, em que o primeiro é realizada a uma temperatura próxima de 1280°C, sem esmalte, resultando em um produto translúcido e denso, em seguida é realizada a esmaltação, que ocorre a temperaturas abaixo de

1150°C, utilizando esmalte fundamentalmente composto por boro-silicato de chumbo (ALATRISTA, 2008). A sinterização da PO requer parâmetros de controle do processo bastante restritos, pois a vitrificação ocorre em um intervalo estreito, cerca de 15 a 25°C, e a temperatura máxima de queima é crítica, geralmente entre 1220 a 1250°C (BRAGANÇA e BERGMANN, 2006). Comparando-se com outros tipos de porcelana, a PO é a que apresenta a maior resistência mecânica a flexão e à laminação, além de maior tenacidade, sendo quatro vezes maior que a da porcelana tradicional. Isto se deve a sua composição final, ou seja, 70% de fases cristalinas, sendo 43% de tri-cálcio fosfato- β e 27% anortita. Além disso, em relação à porcelana dura, a sua resistência mecânica chega a ser quase o dobro, mesmo com a temperatura de queima menor em cerca de 100°C (ALATRISTA, 2008) e (BRAGANÇA e BERGMANN, 2006). Outro fator que transformou a PO em um produto de grande interesse foi essa baixa temperatura de sinterização que permitiu uma maior variedade de cores sob o vidro (ALATRISTA, 2008).

2.3 PORCELANATO

O porcelanato é basicamente uma mistura de caulim (plastificante), quartzo (refratário) e feldspato (fundente). Ele é caracterizado como um material cerâmico nobre, denso, impermeável e resistente, em que tais propriedades se devem a sua microestrutura, ou seja, várias fases cristalinas imersas em uma matriz vítrea (SCHETTINO, 2013).

Os feldspatos desempenham uma função de fundente na massa cerâmica, já que são responsáveis pelo surgimento das primeiras fases líquidas durante a queima da peça. A fase líquida contorna as partículas mais refratárias, aproximando-as por meio forças capilares que são geradas nos poros mais finos resultando na contração da peça. Desta maneira, os feldspatos ocasionam a diminuição da porosidade das peças, contribuindo majoritariamente para a sua densificação e, conseqüentemente, para as propriedades desejadas do produto porcelanato. (SCHETTINO, 2013).

Já os caulins que são ricos em óxido de alumínio e durante a queima fazem parte da reação de vitrificação, ou seja, da formação dos vidros silício-aluminosos e da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). A mulita apresenta formato acicular, as quais atuam como esqueleto do corpo contribuindo para o aumento da resistência mecânica. As argilas, por sua vez, têm a função de proporcionar plasticidade, ou seja, a capacidade de conformação das peças (SCHETTINO,

2013).

Segundo a norma “NBR-13818 – Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios”, o porcelanato conformado por prensagem e com baixa porosidade, se encontra classificado no grupo Bla correspondente às placas cerâmicas completamente vitrificadas, onde o valor de absorção de água é de 0,5%. A Tabela 1 representa a classificação dos revestimentos cerâmicos segundo a NBR 13818 (NBR-13818, 1997).

Tabela 1 - Classificação dos Revestimentos Cerâmicos segundo a NBR 13818.

| Grupos | AA (%) | Método de Fabricação | | | Denominação Usual | |
|------------|--------|-------------------------|-------------|----------|-------------------|-------------|
| | | Extrusão A | Prensagem B | Outros C | | |
| I | Ia | $AA \leq 0,5$ | Al | Bla | Cl | Porcelanato |
| | Ib | $0,5 \leq AA \leq 3,00$ | | Blb | | Grês |
| II | IIa | $3,0 \leq AA \leq 6,0$ | Alla | BIIa | CII | Semi-grês |
| | IIb | $6,0 \leq AA \leq 10,0$ | Allb | BIIb | | Semi-poroso |
| III | | $AA \geq 10,0$ | Allc | BIII | CII | Poroso |

Fonte: NBR 13818, 1997.

O porcelanato possui elevada resistência mecânica, ao risco e ao ataque químico, podendo ser ou não decorado superficialmente. No mercado atual, o porcelanato é classificado como esmaltado ou técnico (polido ou não), sendo que para o esmaltado admite-se uma absorção de água até 0,5%. Porém, para o porcelanato técnico a absorção deve ser menor ou igual a 0,1% (NBR-13818, 1997).

As características técnicas mais importantes do porcelanato são listadas a seguir:

- Resistência à abrasão profunda: esta propriedade é influenciada pela porosidade do porcelanato. A composição da fase possui uma notável influência nesta propriedade, sobretudo na quantidade de fases duras (mulita, silicato de zircônio, e quartzo). A mulita tem forma de agulhas entrelaçadas entre si formando o “esqueleto da peça” (ROSSO, CUNHA e RAMIREZ, 2005);
- Planaridade e Ortogonalidade: ambas as características são muito importantes para o resultado estético final, porém a planaridade tem maior importância quando a peça de porcelanato é submetida ao polimento, pois quando o grau de planaridade não é adequado, então diferenças de tonalidade podem aparecer entre os vértices ou bordas e o centro da peça (côncava ou convexa) (ROSSO, CUNHA e RAMIREZ, 2005);
- Resistência à Flexão: é uma das propriedades mais importantes quando se deseja fabricar um porcelanato de qualidade aceitável. O alto grau de sinterização e

gresificação alcançado mediante estes tipos composições permite a obtenção de densidades aparentes após queima entre $2,36 \text{ g/cm}^3$ e $2,46 \text{ g/cm}^3$. Para tal, é necessário determinar e ajustar a temperatura com a máxima densificação da massa (ROSSO, CUNHA e RAMIREZ, 2005);

- Resistência a manchas: apesar de ser um produto de baixa absorção de água, e consequente baixa porosidade aparente; o porcelanato ainda apresenta certo volume de poros isolados no interior do corpo, que constituem a chamada porosidade fechada. Durante o polimento, uma camada - cerca de 0,5 mm a 1,0 mm da superfície é removida, fazendo com que uma fração dos poros fechados passe a fazer parte da nova superfície. O controle da microestrutura do produto, principalmente no que se refere ao tamanho, formato e ligação dos poros é fundamental para maximizar as características finais do produto. Para isto procura-se ajustar a temperatura com a máxima densificação da composição reduzindo-se ao máximo a incidência de poros, isso ocorre normalmente em temperaturas da ordem de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir desta temperatura, a pressão dos gases oclusos nos poros é superior à tensão superficial da fase líquida, o que faz com que os poros aumentem de tamanho, adquirindo forma esférica, produzindo inchamento das peças (fase de expansão) (ROSSO, CUNHA e RAMIREZ, 2005);
- Brilho elevado: a velocidade do polimento deve ser muito bem controlada, pois o brilho tende a diminuir com o aumento da velocidade (ROSSO, CUNHA e RAMIREZ, 2005).

Na Tabela 2, são listadas as características técnicas das placas cerâmicas para revestimento de acordo com a norma NBR-13818 (NBR-13818, 1997).

Tabela 2 – Características das Placas Cerâmicas para Revestimento.

| Características | Norma | Valores Prescritos | Valores Reais - Produtos |
|--------------------------------------|--------------|--|---|
| Absorção de Água | EM 99 | $\leq 0,5\%$ | $< 0,1\%$ |
| Resistência à Flexão | EM 100 | $\geq 27 \text{ N/mm}^2$ | $> 50 \text{ N/mm}^2$ |
| Resistência à Abrasão | EN 102 | $< 205 \text{ mm}^3$ | $< 130 \text{ mm}^3$ |
| Resistência ao Congelamento | EM 202 | Sem defeitos visíveis | Sem defeitos visíveis |
| Expansão Térmica Linear | EM 103 | $\leq 9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ | $\approx 7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ |
| Resistência ao Ataque Químico | EN 106 | Nenhuma variação visível | Nenhuma variação visível |
| Choque térmico | EN 104 | Nenhuma alteração | Nenhuma alteração |
| Dureza Mohs | EN 101 | > 5 | 7-8 |
| Resistência a Manchas | EN 122 | Nenhuma variação visível | Nenhuma variação visível |

Fonte: NBR-13818, 1997.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para o desenvolvimento deste trabalho foram:

- A massa cerâmica padrão de porcelanato fornecidos pela Empresa a e pela Empresa b;
- O COB produzido em laboratório a partir da obtenção de ossos bovinos em um frigorífico da cidade de São Paulo.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Preparação do COB

A produção de COB envolve a lavagem em autoclave dos ossos para eliminação de tecidos animais agregados e outros componentes orgânicos, como o excesso de gordura e sangue.

Foi proposto fazer um descarte manual antes de colocar os ossos na autoclave e assim, evitar o entupimento do equipamento. Entretanto, este processo de limpeza demonstrou-se pouco eficiente e de difícil execução, uma vez que os tecidos estavam muito bem agregados ao osso. Dessa forma, os ossos foram tratados em autoclave (Primatec Autoclaves Ltda), por 1 hora à pressão absoluta de 2 atm e temperatura de 120°C (MIYAHARA, GOUVÊA e TOFFOLI, 2007). Em seguida, foi feita a eliminação manual de tecidos que continuavam aderidos aos ossos com auxílio de uma escova de cerdas de plástico sob água corrente. Esse processo foi realizado com os ossos ainda úmidos, pois quando secos, os tecidos voltavam a ficar bem aderidos ao osso.

Após o osso limpo, ele foi colocado para secar no forno elétrico tipo mufla à temperatura de 100°C por 24 horas. Devido ao tamanho e a quantidade de ossos, não foi possível acomodá-los na estufa e, portanto, utilizou-se o forno nas mesmas condições (MIYAHARA, GOUVÊA, TOFFOLI, 2007).

Após a lavagem foi possível visualizar que o osso bovino apresenta restos de gordura e cartilagem. Assim, para que haja a eliminação dos componentes orgânicos os ossos foram calcinados a 700 e 1000°C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 1°C/min até 300°C em ambos os casos e de 4°C/min até chegar à temperatura de patamar (700/1000°C) com tempo de patamar de 240 minutos e em atmosfera de injeção de ar (ALATRISTA, 2008).

Os ossos calcinados foram moídos com elementos de moagem de alumina por 24 horas em moinho de porcelana na proporção de 500g de ossos para 200 ml de água deionizada. O composto obtido foi seco em estufa por 24 horas e posteriormente peneirado em uma peneira ABNT de 325 mesh e acondicionado em um recipiente de plástico com tampa (ALATRISTA, 2008).

O COB não passou por lavagem após ser peneirado, pois segundo a literatura, este processo influencia pouco na composição química do mesmo em relação a íons cromóforos, como o ferro (MIYAHARA, GOUVÊA e TOFFOLI, 2007).

Todos os procedimentos relatados ocorreram no Laboratório de Processamento Cerâmico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

3.2.2 Caracterização do COB

O COB foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho (FT-IR) com o objetivo de avaliar se a amostra apresenta algum contaminante de superfície que pudesse prejudicar o sistema em suspensão. A determinação das fases cristalinas presentes foi feita por meio de Difração de Raios X (DRX) e a composição química foi feita através de Fluorescência de Raios X (FRX).

3.2.2.1 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Primeiramente foram obtidas pastilhas de KBr com as amostras de COB calcinados a temperatura de 700, de duas regiões, a branca e a acinzentada, e 1000 °C. Sendo que as amostras foram previamente cominuídas em almofariz de ágata e secas em estufa por 24

horas. O pastilhamento das amostras foi feito com 0,001 g de COB misturado com 0,1 g de KBr, com pressão de 52 MPa. O equipamento utilizado na análise por espectroscopia no infravermelho pela técnica da refletância difusa (FTIR-DRIFT) foi um Magma 560 fabricado pela Nicolet Instrument Corporation (Madison – Wisconsin – USA), do Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC), no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

3.2.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de DRX é muito utilizada para a caracterização das matérias-primas cerâmicas, determinando as fases cristalinas presentes no produto queimado, além das reações de formação de fases (HOFFMAN, 2011). O pó de ossos foi submetido à análise de DRX, em Equipamento X'PERT, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre, na rotina $\theta/2\theta$ de 5-70°, com passos de 0,02° e tempo de permanência de 5 segundos. A amostra foi previamente cominuída em almofariz de ágata. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da EPUSP.

3.2.2.3 Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química do COB foi determinada através de calibração STD-1 (*standardless*), que realiza a análise sem necessidade de padrões para elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, em espectrômetro por Fluorescência de Raios X Axios Advanced, marca PANalytical. A perda por fogo (PF) foi efetuada a 1020°C por 2 horas.

O equipamento utilizado na determinação quantitativa da composição química das matérias-primas pertence ao Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da EPUSP.

3.2.3 Caracterização da Massa Cerâmica da Empresa a e Empresa b

As massas cerâmicas cedidas pelas Empresa a e Empresa b foram caracterizadas visando determinar as fases cristalinas presentes, além disso, as transformações de fases das amostras sinterizadas foram determinadas por meio de DRX, a composição química foi obtida por FRX e a granulometria foi determinada por espalhamento laser.

3.2.3.1 Difração de Raios X (DRX)

As massas cerâmicas à verde da Empresa a e Empresa b foram submetidas a análises de DRX, em equipamento MPD-1880, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre, na rotina $\theta/2\theta$ de 2-70°, com passos de 0,02° e tempo de permanência de 2,5 segundos.

3.2.3.2 Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX)

As composições químicas apresentadas pelas amostras da Empresa a e Empresa b foram determinados por análise sem padrões (*standardless*) dos elementos químicos detectados, de flúor a urânio, em espectrômetro por Fluorescência de raios X Axios Advanced, marca PANalytical. A perda por fogo (PF) foi efetuada a 1020°C por 2 horas.

3.2.3.3 Distribuição Granulométrica

A técnica utilizada para determinação da distribuição granulométrica das massas cerâmicas foi o espalhamento de luz laser de baixo ângulo (LALLS), através do equipamento Mastersizer S da Malvern com velocidade de bomba de 2500 RPM e tratamento em ultrassom durante 1 min. Este método se baseia no fato do ângulo de Difração ser inversamente proporcional ao tamanho de partícula.

O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Caracterização Tecnológica do

Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da EPUSP.

3.2.4 Preparação do Composto: Massa Cerâmica Acrescida de COB

Cem gramas de massa cerâmica padrão da Empresa a e Empresa b foram acrescidas de 1, 3, 5 e 10% em massa de COB em um béquer, no qual se adicionou água deionizada levando o conjunto para o agitador magnético com aquecimento visando à homogeneização da mistura e evaporação da água presente.

Após a obtenção da massa seca, fez-se a desagregação das partículas em almofariz de ágata e o composto obtido foi acondicionado em estufa a 100°C por 24 horas.

3.2.5 Preparação de Corpos-de-Prova do Composto

Para caracterização de retração linear após a queima (RLQ) e densidade (D) foram produzidos 10 corpos-de-prova para cada uma das seguintes composições: 0, 1, 3, 5 e 10% de COB tanto da Empresa a quanto da Empresa b. Amostras de 8g foram prensadas em um molde retangular de 50x20mm, isto é, uma pré-prensagem de 5 segundos de 45 MPa e uma segunda prensagem de 20 segundos de 91 MPa. Os moldes foram lubrificados com uma composição de ácido esteárico e acetona, sendo que todos esses corpos-de-prova tiveram suas dimensões (comprimento, largura e espessura) e peso medidos à verde e após a sinterização.

Dos 10 corpos-de-prova de cada condição utilizados para determinação da RLQ e D, 5 foram selecionados aleatoriamente para ensaio de absorção de água (AA) e outros 5 para ensaio de resistência mecânica à flexão (RMF).

Para a realização da DRX foram produzidas pastilhas de 35 mm de diâmetro e pesando 20g em massa de composto (uma amostra padrão e as demais com adição de 1, 3, 5 e 10% de COB, tanto para a Empresa a quanto para a Empresa b). As pastilhas foram prensadas da mesma maneira que os corpos-de-prova retangulares.

3.2.6 Sinterização dos Corpos-de-Prova

Todos os corpos-de-prova produzidos, retangulares e pastilhas, foram sinterizados em um forno elétrico tipo mufla com um único ciclo, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e com patamar de queima de 10 minutos para as temperaturas de 950, 1000, 1050, 1100, 1150 e 1200°C (HOFFMAN, 2011).

3.2.7 Caracterização do Composto

Os conjuntos de massa cerâmica acrescida de COB foram caracterizados visando determinar as características adquiridas pelo porcelanato após a adição dessa matéria-prima. Dessa forma, a caracterização do composto foi feita por meio de DRX, AA, RLQ, D e RMF.

3.2.7.1 Difração de Raios X (DRX)

As pastilhas foram submetidas à análise de DRX, em Equipamento X'PERT, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre, na rotina $\theta/2\theta$ de 5-70°, com passos de 0,02° e tempo de permanência de 5 segundos. As amostras foram previamente cominuídas em almofariz e posteriormente pulverizadas em panelas visando obter a granulometria necessária para realização do ensaio.

3.2.7.2 Absorção de Água (AA)

Para a determinação da AA da massa padrão da Empresa a e Empresa b, e das amostras acrescidas de percentuais de COB, foram utilizados cinco corpos-de-prova para cada condição, sendo eles escolhidos aleatoriamente. Lembrando que eles foram pesados para determinar a massa seca (m) após a sinterização.

Primeiramente, os corpos-de-prova selecionados foram colocados na estufa a 100°C

por 24 horas. Depois, acondicionados em um dessecador com sílica-gel por 2 horas até atingirem a temperatura ambiente (25°C). Feito isso, as amostras foram colocadas dentro de um recipiente de vidro que continha um suporte separador para que elas não entrassem em contato umas com as outras. No recipiente foi acrescida água deionizada até que as amostras estivessem completamente submersas e colocado sob um agitador magnético com aquecimento por 2 horas após atingir a fervura (100°C). As amostras foram retiradas, secas delicadamente com uma flanela e pesadas logo em seguida, fornecendo os valores da massa úmida (m_0).

Para o cálculo de absorção de água utilizou-se a seguinte Equação 1:

$$AA\% = \frac{(m-m_0)}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

Sendo,

AA – Absorção de água

m – Massa seca em gramas

m_0 – Massa úmida em gramas

3.2.7.3 Retração Linear após a Queima (RLQ)

A RLQ é obtida a partir da medida das amostras à verde (l_0) e após sinterizadas (l_f). Ela pode ser calculada a partir da Equação 2:

$$RLQ\% = \frac{(l_0-l_f)}{l_f} \times 100 \quad (2)$$

Sendo,

RLQ – Retração linear após a queima

l_0 – comprimento do corpo-de-prova à verde em milímetros

l_f – comprimento do corpo-de-prova sinterizado em milímetros

Para essa determinação foram utilizados os 10 corpos-de-prova.

3.2.7.4 Densidade (D)

Para a determinação da D à verde e após a sinterização foi mensurado comprimento, largura, espessura e peso de todos os 10 corpos-de-prova de cada condição após serem prensados e após serem sinterizados. A densidade foi calculada a partir da Equação 3:

$$D = \frac{m}{V} \quad (g/cm^3) \quad (3)$$

Sendo,

m – massa à verde ou após a sinterização em gramas

V – volume à verde ou após a sinterização em cm^3

3.2.7.5 Resistência Mecânica à Flexão (RMF)

As cinco amostras de cada condição foram submetidas a ensaios de resistência a flexão em três pontos, na qual a máquina registra a força necessária para a ruptura do corpo. Para calcular o módulo de resistência à ruptura foi utilizada a Equação 4:

$$RMF\% = \left(\frac{3PL}{2bh^2} \right) \quad (4)$$

Onde,

P – Carga de ruptura em Newtons

L – Distância entre os apoios em milímetros

b – Largura do corpo-de-prova em milímetros

h – Espessura do corpo-de-prova em milímetros

Sendo que a distância entre os apoios utilizada foi de 25 mm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 é mostrada uma foto do COB calcinado a 700 (parte branca e acinzentada) e 1000°C após passar por moagem em almofariz de ágata.

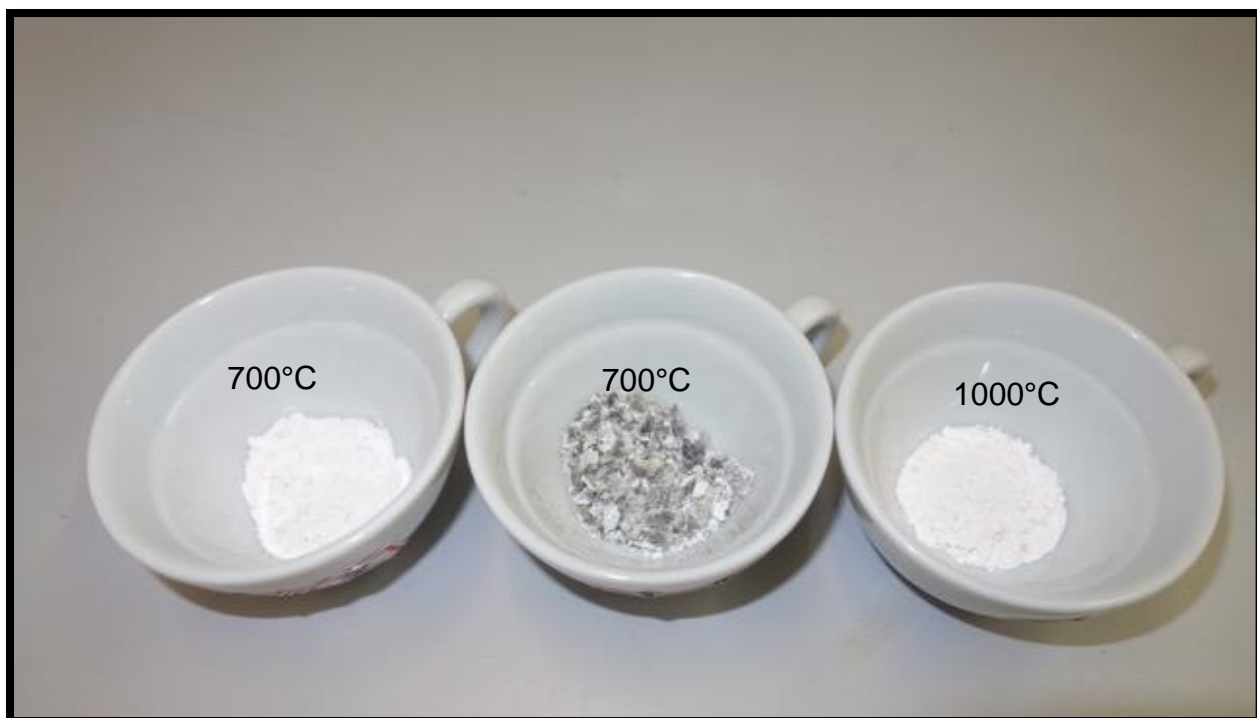


Figura 1 – Pó de ossos bovinos calcinados a 700 e 1000°C.
Fonte: Autoria própria

Nessa figura é possível verificar a amostra que foi calcinada a 700°C com uma coloração clara e uma outra acinzentada e a amostra que foi calcinada a 1000°C, que apresentou coloração branca. Na produção de COB, os ossos foram pesados antes da calcinação e após para realização do cálculo de rendimento de produção e resultou em um valor de 84% wt.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO COB

4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

A análise de espectroscopia no infravermelho foi realizada em pó de ossos calcinados a 700 e 1000°C. Em relação à calcinação até 700°C, foram retiradas duas amostras do osso, isto é, uma amostra da região acinzentada e outra da região esbranquiçada, como mostra a Figura 2.



**Figura 2 – Osso bovino calcinado a 700°C.
Fonte: Autoria própria.**

O osso calcinado em temperatura de 1000°C apresentou coloração rosada (Figura 3), que de acordo com a literatura dá indicação visual que a calcinação do COB foi conduzida corretamente, ou seja, não houve formação grupos cianetos na superfície o COB (MIYAHARA, GOUVÊA e TOFFOLI, 2007).



Figura 3 – Osso bovino calcinado a 1000°C.
Fonte: Autorial própria

Os resultados da análise de espectroscopia de infravermelho dos pós de ossos calcinados pela técnica de refletância difusa são mostrados na Figura 4, indicando as principais frequências de vibração e as semelhanças dos ossos calcinados a diferentes temperaturas.

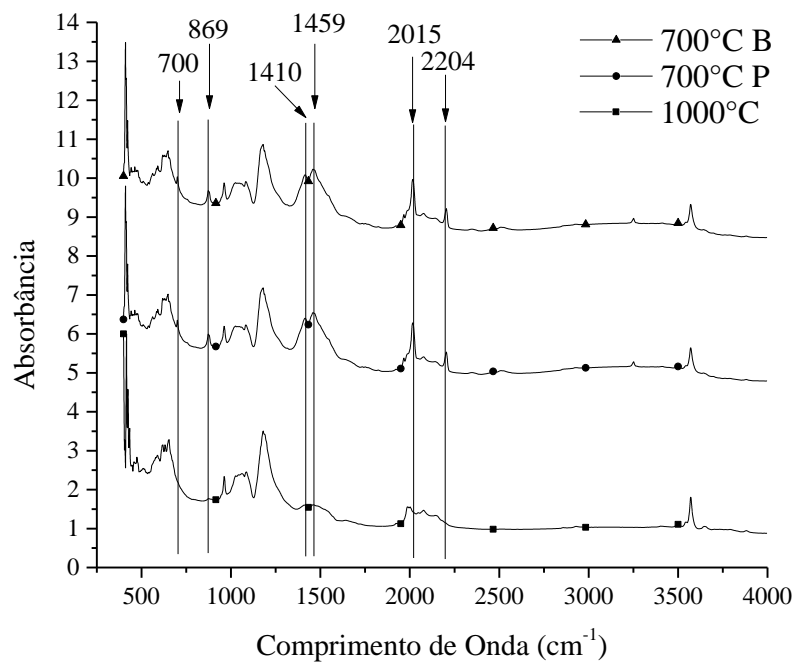


Figura 4 – Espectros infravermelhos de pó de ossos calcinados a 700 e 1000°C.
Fonte: Autorial própria

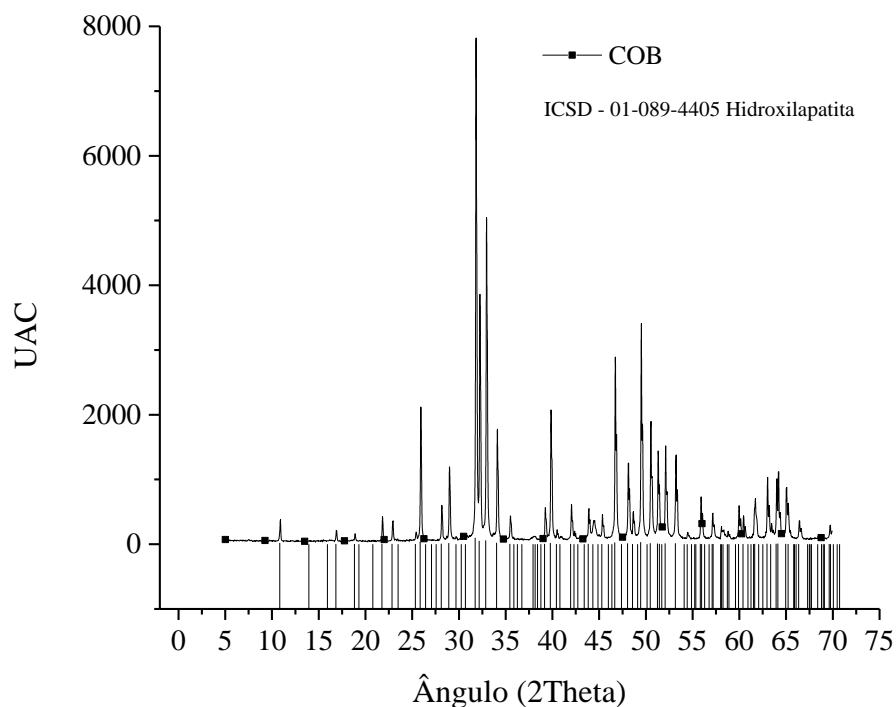
Na Figura 4, a linha com o triângulo como símbolo de identificação representa a amostra calcinada a 700°C e retiradas da região de coloração acinzentada, a linha com círculo é retirada da mesma amostra, porém da região clara e a linha com quadrado representa a amostra calcinada a 1000°C.

Por meio das análises das amostras calcinadas a 700°C (região acinzentada e branca) e 1000°C é possível observar que ambos os espectros apresentam pequenos picos nos comprimentos de onda 3573 e 1050, indicando a presença de grupos hidroxila (OH, H(OH)) e fosfato (PO_4^{3-}) respectivamente (ALATRISTA, 2008). Também é possível identificar que para as amostras de ossos calcinados a 700°C há a presença de picos de grupos carbonato (CO_3^{2-} e HCO_3^-) nos comprimentos de onda de 700, 869, 1410 e 1459 cm^{-1} . Na curva dos ossos calcinados a 1000°C percebe-se a ausência da banda de adsorção de grupos cianetos, isto é 2015 e 2204 cm^{-1} , indicando que a atmosfera do forno foi suficientemente oxidante e houve a queima completa da matéria orgânica (CARÚS, 2013). O caso contrário, foi encontrado na curva dos ossos calcinados a 700°C.

Na literatura afirma-se que a queima da matéria orgânica começa a ocorrer a partir dos 500°C e que parte dos produtos de sua decomposição permanece aderida a superfície do osso na forma de um material carbonizado de cor negra, o qual passa a ser eliminado gradativamente à medida que se eleva a temperatura (MIYAHARA, GOUVÊA e TOFFOLI, 2007). Dessa forma, a presença de uma região preto/acinzentada na extremidade do osso calcinado a 700°C deve-se provavelmente a resquícios de matéria-orgânica. Conclui-se então que a temperatura de calcinação mais elevada garante a obtenção de uma amostra mais pura e de qualidade elevada.

4.1.2 Difração de Raios X (DRX)

O DRX do COB mostra que foi encontrada apenas hidroxilapatita (HA) ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$), para o COB obtido a partir da temperatura de 1000°C. Para tanto, todos os ossos utilizados neste trabalho foram calcinados a 1000°C visando o seu acréscimo à massa de porcelanato. Ver Figura 5.



**Figura 5 – Difratoograma do pó de ossos calcinados 1000°C.
Fonte: Autoria própria**

4.1.3 Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX)

Pode-se perceber que os dois principais componentes encontrados na amostra de COB são óxido de fósforo (P_2O_5) e óxido de cálcio (CaO), característicos da hidroxiapatita. Além disso, apresenta baixos teores de ferro, o que demonstra que o processo de limpeza foi satisfatório na eliminação de íons cromóforos, não havendo a necessidade de lavagem do pó de ossos após o peneiramento. Ver Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados de Análise Química por Fluorescência de Raios X para o Calcinação de Ossos: valores expressos em %, normalizados a 100%.

| Amostra | Calcinação de Ossos Bovinos |
|-----------|-----------------------------|
| Na_2O | 0,635 |
| MgO | 0,844 |
| Al_2O_3 | 0,221 |
| SiO_2 | 0,103 |

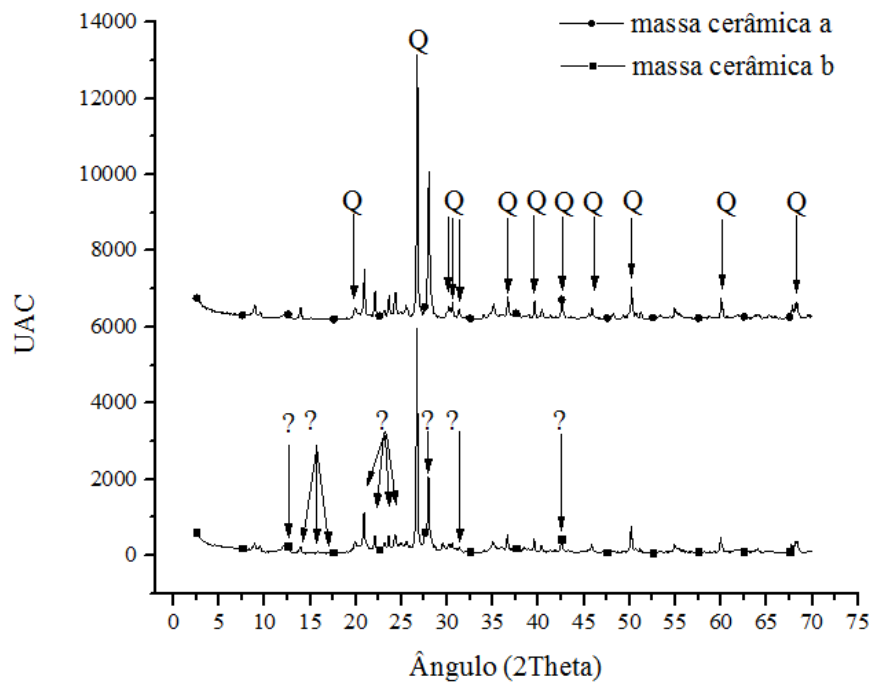
| Amostra | Calcinado de Ossos Bovinos |
|--------------------------------|----------------------------|
| P ₂ O ₅ | 35,3 |
| SO ₃ | 0,181 |
| Cl | 0,076 |
| K ₂ O | 0,040 |
| CaO | 60,9 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,027 |
| ZnO | 0,041 |
| SrO | 0,062 |
| ZrO ₂ | 0,115 |
| PF | 1,46 |

Fonte: Autoria própria

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MASSA CERÂMICA DA EMPRESA A E B

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

O ensaio de DRX foi feito a partir das massas cerâmicas à verde e elas apresentam notoriamente quartzo em suas composições. Os difratogramas da Empresa a e Empresa b estão representados na Figura 6. Os pontos de interrogação são picos que não foram identificados por não apresentarem compatibilidade suficiente com fases amostradas no banco de dados.



**Figura 6 – Difratoograma de raios X da massa de porcelanato da Empresa a e Empresa b.
Fonte: Autoria própria.**

4.2.2 Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX)

Os resultados da análise química por FRX das massas cerâmicas da Empresa a e b mostrados na Tabela 4 revelam uma quantidade elevada de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) característicos da composição da massa cerâmica de porcelanato. Além disso, há a presença de feldspatos que atuam como fundentes, sendo eles, os óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O) e alcalino-terrosos (CaO e MgO). A proporção de Fe_2O_3 de 2,13 para a Empresa a e de 2,25 para a Empresa b confere à massa uma coloração marrom avermelhada.

Tabela 4 – Resultados de Análise Química por Fluorescência de Raios X: valores expressos em %, normalizados a 100%.

| Amostra | Empresa A | Empresa B |
|--------------------------------|-----------|-----------|
| Na ₂ O | 3,48 | 2,71 |
| MgO | 1,8 | 1,37 |
| Al ₂ O ₃ | 14,0 | 16,5 |
| SiO ₂ | 69,9 | 64,8 |
| P ₂ O ₅ | 0,042 | 0,078 |
| SO ₃ | 0,051 | 0,046 |
| Cl | 0,014 | 0,025 |
| K ₂ O | 1,92 | 2,59 |
| CaO | 0,413 | 1,41 |
| TiO ₂ | 0,496 | 0,491 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,067 | 0,070 |
| MnO | 0,023 | 0,062 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,13 | 2,25 |
| NiO | <0,001 | 0,006 |
| ZnO | 0,026 | 0,063 |
| Ga ₂ O ₃ | <0,001 | 0,006 |
| Rb ₂ O | 0,008 | 0,032 |
| SrO | 0,075 | 0,012 |
| Y ₂ O ₃ | 0,004 | 0,007 |
| ZrO ₂ | 0,062 | 0,149 |
| Nb ₂ O ₅ | <0,001 | 0,005 |
| BaO | 0,098 | 0,044 |
| PbO | <0,001 | 0,008 |
| PF | 5,44 | 7,25 |

Fonte: Autoria própria.

4.2.3 Distribuição de Tamanho do Tamanho de Partículas

O ensaio de distribuição do tamanho de partículas foi realizado com o pó padrão fornecido pelas Empresas, sem nenhum processamento/tratamento prévio, e os resultados são apresentados nas Tabelas 5 e 6. Através deles buscou-se comparar o empacotamento e a densificação das amostras após a sinterização.

Tabela 5 – Distribuição do tamanho de partículas da massa cerâmica da Empresa a
Distribuição do Tamanho de Partículas da Empresa A

| | |
|------------------------------|-----------|
| 10% das partículas abaixo de | 2,876 µm |
| 50% das partículas abaixo de | 10,889 µm |
| 90% das partículas abaixo de | 52,120 µm |

Fonte: Autoria própria.

Tabela 6 – Distribuição do tamanho de partículas da massa cerâmica da Empresa b
Distribuição do Tamanho de Partículas da Empresa B

| | |
|------------------------------|-----------|
| 10% das partículas abaixo de | 3,534 µm |
| 50% das partículas abaixo de | 13,083 µm |
| 90% das partículas abaixo de | 57,059 µm |

Fonte: Autoria própria.

Os resultados mostram que a distribuição do tamanho de partículas da Empresa a e o da Empresa b apresentam uma pequena variação em relação aos valores de tamanho de partículas, em que o da Empresa b apresenta maiores valores em todos os intervalos analisados.

4.3 ANÁLISE DO COMPOSTO DE PÓ DE OSSOS ACRESCIDA A MASSA CERÂMICA

4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Por meio da DRX pode-se perceber que após a sinterização da massa cerâmica padrão da Empresa a e Empresa b tem-se a presença de quartzo, além da formação de fases de mulita decorrentes da decomposição térmica do argilomineral do grupo da caulinita. Já os compostos de massa cerâmica acrescida de pó de ossos em diferentes percentuais apresentam fases de quartzo, whitlockita e anortita. A HA presente sofre uma reação de decomposição em elevadas temperaturas liberando cal (CaO) que reage rapidamente com a caulinita desidratada formando a fase anortita. A fase mulita está presente na massa cerâmica padrão, mas a mesma não encontrada a medida que o percentual de COB vai aumentando. Isso pode ser observado a partir dos difratogramas da Empresa a e Empresa b representados nas Figuras 7 e 8.

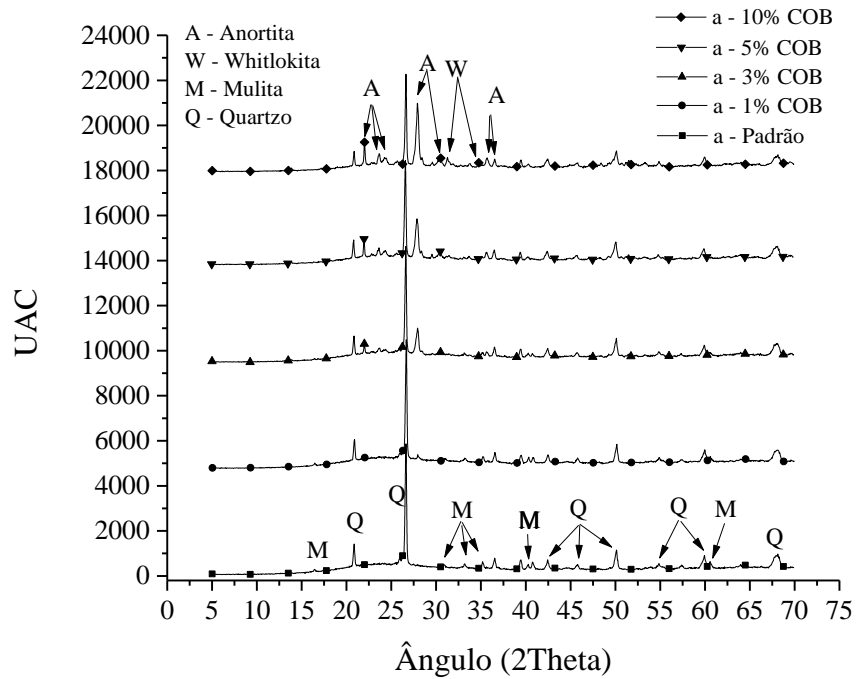


Figura 7 – Difratoograma dos compostos da Empresa a acrescidos de COB nos percentuais 0, 1, 3, 5 e 10%
 Fonte: Autoria própria

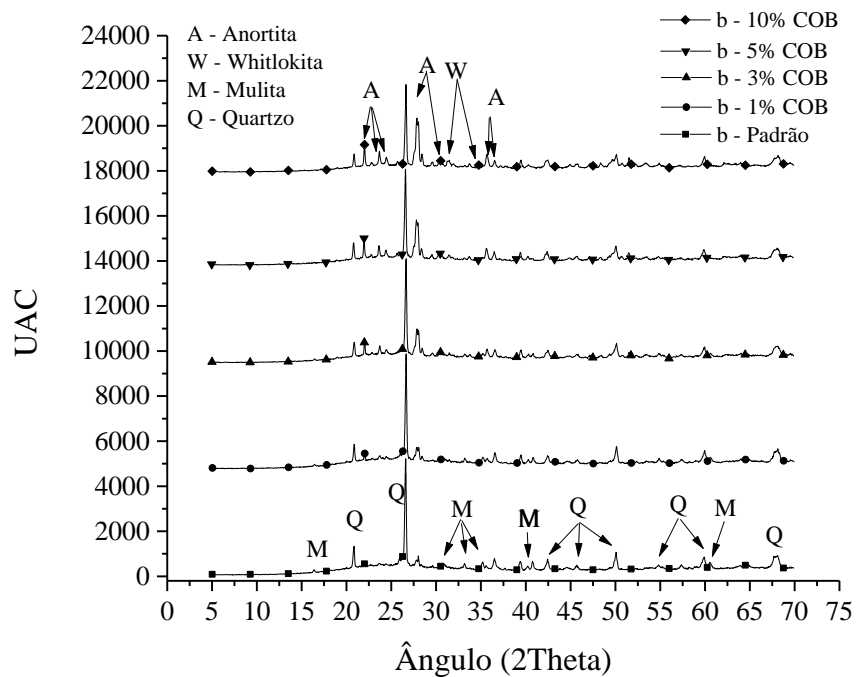


Figura 8 – Difratoograma dos compostos da Empresa b acrescidos de COB nos percentuais 0, 1, 3, 5 e 10%
 Fonte: Autoria própria

4.3.2 Absorção de Água (AA)

A partir da AA pode-se inferir que as amostras analisadas apresentam absorção de água menor que 0,5%, o que é determinante na caracterização de um porcelanato. Entretanto, não há a formação de um padrão após o acréscimo de pó de ossos em diferentes percentuais, apresentando um resultado bem estratificado. Ver Figura 9.

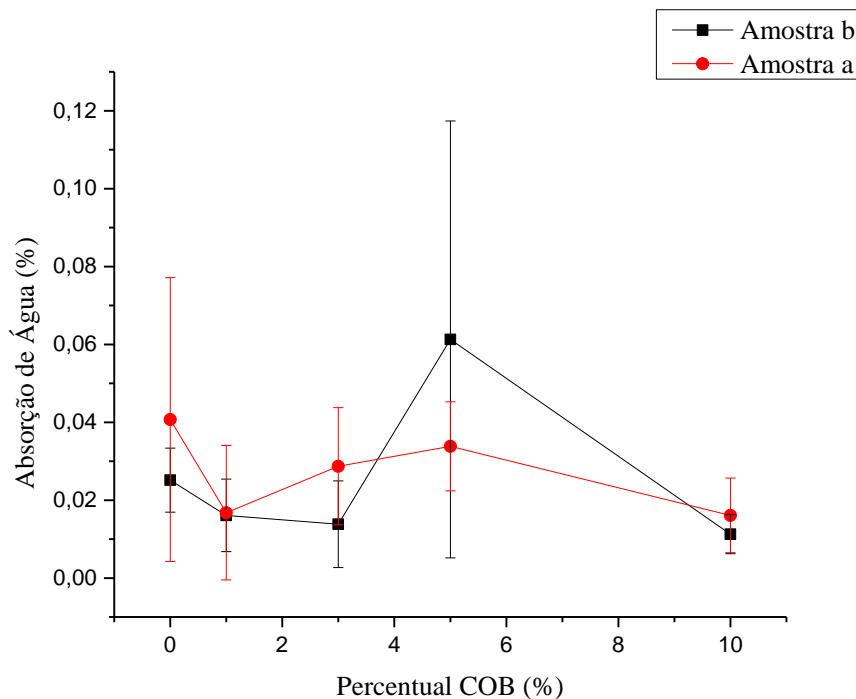


Figura 9 – Absorção de Água dos compostos da Empresa a e Empresa b acrescidos de COB nos percentuais 0, 1, 3, 5 e 10%

Fonte: Autoria própria

4.3.3 Retração Linear após a Queima (RLQ)

A partir do acréscimo de 3% de COB a massa cerâmica há uma queda nos valores de retração após a queima, sendo uma característica de grande valia para a indústria cerâmica, uma vez que reduz o surgimento de defeitos como empenamento, trincas etc. Ver Figura 10.

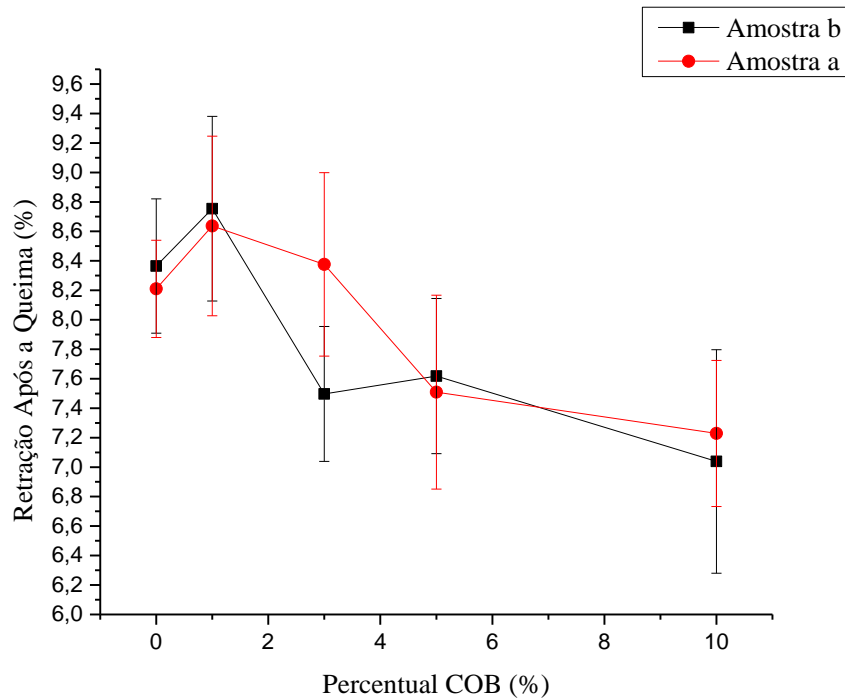


Figura 10 – Retração linear após a queima dos compostos da Empresa a e Empresa b acrescidos de COB nos percentuais 0, 1, 3, 5 e 10%

Fonte: Autoria própria

4.3.4 Densidade (D)

Após a sinterização das amostras da Empresa a e Empresa b há densificação das massas cerâmicas, apresentando valores médios similares entre 2,2 e 2,3 g/cm³ para amostras sinterizadas e valores médios entre 1,9 e 1,95 g/cm³ para amostras a verde. Em comparação com os resultados de distribuição de tamanho de partícula, é possível verificar que, mesmo a Empresa b tendo apresentado maiores valores médio de tamanho de partículas, as densidades das amostras sinterizadas apresentam valores similares, se comparados com os mesmos percentuais de adição de COB. Ver Figuras 11 e 12.

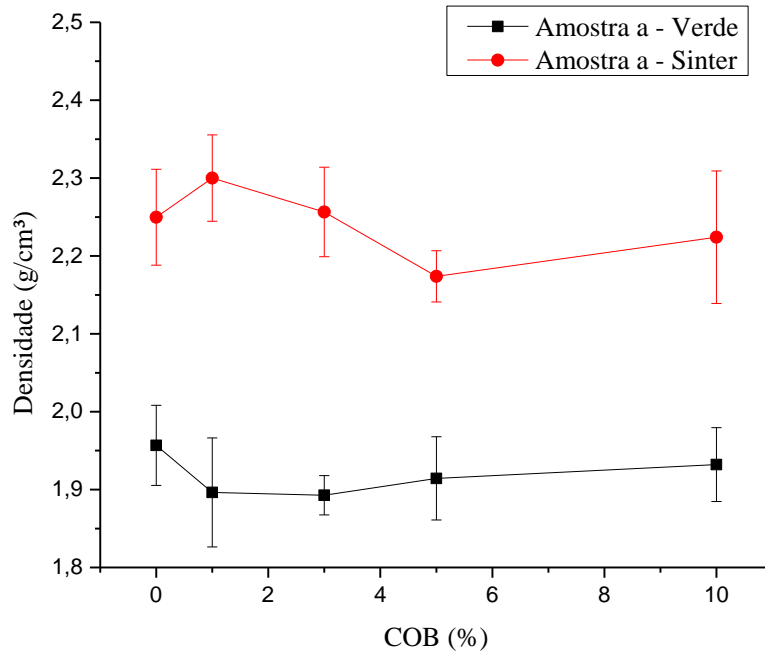


Figura 11 – Densidade dos compostos da Empresa a acrescidos de COB nos percentuais 0, 1, 3, 5 e 10% à verde e sinterizados
Fonte: Autoria própria

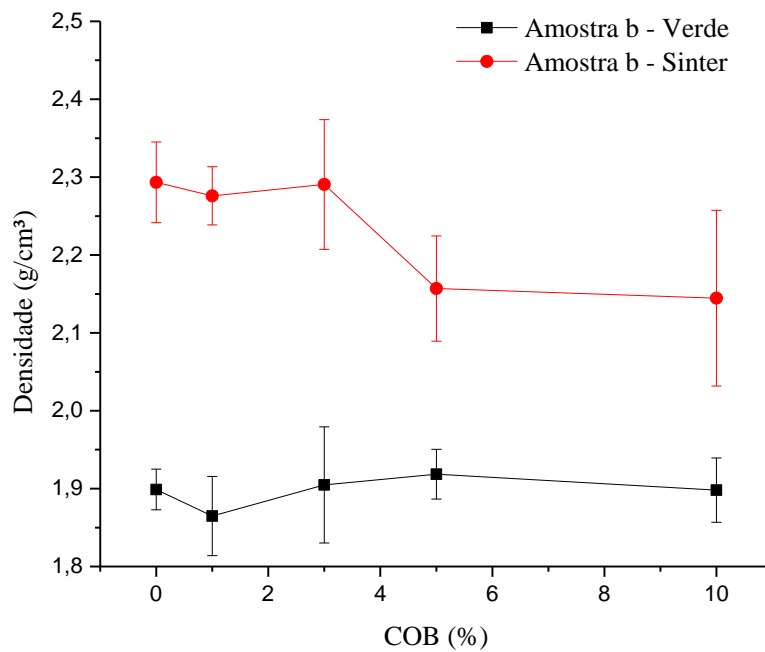


Figura 12 – Densidade dos compostos da Empresa b acrescidos de COB nos percentuais 0, 1, 3, 5 e 10% à verde e sinterizados
Fonte: Autoria própria

4.3.5 Resistência Mecânica à Flexão (RMF)

A partir dos resultados de RMF foi possível aferir que as amostras analisadas apresentam valores superiores ao valor mínimo de resistência a flexão exigida a pisos porcelanato que é de 35 MPa. Ver Figura 13.

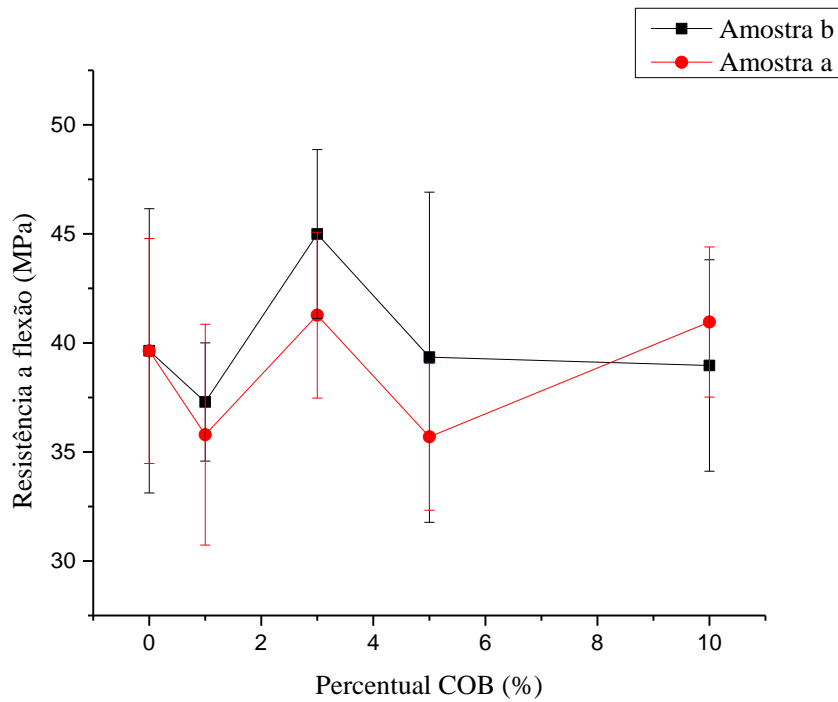


Figura 13 – Resistência à flexão dos compostos da Empresa a e Empresa b acrescidos de COB nos percentuais 0, 1, 3, 5 e 10%

Fonte: Autoria própria

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir do trabalho realizado foi possível aferir que:

- A produção de pó de ossos é viável e de produtividade elevada (84%wt. de rendimento).
- A temperatura de calcinação dos ossos influencia na eliminação da matéria orgânica adsorvida a sua superfície, uma vez que ossos calcinados a 1000°C não apresentaram picos de grupos carbonatos em seu espectrômetro no infravermelho. Esses somente foram encontrados nos ossos calcinados em 700°C, o que justifica a presença de regiões de coloração acinzentada/preta na extremidade do osso, ou seja, resquícios de produtos da decomposição de matéria-orgânica que permaneceram aderidos à superfície do osso.
- A temperatura de calcinação, assim como a atmosfera oxidante do forno são determinantes na queima eficiente do osso, ou seja, são responsáveis pela eliminação de grupos cianetos. Assim sendo, a temperatura de 1000°C é a ideal para calcinação dos ossos, resultando em um produto de pureza elevada e de alta qualidade.
- O COB é essencialmente hidroxilapatita, sendo isso comprovado por meio de ensaios de DRX e FRX.
- A massa cerâmica padrão da Empresa a e Empresa b apresentam a formação da fase mulita após a sinterização devido à decomposição térmica da caulinita. E os compostos com percentuais de osso tem a formação da fase anortita, devido à decomposição térmica da HA liberando cal que reage rapidamente com a caulinita presente na massa.
- A AA é menor que 0,5% para todas as amostras analisadas, característica determinante de um produto porcelanato.
- A densificação apresentou valores similares para comparação com mesmos percentuais de adição de COB.
- Todas as amostras apresentam resistência mecânica superior ao valor mínimo exigido a um piso porcelanato, isto é, 35 MPa.

6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALATRISTA, G. A. V., **Preparação e Estabilização de uma Suspensão Cerâmica de Porcelana de Ossos**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 101. 2008.

BALLVÉ, M. P.; BRAGANÇA, S. R., **Novos fundentes para a produção de porcelana dos ossos**. Cerâmica, v. 56, p. 57-65, 2010.

BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P., **Produção de porcelana de ossos e caracterização de suas propriedades técnicas**. Cerâmica, v. 52, n322, p. 205-212, Ju 2006.

CARÚS, L. A., **Caracterização reológica de formulações de porcelana dos ossos, com os fundentes feldspato, espodumênio, wollastonita e vidro reciclado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, p. 107, 2012.

CARÚS, L.A., BENTO, L., BRAGANÇA, S.R., **Avaliação do comportamento reológico de suspensões de ossos bovinos calcinados**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, Cerâmica, n59, p. 539-544. 2013.

COOPER, J. J., **Bone for Bone China**. British Ceramic Transactions, v. 94, n. 4, p. 165-168, May-1995.

CONSTANTINO, A. O., ROSA, S.E.S., CORRÊA, A. R., **Panorama do Setor de Revestimentos Cerâmicos**. BNDES, set/2006.

GONZAGA, A. A., **Produção de Grés porcelanato**. Universidade Regional de Blumenau. Blumenau, p. 110. 2009.

GOUVÊA, D. et al., **Surface modification of bovine bone ash prepared by milling and acid washing process**. Ceramics international, n. 35, p. 3043-3049, junho 2009.

GOUVÊA, D.; KANEKO, T.; KAHN, H., **Uso de ossos bovinos calcinados como aditivo de sinterização na fabricação de porcelanas**. Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, Cerâmica, v. 55, p. 252-256, 2009.

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. Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, *Cerâmica*, v. 53, p. 423-428, Out/Dez 2007.

GOUVÊA, D., KNEKO, T.T., KAHN, H., et al., **Using bone ash as na additive in porcelain sintering.** Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, *Ceramic International*, v. 41, p. 487-496, 2014.

GOUVÊA, P., SPOSTO, R. M., **Incorporação de chamote em massa cerâmica para a produção de blocos. Um estudo das propriedades físico-mecânicas.** *Cerâmica*, n. 55, p. 415-419, 2009.

HOLLER, F.J., **Princípios de Análise Instrumental.** 6ª Edição. Editora Bookman. 2009.

HOFFMANN, F. S., **Estudo da Influência de Argilitos e Feldspatóides em composições de porcelanato.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, 92p., 2011.

IQBAL, Y.; MESSER, P.F.; LEE, W. E., **Microstructural Evolution in Bone China.** *British Ceramics Transactions*, v. 99, n. 5, p. 193-199, 2000.

IQBAL, Y.; MESSER, P.F.; LEE, W. E., **Non-Equilibrium Microstructure of Bone China.** *British Ceramics Transactions*, v. 99, n. 3, p. 110-116, 2000.

KARA, A.; STEVENS, R., **Characterisation of Biscuit Fired Bone China Body Microstructure. Part I: XRD and SEM of Crystalline Phases.** *Journal of the European Ceramics Society*, v. 22, n. 5, p. 731-736, May-2002.

KARA, A.; STEVENS, R., **Characterisation of Biscuit Fired Bone China Body Microstructure. Part II: Transmission Electron Microscopy (TEM) of Glassy Matrix.** *Journal of the European Ceramics Society*, v. 22, n. 5, p. 737-743, May-2002.

KARA, A.; STEVENS, R., **Interactions Between a Leadless Glaze and Biscuit Fired Bone China Body During Glost Firing. Part III: Effect of Glassy Matrix Phase.** *Journal of the European Ceramics Society*, v. 23, n. 10, p. 1617-1628, Sep-2003.

KARA, A.; STEVENS, R., **Interactions Between an ABS Type Leadless Glaze and Biscuit Fired Bone China Body During Glost Firing. Part I: Preparation of experimental phases.** *Journal of the European Ceramics Society*, v. 22, n. 7, p. 1095-1102, Jul-2002.

KARA, A.; STEVENS, R., **Interactions Between an ABS Type Leadless Glaze and Biscuit Fired Bone China Body During Glost Firing. Part II: Investigation os interactions.** Journal of the European Ceramica Society, v. 22, n. 7, p. 1103-1112, Jul-2002.

IBGE. Sala de imprensa. **IBGE**, 2012. Disponível em: <<http://cod.ibge.gov.br/1YALN>>. Acesso em: 22 nov. 2014.

JOHNSON, S.P., 1993. **The Earth Summit: The United Nations Conference on Environment and Development (UNCED)**. Graham & Trotman/Martinus Nijhoff, London. ISBN: 1853337846

MORAES, M. L. V. N., **Utilização do resíduo de beneficiamento do caulim na produção de piso cerâmico tipo porcelanato.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2007.

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.** Cerâmica, v. 53, n. 327 p. 234-239, Jul/Set 2007.

NBR-13818. **NBR 13818 - PLACAS CERÂMICAS PARA REVESTIMENTO - ESPECIFICAÇÕES E MÉTODOS DE ENSAIO.** ABNT. [S.l.], p. 78. 1997.

PERALTA, O., **Biomateriales e Hidroxiapatita**, p. 1 Mexico, El Faro, 2003.

REYNOL, F., **Adição de ossos bovinos cria cerâmicas de primeira linha.** Inovação Tecnológica: Tudo o que acontece na fronteira do conhecimento, 2009. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=adicao-ossos-bovinos-eleva-qualidade-ceramicas&id=010160091215#.VFpR12ez8wr>>. Acesso em: 05 nov. 2014.

ROSSO, J., CUNHA, E. S., RAMIREZ, R. A., **Características técnicas e polimento de porcellanatos.** Cerâmica Gytoku. Cerâmica Industrial, 10, jul/ago 2005.

SCHETTINO, M. A. S. **Desenvolvimento de Grês Porcelanato incorporado com cinzas de bagaço de cana-de-açúcar: processamento, propriedades e microestrutura.** Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, p. 125. 2013.

VARELA, M. L. et al. **Influência da adição de resíduo de caulim nas propriedades tecnológicas de uma massa padrão de porcelanato produzido em escala industrial.** Cerâmica, n. 55, p. 209-215, 2009.

