



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MATERIAIS – MESTRADO PROFISSIONAL

Efeitos de variações de composição nas características
técnicas e estéticas de uma porcelana de ossos

Claudia Aliperti Soares

Março de 2015

Universidade Federal de Itajubá

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais

Mestrado Profissional

Claudia Aliperti Soares

**Efeitos de variações de composição nas
características técnicas e estéticas de uma
porcelana de ossos**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais – Mestrado Profissional.

Área de Concentração: Desenvolvimento, processamento e
caracterização de materiais - Materiais cerâmicos

Orientador: Prof. Dr. Rossano Gimenes

Co-orientadora: Prof. Dra. Márcia Baldissera Rodrigues

Itajubá, março de 2015.

Universidade Federal de Itajubá
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais
Mestrado Profissional

Claudia Aliperti Soares

**Efeitos de variações de composição nas
características técnicas e estéticas de uma
porcelana de ossos**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 17 de março de 2015, conferindo ao autor o título de ***Mestre em Engenharia de Materiais – Mestrado Profissional.***

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rossano Gimenes (Orientador)

Prof. Dra. Márcia Baldissera Rodrigues (Co-orientadora)

Prof. Dr. Júlio Navarro

Prof. Dr. Daniel Thomazini

Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva

Itajubá, março de 2015.

Dedico este trabalho à toda minha família, que sempre me apoiou em todos os sonhos e projetos.

Dedico-o também ao meu querido marido Fabio, que me incentivou a aceitar este desafio.

Agradecimentos

Ao meu orientador e amigo, Prof. Dr. Rossano Gimenes, por compartilhar seu conhecimento e seu tempo, pelo apoio em todos os momentos e pela paciência, e à minha orientadora, Profa. Dra. Márcia Baldissera Rodrigues, pela estruturação deste trabalho.

Aos técnicos e funcionários dos laboratórios da UNIFEI, que conduziram os ensaios e análises e tornaram este trabalho possível. Em especial, ao Rafael Felca, por seu inabalável bom humor e paciência.

Ao Laboratório de Biomateriais e todo o seu pessoal, que me acolheram tão bem, me fazendo sentir parte da equipe, apesar de ser "uma estranha no ninho".

A FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

Ao Programa de Mestrado Profissional em Engenharia de Materiais, seus professores e funcionários. Obrigada a todos por compartilhar seu conhecimento e abrir horizontes em minha compreensão sobre as cerâmicas.

Ao amigo Renato Lima, pelas impressões coloridas dos exemplares.

E ao meu marido Fabio, pelo apoio, conselhos preciosos e paciência.

Caminhante

Caminhante, são tuas pegadas

o caminho e nada mais;

Caminhante, não há caminho,

se faz o caminho ao andar.

Ao andar se faz caminho

e ao voltar a vista atrás

se vê a trilha que nunca

se há de voltar a pisar.

Caminhante, não há caminho,

apenas rastros no mar.

Antonio Machado

Resumo

A porcelana de ossos é um tipo especial de cerâmica, com características únicas e com elevado valor comercial. É produzida em poucos países; o Brasil ainda não produz este tipo de porcelana, apesar de ter uma indústria de louças brancas bem desenvolvida produzindo peças de alta qualidade, e de ser o maior produtor mundial de carne bovina, o que o torna potencialmente um grande produtor de cinzas de ossos, a matéria prima principal para a fabricação da porcelana de ossos.

Utilizando matérias primas encontradas no comércio, foram produzidas porcelanas de ossos, a partir de variações na composição tradicional, introduzindo argilas plásticas e rejeitos industriais de pó de vidro, com a finalidade de melhorar a trabalhabilidade e baixar os custos de produção deste tipo de porcelana.

Foram analisados os efeitos destas variações sobre as características estéticas, como alvura e translucidez, e características técnicas como retração linear de secagem e resistência mecânica. Também foram estudadas as transformação das fases cristalinas durante a queima, e proposta uma hipótese para estas transformações.

Através das variações propostas foram obtidas porcelanas com ótimo desempenho mecânico e estético. Os materiais introduzidos nas fórmulas em sua maioria auxiliaram no bom desempenho, demonstrando ser viável sua utilização como coadjuvantes na produção de porcelanas.

Palavras-chave: Porcelana de ossos, composições, rejeitos de vidro.

Abstract

The bone china is a special type of ceramic with unique features and high commercial value . It is produced in a few countries; Brazil does not produce this type of porcelain, despite having a well developed whiteware industry producing high quality products, and be the world's largest bovine meat producer, which makes it potentially a great producer from bone ash, the main raw material for the manufacture of bone china.

Using raw materials found in commerce, porcelains were made from variations in composition of the traditional formula; plastic clays and industrial waste glass powder were introduced with the purpose of improving workability and lowering manufacturing costs of this type of porcelain. The effects of these variations on the aesthetic characteristics as whiteness and translucency , and technical characteristics as linear drying shrinkage and mechanical strength were studied. Also were studied the transformation of crystalline phases during firing, and proposed a hypothesis for these transformations.

Through the proposed variations were obtained porcelains with great mechanical and aesthetic performance. The materials introduced in formulas mostly helped the good performance, demonstrating feasible to use as supporting the production of porcelain.

Keywords: bone china, compositions, waste glass

Lista de Figuras

Figura 1.1. Principais polos produtores de louças de mesa no Brasil.....	3
Figura 2.1. a) Representação e terminologia das porções materiais. b) Morfologia das partículas.....	9
Figura 2.2.- Sistemas de empacotamento de partículas	10
Figura 2.3. Célula unitária de um feldspato, com os tetraedros Si-O e Al-O.....	15
Figura 2.4. Célula unitária de HAp	17
Figura 2.5. Esquema de fabricação de fosfato dicálcio (monetita).....	20
Figura 2.6. A estrutura do β -TCP vista ao longo do plano [0001].....	24
Figura 2.7. Estrutura do β -TCP, com o Modelo de Yoshida de substituições.....	24
Figura 2.8 - Cones Orton.....	29
Figura 2.9. Esq. Exemplo de <i>saggers</i> produzidos por Induceric. Dir. Peças de porcelana dentro de <i>saggers</i> e interior de um forno, na fábrica de porcelanas Wedgwood, Inglaterra, início do séc.XX.	31
Figura 2.10. Diagrama mostrando a evolução de fases em corpos de porcelana de ossos em relação à temperatura, baseado em resultados de	32
Figura 2.11. Mecanismos de perda de transparência, devido à dispersão.....	39
Figura 2.12. Exemplo do efeito da porosidade sobre a transparência de uma cerâmica translúcida (alumina policristalina)	40
Figura 3.1. Plaquetas das diversas misturas em verde.....	44
Figura 3.2: Extrusora manual para artesanato e boquilhas diversas	45
Figura 3.3. Esq.: Instrumento para análise de translucidez, adaptada do regulamento CEE 679/72	47
Figura 4.1. Distribuição de tamanho de partículas das matérias primas.....	51
Figura 4.2. Micrografias mostrando o aspecto dos materiais. A)Bone Ash, B)Caulim, C)Feldspato, D)Pó de vidro, E)Ballclay e F)Polenita.....	52
Figura 4.3. DRX da ballclay.....	53
Figura 4.5. DRX da BA da Hobby Arte Cerâmica e da BA produzida em laboratório.....	55
Figura 4.6. Aspecto da BA fornecida pelo Armazém das Artes.....	56
Figura 4.7 DRX da Ba fornecida pelo Armazém das Artes.....	56
Figura 4.8. DRX do feldspato K.....	57
Figura 4.9 DRX da polenita.....	57
Figura 4.10. Escala de plasticidade das misturas.....	59
Figura 4.11. Efeito das matérias primas sobre a trabalhabilidade das misturas.....	60

Figura 4.12. Amostras extrudadas secas, diversas composições.....	62
Figura 4.13. Efeito das matérias primas sobre a retração de secagem.....	62
Figura 4.14 Retração linear de secagem x Desvio padrão (%) média de cinco amostras.....	63
Figura 4.15. Amostras queimadas a 1200°C com patamar de 30 minutos. Misturas mais alvas em destaque.....	64
Figura 4.16. Amostras queimadas em diferentes temperaturas: A) 1200°C, 30 min. patamar; B)1230°C, 30 min. patamar (ciclo 1); C)1230°C, 90 min. patamar (ciclo 2)	65
Figura 4.17 Efeito sobre a alvura (amostras queimadas a 1200°C)	66
Figura 4.18. Amostras retroiluminadas, exibindo translucidez variando em função da textura da superfície.....	67
Figura 4.19- Anverso das amostras retroiluminados, com silhueta em forma de lua para evidenciar a translucidez.....	67
Figura 4.20. DTAs/TGs das misturas selecionadas.....	70
Figura 4.21. DRX da M07 queimada a 1200°C	72
Figura 4.22 - Micrografia da mistura M15, ciclo 1. A) Glóbulos com nódulos em fase inicial, setas indicam partículas ricas em alumínio; B) Fase intermediária; C) Nódulos desenvolvidos.....	73
Figura 4.23- Mistura M15, ciclo 1.....	74
Figura 4.24. Micrografia de mistura M14 queimada no ciclo 1.....	74
Figura 4.25. Micrografias de amostra da mistura M14.....	75
Figura 4.26 - Micrografia da mistura M14.....	75
Figura 4.27 -Micrografia da mistura M05 queimada no ciclo 1.....	76
Figura 4.28. Difratogramas das misturas que não contém Mg.....	77
Figura 4.29. Difratogramas das misturas que contém Mg.....	79
Figura 4.30. EDS da matriz vítrea da M04, próxima a um aglomerado de nódulos de CAP.....	87
Figura 4.31. EDS de uma região vítrea da M05, distante de cristais de CPs.....	88
Figura 4.32. EDS da matriz vítrea da M14.....	88
Figura 4.33. EDS dos grãos dispersos na superfície dos glóbulos.....	89
Figura 4.34. Micrografia das partículas analisadas por EDS na mistura C07.....	89
Figura 4.35. Micrografia dos grãos analisados por EDS.....	90
Figura 4.36 EDS de nódulos de CAP observados na M04 queimada no ciclo 2.....	90
Figura 4.37. M04, ciclo 2. Nódulos de CAP podem ser vistos no centro da imagem.....	91
Figura 4.38. EDS da matriz vítrea que circunda o corpo de CAP visto na imagem anterior.....	91

Figura 4.39. Micrografia da M07, ciclo 2.....	92
Figura 4.40 EDS da partícula vista na Figura 4.39.....	92
Figura 4.41. .M07 e M12, queimadas em ciclo2.....	93
Figura 4.41. M05, ciclo 2. Partícula com aspecto escamado encontrada próxima a um nódulo de CAP	94
Figura 4.42. EDS da estrutura observada na Figura 4.41.....	94
Figura 4.43. SEI de amostra atacada que mostra bolhas na matriz de vidro de aluminossilicato de cálcio potássio contendo regiões de cristais b-TCP.....	95
Figura 4.44. Taxa de retração de queima das misturas, nos dois ciclos de queima estudados.....	96
Figura 4.45. Módulo de ruptura para amostras queimadas nos dois ciclos de queima	98
Figura 4.46. Módulo de Elasticidade das misturas nos dois ciclos de queima.....	99
Figura 4.47. Efeito das matérias primas sobre a resistência à flexão nos dois ciclos de queima.....	100

Lista de Quadros e Tabelas

Tabela 2.1. Resistência a flexão de porcelanas de ossos com composição tradicional encontradas por alguns pesquisadores.....	38
Tabela 3.1. Composições de porcelana de ossos a serem estudadas (% peso)	41
Quadro 3.1. Matérias primas utilizadas nas misturas.....	41
Tabela 4.1. Composições das misturas com melhor plasticidade (em %)	60
Tabela 4.2. Taxa de retração linear de secagem (média de cinco amostras)	51
Tabela 4.3. Composição das misturas mais alvas (em %).....	65
Tabela 4.4. Ocupação dos sítios Ca^{2+} no β -TCP.....	86
Tabela 4.5. Resultados obtidos em ensaio de flexão em três pontos.	98
Tabela Apêndice B. Tabela de temperaturas para Cones Orton.....	112

Lista de Símbolos e Abreviaturas

ADCP- Fosfato de cálcio anidro, monetita (*anhydrous dicalcium phosphate*)

SFA – Separação de fases amorfas (*amorphous phases separation*)

BA- Bone ash, nome comercial das cinzas de ossos

BC-Bone china, nome comercial da porcelana de ossos

β -TCP- Beta tri fosfato de cálcio

β -TCPM -Beta tri fosfato de cálcio magnésio

CAP- Fosfato de cálcio alumínio

CMP- Fosfato de cálcio magnésio

CPs- Fosfatos de cálcio

DCP- Fosfato de cálcio hidratado, brushita (*dicalcium phosphate*)

DRX –Difração de raios-x

DTA- Análise térmica diferencial (*differential thermal analysis*)

EDS- Espectroscopia de energia dispersiva

FK- Feldspato potássico

HAp- Hidroxiapatita

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

MET- Microscopia eletrônica de transmissão

nn-Vizinho mais próximo (*nearest neighbour*)

PO - Porcelana de ossos

UE- União Européia

Sumário

Agradecimentos	ii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Lista de Figuras.....	vi
Lista de Quadros e Tabelas	ix
Lista de Símbolos e Abreviaturas	x
1. Introdução	1
1.1. Objetivos.....	1
1.2. Justificativa	2
1.2.1. Questão econômica.....	2
1.2.2. Questão ambiental	3
1.2.3. Questão técnica	4
2. Fundamentação Teórica.....	5
2.1. Porcelanas.....	5
2.1.1. Porcelana de ossos	6
2.2. Matérias primas	7
2.2.1. Matérias primas para produção de PO	10
2.2.2. Argilas	10
2.2.3. Feldspatos.....	13
2.2.4. Cinzas de ossos bovinos (BA)	15
2.2.5. Fundentes auxiliares	25
2.3 Técnicas de conformação	26
2.3.1. Prensagem a seco.....	27
2.3.2. Extrusão	28
2.4. Queima de porcelanas	28
2.4.1. Queima da porcelana de ossos	30
2.5. Microestrutura da porcelana de ossos	32
2.6. Características técnicas da porcelana de ossos	36
2.6.1. Resistência mecânica.....	36
2.6.2. Características ópticas	38
3. Experimental	40

3.1. Materiais	41
3.2. Método experimental	42
3.3. Preparo das composições.....	43
3.4. Preparo dos corpos de prova.....	44
3.5. Queimas	45
3.6. Análises das amostras	45
3.6.1. Amostras em verde:	45
3.6.2. Amostras queimadas:.....	46
4. Resultados e discussão.....	48
4.1. Análise das matérias primas	48
4.1.1. Distribuição de partículas e morfologia	48
4.1.2. Estruturas cristalinas e fases presentes nas matérias primas.....	53
4.2. Análise das Misturas	58
4.2.1. Observação das misturas em verde	58
4.2.2. Trabalhabilidade	58
4.2.3. Secagem	61
4.2.4. Queimas.....	64
4.2.5. Análise térmica diferencial.....	68
4.2.6. Caracterização da microestrutura.....	71
4.3. Propriedades mecânicas	95
4.3.1. Retração final das misturas	95
4.3.2. Resistência à flexão em três pontos.....	98
5. Conclusões	102
6. Referências	104
Apêndice B - Tabela de temperaturas para Cones Orton	111
.....	111
ANEXO 1- Fichas do padrão JCPDS (International Centre for Diffraction Data) utilizadas nas análises dos difratogramas das matérias primas.....	112
ANEXO 2 – Reações que ocorrem durante a queima de uma porcelana de ossos produzida com monetita a 1230°C.....	113

1. Introdução

A porcelana de ossos (PO) é um tipo especial de porcelana, com características técnicas e estéticas únicas. Possui alta resistência a impactos, superior a das porcelanas tradicionais; tem cor muito branca e apresenta uma translucidez notável.

Como é uma porcelana que se queima em temperaturas mais baixas que as tradicionais, pode receber decoração em esmalte com uma paleta de cores mais extensa, o que a torna ainda mais interessante.

Por suas características, que possibilitam produzir peças delgadas e resistentes, é utilizada para a fabricação de louças finas e objetos de arte e decoração. Atualmente é fabricada na Inglaterra, país onde foi criada, Estados Unidos, Turquia, Índia e Japão.

O Brasil ainda não produz este tipo de porcelana, apesar de ter uma indústria de louças brancas bem desenvolvida produzindo peças de alta qualidade. Além disto, é o maior produtor mundial de carne bovina, o que o torna potencialmente um grande produtor de cinzas de ossos, a matéria prima principal para a fabricação da porcelana de ossos.

1.1. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi estudar as relações entre as matérias primas que constituem a porcelana de ossos, através de variações na fórmula da PO tradicional, com a finalidade de formular composições com características técnicas e estéticas de interesse comercial.

Para o desenvolvimento do trabalho foram utilizadas matérias-primas facilmente encontradas no mercado; a substituição parcial do caulim por argila de bola e bentonita branca como plastificantes da massa e a substituição parcial do fundente usual por um alternativo, o pó de vidro foram experimentadas. São formas de baratear a produção de PO, através da diminuição de perdas durante o processo de fabricação e do aproveitamento de um rejeito industrial como substituto de uma matéria prima de origem mineral.

1.2. Justificativa

1.2.1. Questão econômica

A indústria cerâmica brasileira é formada por uma infinidade de indústrias, a maioria de pequeno e médio porte, dispersas por todo o território nacional.

A indústria de louças de mesa e cerâmica branca está concentrada nas regiões sul e sudeste, sendo também representada por uma maioria de indústrias de pequeno e médio porte (Figura 1.1). Apenas no estado de São Paulo existem quase quinhentas indústrias, concentradas em alguns pólos produtores, como nos municípios de Porto Ferreira e Pedreira. Em Minas Gerais, há um polo produtor nos municípios de Andradas e Monte Sião, que além das louças de mesa produz também louças sanitárias.

Juntas, as indústrias brasileiras de louça branca produzem cerca de 200 milhões de peças/ano, o que equivale a 2% da produção mundial, estimada em 10 bilhões de peças/ano. (RUIZ et al., 2011)

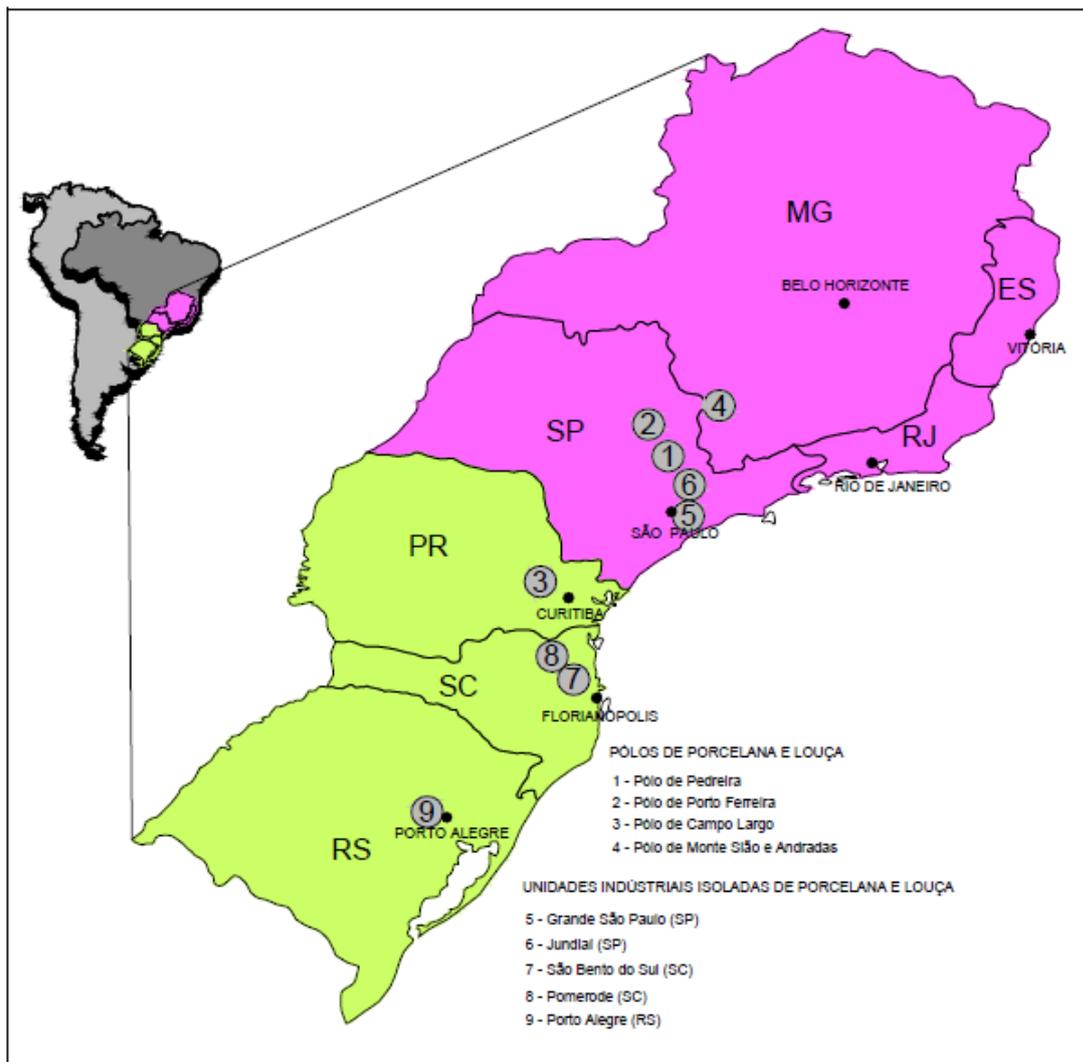
Neste segmento, o uso de mão de obra é intensivo, pois a fabricação de grande variedade de tipos de peças impede a automatização em larga escala; a participação da mão de obra nos custos totais de fabricação é em média superior a 35%, segundo o Instituto de Pesquisas Tecnológicas. (COELHO, J.M., 2009)

Segundo Coelho, J. M. (2009), nos últimos anos o segmento de louças brancas vem sentindo os efeitos da intensa concorrência dos produtos chineses, que vem diminuindo a competitividade dos produtos nacionais frente aos baixos preços dos importados.

Em resposta a esta situação, o Sindilouças, representante das indústrias de São Paulo e Paraná, encaminhou ao Ministério da Indústria, Desenvolvimento e Comércio Exterior (MIDCE) um estudo elaborado recentemente, buscando um posicionamento do governo brasileiro quanto à adoção de medidas para regular a entrada de produtos de cerâmica artística cujos preços de venda são baixos se comparados aos nacionais, em função da prática de *dumping*.

De acordo com Coelho, J.M. (2009), há algumas recomendações que devem ser seguidas para a recuperação e a proteção da indústria de louças de mesa brasileira (Apêndice A).

Figura 1.1. Principais polos produtores de louças de mesa no Brasil (IPT, 2007 apud Coelho, 2009)



O estudo de novas composições para porcelanas atende às recomendações descritas no Apêndice A, em especial às questões relativas à inovação em produtos e processos, práticas produtivas limpas e ambientalmente corretas e economia de energia.

1.2.2. Questão ambiental

O fato de ter em sua composição 50% de matéria prima de origem renovável torna a PO um material muito interessante nos dias de hoje, já que as matérias primas vindas de mineração se tornam a cada dia mais caras e raras. (MENEZES et al, 2002), (CARUS e BRAGANÇA, 2013)

A atenção dada às questões de conservação ambiental, como a correta disposição de resíduos e a reutilização e reciclagem de materiais, desperta o interesse para a PO, pois este material permite a utilização de rejeitos industriais.

Estimulando a produção de porcelana de ossos no Brasil pode-se aproveitar melhor os resíduos da indústria de carnes, que muitas vezes são dispostos de maneira inadequada no meio ambiente, sendo descartadas em lixões sem maiores cuidados, podendo causar impactos negativos e contaminações do solo e das águas.

Além disto, as cinzas de ossos podem ser um novo produto com alto valor agregado para a indústria de graxaria, que atualmente produz apenas adubos e matéria prima para rações a partir de ossos bovinos.

O Brasil é grande produtor de gado e, portanto, potencialmente tem uma ampla oferta de ossos. Atualmente, o uso deste material é restrito à produção de adubos, ração de animais, objetos artísticos e em alguns utensílios, existindo ainda grande quantidade a ser colocada no mercado, principalmente em setores de maior valorização.

Outros resíduos industriais também podem ser incorporados às massas cerâmicas; existem estudos científicos atuais comprovando a viabilidade da utilização de resíduos diversos na fabricação de cerâmicas e louças, sendo um deles o pó de vidro produzido no polimento de vidros e espelhos, assim como cacos e rejeitos de produtos vítreos e cerâmicos em geral; o pó de vidro pode ser um importante substituto de fundentes de origem mineral, diminuindo a necessidade de matérias primas mineradas virgens, cuja extração tem impacto considerável sobre o meio ambiente. (TUCCI et al., 2004), (MUKHOPADHYAY et al, 2011), (CARUS e BRAGANÇA, 2013)

1.2.3. Questão técnica

A falta de plasticidade da massa e a baixa resistência mecânica em verde são limitantes para a produção de porcelana de ossos, pois dificultam a conformação das peças e seu manuseio antes da queima. (OZGUNDOGDU, 2005)

Estudar variações na composição da PO pode ajudar a diminuir perdas, tanto durante a conformação quanto durante a queima, reduzindo o desperdício e diminuindo assim o custo da fabricação, tornando-a assim um material mais atraente para a indústria. A busca por uma maior plasticidade pode tornar a PO uma cerâmica mais versátil através da utilização de outros métodos de conformação, facilitando desta maneira a produção por pequenas fábricas e produtores artesanais.

2. Fundamentação Teórica

2.1. Porcelanas

Os grupos cerâmicos podem ser classificados com base no emprego dos seus produtos, natureza de seus constituintes, características texturais do biscoito (massa base queimada), além de outras características cerâmicas ou técnico-econômicas. A classificação mais básica utilizada divide as massas em cerâmicas brancas ou vermelhas, caracterizadas assim pela coloração pós queima. (MOTTA, 2001)

Segundo Motta, as cerâmicas brancas podem ser classificadas pelo teor em peso da água absorvida pelo corpo cerâmico: denomina-se porcelana quando a absorção é zero, admitindo-se até 0,5%; como grês são designados os materiais com baixíssima absorção, geralmente entre 0,5% e 3% e louça ou faiança referem-se aos corpos mais porosos, com absorção superior a 3%.

O segmento das porcelanas se encontra dentro da classificação de cerâmica branca, e compreende algumas das mais complexas cerâmicas em quase todos os aspectos, desde o processamento das matérias-primas à modelagem e queimas, devido às limitações cinéticas e à complexidade da microestrutura e desenvolvimento de fases. (CARTY e SENAPATI, 1998)

Uma porcelana é definida como material cerâmico fino, vidrado ou não, usada inicialmente para fins técnicos. Atualmente suas aplicações vão desde cerâmica de mesa até porcelanas dentárias. Suas formulações são geralmente composições triaxiais, isto é, são formadas por argilas, feldspato e quartzo. (MIYAHARA, 2006)

As porcelanas são fabricadas com massas constituídas a partir de argilominerais (argila plástica e caulim), quartzo e feldspato bastante puros, que são queimados a temperaturas superiores a 1250°C. Os produtos apresentam porosidade próxima a zero e compreendem a porcelana doméstica e de hotelaria (pratos, xícaras, jogos de chá etc.); porcelana elétrica (isoladores e peças para componentes eletroeletrônicos); e porcelana técnica, que apresentam elevada resistência física ou ao ataque químico. (MOTTA, 2001).

Segundo Carty e Senapati (1998), o segmento das cerâmicas brancas tem grande importância econômica; a indústria de cerâmica branca é responsável por cerca de 7% do mercado mundial de cerâmicas. A indústria de porcelanas finas e de mesa responde por cerca de 24% desta produção.

2.1.1. Porcelana de ossos

Dentro do grupo das porcelanas existe a Porcelana de Ossos (em inglês, *bone china*) que é um tipo de cerâmica especial fabricada largamente na Inglaterra e é única em termos de sua aparência. Quando comparada às porcelanas convencionais, a porcelana de ossos possui elevada alvura e translucidez, tendo assim um forte apelo estético. Sua baixa vitrificação, qualidade de decoração e também maior resistência mecânica a torna um dos tipos de cerâmica de mesa mais atrativos e caros do mundo. (MIYAHARA, 2006)

Segundo Spode (2011), a porcelana surgiu na China, por volta do século VI, e sua produção se difundiu por outros países do Oriente a partir do século XVI. A organização comercial portuguesa Companhia das Índias foi a responsável pela chegada da porcelana à Europa de forma comercial; antes disto, no final do século XIII, Marco Polo havia trazido alguns exemplares de peças em porcelana que causaram assombro na Europa, pela perfeição de formas e cores e pela leveza e translucidez. Não havia então produto cerâmico que se assemelhasse em qualidade e requinte às porcelanas chinesas. A comercialização de porcelanas pelos portugueses foi um grande êxito, e atraiu o interesse de vários países em dominar a técnica de produção deste tipo de cerâmica; porém, as primeiras porcelanas europeias eram cópias pobres da porcelana oriental.

A qualidade do produto europeu melhorou com o ingresso da França na corrida pela fórmula exata, por volta de 1725. Baseadas na experiência francesa, técnicas foram aprimoradas na Inglaterra, Portugal, Espanha e, em especial, na Alemanha, onde foi desenvolvida na cidade de Meissen uma porcelana de pasta dura notável. A partir do século XVIII, com a descoberta de novas jazidas de caulim, a qualidade da porcelana europeia melhorou muito, sendo comparável ao produto oriental.

A porcelana de ossos surgiu nesta corrida pela melhor fórmula; é um tipo de porcelana de pasta mole com características únicas, e foi desenvolvida na Inglaterra em meados do século XVIII. Thomas Briand apresentou à English Royal Society sua porcelana de ossos em 1742. Em 1749 seu rival Thomas Frye patenteou uma porcelana de ossos, com cerca de 45 por cento de cinzas na receita; embora sua fábrica em Bow tenha produzido esta porcelana até 1776, ele nunca se tornou um sucesso comercial.

Em 1797, Josiah Spode II criou uma nova receita de porcelana de ossos. A porcelana de Spode era queimada duas vezes e resultava em uma porcelana mais dura que as porcelanas de pasta mole feitas com vidro. Muito branca e translúcida, competia em igualdade com a porcelana importada da China, em termos de estética, sendo superior em resistência a impactos. Sua receita era de metade cinzas de ossos, um quarto de *Cornwall stone* (mineral feldspático encontrado na Inglaterra) e um quarto caulim. Esta receita se tornou o padrão para a porcelana de ossos na Inglaterra do séc. XVIII, e até hoje é usada nas fábricas inglesas. (SPODE, 2011)

A *Cornwall stone*, é usualmente substituída por feldspato onde não há o material original (PORTILLO, 1998).

Por vezes é adicionada uma pequena quantidade de quartzo ou argilas plásticas, para aumentar a resistência pirolástica e aumentar a plasticidade da massa, respectivamente (BALLVÉ e BRAGANÇA, 2010).

De acordo com Rado (1998, *apud* GOUVÊA, 2009) este material possui em sua composição final aproximadamente 30% de fase amorfa e 70% de fase cristalina e a fase vítrea é rica em sílica, contendo também Al_2O_3 , K_2O e CaO . Este fato explicaria sua grande resistência mecânica e também sua elevada translucidez.

A composição da porcelana de ossos se encontra próxima de um eutético, entre o β -TCP, a anortita e a sílica, e as proporções de tais fases no ponto eutético, são respectivamente 10, 50 e 40%. Isto torna a operação de queima bastante delicada. A única forma de reduzir a quantidade de líquido formado à temperatura eutética é mediante o aumento de um dos componentes, de modo que a composição da pasta se afaste da composição eutética. A melhor forma de preservar as características da porcelana de ossos é mediante o aumento da quantidade de cinza de ossos, à expensas do mineral argiloso, mas isto dificulta a manufatura desta pasta, que em sua composição convencional já é difícil de trabalhar, devido à baixa plasticidade. (PORTILLO, 1998)

2.2. Matérias primas

As matérias primas necessárias para a produção de cerâmicas são provenientes da natureza; algumas são simplesmente incorporadas aos produtos cerâmicos na

forma em que são extraídas, enquanto outras são beneficiadas e processadas antes de sua utilização. (VAN VLACK, 1973)

Segundo Van Vlack (1973) a forma final de um produto cerâmico depende principalmente da aglomeração das partículas e da escolha do método de conformação; este, por sua vez, depende das propriedades dos materiais cerâmicos utilizados. Conhecer as características dos materiais de uma cerâmica, é, portanto, fundamental para obter um bom produto.

De acordo com Darolt (2011), foi comprovado experimentalmente que através da modificação da distribuição de tamanhos de partículas das matérias primas é possível obter distintos empacotamentos em peças conformadas. Assim, tanto as propriedades do produto acabado como o comportamento da massa durante o processo de fabricação são afetados devido ao aumento da área superficial das partículas de menor tamanho. Porosidade, tamanho do poro e resistência mecânica são características que podem ser alteradas através do controle do empacotamento de partículas.

As matérias primas argilosas possuem tamanho de partícula médio de 2 μm ; já os materiais rochosos, como feldspatos e albitas apresentam partículas com tamanho superior a 63 μm . Ao processar as matérias primas, a maior parte do material a sofrer desgaste e cominuição são os materiais rochosos durante a moagem. (DAROLT, 2011)

A distribuição do tamanho das partículas das cinzas de ossos é um dos principais fatores que influenciam a qualidade da porcelana produzida. Ossos calcinados fornecidos à indústria de porcelanas têm em geral distribuição de tamanho de partículas com 90% <14 μm . (Cooper, 1995 apud BRAGANÇA et al., 2006)

Os materiais cerâmicos de origem argilomineral apresentam características particulares quando considerados como partículas ou como aglomerados (Figura 2.1-a). O controle da distribuição de tamanho das partículas para fabricação de produtos cerâmicos - além de características como a forma e o estado de agregação das partículas (Figura 2.1-b) - são fundamentais para se conseguir um produto acabado de boa qualidade. Assim, é importante fazer um controle da distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas para que possa ser produzida uma massa cerâmica com distribuição de tamanho de partículas adequado. Um alto empacotamento de partículas promove um arranjo maximizando a ocupação de um determinado espaço pelo material, e diminui a quantidade de vazios no sistema. Já um baixo

empacotamento resulta em uma grande quantidade de espaços vazios, e aumenta a variação da cinética de sinterização (Figura 2.2). O empacotamento também influencia a resistência mecânica do material conformado, na medida em que o arranjo geométrico determina a conectividade interparticular e, conseqüentemente, leva a uma adesividade maior ou menor na microestrutura do material em verde.

Para Ferreira et al. (2009), o tamanho das partículas em uma composição é um dos principais fatores que influenciam a viscosidade de uma dispersão cerâmica e a reatividade das matérias primas durante o processo de sinterização, influenciando assim as características do produto final.

Em pastas de porcelana de ossos, o controle cuidadoso da densidade e microestrutura da peça verde é muito importante para obter produtos de bom desempenho e evitar defeitos que não são eliminados na queima das peças, além de permitir o manuseio das mesmas antes da queima, quando estão muito frágeis. Através deste controle também é possível verificar o índice de retração na secagem das peças. (NEER, 2007)

Figura 2.1. a) Representação e terminologia das porções materiais. b) Morfologia das partículas. (THÜMMLER e OBERACKER, 1993 apud DAROLT, 2011)

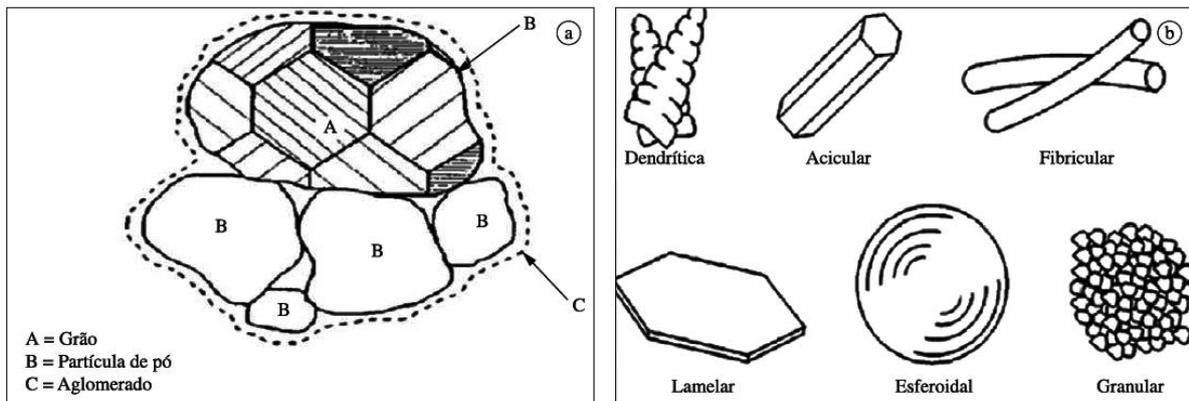
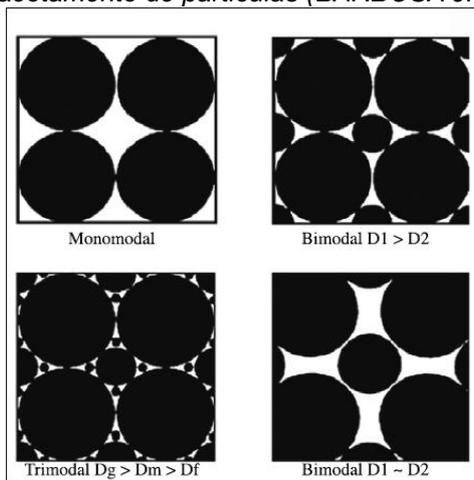


Figura 2.2.- Sistemas de empacotamento de partículas (BARBOSA JR., 1997, apud DAROLT, 2011)



2.2.1. Matérias primas para produção de PO

Na Inglaterra, a porcelana de ossos é fabricada com a matéria-prima denominada *Cornwall Stone*, mineral local do grupo dos feldspatos que contém também pequenas quantidades de quartzo. Em outros países, este material é substituído sem prejuízos por feldspatos. (MIYAHARA et al., 2006)

De acordo com Neer (2007), a Lenox, fabricante norte-americana de porcelana de ossos, utiliza cinzas de ossos, caulim, *ballclay* para cerâmica branca, sílex e feldspato na composição de suas massas, além de um corante para a produção de peças na cor marfim, pois a massa original é muito branca.

2.2.2. Argilas

Na produção de porcelanas, o termo argila refere-se às matérias-primas que fornecem plasticidade durante a modelagem e resistência em verde durante a fase de produção. As argilas interferem significativamente na coloração dos biscoitos, devido à presença de óxidos diversos em sua composição. (CARTY e SENAPATI, 1998)

2.2.2.1. Caulim

Constituídos basicamente por caulinita, os caulins são argilominerais mais puros do que as argilas e relativamente isentos de matéria orgânica, além de apresentarem partículas de tamanhos maiores e pouca fração coloidal. São utilizados em massas cerâmicas geralmente para ajustar uma distribuição granulométrica em particular,

visando aumentar a velocidade de colagem das barbotinas melhorando a permeabilidade das massas. Podem também contribuir para o aumento do coeficiente de expansão das massas e diminuição da retração de queima como consequência do seu caráter mais refratário. Em adição, contribuem para o clareamento da cor e multização do material queimado em temperaturas mais elevadas. (MORELLI e BALDO, 2003).

A caulinita é o argilomineral mais comum; é um silicato em camadas na proporção 1:1, composto por camadas de $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ e de $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$. A fórmula teórica da caulinita é $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, frequentemente expressa como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (CARTY e SENAPATI, 1998)

Segundo Coelho, A.C. (2007), a haloisita ou o caulim essencialmente haloisítico é utilizado na produção de porcelana de alta qualidade, em países como Japão e França; nestas porcelanas alvura e translucidez elevadas são características desejadas e valiosas. A indústria brasileira de cerâmica branca utiliza caulins residuais do sudeste e do sul do Brasil. A haloisita dos caulins brasileiros geralmente contém pequenos teores de ferro, o que lhe confere cor rosada; a calcinação entre 600°C e 1000°C é usada para branqueá-lo, através da oxidação dos íon de Fe.

2.2.2.2. Argilas plásticas

Existem argilas plásticas utilizadas na produção de cerâmica branca, chamadas *ballclays*, ou argilas de bola; estas servem para aumentar a plasticidade das massas, que no caso das porcelanas é baixa. São argilas caulínicas com alto teor de partículas de dimensão coloidal.

Algumas argilas plásticas caulínicas podem conter quartzo livre, mica e pequenas quantidades de óxidos de ferro, titânio, cálcio e magnésio, e em alguns casos outros tipos de argilo-minerais associados, como a illita ou a montmorilonita. (MORELLI e BALDO, 2003)

Segundo Ozgundogdu (2006), argilas plásticas como *ballclay* e bentonita, adicionadas a uma proporção de 1 a 5% do peso podem aumentar a trabalhabilidade e a resistência em verde das POs.

De acordo com Motta et al. (2008), as argilas plásticas podem conter, além de caulinita, pequenas quantidades de illita, mica, sericita, esmectita, quartzo de granulometria fina, e também pequenas quantidades de matéria orgânica. Os minerais

contaminantes mais comuns são óxidos de ferro, pirita, siderita, minerais de titânio, gipsita e dolomita.

Segundo Morelli e Baldo (2003), as *ballclays* também contém quantidades apreciáveis de matéria orgânica com partículas que podem ser de dimensões coloidais, não coloidais ou ambas. Partículas coloidais de matéria orgânica são adsorvidas pelas partículas mais finas da argila, fazendo com que a argila tenha cores que vão do branco ao preto, dependendo da quantidade de matéria orgânica presente. A presença de matéria orgânica do tipo húmica reduz a água de plasticidade, aumenta a resistência em verde e potencializa a ação de defloculantes.

Argilas de bola, ou *ballclays*, são classificadas como argilas plásticas porque possuem um tamanho de partícula muito fino, favorecendo a plasticidade em massas de cerâmica branca. O nome "*ballclay*" se originou a partir do método de mineração como são extraídas, em grandes bolas de barro que são cortadas dos depósitos no solo.

As diferenças mineralógicas e químicas entre *ballclays* e caulins são pequenas; ambos são caulíníticos na natureza, contendo quartzo como a impureza principal e ferro, sob a forma de Fe_2O_3 e titânio, na forma de anatase, como impurezas em baixa quantidade.

As argilas de bola processadas e os caulins têm áreas de superfície específica elevadas e similares, mas nas *ballclays* o quartzo como impureza é muito mais significativo, sendo encontrado na proporção de até 35% do peso seco, o que requer um tamanho de partícula muito fino para um bom desempenho da massa produzida. Argilas de bola frequentemente contêm matéria orgânica em decomposição, e por isso são geralmente de cor escura e às vezes quase pretas antes da queima. As impurezas orgânicas pode ser totalmente removidas durante o tratamento térmico na produção de um corpo de porcelana. (CARTY e SENAPATI, 1998)

A bentonita é outro tipo de argila que atua como plastificante. É uma argila extremamente plástica, constituída principalmente de montmorilonita. Segundo Alatriza (2008), a bentonita possui alto poder de inchamento, aumentando em até vinte vezes seu volume. Atua como plastificante em massas cerâmicas e agente de suspensão em esmaltes (PETERSON, 1997) , porém pode alterar a coloração final do corpo cerâmico, devido à presença de óxido de ferro em sua composição.

Bentonitas podem ser definidas como argilas compostas por minerais de esmectita, independente de sua origem ou ocorrência. São importantes devido a suas

propriedades físicas, que as torna valiosas para uma grande variedade de indústrias. Não apenas a sua reologia e propriedades absorventes são importantes, mas também sua capacidade de troca cátions, plasticidade, alta força de ligação e capacidade de inchamento. (SILVA e FERREIRA, 2008)

As bentonitas tem estrutura formada por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina; estas são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas, que apresentam continuidade nas direções dos eixos *a* e *b* e geralmente se orientam de forma paralela resultando em uma estrutura laminada.(SILVA e FERREIRA, 2008)

Bentonitas brancas são raras e geralmente usadas apenas em aplicações tradicionais, sobretudo em cerâmica, indústria de papel, cosméticos, tintas, clarificação de vinhos e produtos farmacêuticos. (ALLO, 2004)

2.2.3. Feldspatos

O termo feldspato designa um dos grupos de minerais mais importantes, pois corresponde a cerca de 60% do volume da crosta terrestre. Além de sua abundância, este grupo apresenta ampla distribuição, sendo por isto a principal base de classificação de rochas magmáticas; está ausente apenas em algumas rochas alcalinas. Os feldspatos são divididos em três grupos: feldspatos potássicos, sódico-cálcicos e feldspato de bário. A composição dos feldspatos pode ser expressa em termos dos constituintes puros desses elementos, ou seja: ortoclásio (Or), albita (Ab) e anortita (An). Desta maneira, a composição dos feldspatos pode ser expressa em termos dessas moléculas ($Ab_5An_{92}Or_2$ – anortita quase pura; $Ab_{40}An_3Or_{57}$, anortoclásio).

Os feldspatos podem ser classificados em dois grandes grupos, alcalinos e sódico-cálcicos. O grupo dos feldspatos potássicos apresenta a fórmula química $KAlSi_3O_8$, e pode conter até 16,9% de K_2O , 0,3% de Rb e proporção variada de Ba. Este grupo é constituído por sanidina, ortoclásio, microclínio e adularia. (MACHADO et al.)

Feldspatos são minerais que possuem altos teores de K_2O e Na_2O , além de alumina e sílica, dependendo da predominância mineralógica. Participam das reações introduzindo estes álcalis na massa propiciando a formação de fase vítrea pela reação com a sílica. (MORELLI e BALDO, 2003)

São os fundentes mais comuns utilizados na produção de cerâmicas, tanto em massas como em esmaltes; sua função principal é a de aumentar a resistência mecânica e reduzir a porosidade, mas isto só ocorre em temperaturas próximas de 1200°C, principalmente se o feldspato for rico em K₂O. Os feldspatos sódicos são de menor ponto de fusão e geram líquidos de menor viscosidade. Este fato pode favorecer a deformação de peças de grandes dimensões durante a queima (MORELLI e BALDO, 2003).

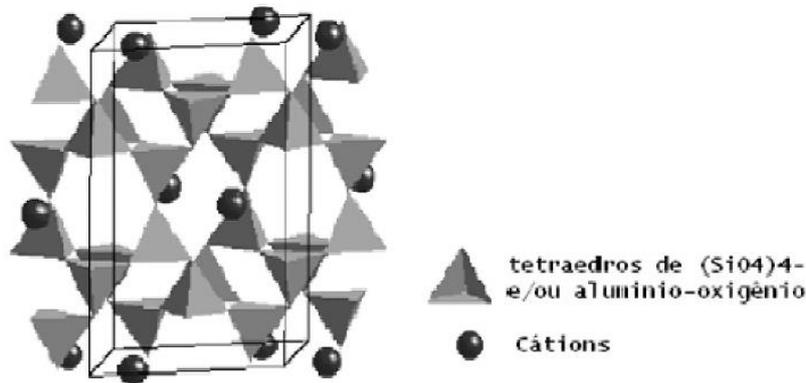
De acordo com Peterson (1997), os melhores feldspatos para preparação de massas cerâmicas são os potássicos; os sódicos se fundem a temperaturas mais baixas e diminuem a plasticidade. Porém, estes são muitas vezes utilizados na indústria de porcelanas para aumentar a translucidez das peças.

Segundo Ballvé (2010), o feldspato influi de forma decisiva nas características técnicas e estéticas da porcelana de ossos. Este material é utilizado nas formulações de porcelana de ossos em substituição a *cornwall stone*, matéria prima inglesa usada na fórmula original desta massa e que não existe em outros países.

Como em outras massas, na porcelana de ossos o feldspato atua como fundente, reduzindo a temperatura de sinterização e formando a fase vítrea, em reação com as cinzas de ossos e o caulim, e com o quartzo, quando presente. Na porcelana de ossos a fase vítrea assim formada pode chegar a 30% do volume total da peça, e envolve as partículas mais refratárias como o fosfato tricálcico e a anortita (BALLVÉ, 2010).

Segundo Alatriza (2008), feldspatos são aluminossilicatos alcalinos, que atuam como fundentes em uma massa cerâmica, diminuindo a temperatura de sinterização. São formados por tetraedros Si-O e Al-O; os tetraedros Si-O compartilham todos O²⁻ com os tetraedros vizinhos, formando uma estrutura tridimensional contínua. Os tetraedros Al-O compartilham um oxigênio com os de Si-O, causando um desequilíbrio de cargas na estrutura cristalina, o que permite a introdução de cátions de K, Ca e Na na estrutura. (Figura 2.3).

Figura 2.3. Célula unitária de um feldspato, com os tetraedros Si-O e Al-O. As esferas representam os cátions que podem ser de K, Na ou Ca. (Santos, 1992, apud Alatrística, 2008)



2.2.4. Cinzas de ossos bovinos (BA)

A cinza de ossos é a única matéria-prima utilizada em grande quantidade na fabricação de cerâmicas que não é originária do solo e também é renovável.

Segundo Portillo (1998), estudos indicam que as cinzas de ossos em grandes quantidades como na porcelana de ossos atuam como material refratário, enquanto que adicionado em pequenas quantidades a outras pastas de porcelana atuam como fundente.

Devido à abundância de ossos bovinos na forma de resíduos no Brasil, as cinzas podem ser uma fonte alternativa de fundentes para a indústria de porcelana, segundo Gouvêa (2009). São usualmente obtidas por calcinação de ossos de animais em temperaturas que variam de 900 a 1000°C, e posteriormente sofrem um processo de cominuição e lavagem.

A Ebonex *bone ash*, produzida comercialmente pela Ebonex Corporation, em Detroit, Michigan, EUA, é obtida por calcinação de ossos bovinos desglatinizados em uma temperatura de aproximadamente 1100°C. Em seguida, a cinza de osso é arrefecida e moída (mínimo de 95% através de um peneiramento em *mesh* 325). (Ebonex Corp., 2002)

Segundo Ozgundogdu (2005), a quantidade de cinzas de ossos em uma composição influi nas características de brancura e translucidez da porcelana resultante.

As cinzas de ossos são geralmente obtidas a partir de ossos de bovinos que tem baixo teor de ferro, em comparação com ossos de outros animais. São produzidas pela calcinação dos ossos depois de escaldados num solvente adequado, limpando-

os de carne e de sua cobertura gordurosa. A precisão no processo de calcinação dos ossos influi na plasticidade da massa, e a característica branca da porcelana é determinada pela qualidade das cinzas dos ossos.

A calcinação é realizada em fornos elétricos a uma temperatura no intervalo de 800°C a 1000°C. Os ossos calcinados são então processados por moagem, secagem e operações de envelhecimento, como imersão em água por determinado tempo. (OZGUNDOĞDU, 2005),

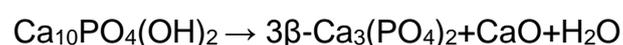
Na calcinação de ossos *in natura* obtém-se cerca de 60% de rendimento mássico, isto é, aproximadamente 40% da massa dos ossos é composta por material orgânico que é eliminado durante o tratamento térmico.

A moagem dos agregados de cristais obtidos após calcinação resulta em um material bastante fino, com tamanho médio das partículas de aproximadamente 0,5µm, considerado coloidal, o que pode auxiliar na boa dispersabilidade desse material em água. Entretanto, cinzas de ossos não são inertes quando suspensas em água. Durante um estágio de envelhecimento de uma suspensão de cinza de ossos em água, trocas iônicas e solubilização de íons são possíveis, o que pode prejudicar o comportamento reológico da dispersão. (MIYAHARA, 2006).

Os ossos são constituídos predominantemente por hidroxiapatita, que na mistura da porcelana de ossos se decompõe sob ação do calor em β-fosfato tricálcico (TCP), CaO e água. (MIYAHARA, 2007)

A hidroxiapatita (HAp) pode ser obtida a partir de matéria prima natural, os ossos de animais. Geralmente são utilizados ossos de bovinos, por conterem menores quantidades de ferro em sua composição. Os ossos são autoclavados para que os restos de tecidos sejam removidos; após esta limpeza são triturados, calcinados em temperaturas entre 900 e 1100°C e depois moídos.(FERREIRA et al., 2009)

A HAp é uma matéria prima essencial para a produção da porcelana conhecida como *Bone China*, ou porcelana de ossos; é o componente principal deste tipo de porcelana, correspondendo a pelo menos 50% de sua composição. A HAp participa na formação das fases cristalinas da porcelana de ossos, que correspondem a 70% do corpo deste tipo de porcelana. Segundo Mukhopadhyay et al.(2011), a HAp se decompõe em β-TCP (uma das fases finais da PO), óxido de cálcio e água, em torno dos 775°C, segundo a reação:



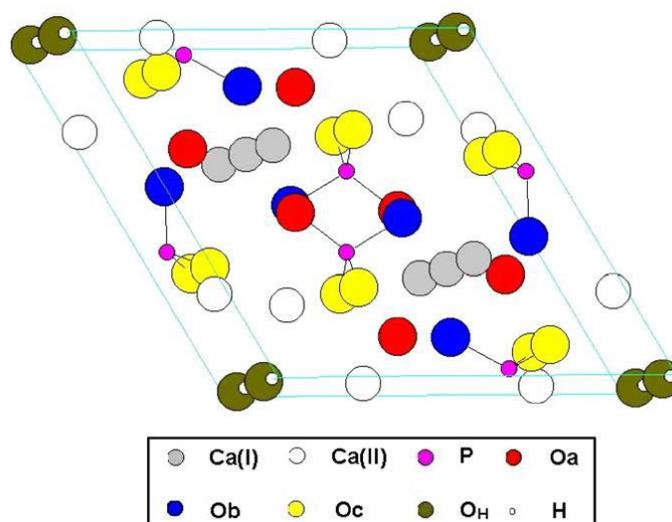
Por sua vez, o óxido de cálcio reage com o metacaulim proveniente das argilas da composição formando a anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), que corresponde a outra fase cristalina importante presente na PO.



A hidroxiapatita está presente em ossos e dentes de todos os vertebrados, representando 5% do peso total de um indivíduo adulto. 55% da composição de ossos, 96% da composição do esmalte dentário e 70% da dentina são HAp.

A HAp cristaliza-se no sistema hexagonal; os átomos de cálcio estão localizados em sítios não equivalentes, sendo 4 no sítio I (Ca1) e 6 no sítio II (Ca2), e os íons OH- ocupam os denominados sítios canais. (Figura 2.4) (GUASTALDI e APARECIDA, 2010)

Figura 2.4. Célula unitária de HAp (Ma e Ellis, 2008, apud Moura, 2012)



A HAp pura é um pó branco, porém pode ser encontrada na natureza com cor marrom, amarela ou verde. Sua fórmula química é $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, mas geralmente é representada como $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, mostrando que há 2 unidades de fórmula na célula unitária. (ROPP, 2013)

Segundo Guastaldi e Aparecida (2010), o arranjo cristalino da HAp lhe confere uma de suas mais importantes propriedades, a facilidade de substituições catiônicas e aniônicas, sendo capaz de incorporar metade dos elementos da tabela periódica em

sua estrutura. Íons Ca^{2+} podem ser substituídos por um grande número de cátions metálicos mono e divalentes, tais como K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , e íons trivalentes de elementos terra rara. A diferença de valência causada por qualquer substituição requer uma redução na carga aniônica para manter o balanço de carga. Íons PO_4^{3-} podem ser substituídos por íons AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , VO_4^{3-} e os íons OH^- por íons CO_3^{2-} , F^- , Cl^- . Estas substituições podem alterar as características de seus cristais, como os parâmetros de rede, as dimensões dos cristais, a textura superficial, a estabilidade e sua solubilidade, que por sua vez, alteram a degradação e seu comportamento *in vivo*.

A HAp pode ser sintetizada através de reação de estado sólido; através deste método, é obtido um pó de alta cristalinidade, pela mistura de brushita e o carbonato de cálcio a temperaturas superiores a 900°C . Em um primeiro momento há a desidratação da brushita, que se transforma em monetita (CaHPO_4), e então esta reage com o carbonato, como descrito abaixo:



Segundo Yoshimura (1994) apud Jinawath et al. (2001), cristais de hidroxiapatita podem ser sintetizados por método hidrotérmico, a partir de uma suspensão de β -TCP e ácido cítrico, tratados a 200°C a uma pressão de 2 atm durante uma hora.

De acordo com Lacerda (2005), o principal constituinte mineral de ossos e dentes são microcristais de HAp, com composição química modificada pela presença de sódio, potássio, magnésio, zinco e carbonatos. Estes elementos estão presentes devido à grande superfície de troca iônica da microestrutura cristalina da HAp; esta é a diferença entre a HAp natural e a sintética.

2.2.4.1. Fosfatos de cálcio utilizados na produção de cerâmicas.

Fosfato de cálcio é o nome dado a um grupo de minerais que contém íons de cálcio (Ca^{2+}) juntamente com ortofosfatos (PO_4^{3-}), metafosfatos ou pirofosfatos ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) e ocasionalmente hidrogênio ou íons de hidróxidos. (OLIVEIRA et al., 2009)

Os ortofosfatos de cálcio são sais de ácido fosfórico tribásico H_3PO_4 , e podem formar compostos que contêm os íons H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} ou PO_4^{3-} . Entretanto, apenas os

íons HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} estão presentes na fase mineral de ossos e dentes e em várias calcificações patológicas. Alguns fosfatos de cálcio são hidratados e contêm íons OH.

Importantes aplicações dos fosfatos de cálcio estão na área de biocerâmicas para reparo de defeitos ósseos em aplicações odontológicas e ortopédicas, aumento de rebordo alveolar, coadjuvante na colocação de implantes metálicos, regeneração guiada de tecidos ósseos, reconstrução buco-maxilo-facial, equipamentos percutâneos, reparo e substituição de paredes orbitais, substituição do globo-ocular e recobrimento de implantes metálicos (Elliott, 1994 *apud* FERNANDES, 2011). Além disto, os fosfatos de cálcio também fornecem o suprimento de fosfatos que são extensamente utilizados na produção de fertilizantes e de suplementos alimentares para animais. (BRAGA, 2009)

Segundo Oliveira et al. (2009), fosfatos de cálcio são geralmente classificados pela sua razão molar Ca/P. Os que possuem uma relação Ca/P variando de 0,5 a 2,0 podem ser sintetizados por precipitação a partir de soluções contendo íons cálcio e fosfato, sob condições alcalinas ou ácidas.

A brushita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é encontrada na natureza em depósitos de guano em cavernas, associada com outros minerais de fosfato, além quartzo, gesso, calcita, e outros sais minerais; também é encontrada em cálculos renais. Pode ser encontrada em depósitos de fosforita e é um subproduto formado durante a remoção de fósforo de esgotos. (DOSEN e GIESE, 2011)

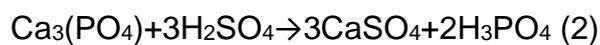
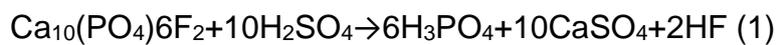
É um mineral biologicamente relevante, e tem sido estudada em aplicações biomédicas, como componente de cimento de fosfato em substituições ósseas; também é utilizada como um componente de fertilizantes, como aditivo na indústria alimentícia e como um componente de pasta de dentes.

Quando aquecida, a brushita perde sua água estrutural em duas etapas, e forma a monetita anidra (CaHPO_4 , DCP ou DCPA); estes dois passos de desidratação se completam entre 200 e 220°C, dependendo da velocidade de aquecimento. Um terceiro passo de desidratação é a perda do próton restante, ligado ao grupo fosfato da monetita formando o $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ou γ -pirofosfato de cálcio, por volta dos 350°C. O aquecimento a temperaturas elevadas (~700°C) produz $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e, finalmente, a 1200°C, $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; formam-se também fosfatos de cálcio amorfos durante as etapas de desidratação da brushita e da monetita. (DOSEN e GIESE, 2011)

A brushita apresenta uma estrutura de camadas, compostas por folhas onduladas de CaO_8 poliédricas e PO_4 tetraédricas. Seis átomos de oxigênio dos

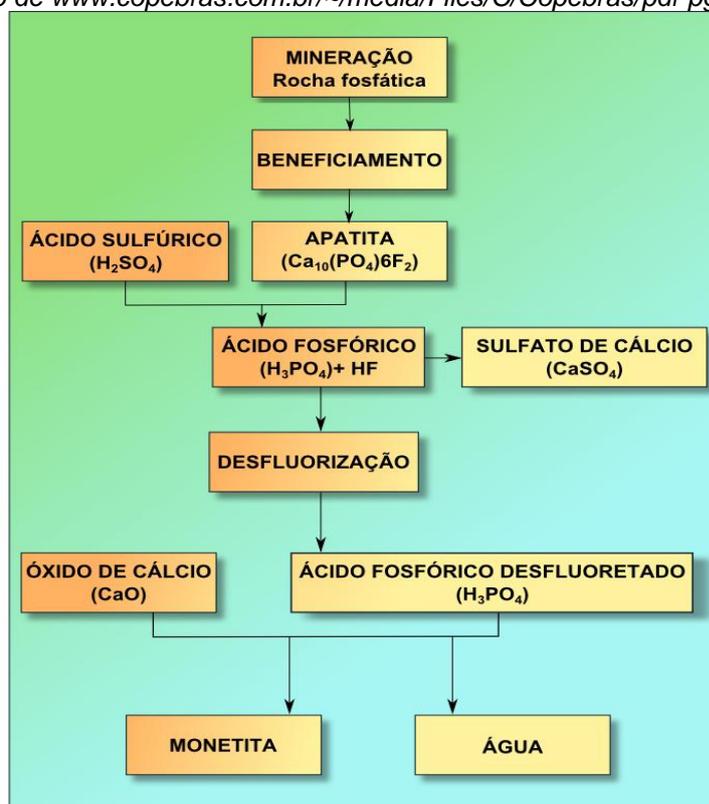
poliedros de CaO_8 estão ligados ao grupo fosfato e os dois restantes pertencem às moléculas de água. O próton ácido está ligado ao átomo de oxigênio com uma ligação longa ao PO no poliedro PO_4 (Dosen e Giese, 2011, apud Curry e Jones, 1971) .

Segundo Braga, 2009, a monetita, ou fosfato dicálcio (ADCP) é amplamente utilizada na agropecuária, como fertilizante e como suplemento alimentar para o gado. No Brasil, existem vários fabricantes de ADCP para agropecuária, produzido a partir da reação entre ácido fosfórico e ácido sulfúrico. O ácido fosfórico é obtido de rochas fosfatadas, ou apatitas, segundo as reações:



Na reação 1, a rocha contém flúor, e é produzido ácido; neste caso, deve haver uma etapa de desfluorização antes da produção da monetita (Figura 2.5). No caso da reação 2, a rocha não contém flúor, e a produção de monetita ocorre sem a etapa intermediária.

Figura 2.5. Esquema de fabricação de fosfato dicálcio (monetita).
adaptado de www.copebras.com.br/~media/Files/C/Copebras/pdf-pg/3_2_DCP.pdf



O TCP é outro fosfato de cálcio de importância para a produção de cerâmicas; pode ser encontrado na natureza em diversas calcificações patológicas, como cálculos dentários e urinários e é também o principal constituinte de cáries dentárias.

Segundo Guastaldi e Aparecida (2010), o TCP ocorre em 4 formas alotrópicas, onde as temperaturas de transição e sequência de ocorrência são:



A fase γ -TCP só ocorre em altas pressões; sua estrutura cristalina não é conhecida devido à dificuldade de preparação.

O β -TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, tem estrutura cristalina romboédrica com 21 unidades de fórmula por célula hexagonal. (ZHANG, 2007)

O TCP apresenta diversas propriedades; entre elas estão a possibilidade de substituições catiônicas, onde a forma alotrópica β -TCP tem a capacidade de trocar até cerca de 15% dos íons Ca^{2+} por Mg^{2+} sem que ocorram mudanças significativas em sua estrutura, originando assim o composto β -TCP substituído por magnésio, ou β -TCMP ; é também bioativo e osteocondutivo, pois as formas alotrópicas α e β -TCP possuem capacidade de osteocondução; porém, a fase α -TCP é mais bioativa, pois seu arranjo estrutural possibilita que maior quantidade de íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} sejam trocados com o meio biológico. Os TCPs são também biodegradáveis; a utilização do TCP em conjunto com a HAp é uma alternativa para aumentar a velocidade de reabsorção da HAp; a velocidade de dissolução da mistura HAp/TCP é controlada pela quantidade de TCP utilizado; a combinação de HAp e β -TCP é chamada de fosfato de cálcio bifásico, ou BCP (ZHANG, 2007).

Devido ao seu comportamento biodegradável, o α e o β -TCP se tornaram objeto de interesse na área de biomateriais, sendo utilizados em ortopedia e odontologia como material de preenchimento de cavidades, correção de defeitos ósseos e fixação de tecidos moles. (GUASTALDI e APARECIDA, 2010)

O β -fosfato tricálcico, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ou β -TCP é encontrado na natureza na forma de whitlockita. Este mineral contém Fe, Mg, H e traços de outras impurezas substituindo o cálcio em sua estrutura. Foi observado que a whitlockita tem a capacidade para acomodar muitos íons diferentes em sua estrutura; por causa dessa habilidade e ao fato de ser um mineral durável e estável por períodos de tempo longos

que o β -TCP está sendo considerado como bom anfitrião para imobilizar uma variedade de íons.(MEE, 2011)

Segundo Mee (2011), o β -fosfato tricálcico é atualmente um mineral de interesse na imobilização de resíduos nucleares, além de possuir várias aplicações biomédicas. Várias formas substituídas de β -fosfato tricálcico tem sido produzidas com a fórmula geral $\text{Ca}_9\text{M}_{3+x}(\text{PO}_4)_{6+x}$, em que M^{3+} é um íon metálico trivalente.

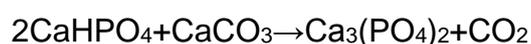
Para Zhang (2007), um importante derivado do β -TCP é o fosfato de magnésio-tricálcio substituído (β -TCMP), $(\text{Ca}_x\text{Mg}_{x-1})_3(\text{PO}_4)_2$, que tem maior bioatividade que o β -TCP; é possível substituir até cerca de 15% de íons Ca^{2+} por Mg^{2+} sem alterar a estrutura do β -TCP.

De acordo com Gibson et al.(1996) e Enderle et al. (2005) apud Ramalho, (2006), o óxido de magnésio (MgO) estabiliza o β -TCP em altas temperaturas, tornando esta fase estável em temperaturas superiores a 1300°C ; através da adição de até 8% em mol de MgO eleva a temperatura de transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ para uma faixa entorno dos 1540°C .

Os TCPs não podem ser obtidos diretamente a partir de soluções aquosas. O β -TCP pode ser preparado por aquecimento de uma mistura de quantidades calculadas de ADCP e CaCO_3 . Após aquecer a mistura a 1000°C durante algumas horas, a reação se conclui. Outro método usado para preparar β -TCP e β -TCMP é realizada através de dois passos; o precursor, fosfato tricálcico de apatita, $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$, é primeiro preparado por precipitação de cálcio em soluções de fosfato; o precursor é então aquecido a 800°C durante 3 horas para produzir β -TCP. (ZHANG, 2007)

Segundo Zhang (2007), pós de β -TCP ou β -TCMP podem ser preparados em um processo de dois passos: precipitação úmida de fosfato tricálcico apatítico, usado como precursor, e posterior calcinação a 800°C durante 3 horas. Pós de β -TCP também foram preparadas por Zhang, através de reações de estado sólido de CaHPO_4 e CaCO_3 com e sem MgO. O fosfato de cálcio bifásico, que é uma mistura de HAp e β -TCP, pode ser preparado através de mistura mecânica de HAp e β -TCP em pó sintetizados anteriormente.

Para Ropp (2013) a maneira mais adequada para se obter o β -TCP puro é através de reação de estado sólido entre a monetita e o carbonato de cálcio:



A substituição catiônica no β -fosfato tricálcico (β -TCP; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) tem sido estudada ao longo do tempo, em um primeiro momento buscando desenvolver fertilizantes mais eficientes, e atualmente na busca de cerâmicas biocompatíveis para aplicações como cimentos ósseos e odontológicos. Também tem sido estudada a aplicação do β -TCP como hospedeiro potencial para imobilização de resíduos nucleares. (GRIGG et al. 2014)

De acordo com GRIGG et al. (2014), a célula unitária do β -TCP apresenta uma estrutura romboédrica, com simetria do grupo $R3c$; tem parâmetros de rede $a=b=1,04352\text{nm}$ e $c=3,74029\text{nm}$, possuindo 21 unidades de fórmula por célula unitária. Há cinco locais cristalograficamente distintos para os íons de cálcio: Ca (1,2,3), com sete ou oito átomos de oxigênio vizinhos mais próximos (nearest neighbours, ou nn); Ca (5), com seis oxigênios nn, e o sítio Ca (4); neste, foi observada a tendência de ser um sítio apenas parcialmente ocupado, com uma ocupação de 0,5 calculada por taxa de balanceamento. Devido à gama de números de coordenação do cálcio, e ao sítio atômico parcialmente ocupado, o β -TCP apresenta uma estrutura bastante flexível, com capacidade para incorporar vários tipos de cátions diferentes em tamanhos e valência. (Figura 2.6)

A estrutura β -TCP tem sido estudada extensivamente, tanto como um material puro, como também com numerosos substituintes iônicos, incluindo magnésio, zinco, estrôncio, terras raras, elementos de transição e metalóides. (GRIGG et al. 2014)

O mecanismo de substituição iônica no β -TCP ainda não está totalmente compreendido; no entanto vários modelos têm sido sugeridos, incluindo um por Yoshida et al. (1994) apud Jay et al (2011). Este se baseia na carga de equilíbrio (Figura 2.7). Neste modelo, os íons substituem o Ca nos sítios Ca(4) e Ca(5) dependendo de sua carga. Íons monovalentes iriam para os sítios Ca(4), substituindo igualmente o íon de Ca e preenchendo a vacância. Íons bivalentes substituiriam diretamente os íons de Ca, uma vez que têm igual carga. O caso é um pouco mais complexo para íons trivalentes; o modelo sugere que dois íons trivalentes tomariam um, uma vacância e um sítio Ca(4) e outro, dois sítios Ca(5) para preservar a neutralidade de carga.

Figura 2.6. A estrutura do β -TCP vista ao longo do plano [0001]. Os sítios de cálcio são azuis, os íons de fósforo estão representados em roxo e íons de oxigênio em vermelho, com tetraedros cinza. Os cinco sítios de cátions são representados abaixo com poliedros para enfatizar sua estrutura; o íon central representa o cátion e os átomos vermelhos circundantes, oxigênio. Os cinco locais catiônicos são descritos individualmente (Ca (1) - (5)), com a esfera central representando o cátion e as esferas vermelhas circundantes, os átomos de oxigênio. (JAY et al., 2011)

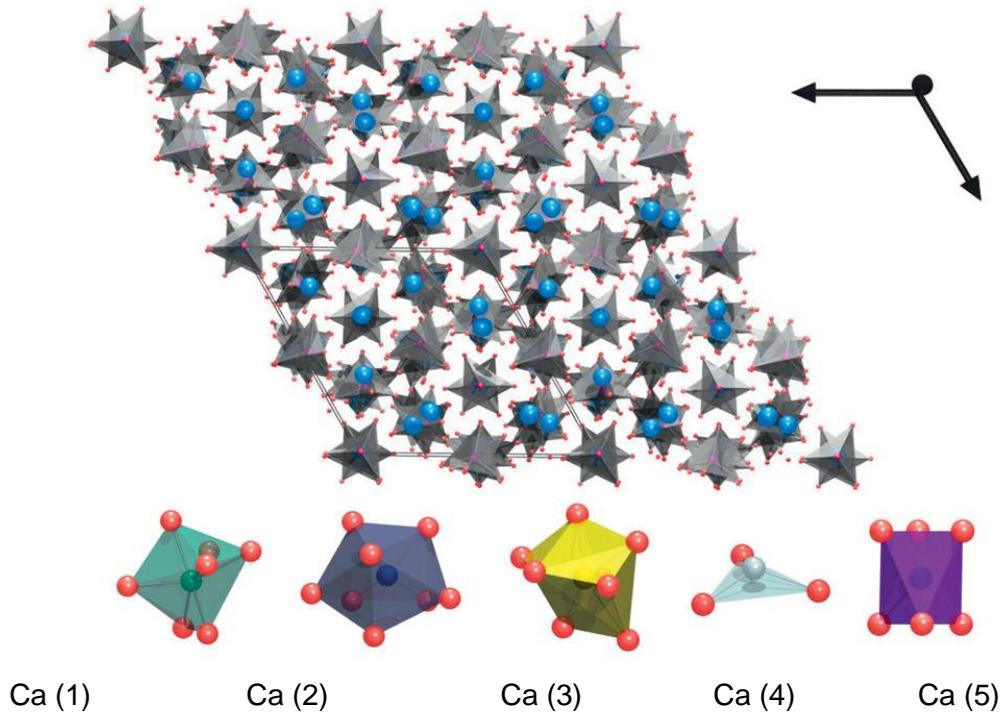
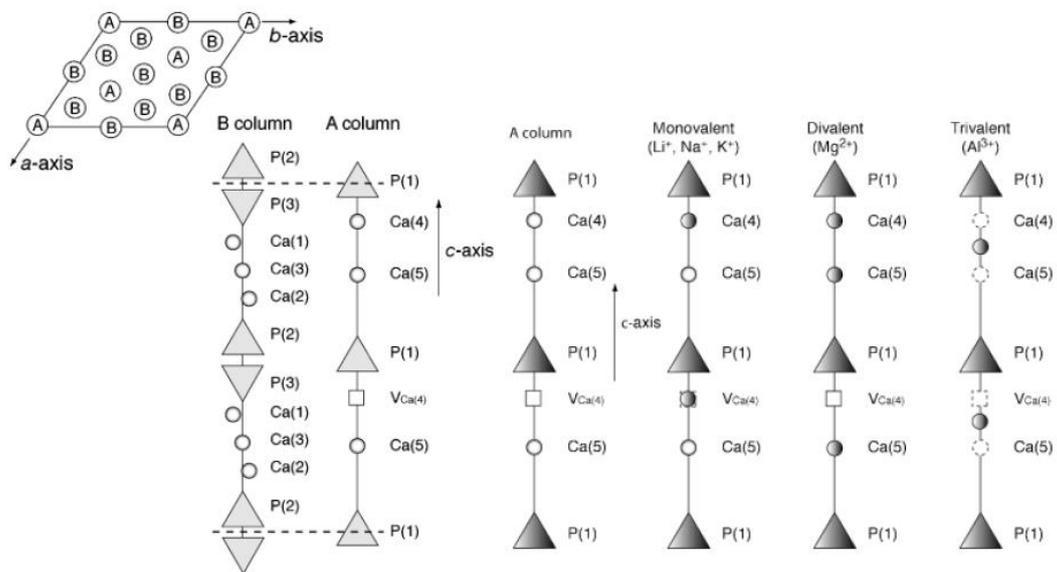


Figura 2.7. Estrutura do β -TCP, com o Modelo de Yoshida de substituições iônicas mono, bi e trivalentes (GRIGG et al. 2014)



2.2.5. Fundentes auxiliares

De acordo com Ballvé e Bragança (2010), a substituição parcial do feldspato por fundentes enérgicos como wolastonita ou espodumênio em uma composição de porcelana de ossos permitiu ampliar o intervalo de gresificação com menores temperaturas de queima, sem haver deformações pirolásticas nas peças. Os fundentes substitutos ou auxiliares proporcionam um aumento da resistência mecânica em temperaturas mais baixas que a resistência máxima da formulação com feldspato em uma porcelana de ossos.

O uso de pó de vidro proveniente de vasilhames reciclados permitiu a redução da temperatura de queima em relação ao feldspato K, porém seu desempenho como fundente foi similar ao do feldspato sódico. A combinação de vidro com feldspato resultou em uma diminuição de 20°C na temperatura de início da gresificação; porém, em temperaturas mais altas, em torno dos 1280°C, as porcelanas começaram a apresentar expansão da porosidade, indicando que a queima deve ser conduzida em temperaturas mais baixas. Apesar de o vidro ser um fundente enérgico, principalmente devido à presença de óxido de sódio, a mistura com o feldspato propiciou um bom intervalo de queima, suficiente para produção comercial de uma porcelana de ossos contendo vidro. (BALLVÉ e BRAGANÇA, 2010).

A introdução de vidro em porcelanas tradicionais demonstrou ser uma alternativa importante para a diminuição da temperatura de queima e melhoria nas propriedades cerâmicas, principalmente resistência mecânica e absorção de água; deve-se salientar que a inclusão de vidro na massa torna muito difícil o uso de silicato de sódio como defloculante. A barbotina resultante é muito instável, as perdas de colagem são altas, com agarramento nos moldes e segregações. (MORELLI e BALDO, 2003).

Corpos de porcelana de ossos com resíduos de vidro atingiram temperaturas de queima mais baixas, sem deformação pirolástica das peças e mantiveram as propriedades técnicas semelhantes às da porcelana tradicional, tais como a resistência mecânica e expansão térmica. Sua brancura é superior, desde que os resíduos de vidro não contenham óxidos ferrosos. (CARUS e BRAGANÇA, 2013)

2.3 Técnicas de conformação

Segundo Van Vlack (1973), as técnicas de conformação de materiais cerâmicos podem ser divididas em três categorias: conformação hidropoplástica, prensagem de pós e fundição de barbotinas.

A técnica de moldagem deve ser adequada à plasticidade da massa e ao projeto do produto para se obter bons resultados. A moldagem transforma as massas e barbotinas em peças verdes, com tamanho, forma, superfície, densidade e microestrutura particulares. Após esta etapa, as peças devem passar por um processo de secagem antes de serem queimadas. (REED, 1995)

Segundo Reed (1995), aspectos como produtividade na conformação, qualidade da superfície, reprodutibilidade, controle dimensional e etapas de acabamento são definidos pelo método de moldagem escolhido e a qualidade dos moldes e ferramentas utilizados, e tem impacto direto na qualidade final e nos custos de fabricação.

A plasticidade no processamento de materiais cerâmicos é uma propriedade fundamental, uma vez que define os parâmetros técnicos necessários para converter uma massa de cerâmica em um objeto com uma forma dada por aplicação de pressão. A plasticidade é definida como uma propriedade definida pela capacidade de alterar de forma sem ruptura de uma amostra de argila com água adicionada submetendo-a a uma força externa. Além disso, quando a força é removida ou reduzida a forma é mantida (REED, 1995).

De acordo com Van Vlack (1973), para que um material seja conformado plasticamente, suas partículas devem ser finas, de maneira que a pasta tenha um coeficiente de elasticidade suficiente para que a forma do produto seja mantida durante o processo de conformação e nas etapas anteriores à secagem. Um coeficiente de elasticidade muito alto indica uma maior probabilidade de a peça se romper. O coeficiente de elasticidade é controlado pela quantidade de água e agentes plastificantes e é influenciado pela estrutura coloidal da massa. Durante a conformação, as partículas são orientadas pelas tensões de cisalhamento, causando uma orientação preferencial; este fato indica um comportamento anisotrópico das pastas durante a secagem e às propriedades que o material acabado apresentará.

A plasticidade em argilas é dada pela morfologia das partículas que a formam: placas que deslizam sobre umas sobre outras quando água é adicionada, atuando

como lubrificante. É sabido que quando o teor de água é aumentado, a plasticidade aumenta até um máximo, dependendo da natureza da argila. (FLORES, 2010)

As matérias primas que apresentam estrutura em camadas são adequadas para os métodos de conformação hidroplástica, pois as pastas com elas produzidas tem baixa resistência inicial de cisalhamento. (VAN VLACK, 1973)

Enquanto os oleiros estão acostumados a falar de "argila gorda" para argila muito plástica, tal como uma argila de bola, ou uma "magra", para argilas não plásticas, como um caulim residual, é muito difícil expressar esses termos em quantidades mensuráveis. Na indústria, a plasticidade é também referida como extrudabilidade, ductilidade, trabalhabilidade ou coerência. (Gomes, C. 1986, *apud* FLORES, 2010)

Como o percentual de argila plástica na formulação das porcelanas de ossos deve ser pequeno, a fim de evitar a perda de alvura, na porcelana de ossos a plasticidade e a resistência em verde são baixas, de modo que mais tempo e cuidados especiais são requeridos no manuseio da peça verde (Rado, 1971 *apud* BRAGANÇA e BERGMANN, 2006) .

A PO é geralmente conformada em moldes por causa de sua baixa plasticidade. Quando feita por barbotina, a escolha do tipo de eletrólito e a sua taxa é importante neste processo. Os produtos que são moldados podem ser facilmente deformados por causa da sua composição, que não confere à massa propriedades plásticas. Por esta razão, os produtos de porcelana de ossos são secos no interior de câmaras de secagem controlada com jatos de ar quente chamados "*Dobbins*". Os produtos secos são, então, colocados em fornos dentro de *saggers* especiais para a queima. (OZGUNDOGDU, 2005)

2.3.1. Prensagem a seco

A prensagem a seco é um processo onde a compactação e a moldagem de um material granular ou em pó são simultâneas, ocorrendo em um molde rígido ou flexível.

Moldes rígidos são utilizados para se obter peças muito delgadas, sem relevo ou com relevos na direção da prensagem. Moldes flexíveis produzem peças com relevos em duas ou três direções. A prensagem a seco exige um bom controle de granulometria do material a ser moldado. (REED, 1995).

2.3.2. Extrusão

A extrusão é um método de moldagem que consiste em forçar um material plástico coesivo através do orifício de uma matriz rígida. Um extrudado contínuo com seção transversal regular é formado, o qual é então cortado no comprimento desejado para formar o produto. A consistência plástica é produzida usando uma argila ligante, um aglutinante orgânico polimérico, ou uma mistura dos dois tipos. A extrusão é uma técnica de conformação muito produtiva, e é utilizada para a produção em massa de produtos de grandes dimensões, até pequenos produtos pesando apenas alguns gramas. (REED, 1995)

Segundo Van Vlack (1973), a extrusão é uma técnica muito utilizada para produzir itens com seção transversal constante; é amplamente utilizado processos que envolvem grandes quantidades de matéria prima, como em fábricas de porcelanas e materiais de construção.

2.4. Queima de porcelanas

A produção comercial de porcelana inicialmente utilizava fornos periódicos do tipo colméia ou garrafão, utilizando o carvão como o principal combustível. Em pequenas olarias, os fornos eram acesos com frequência, independente da quantidade de louça na carga do forno, e ciclos de queima da ordem de vários dias eram realizados, com grande desperdício de combustível e energia. (SPODE, 2011)

Com o desenvolvimento da indústria, as tecnologias de queima evoluíram, e novos tipos de forno surgiram, como os fornos circulares, e posteriormente, os fornos de túnel. Estes permitiram aumentos significativos no volume de produção. Atualmente, os fornos contínuos de esteira ou roletes permitem produzir grandes quantidades de peças de porcelana em ciclos curtos de queima.

De acordo com Carty e Senapati (1998), a maioria das reações que ocorrem em corpos de porcelana são processos originados por difusão, que não atingem equilíbrio termodinâmico. Assim, a medição de temperatura por si só não fornece uma indicação verdadeira do efeito do calor sobre o corpo cerâmico e seu grau de maturidade. Por isso, os registradores de efeito do calor, como por exemplo cones pirométricos e outros dispositivos semelhantes, como anéis e chaves de checagem, foram desenvolvidos para acompanhar o andamento da queima uma vez que respondem à variações de temperatura e tempo, demonstrando a taxa de aquecimento adequado

para a maturação. Cones pirométricos têm sido o método mais comumente usado para determinações térmicas, inclusive em queimas artesanais, e, embora menos comumente usados hoje na indústria, as temperaturas de queima continuam a ser designadas pelo número do cone correspondente. Os cones são pirâmides de três lados feitos de misturas de caulim, feldspato, quartzo e outras matérias-primas assemelhando-se a composição do corpo cerâmico, que funcionam como verdadeiros indicadores da cinética de reações químicas no corpo de porcelana (Figura 2.8). Os primeiros cones pirométricos padrão e utilizados regularmente foram introduzidas por Seger, nos Estados Unidos; atualmente, o padrão Orton é o mais popular: as denominações dos cones são normalmente utilizadas para designar a temperatura alvo para queima de corpos cerâmicos; por exemplo, uma "peça queimada em cone 9" significa que a temperatura de queima foi de 1280°C, de acordo com a tabela Orton.

As temperatura indicadas pelos cones Orton são válidas para uma taxa de aquecimento de 150°C/hora ao longo dos últimos cem graus do processo de queima. Se uma taxa de aquecimento menor é utilizada ou se há uma temporização, como um patamar intermediário, no processo de queima, o cone "cai" em uma temperatura inferior àquela da tabela (Apêndice B). Da mesma forma, se as taxas de aquecimento mais altas são utilizados, o cone se deforma a uma temperatura mais elevada.

Processos de queima comercial modernos são monitorados frequentemente com termopares e são acompanhados também com cones pirométricos para a verificação do trabalho de calor realizado.(CARTY e SENAPATI, 1998)

Segundo Carter e Norton (2007), a razão por qual os cones Orton são largamente utilizados é sua utilidade em queimas que dependem tanto do controle de temperatura quanto de tempo, pois estes são sensíveis às duas variáveis.

Figura 2.8 - Cones Orton. No destaque, antes da queima. Na imagem principal, um cone caído, um intermediário e um no início da queima. Fonte:(CARTER e NORTON, 2007)



2.4.1. Queima da porcelana de ossos

A composição tradicional da porcelana de ossos possui um estreito intervalo de queima, pois se encontra próxima ao eutético β -TCP-anortita-SiO₂. No momento em que se alcança a temperatura do ponto eutético durante a queima, formam-se quantidades substanciais de fase líquida, e as reações sempre se dão muito rapidamente. A única forma de reduzir a quantidade de líquido formada à temperatura eutética, é alterar a composição da massa, afastando-a do eutético. (PORTILLO, 1998)

A queima da porcelana de ossos é feita em temperaturas bem mais baixas do que a das porcelanas triaxiais tradicionais, queimadas em torno dos 1350°C ou mais, enquanto a porcelana de ossos tem temperatura de queima em torno dos 1240°C. Esta queima deve ser realizada rapidamente, pois um ciclo lento causa deformações nas peças. Segundo Bragança et al.(2006), uma taxa de aquecimento entre 100 a 150°C/hora pode ser considerado um ciclo rápido, sendo inclusive prática industrial. Taxas de aquecimento muito elevadas não devem ser utilizadas para evitar a liberação de CO₂, que pode gerar defeitos e prejudicar o desempenho do produto final ou mesmo causar sua perda. (GOUVÊA et al., 2009)

A queima rápida deve ser feita sem se atingir o equilíbrio, formando as fases finais da porcelana de ossos que são a anortita, o fosfato tricálcico e a fase vítrea, um vidro silicoso. É a formação da fase vítrea que determina a temperatura e o tempo de queima da porcelana; portanto é fundamental conhecer bem esta fase, como forma de economizar energia. (BALLVÉ e BRAGANÇA, 2010)

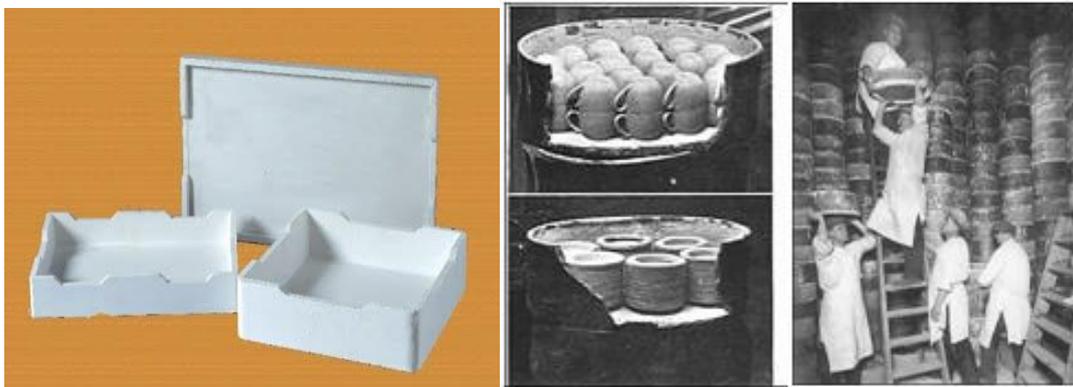
Segundo Iqbal et al. (2000) durante a queima é formada uma fase líquida a partir do feldspato, que se funde em um vidro viscoso em torno dos 1000°C (Figura 2.10); este vidro aumenta a densidade de um corpo de PO. Acima dos 1200°C a densidade começa a cair devido à formação de bolhas nas regiões feldpáticas que sofrem sobrequeima. Estas bolhas se originam da liberação de grupos OH e gás nitrogênio.

De acordo com Mukhopadhyay et al. (2011), a temperatura de queima e o tempo de patamar são os dois parâmetros mais importantes para o controle da translucidez em peças sem esmaltar.

A relação entre a velocidade de queima e a translucidez da porcelana de ossos é um fator que deve ser levado em consideração. Queimas lentas em POs podem aumentar a sua translucidez. Outro fator determinante é o tempo de patamar; foram

observadas deformações nas peças durante a formação de fase líquida, especialmente quando *Saggers* não foram usados. *Saggers*, ou *saggars*, são caixas ou moldes de proteção de cerâmica refratária, que podem sustentar ou recobrir uma peça durante a queima (Figura 2.9). Foi observado que a queima com *Saggers* a 125°C / hora com patamar de uma hora a 1260°C produziu resultados positivos no que diz respeito à resistência e translucidez. (ORZUNDOGDU, 2005)

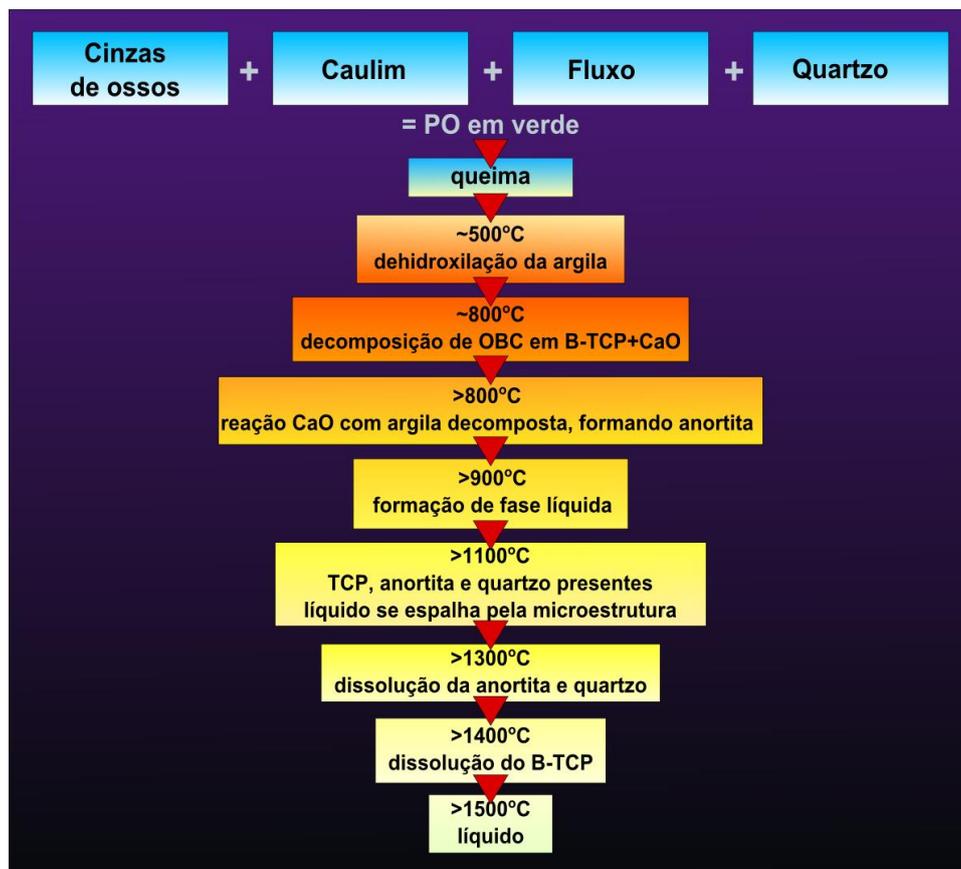
Figura 2.9. Esq. Exemplo de saggers produzidos por Induceric. São fabricados em cerâmica refratária como cordierita, corundum e mulita Fonte:(<http://www.induceric.com/industrial-ceramic-product/Ceramic-kiln-furniture/kiln-furniture-sagger>) Dir. Peças de porcelana dentro de saggers e interior de um forno, na fábrica de porcelanas Wedgwood, Inglaterra, início do séc.XX. Fonte:(www.thepotteries.org/bottle_kiln/bottle_kiln_two.htm)



Segundo Kara e Stevens (2002), a produção de um corpo de porcelana de ossos requer o controle rigoroso de um número de parâmetros de processo. Uma significativa restrição é causada pela estreita faixa de temperatura permissível para a vitrificação, geralmente da ordem de 15 a 25°C. Desta forma, a temperatura máxima de queima do biscoito é crítica e deve ser cuidadosamente controlada. A queima do biscoito de produtos de porcelana de osso é realizada na região entre 1220 e 1250°C, dependendo da composição química da massa.

De acordo com Carus e Bragança (2013), a utilização de vidro reciclado como fluxo reduziu a temperatura de queima em relação ao feldspato de potássio. No entanto, a temperatura de queima foi semelhante a de formulações com feldspato de sódio e potássio como fluxo. Isto prova a predominância do efeito do óxido de sódio sobre o óxido de cálcio, considerando que este está presente em quantidades menores nos resíduos de vidro usados para o fluxo viscoso no processo de sinterização.

Figura 2.10. Diagrama mostrando a evolução de fases em corpos de porcelana de ossos em relação à temperatura, baseado em resultados de XRD, SEM e TEM (adaptado de IQBAL et al, 2000)



2.5. Microestrutura da porcelana de ossos

Para compreender as propriedades de um material é necessário conhecer sua microestrutura; esta depende de vários fatores, desde a maneira como seus átomos estão arranjados até a maneira como o material é processado. Através do processamento, características como número e tamanho de poros, desenvolvimento de fases, crescimento dos grãos e controle da composição química podem ser definidas para que o produto cerâmico tenha determinadas propriedades. Este processamento envolve várias etapas, desde a escolha e beneficiamento das matérias primas, a maneira como são combinadas e mescladas, as técnicas de conformação e os métodos de queima. (CARTER e NORTON, 2007)

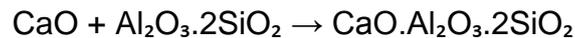
Apesar da porcelana de ossos ser um produto fabricado há séculos e muitos de seus aspectos de fabricação e propriedades finais já terem sido estudados, os fenômenos e reações responsáveis pela formação de suas fases durante a queima e a formação da microestrutura, bem como a preparação das matérias-primas, ainda são pouco compreendidos. (MIYAHARA, 2007)

A porcelana de ossos e a porcelana tradicional diferem em sua microestrutura principalmente em relação à proporção entre as fases vítrea e cristalina; na PO, a fase cristalina chega a 70%, enquanto em uma porcelana tradicional a proporção se inverte. As fases formadas na porcelana de ossos são bem diferenciadas da porcelana tradicional, principalmente pela ausência de mulita (BRAGANÇA, 2006).

De acordo com Bragança (2006), as cinzas de ossos atuam principalmente na formação da fase cristalina, sendo seu principal constituinte a hidroxiapatita ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), que se decompõe formando cal (CaO) e β -fosfato tri-cálcio ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), segundo a reação:



A cal liberada reage com a caulinita desidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), formando a anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$):



As microestruturas finais de um corpo queimado de porcelana de ossos consistem em β -TCP, anortita e α -quartzo (SiO_2), em uma matriz vítrea de aluminossilicato de cálcio. Anortita e β -TCP cristalizam em regiões distintas e o não-equilíbrio de fases observado durante a cristalização está relacionado com a composição e morfologia das matérias primas utilizadas, além do processamento e método de conformação. As fases finais apresentam aglomerados de nódulos de 1 a $3\mu\text{m}$ de β -TCP e cristalitos individuais de formato tabular de anortita, com 0,4 a $10\mu\text{m}$, além de cerca de 3% do volume em grãos de quartzo não dissolvidos com até $30\mu\text{m}$, dispersos de forma não homogênea em uma matriz vítrea de vidro de aluminossilicato de cálcio. (IQBAL et al., 2000)

A fase cristalina da porcelana de ossos é formada por cristais de anortita. A anortita tem um índice de refração próximo ao da fase vítrea, garantindo assim a translucidez do corpo cerâmico. (MIYAHARA, 2007)

Segundo Bragança (2006), a porcelana tradicional apresenta como principais fases o quartzo e a mulita, primária e secundária. A ausência de mulita na porcelana de ossos é explicada pela reação mais favorável e rápida do CaO com o metacaulim,

formando anortita. Já a análise cristalográfica de fases da porcelana de ossos indica a presença de anortita, fosfato tri-cálcio e quartzo. Esta análise confirma a reação de todas as matérias-primas sem a presença de partículas remanescentes de feldspatos ou hidroxiapatita.

Kara e Stevens (2002) encontraram uma complexidade considerável na distribuição das fases vítrea e cristalina na microestrutura da porcelana de ossos. Através de estudos de DRX demonstraram que β -TCP, anortita e uma pequena quantidade de quartzo foram as únicas fases cristalinas presentes em um corpo de porcelana de ossos queimado à temperatura de 1245°C. Foram detectadas através de EDS impurezas nos cristais de β -TCP, principalmente cálcio e fósforo, com pequenas quantidades de silício, alumínio, magnésio e sódio. Quanto à fase vítrea, que mantém unida a estrutura da PO, foi observado através de MET a presença de pequenas partículas esféricas, distribuídas de maneira desigual pela matriz vítrea; estas foram analisadas por EDS, apresentando grandes concentrações de Ca e P, enquanto na matriz vítrea as maiores concentrações foram de Si e Al. As partículas esféricas evidenciaram uma separação de fases amorfas (APS) que ocorreu durante o processo de queima do biscoito; há evidências de que a translucidez apresentada pela PO está relacionada com sua presença na microestrutura.

Em um corpo de porcelana de ossos, cristais de β -TCP de forma arredondada foram largamente encontrados. Alguns grãos de quartzo também estavam presentes, mas em quantidade muito menor. A porosidade total das amostras ficou entorno de 8-10%, o que poderia ser explicado pela presença de grande quantidade de poros fechados. A porcelana estudada contém alta proporção de fase vítrea. Apesar de três fases cristalinas, β -TCP, anortita e quartzo, detectadas por DRX, a principal fase foi β -TCP. Um estudo realizado por Kara e Stevens em 2002 sobre a porcelana de ossos queimada indicou que era difícil encontrar cristais de anortita através de análises por MEV. Os cristais de β -TCP de tamanho de grão pequeno observados no estudo foram sinterizados em conjunto, formando nódulos de cristais. Uma vez que as micrografias MEV mostraram a maioria de um tipo de cristal e o resultado da DRX mostrou que a fase principal encontrada neste corpo era β -TCP, os estudos apoiam, assim, a hipótese sobre a formação da anortita e β -TCP em bone china, a qual descreve a formação da anortita a partir do excesso de óxido de cálcio, além da quantidade

necessária formar a formação de β -TCP. (WATTANASIRIWECH, D. e WATTANASIRIWECH, S., 2012)

Oliveira (2000), em sua pesquisa com vitrocerâmicos, explica que pode ocorrer uma separação de fases amorfas em um vidro, através de nucleação e crescimento; neste processo o vidro é formado por uma matriz e uma ou mais fases dispersas; estas tem tendência para assumir forma esférica, com contornos bem definidos e composição constante. As esferas se encontram distribuídas aleatoriamente na matriz, variando em tamanho e em posição.

Portillo (1998) encontrou na fase vítrea da porcelana de ossos alguns óxidos em porcentagens significativas, sendo o SiO_2 o mais abundante, seguido de Al_2O_3 , P_2O_5 e K_2O , além de pequenas quantidades de Na_2O e MgO .

Bragança e Bergmann (2006) também encontraram P_2O_5 na fase vítrea da PO, além de Al_2O_3 , SiO_2 e K_2O . Através de seus estudos, eles propõem que a presença de P_2O_5 na fase vítrea se dá quando há sódio na composição da massa; caso contrário, todo o pentóxido de fósforo é utilizado na formação de β -TCP; porém, segundo os autores, ainda não há consenso quanto a isto.

De acordo com Carus e Bragança (2013), a composição da fase vítrea de uma PO não é constante; foram observadas variações consideráveis nas quantidades de Na, Si, Ca e Al em diferentes regiões; na proximidade de cristais de β -TCP a quantidade de CaO no vidro variou entre 2 e 50%.

Segundo Iqbal et al. (2000), Dinsdale (1986) quantificou as fases finais em uma PO; encontrou 28% de anortita e 43% de β -TCP, e cerca de 29% de vidro, com 59,5% de SiO_2 , 16,8% de Al_2O_3 , 15,5% de K_2O e 8,2% de P_2O_5 em peso.

O vidro que envolve os cristais de β -TCP deveria ser rico em P_2O_5 e pobre em Al_2O_3 e K_2O , mas P_2O_5 não foi detectado na fase vítrea abaixo de 1500°C , e Al_2O_3 e K_2O foram encontrados em proporções significativas. O óxido fosfórico foi encontrado apenas na fase vítrea de amostras queimadas a 1500°C , onde os cristais de β -TCP foram completamente dissolvidos. Acredita-se que o óxido fosfórico dissolveu-se na massa fundida rica em sílica, tornando o vidro mais fluido e acelerando as reações. A ausência de P no vidro indica que, se ele não se dissolveu durante a fusão do vidro, sua presença é transitória, pois o fósforo toma parte na formação do β -TCP, que se cristaliza a partir do esfriamento do líquido. (IQBAL et al., 2000)

Um corpo típico de porcelana de ossos em verde deve conter cerca de 35% de porosidade, na forma de porosidade aberta. Quando o corpo porcelana torna-se totalmente amadurecido como resultado da queima, a porosidade remanescente será inferior a 1%, preferencialmente abaixo de 0,5%, mas também haverá um resíduo de poros fechados, resultando em uma porosidade verdadeira de cerca de 8 a 10%. (KARA e STEVENS, 2002)

2.6. Características técnicas da porcelana de ossos

2.6.1. Resistência mecânica

A porcelana de osso, ou *bone china*, possui maior resistência mecânica e maior tenacidade que a porcelana dura, devido ao maior teor de fases cristalinas (BRAGANÇA e BERGMANN, 2004)

De acordo com Miyahara et al. (2006) os cristais nas porcelanas de ossos são muito pequenos, geralmente imperceptíveis em um microscópio óptico. Esta característica contribui para a compreensão do desempenho técnico da PO, com uma resistência ao lascamento quatro vezes maior e com módulos de resistência à ruptura e ao impacto chegando a ser duas vezes maiores que os de uma porcelana tradicional.

Segundo Bragança (2006), resultados experimentais confirmaram que a porcelana de ossos apresenta elevada resistência mecânica, medida pela tensão de ruptura à flexão (TRF). Quanto ao efeito da presença de quartzo sobre a resistência mecânica da porcelana de ossos, os resultados mostraram uma redução do valor de TRF para valores similares ao da porcelana tradicional. Utilizando-se quartzo de maiores tamanhos de partículas a TRF decresce bastante. Portanto, o beneficiamento das matérias-primas como caulim e feldspato, retirando o quartzo grosseiro quando houver, é crítico para a porcelana de ossos.

A quantidade de fase vítrea na porcelana de ossos é de apenas 30% Esta característica explica o fato da porcelana de ossos apresentar uma elevada resistência ao lascamento, que pode ser até quatro vezes maior quando comparada à porcelana dura convencional, e também módulos de resistência à ruptura e ao impacto chegando a ser duas vezes maiores (MIYAHARA, 2007).

A teoria da pré-tensão ou de compressão da matriz sugere que a diferença de expansão térmica entre a matriz vítrea e as partículas dispersas, como quartzo e alumina e pelas fases cristalinas formadas durante a queima, produz uma forte tensão

compressiva sobre esta matriz, o que aumenta a resistência mecânica das porcelanas. Assim, caso a partícula contraia mais que a matriz durante o resfriamento, surgirão trincas na região limítrofe entre as partículas e a matriz, o que ocorre em torno de grãos de quartzo em uma matriz vítrea originada por feldspatos, como as encontradas em porcelanas. Se ocorre o inverso, e a matriz contrai mais que as partículas imersas nela, surgirão trincas radiais a partir da partícula, que podem se conectar, baixando a resistência mecânica. Em porcelanas, não há evidências de que a segunda hipótese ocorra, já que a matriz é vítrea, contraindo no resfriamento menos que fases dispersas em seu interior. (BRAGANÇA e BERGMANN, 2004)

O módulo de Young obtido para a PO por Batista et al., (2001) foi de 76 GPa e 85 GPa para porcelana triaxial. Segundo os autores, a elevada porosidade da PO pode ser o motivo do módulo de Young desta ser menor do que o da porcelana triaxial. O aumento do diâmetro dos poros fechados devido à sobrequeima pode ser o motivo para a redução do módulo de Young em POs, pois corpos com poros maiores têm valores de módulo menores do que aqueles com poros mais finos.

Gouvêa et al. (2006) conduziram experimentos com diversas composições de POs, e entre suas conclusões está a que temperaturas de queima mais elevadas podem aumentar o diâmetro dos poros fechados. Em seus estudos, a amostra com a menor razão SiO_2 /fundentes formou vidros em temperaturas mais baixas do que as com esta razão maior e também com menor viscosidade, fazendo a velocidade de densificação aumentar com menores temperaturas.

De acordo com conclusões de Davidge (1979) e Oral (1983) apud Bragança e Bergmann (2004), a resistência mecânica das porcelanas diminui exponencialmente com a porosidade. Porém, foi relatado que é o tipo de porosidade que define esta tendência; poros abertos ou interconectados são mais deletérios à resistência mecânica do que os poros fechados. A posição e o formato de poro também devem ser levados em conta; poros arredondados não são tão prejudiciais, de um modo geral, e poros mais próximos da superfície são mais críticos. O tamanho dos poros possui maior influência que a quantidade destes. Por outro lado, dependendo de suas características, a porosidade pode ter influência positiva no comportamento mecânico por influenciar no módulo de elasticidade, que decresce exponencialmente com o aumento da porosidade.

Tabela 2.1. Resistência a flexão de porcelanas de ossos com composição tradicional encontradas por alguns pesquisadores

Autor	resistência à flexão (MPa)	temperatura de queima (°C)
Bragança et al., 2006	71	1240
Bragança et al., 2006	59	1220
Silva et al., 2008	60	1300
Portillo, 1998	80	1225

2.6.2. Características ópticas

Até o momento não foram encontrados estudos específicos a respeito das propriedades ópticas da porcelana de ossos; apesar de todos os pesquisadores citarem a translucidez como característica importante deste material, de fato não foi encontrado nenhum experimento avaliando especificamente esta propriedade.

Segundo Miyahara (2007), a proporção de fase amorfa na porcelana de ossos é de apenas 30% (diferente da porcelana convencional que contém cerca de 70%) e a fase cristalina é formada por cristais de anortita que apresentam um índice de refração muito próximo ao da fase vítrea, o que garante a translucidez.

De acordo com Mukhopadhyay (2011), a translucidez das peças de porcelana de ossos depende diretamente da temperatura de queima e do tempo de patamar utilizados na produção do biscoito, que influem sobre o tamanho dos grãos das fases cristalinas.

Para Orzundogdu (2005), a relação entre a velocidade de queima do biscoito e a translucidez da porcelana de ossos é um fator que deve ser levado em consideração. Queimas feitas com baixa taxa de aquecimento aumentam a translucidez da PO; observou-se que a queima com *saggers* com taxa de aquecimento de 125°C/hora com um patamar de uma hora a 1260°C produziu resultados positivos no que diz respeito à resistência e translucidez

De acordo com Carter e Norton (2007), a translucidez em cerâmicas é um fenômeno causado pelo espalhamento de luz incidente em cerâmicas policristalinas; a translucidez é uma perda de transparência do material, e ocorre devido à diferença de índices de refração no contorno de fases e contorno de grãos; a presença de poros

também contribui para o espalhamento da luz. O tamanho dos grãos também influi neste fenômeno. Quando o raio do grão é menor que o comprimento de onda da luz incidente o espalhamento atinge o máximo, diminuindo a translucidez; o espalhamento diminui drasticamente quando o raio do grão aumenta, atingindo um valor constante para raios maiores.(Figura 2.11)

Nas cerâmicas com múltiplas fases, densificadas pela formação de fase líquida, como a porcelana de ossos de alta qualidade, a translucidez é potencializada pela combinação dos índices de refração das fases presentes.

A transmissão de luz diminui acentuadamente com pequenos aumentos na porosidade, como mostrado na Figura 2.12. Quando o tamanho dos poros está próximo do λ da luz visível, a dispersão é maximizada. Essa dispersão pode ser manipulada por controle das condições de sinterização ou por prensagem a quente. (CARTER e NORTON, 2007)

Kara e Stevens (2002) estudaram a fase vítrea da PO, através de análises de EDS em diferentes áreas da matriz. As análises revelaram a presença de fósforo em quantidades variadas. Além da presença de fósforo, encontraram em observações por MET a presença de corpos esféricos, com um diâmetro de menos de 50 nm, distribuídos na fase vítrea. Estas esferas foram interpretadas pelos autores como evidência de separação de fases amorfas (APS), ocorrendo durante a queima do biscoito e provavelmente causada pela presença de P na matriz vítrea. Os autores sugerem que as partículas APS influenciam fortemente a translucidez da PO, uma vez que as esferas da APS, com diâmetros entre 30 a 200 nm atuam na dispersão da luz, o que poderia explicar a excepcional translucidez da PO.

Figura 2.11. Mecanismos de perda de transparência, devido à dispersão. CG: contorno de grão; FIG: filme intergranular. Fonte: Carter e Norton(2007)

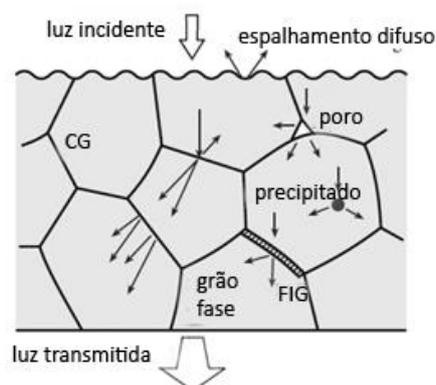
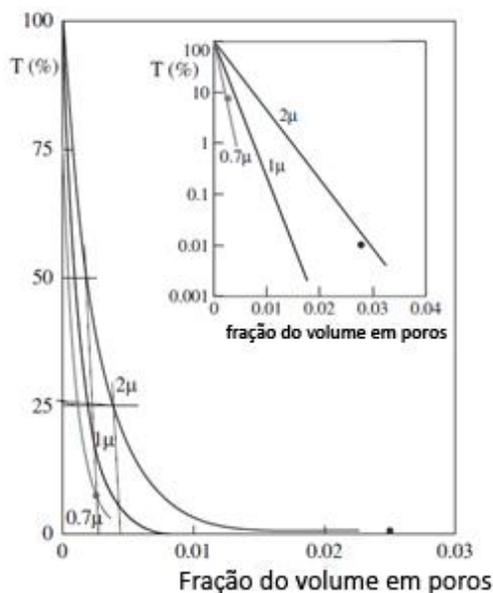


Figura 2.12. Exemplo do efeito da porosidade sobre a transparência de uma cerâmica translúcida (alumina policristalina) Fonte: Carter e Norton (2007)



3. Experimental

Para avaliação da viabilidade técnica de uma porcelana de ossos a qual apresente características de trabalhabilidade adequada, resistência mecânica adequada e translucidez, foram preparadas misturas com os componentes da cerâmica a fim de se obter uma massa após a adição de água, a qual permita a conformação de peças.

As misturas para os experimentos foram produzidas de maneira que possam ser reproduzidas em um ateliê artesanal ou pequena indústria de cerâmica. Por isto, as matérias primas foram compradas em lojas especializadas em artigos para cerâmica e foram utilizadas no estado em que se encontram, sendo processadas de maneira simples, sem serem submetidas a nenhum processo de purificação ou melhoramento em nível de laboratório.

Todos os métodos de processamento, modelagem e queima podem ser reproduzidos em condições artesanais e industriais.

3.1. Materiais

Os materiais utilizados para a produção das misturas estudadas são provenientes da Hobby Arte Cerâmica, situada em São Paulo, SP, exceto a polenita, que foi enviada como amostra pela Schumaker Insumos, de Porto Alegre, RS, e o pó de vidro, que é um resíduo da fabricação de espelhos retrovisores pela METAGAL, unidade Pouso Alegre, e foi gentilmente cedido pelo colega de curso Eduardo Junkes. Foram utilizados como materiais de comparação a cinza de ossos comprada no Armazém das Artes, em Belo Horizonte, MG e uma pequena quantidade produzida em laboratório seguindo os procedimentos descritos nas publicações estudadas. Os materiais utilizados encontram-se organizados no Quadro 3.1.

Quadro 3.1. Matérias primas utilizadas nas misturas

Matéria Prima	Origem/fabricante	Aspecto
cinzas de ossos bovinos, ou "Bone Ash"	Hobby Arte Cerâmica	Pó branco de granulometria irregular
caulim	Hobby Arte Cerâmica	pó branco amarelado fino
feldspato potássico	Hobby Arte Cerâmica	pó branco fino
argila de bola (<i>ball clay</i>)	Hobby arte Cerâmica	pó cinza muito fino
bentonita branca (polenita)	Schumaker Insumos	pó branco amarelado muito fino
pó de vidro	Metagal	pó branco esverdeado irregular, formando pelotas compactas

As matérias primas foram analisadas por Difração de Raios-X, em equipamento Xpert PRO PANalitical, com os seguintes parâmetros experimentais: Comprimento de onda do Cu-K Alpha 1, com intervalo de escaneamento entre 10 e 80° e passo de 0,02°, velocidade de 0,1p/s.

Foram feitas análises granulométricas por dispersão de tamanho de partículas por espalhamento de luz, em equipamento Malvern Mastersizer 2000, em meio aquoso.

As matérias primas também foram observadas através de microscopia eletrônica de varredura, em um microscópio Shimadzu SS-550 superscan, empregando imagens de elétrons secundários, para verificar a morfologia das partículas.

3.2. Método experimental

Foram definidas dezenove variações de composição da PO, empregando delineamento de experimento com misturas, através do software Minitab 16. A quantidade de cinzas de ossos é constante em todas as misturas, correspondendo à 50% do peso de cada, de acordo com a formulação tradicional, já que acima desta proporção a cinza de ossos pode contribuir para aumentar os custos de produção da PO. (BRAGANÇA, 2006) (Tabela 3.1)

Os outros 50% das misturas são variações das quantidades das demais matérias primas, seguindo as restrições impostas pela natureza de cada material (fundente ou argila plástica) e do conhecimento prévio sobre sua atuação em composições de pastas de barro.

Tabela 3.1 - Composições de porcelana de ossos estudadas (% peso)

	BA	caulim	feldspato	ballclay	vidro	polenita
M01	50	25,00	12,50	0,00	10,00	2,50
M02	50	25,00	12,50	10,00	2,50	0,00
M03	50	25,00	12,50	10,00	0,00	2,50
M04	50	12,50	25,00	0,00	10,00	2,50
M05	50	12,50	25,00	10,00	2,50	0,00
M06	50	12,50	25,00	10,00	0,00	2,50
M07	50	25,00	25,00	0,00	0,00	0,00
M08	50	17,50	12,50	10,00	10,00	0,00
M09	50	12,50	17,50	10,00	10,00	0,00
M10	50	15,00	12,50	10,00	10,00	2,50
M11	50	12,50	15,00	10,00	10,00	2,50
M12	50	25,00	12,50	2,50	10,00	0,00
M13	50	25,00	15,00	0,00	10,00	0,00
M14	50	12,50	25,00	2,50	10,00	0,00
M15	50	15,00	25,00	0,00	10,00	0,00
M16	50	22,50	25,00	0,00	0,00	2,50
M17	50	25,00	22,50	0,00	0,00	2,50
M18	50	15,00	25,00	10,00	0,00	0,00
M19	50	25,00	15,00	10,00	0,00	0,00

A composição tradicional de uma porcelana de ossos (2:1:1) também foi produzida (M07), e foi utilizada como referência para o estudo. As demais fórmulas variam os fundentes e os materiais argilosos.

A temperatura de queima encontrada na literatura consultada para a fundamentação teórica varia em um intervalo entre 1220°C e 1280°C para a fórmula tradicional da porcelana de ossos, com diversas taxas de aquecimento e tempo de patamar.

Neste estudo foram experimentadas combinações composição-temperatura com dois níveis de temperatura, 1200°C e 1230°C; as queimas foram realizadas com taxa de aquecimento de 2,5°C/min., de acordo com a taxa de aquecimento para Cones Orton, e tempo de patamar de trinta minutos e noventa minutos. As temperaturas de queima foram definidas após algumas queimas exploratórias, efetuadas, devido à diversidade de informações encontrada na literatura.

Após efetuadas as primeiras queimas, foram selecionadas as seis melhores misturas através de critérios estéticos, como alvura, translucidez e qualidade da superfície. A mistura tradicional também foi estudada como referência. As misturas selecionadas foram observadas mais profundamente na segunda etapa do trabalho, onde foram avaliadas as fases cristalinas finais, a microestrutura e as características técnicas das porcelanas.

3.3. Preparo das composições

Todas as matérias primas foram passadas em peneira malha 0,15mm (mesh100). Foi empregado para peneiramento um peneirador mecanizado para facilitar o processo e obter maior reprodutibilidade, pois todas as matérias primas foram peneiradas nas mesmas condições. Após o peneiramento, as matérias primas foram dosadas por peso em balança semianalítica para cada composição. As composições foram então misturadas a seco por trinta minutos em moinho de bolas, com elementos esféricos de alumina com 30mm de diâmetro.

A seguir, foram umidificadas com água destilada até a mistura atingir o ponto de modelagem por extrusão; a quantidade de água variou em função do peso seco de cada mistura. Após o preparo, as pastas assim preparadas ficaram em repouso em recipiente hermético por no mínimo 24 horas, e após este período foram modeladas.

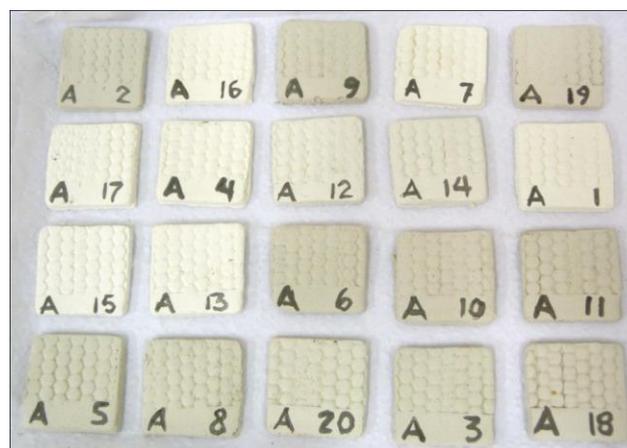
As misturas selecionadas para a segunda etapa desta pesquisa foram preparadas da mesma maneira.

3.4. Preparo dos corpos de prova

De acordo com a ASTM C674-13, a preparação das amostras, da modelagem ao acabamento e posterior queima deve se dar por métodos adequados, seguindo as práticas utilizadas na produção efetiva de produtos de porcelana.

Para as análises de translucidez e de alvura foram produzidas plaquetas de 25 x 25mm, com 3 mm espessura, por laminação com rolo de madeira e corte, e secas naturalmente à sombra. (Figura 3.1) Durante a modelagem, as plaquetas receberam uma textura em relevo através de um rolo texturizado, como auxiliar na avaliação da translucidez e também de fluência na queima. Estas amostras foram utilizadas para a seleção das misturas para a segunda etapa dos ensaios, através da análise das características estéticas pós queima.

Figura 3.1. Plaquetas das diversas misturas em verde. (imagem do autor)



Para a análise de plasticidade e retração de secagem foram preparadas cinco corpos de prova de cada mistura, com aproximadamente 95mm de comprimento por 9 mm de diâmetro em úmido, conformados por extrusão. Foram observadas as precauções devidas na modelagem e secagem para produzir espécimes de dimensões uniformes e o mais retos possível.

As misturas foram preparadas segundo o método descrito no tópico 3.3, e então os corpos de prova foram conformados em extrusora manual de pistão (Figura 3.2), com boquilha de saída com orifício circular com 9mm de diâmetro. Não foi utilizado

nenhum aditivo para auxiliar a conformação; apenas gotas de água destilada foram usadas como lubrificante quando a extrusão se mostrou muito difícil.

*Figura 3.2: Extrusora manual para artesanato e boquilhas diversas
fonte:www.artcamargo.com.br*



Para os ensaios de flexão em três pontos e módulo de elasticidade foram preparados quatro espécimes de cada mistura, através de prensagem uniaxial em molde de aço, com medidas de 20,35mm x 90,65mm e profundidade total de 24,5 mm. Foi utilizada uma carga de 22MPa na conformação destes espécimes, aplicada por meio de uma prensa hidráulica Bovenau P30ST.

3.5. Queimas

Foram feitas queimas de todas as misturas seguindo o planejamento feito em forno elétrico tipo mufla com atmosfera de ar atmosférico e taxa de aquecimento de 2,5°C/min, até a temperatura alvo (1200 e 1230°C); foram feitas queimas com patamares de temperatura de trinta e noventa minutos nas temperaturas finais, com resfriamento natural em forno fechado; o forno foi aberto apenas após atingir a temperatura ambiente. As queimas com patamar de trinta minutos foram chamadas de ciclo 1 de queima; as com noventa minutos de patamar, ciclo 2.

3.6. Análises das amostras

3.6.1. Amostras em verde:

A plasticidade foi avaliada de maneira qualitativa, através da observação do comportamento da massa durante a extrusão das amostras. Quanto maior a facilidade em trabalhar a massa na extrusora, sem adição de lubrificantes, melhor a plasticidade.

Esta resposta foi classificada de 1 a 5, da seguinte maneira: 1 para baixa plasticidade, para misturas de difícil conformação e acabamento, que apresentam defeitos graves de extrusão, necessitando remodelagem da amostra; de 2 a 4 para média plasticidade, para massas de dificuldade intermediária, com poucos defeitos, facilmente corrigíveis sem necessidade de remodelagem, e 5 para boa plasticidade, para massas com boa trabalhabilidade e ausência de defeitos durante a conformação.

Logo após a modelagem, as amostras foram pesadas em balança semianalítica com precisão de 0,01g e medidas em comprimento e diâmetro com paquímetro digital com 0,05mm de precisão. Foram secas naturalmente à sombra, e após a secagem total foram novamente pesadas e medidas, sendo então calculadas as perdas de secagem.

Foi feita a análise de variância dos resultados de trabalhabilidade e de retração linear de secagem para determinar a relação entre a composição das misturas e os resultados obtidos, através análise estatística.

3.6.2. Amostras queimadas:

Determinação das características estéticas das misturas:

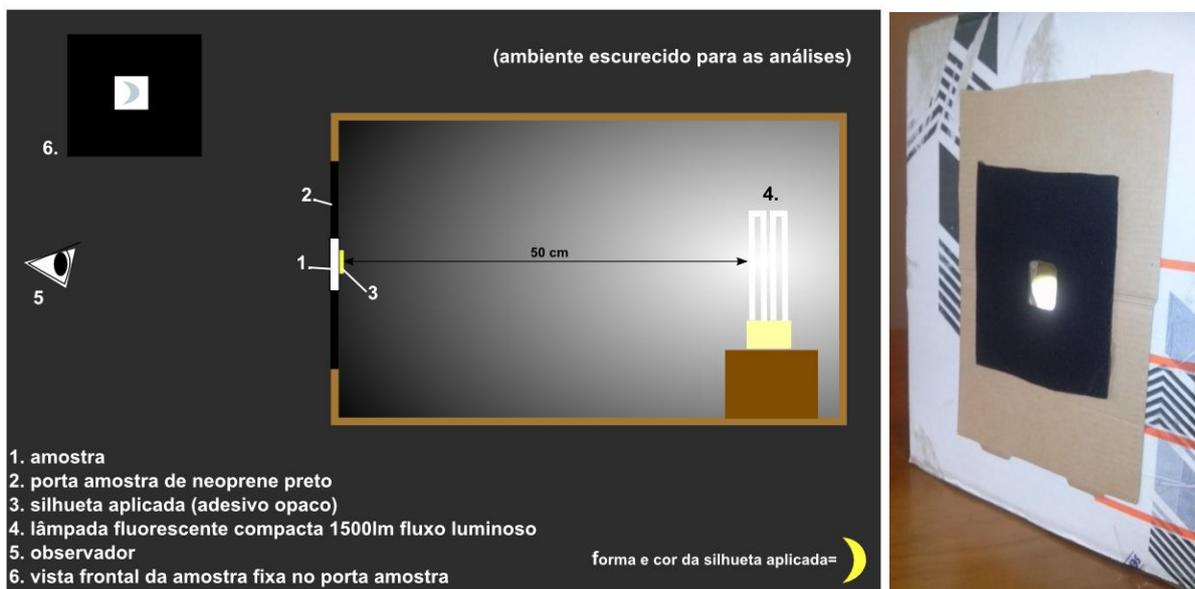
Análise qualitativa da translucidez, conduzida conforme ensaio de translucidez para artigos de porcelana, descrito no Jornal Oficial da Comunidade Européia, (1972) (Figura 3.3):

"A silhueta de um objeto deve ser visível através de uma amostra de espessura entre 2 e 4 mm situada numa câmara escura a 50 cm de uma lâmpada nova situada numa caixa e emitindo um fluxo luminoso de 1350 a 1500 lúmens. A lâmpada deve ser substituída após 50 horas de utilização."

Caso a silhueta não seja visível, a amostra não pode ser considerada como porcelana fina e não pode ser comercializada na UE como tal, pois foge do critério de importação adotado pela União Européia.

Foram feitas análises da frente das amostras sem a silhueta aplicada, para verificar a relação entre a textura e a translucidez das amostras, e do verso das mesmas, seguindo os critérios da norma européia, ou seja, com a aplicação da silhueta entre a fonte de luz e a amostra.

Figura 3.3. Esq.: Instrumento para análise de translucidez, adaptada do regulamento CEE 679/72 (figura do autor)



Foi realizada uma avaliação qualitativa da coloração das peças, comparando o melhor produto final de cada composição. Esta comparação permitiu a seleção das misturas com melhor desempenho quanto à alvura, e foram selecionadas as seis melhores misturas, além da mistura tradicional da PO (M07).

Após a seleção das misturas com melhores características estéticas, a microestrutura das porcelanas queimadas foi observada em microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS-550 superscan. Foram registradas micrografias das estruturas encontradas, assim como do aspecto geral das porcelanas analisadas.

As fases cristalinas foram analisadas por difração de raios X, em equipamento Xpert PRO PANalitical, com os seguintes parâmetros: Comprimento de onda Cu-K Alpha 1, com intervalo de escaneamento entre 10 e 80° e passo de 0,02.

A resistência mecânica das amostras foi avaliada através de ensaio de flexão e módulo de elasticidade, por carregamento em três pontos. Velocidade de aplicação da carga de 0,5mm/seg. até a ruptura do espécime, com distância entre apoios de 72mm, em temperatura ambiente.

A densidade aparente das amostras queimadas foi determinada pelo Método de Arquimedes, empregando-se balança analítica em ambiente de temperatura controlada (24°C)

Foram feitas análises de DTA e TG de três misturas: M07, considerada amostra de referência por ter a composição tradicional de uma PO; M12, mistura rica em fundentes, e M14, rica em argilas; estas misturas foram escolhidas entre as sete selecionadas após análise de alvura e translucidez. Os parâmetros para as análises DTA e TG foram :aquecimento de 50°C/min até 1200°C, em atmosfera de ar natural, com fluxo de 50ml/min.

4. Resultados e discussão

4.1. Análise das matérias primas

4.1.1. Distribuição de partículas e morfologia

Os resultados da análise de dispersão de todas as matérias primas estão apresentados na Figura 4.1; a Figura 4.2 apresenta as micrografias dos materiais.

A distribuição do tamanho de partículas do caulim apresentou comportamento multimodal, com 46% do pó apresentando estreita distribuição de tamanho de partículas entre 0,1 a 0,4 μm com maior porcentagem de partículas, 9,8% com tamanho de 0,2 μm . A fração restante das partículas está distribuídas de forma bimodal, com tamanho médio de 0,63 μm e em outra distribuição mais larga porém de menor volume, com tamanho em torno de 1,8 μm . Desta forma pode-se afirmar que o caulim apresenta ampla faixa de distribuição de partículas, variando de 0,1 a 9 μm , porém com cerca de 83% do pó com tamanhos inferior a 1,0 μm . Maior fração em volume do pó, apresenta distribuição entre 0,4 a 9 μm tem um pico bastante estreito, com partículas de diâmetro médio de 0,2 μm e outro apresentando uma área mais larga, com diâmetros entre 0,63 e 0,72 μm ; as partículas tem formato predominantemente lamelar; na amostra analisada por MEV é possível observar a tendência ao empilhamento que este formato de partícula possui, formando aglomerados de partículas.(Figura 4.2,B)

A distribuição de tamanho de partículas da *ballclay* apresentou comportamento bimodal, com a maioria das partículas apresentando diâmetro em torno de 0,7 μm a 0,83 μm , com um segundo pico de distribuição menos intenso por volta de 1,9 μm ; porém, os diâmetros se distribuem até cerca de 10 μm . Como no caulim, apresentam

formato lamelar bastante irregular (Figura 4.2, E), favorecendo o empilhamento e a aglomeração de partículas.

A distribuição de tamanhos de partículas da polenita se mostrou bem semelhante a do caulim, em uma concentração estreita com maior número de partículas com cerca de $0,24\mu\text{m}$, e outra em torno dos $0,72\mu\text{m}$; porém, o material apresenta também partículas maiores, que se distribuem de forma decrescente até em torno dos $19\mu\text{m}$. As partículas tem formato predominantemente granular, e sofrem forte aglomeração após serem umedecidas, formando grandes aglomerados de aspecto compacto e tornando o aspecto do material bastante irregular.(Figura 4.2, F).

A distribuição multimodal do tamanho de partículas do pó de vidro apresenta dois picos estreitos, e grande parte das partículas tem em torno de $0,18\mu\text{m}$; o segundo pico mostra partículas com cerca de $0,83\mu\text{m}$. Porém, cerca de 2,1% do volume do material é formado por grandes partículas, com cerca de $10\mu\text{m}$ de diâmetro e maiores, com até $30\mu\text{m}$. As partículas apresentam considerável variação morfológica, com formas granulares e isométricas, e outras mais alongadas, como pode-se observar na micrografia acima.(Figura 4.2, D) Existem grandes vazios proporcionados por esta variação de tamanho e forma; isto pode favorecer um maior empacotamento em misturas com pós de partículas menores, diminuindo assim a porosidade da mistura e melhorando características como retração de secagem.

Assim como o pó de vidro, o feldspato também apresenta uma grande variação no tamanho de partículas (Figura 4.2, C). Com maior volume de partículas com tamanhos entre $0,2\mu\text{m}$ e $0,83\mu\text{m}$, possui partículas com diâmetro superior a $10\mu\text{m}$. Entre os pós analisados, o feldspato foi o que apresentou maior volume de partículas entre $0,4$ a $1\mu\text{m}$. Seu formato exibe uma certa similaridade com o do pó de vidro, porém as partículas menores sofrem uma maior aglomeração e são mais irregulares; o material apresenta aspecto mais compacto, com os vazios entre as partículas maiores preenchidos pelas menores.

A BA tem distribuição de partículas estreita, com diâmetro médio variando de $0,3$ a $1\mu\text{m}$. O maior volume de partículas, 20%, ocorre para tamanho de $0,6\mu\text{m}$. O material apresenta aspecto compacto, com grandes aglomerados de partículas lamelares empilhadas (Figura 4.2, A). As partículas de cinzas de ossos são passantes em peneira até 400 mesh (ASTM E1161).

Observando a Figura 4.1, onde são comparadas as distribuições de todas as matérias primas, é possível constatar que os materiais utilizados tem, em princípio, uma distribuição de partículas similar, com maiores concentrações em dois tamanhos: em torno de $0,2\mu\text{m}$ e em $0,7\mu\text{m}$. Este fato, associado à análise do formato das partículas, na qual foi observada a forma lamelar na BA, caulim e ballclay, indica que as misturas podem não apresentar um bom empacotamento de partículas, o que poderia interferir em características do produto final, como a porosidade e a resistência mecânica. A presença de uma maior quantidade de partículas com formato lamelar pode favorecer a anisotropia, devido à tendência ao empilhamento que este tipo de partícula apresenta. As misturas que contém feldspato e pó de vidro podem apresentar um melhor empacotamento de partículas, já que estes materiais apresentaram uma variação de tamanho de partículas bem maior, além de terem um formato mais regular; estas características favorecem uma melhor mistura dos pós, diminuindo os vazios dos corpos em verde, o que pode melhorar o desempenho final das porcelanas após a queima. (Cooper, 1995 apud BRAGANÇA et al., 2006)

Os materiais não plásticos, como fluxos e cargas, tem um tamanho de partículas significativamente maior do que as argilas e, conseqüentemente, fornecem suporte estrutural para o corpo em verde. Além disto, o tamanho de partícula maior permite um aumento substancial na densidade de empacotamento no corpo em verde, resultando em maior resistência mecânica e menor encolhimento durante a secagem. (CARTY e SENAPATI, 1998)

Figura 4.1 Distribuição de tamanho de partículas das matérias primas

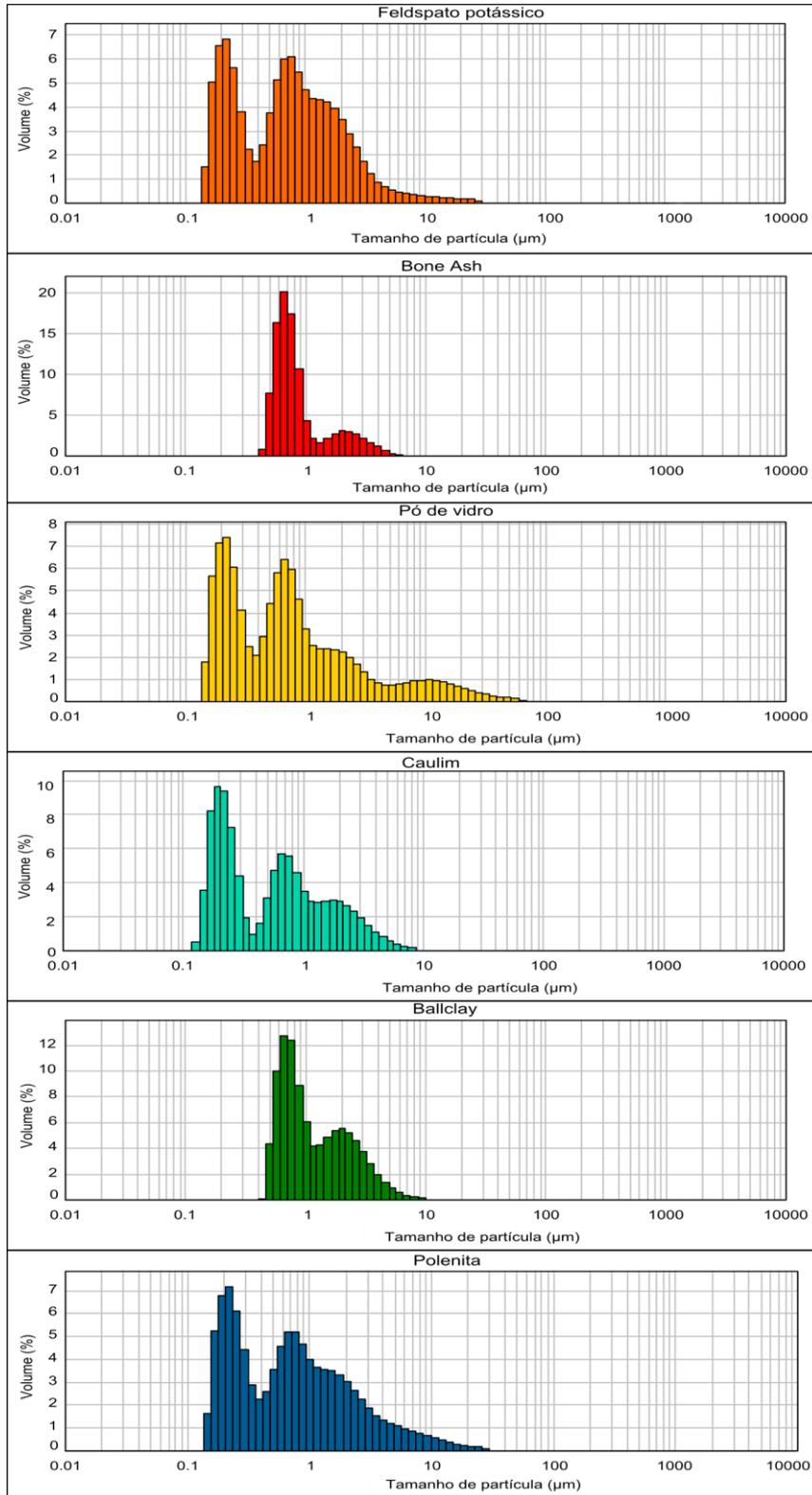
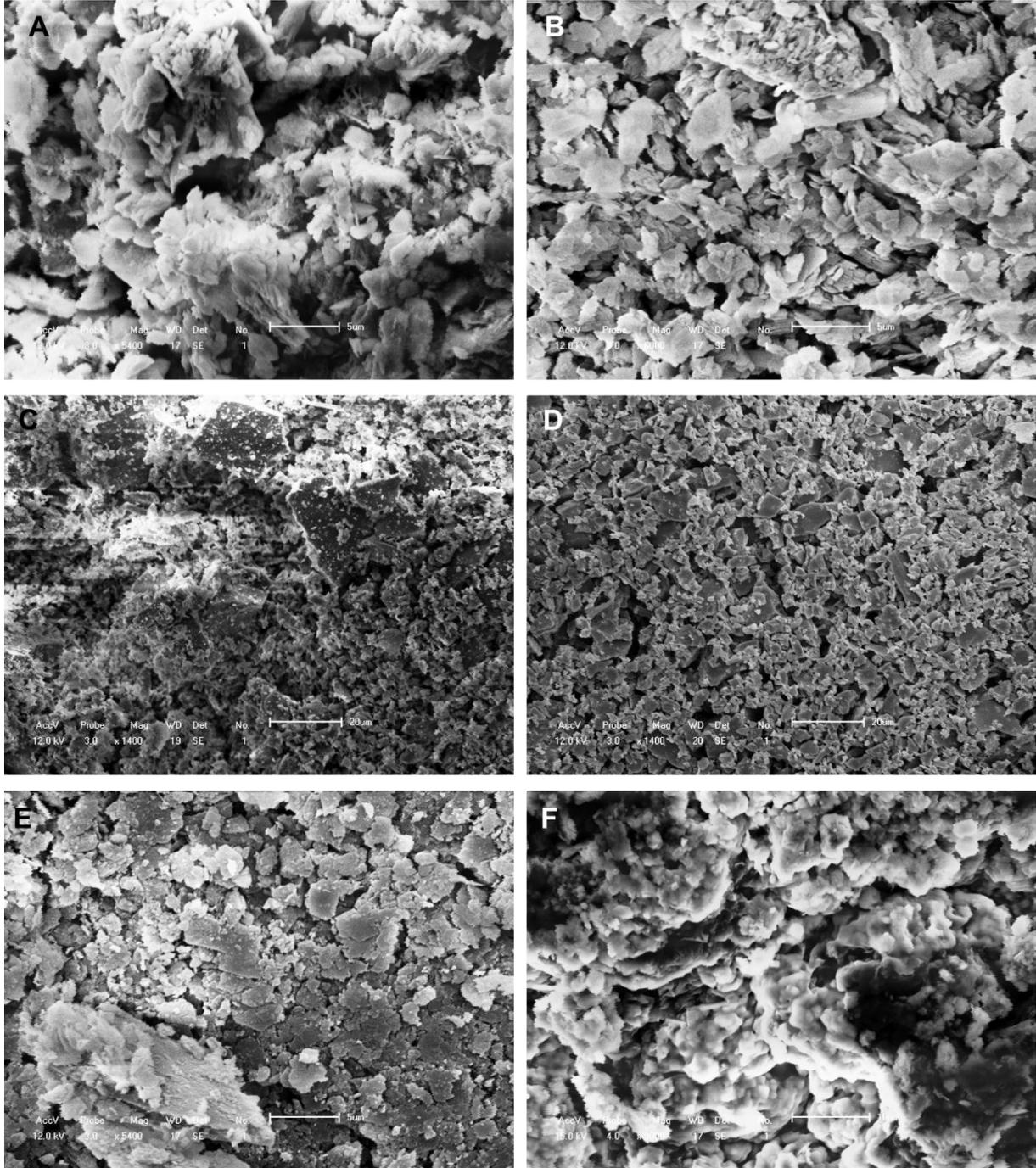


Figura 4.2. Micrografias mostrando o aspecto dos materiais. A) Bone Ash, B) Caulim, C) Feldspato, D) Pó de vidro, E) Ballclay e F) Polenita



4.1.2. Estruturas cristalinas e fases presentes nas matérias primas

Todas as matérias primas foram analisadas por DRX para verificar as fases cristalinas presentes; em todas, excetuando o pó de vidro, foram encontradas diversas fases cristalinas. Os resultados de DRX foram interpretados por meio de comparação com fichas do padrão JCPDS (International Centre for Diffraction Data); os números das fichas utilizadas encontram-se no Anexo1.

A *ballclay* (Figura 4.3) apresentou como fases cristalinas principais a caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e o quartzo, SiO_2 . Foi observada a presença em menor quantidade da montmorilonita, um silicato de cálcio hidratado $(\text{Mg,Ca})\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_5\text{O}_{10}.\text{nH}_2\text{O}$. Não foram observadas impurezas como óxido de ferro ou titânio, na forma de fases cristalinas espúrias, na amostra analisada.

O caulim apresentou predominância de picos de caulinita (Figura 4.4), com alguma presença de quartzo, impureza comum em caulins. Foi observada ainda a presença de diquita, mineral do grupo da caulinita como componente secundário. Foi observada a presença de TiO_2 e também de muscovita, um silicato do grupo das micas $(\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH,F})_2)$ como impurezas na matéria prima. Dada a coloração branca apresentada nas fichas cristalográficas para estas impurezas, acredita-se que as mesmas não prejudicam a alvura das peças de porcelana produzidas empregando estas matérias primas.

Figura 4.3. DRX da ballclay. Fonte: autor

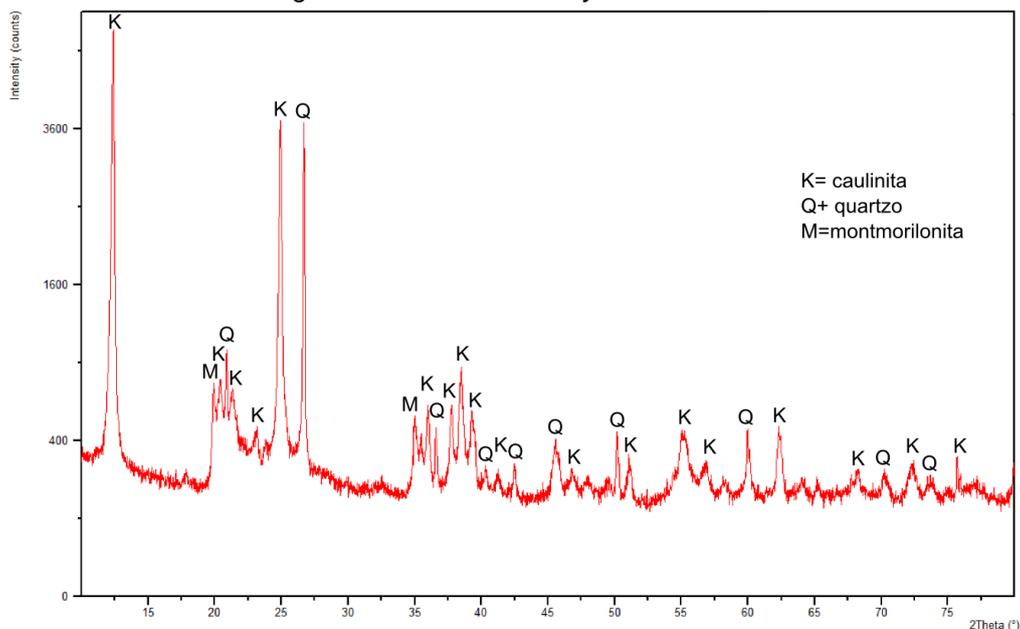
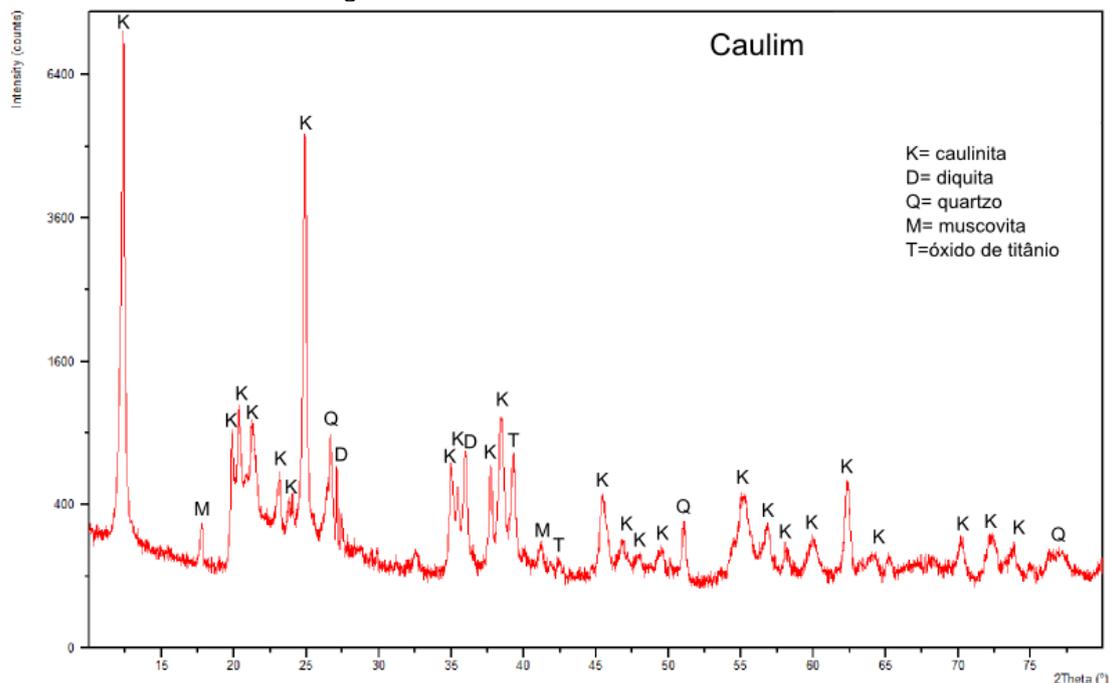


Figura 4.4. DRX do caulim. Fonte: autor



As cinzas de ossos da Hobby, ao contrário do esperado, não apresentaram nenhum vestígio de hidroxiapatita. (Figura 4.5) Porém, a análise mostra a predominância de monetita (CaHPO_4) e brushita, o que indica que o material não é proveniente de ossos, pois a calcinação de ossos bovinos conduz a formação de hidroxiapatita. No Brasil a monetita produzida segundo a rota ilustrada na Figura 2.5 é largamente utilizada na agropecuária; é provável que a BA analisada tenha origem semelhante, proveniente de rochas fosfáticas, embora isto não tenha sido confirmado pelo comerciante do produto.

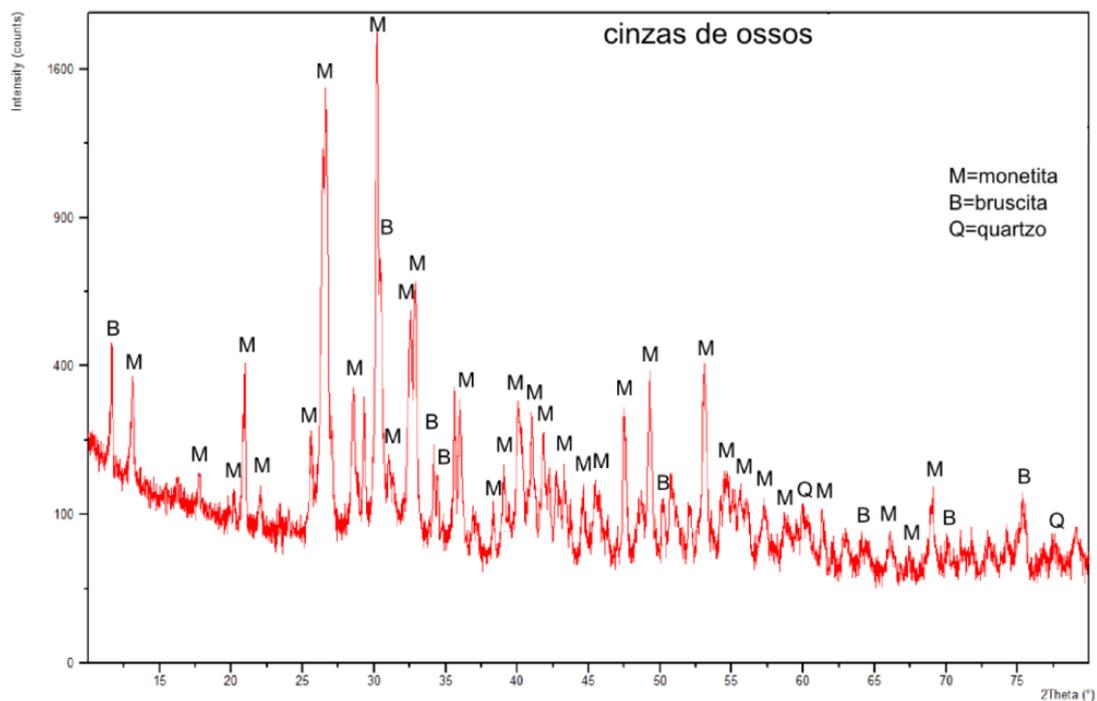
Foi feita a análise por DRX em uma amostra de BA produzida em laboratório a partir de um fêmur bovino calcinado a 1000°C , sem patamar de temperatura e moído em almofariz de ágata, para fins de comparação com o resultado obtido com a BA comercial. Analisando a Figura 4.5-b, pode-se observar que a calcinação do osso bovino realizada em laboratório, conduz à formação de hidroxiapatita apenas. Desta forma pode-se afirmar que a matéria prima BA adquirida comercialmente se apresenta como um produto de origem não animal, o que reforça a necessidade de controle de origem mais rígido por parte dos fabricantes e comerciantes, dado que muitas características da PO dependem de reações em estado sólido envolvendo HAp ou TCP, as quais podem não estar presentes dependendo da origem da BA comercializada.

O resultado do DRX da BA adquirida para o estudo reforça a suspeita de que a BA encontrada no mercado tem origem diversa da produzida com ossos bovinos, onde a única fase cristalina encontrada foi a HAp. (Figura 4.9-b)

Uma amostra da BA fornecida pelo Armazém das Artes também foi analisada por DRX, após ser calcinada a 1000°C, para eliminar todas as partículas de carvão presentes, que formavam grande parte da amostra. O resultado foi diferente dos da BA da Hobby Arte Cerâmica e semelhante ao da BA produzida em laboratório, apresentando picos de hidroxiapatita (Figura 4.7); porém apesar de o DRX indicar que o material pode ter sido obtido a partir de ossos bovinos, a utilização desta matéria prima se mostra inviável devido à grande quantidade de impurezas que apresenta (Figura 4.6).

Figura 4.5. DRX da BA da Hobby Arte Cerâmica(1) e da BA produzida em laboratório(2) Fonte: autor

1)



2)

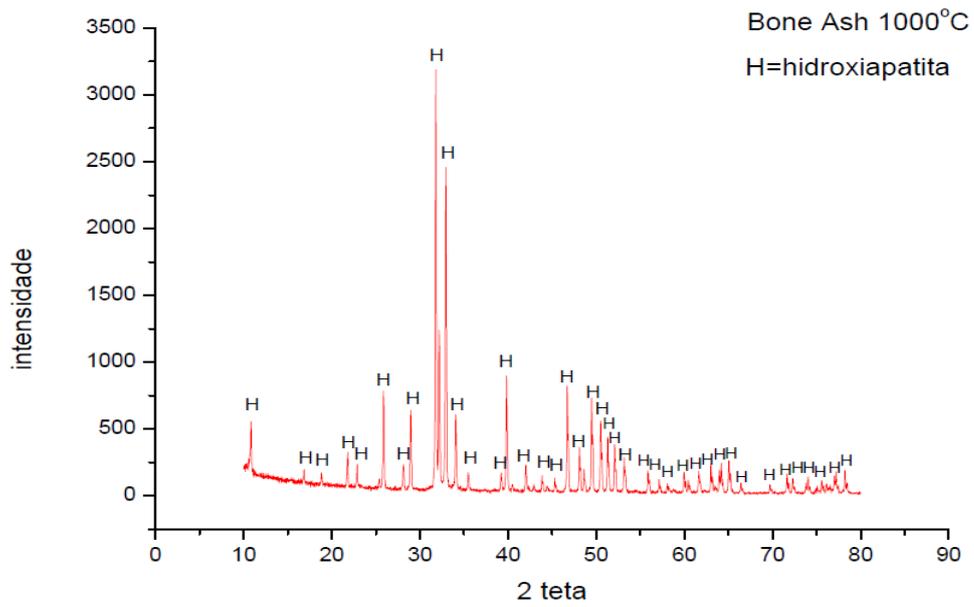


Figura 4.6 - Aspecto da BA fornecida pelo Armazém das Artes. É notável a grande quantidade de impurezas no material; este fato inviabiliza a utilização do material como componente da porcelana. (imagem do autor)



Figura 4.7 DRX da Ba fornecida pelo Armazém das Artes

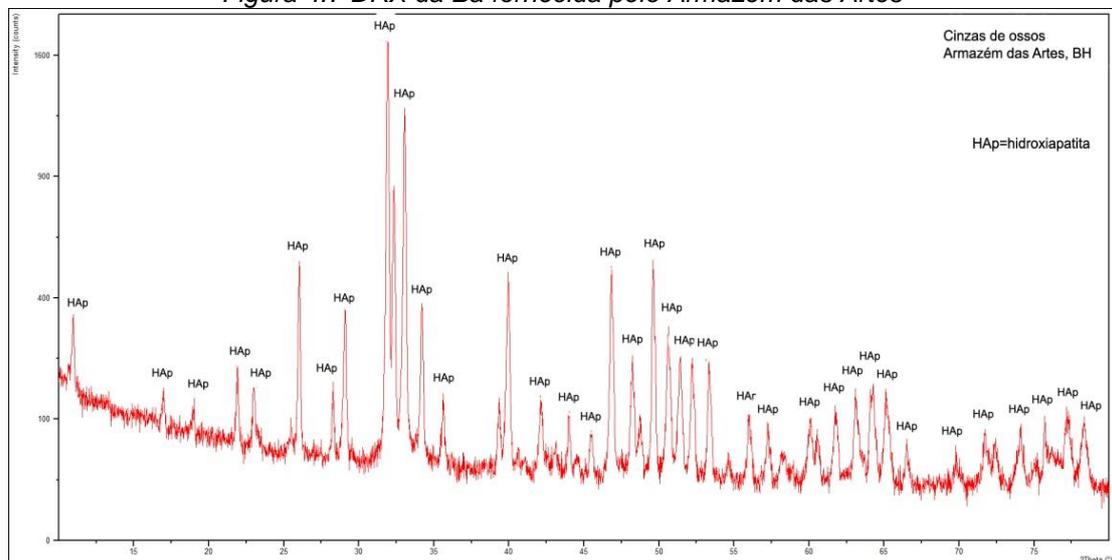
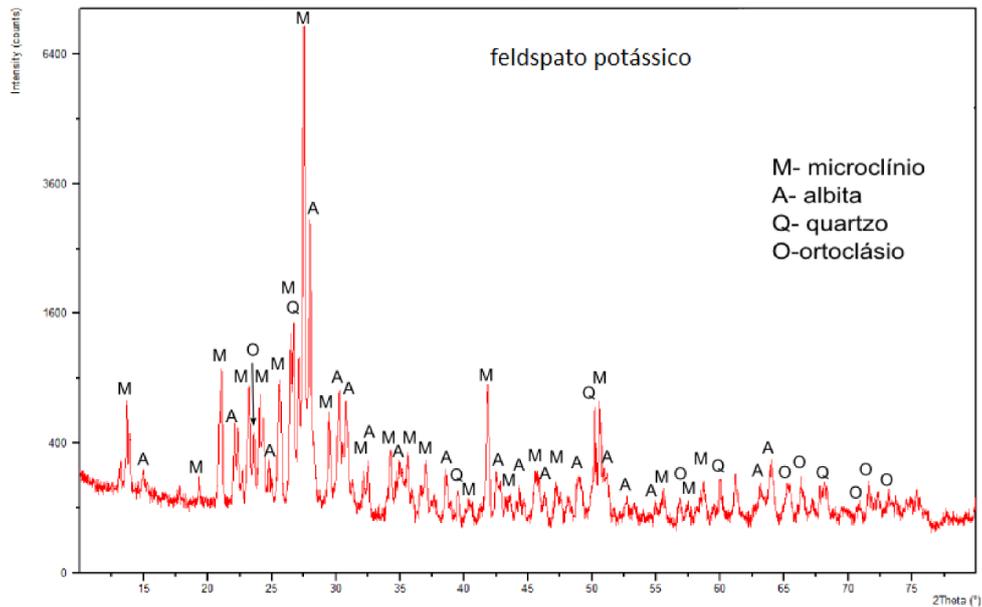
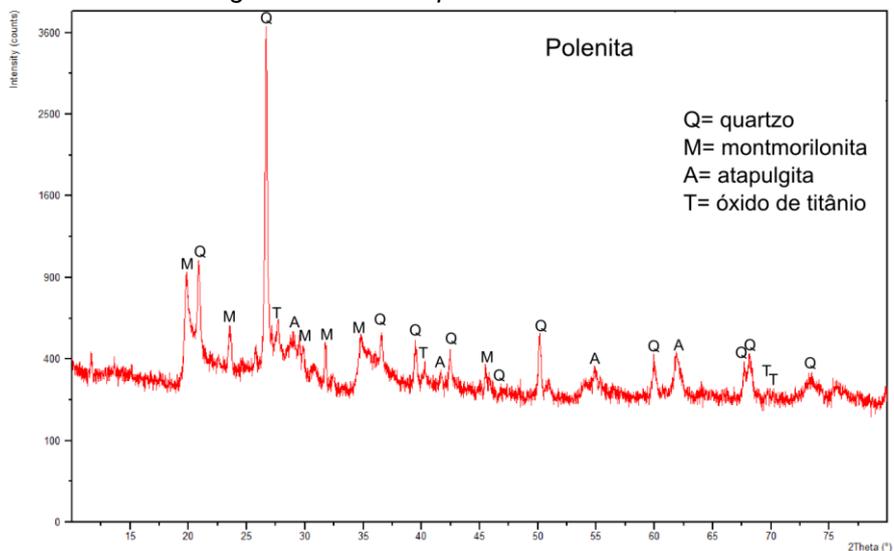


Figura 4.8. DRX do feldspato K. Fonte: autor



O feldspato potássico utilizado apresentou diversas fases cristalinas, comuns neste material (Figura 4.8). Foi observada a presença de ortoclásio, KAlSi_3O_8 , de albita, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, e também de microclínio, o qual apresenta a mesma fórmula química do ortoclásio, porém com planos de clivagem diferentes de 90° , como ocorre no ortoclásio. A presença de albita é frequente em rochas junto ao microclínio, onde formam finas segregações alternadas. O feldspato que apresenta estas fases é comumente denominado feldspato alcalino, e não feldspato potássico, como foi comercializado.

Figura 4.9 DRX da polenita. Fonte: autor



A análise da polenita (Figura 4.9) indicou a presença de montmorilonita $(\text{Mg,Ca})\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_5\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, e também de atapulgita, um silicato complexo de magnésio, com fórmula química $\text{Mg}_{10}\text{Si}_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_4\cdot(\text{OH}_2)_8\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Foi observada a presença de quartzo nesta matéria prima, e também de óxido de titânio. A atapulgita pode ser responsável pela formação de gel que se observa quando a polenita é umidificada; em aplicações industriais, a atapulgita é utilizada para regular a viscosidade de fluidos devido à esta propriedade.

A análise de DRX do pó de vidro não indicou nenhuma fase cristalina presente, como era esperado.

4.2. Análise das Misturas

4.2.1. Observação das misturas em verde

Após o preparo como descrito na metodologia (Capítulo 3.3), as misturas ficaram em repouso por alguns dias antes da modelagem. Este fato permitiu que fungos se desenvolvessem na superfície das mesmas, fato considerado normal no preparo de argilas hidroplásticas durante a fase de repouso. Algumas desenvolveram um odor desagradável de material orgânico em decomposição enquanto outras não desenvolveram odor forte apesar dos fungos. Em ateliês, o desenvolvimento de fungos é evitado adicionando-se algumas gotas de água sanitária às misturas; isto não foi feito neste estudo para não gerar nenhuma variação nos resultados pela presença de cloro e outros compostos nas misturas.

Nas misturas M04, M05, M16 e M18 foi observada migração da água durante o repouso, exigindo que a massa fosse misturada várias vezes durante o processo de modelagem para garantir a uniformidade das amostras produzidas. A migração de água na massa é um aspecto altamente indesejável, pois favorece a anisotropia e a formação de defeitos durante a secagem, além de dificultar a conformação de peças pois a textura da massa se torna heterogênea. Este fenômeno pode ser controlado através da adição de um maior percentual de partículas coloidais na mistura, e também de plastificantes como hidroximetilcelulose. (REED, 1995)

4.2.2. Trabalhabilidade

O conhecimento da plasticidade, ou trabalhabilidade de uma massa cerâmica tem grande importância para a conformação de um produto cerâmico. Através da

análise desta característica, pode-se avaliar a adequação de uma massa cerâmica à técnica de conformação de peças, indicando que uma composição é apropriada para a confecção de corpos cerâmicos por prensagem e não por extrusão, por exemplo, considerando que na extrusão e outros métodos hidroplásticos de conformação são empregadas massas mais plásticas.

A trabalhabilidade das misturas foi observada durante o processo de extrusão (Tópico 3.4. – Preparo dos corpos de prova); a maioria apresentou desempenho baixo ou médio, dificultando o processo de conformação e por vezes exigindo a remodelagem da amostra; várias amostras foram remodeladas para atingir uma qualidade satisfatória para as medições de retração linear.

A partir das observações foi elaborada uma escala de plasticidade, a partir da comparação do desempenho das diversas misturas estudadas. (Figura 4.10)

Figura 4.10. Escala de plasticidade das misturas, avaliada durante extrusão das amostras. Fonte: autor

PLASTICIDADE				
BAIXA	MÉDIA			ALTA
M05	M09	M01	M03	M10
M07	M11	M04	M13	M02
M15	M14	M08	M19	M06
	M18	M12		M17
1	2	3	4	5

Algumas misturas apresentaram uma notável migração de água durante o descanso e também no processo de extrusão, dificultando a conformação das amostras. Este fato tornou evidente a necessidade de se utilizar aditivos para estabilização do líquido no interior da massa.

A mistura que apresentou melhor trabalhabilidade foi a M10, seguida pelas misturas M06, 02 e 03.

A M10 contém, além de 50% de BA, todas as demais matérias primas estudadas em sua composição, sendo rica em argilas plastificantes; portanto, seu comportamento plástico durante a extrusão foi o esperado para uma massa rica em argilas. A M06 é composta por 25% argilas e 25% fundentes, a M02 tem a mesma relação fundente-argilas que a M10; a M03 tem baixa proporção de fundentes, porém é rica em argilas. (Tabela 4.1)

Tabela 4.1 - Composições das misturas com melhor plasticidade (em %)Fonte: autor

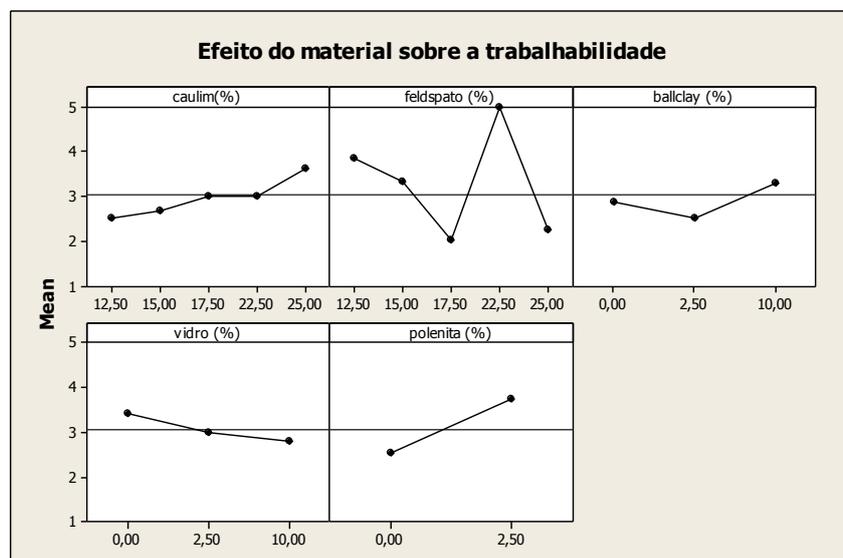
	caulim	feldspato K	ballclay	vidro	polenita	BA
M10	15,00	12,50	10,00	10,00	2,50	50
M06	12,50	25,00	10,00	0,000	2,50	50
M02	25,00	12,50	0,000	10,00	2,50	50
M03	25,00	12,50	10,00	0,000	2,50	50

As misturas que apresentaram melhor plasticidade contém maiores quantidades de argilas, como caulim, polenita e ballclay, em sua composição. Estes componentes contém montmorilonita como uma de suas fases cristalinas, além de caulinita. (Figuras 4.4, 4.9 e 4.3) O aumento da plasticidade das misturas contendo montmorilonita pode ser explicado pelo comportamento deste mineral quando em contato com a água: As lamelas de montmorilonita entram em contato com a água e as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas de sílica, que se separam, acomodando as moléculas de água entre elas.(SILVA e FERREIRA, 2008) Esta água funciona como um lubrificante entre as partículas, favorecendo o deslizamento das mesmas.

Assim como a montmorilonita, a caulinita possui partículas lamelares, que apresentam o mesmo comportamento na presença de água, contribuindo também para uma melhor trabalhabilidade.

A presença de fundentes em até 25% da composição das misturas observadas não teve efeito negativo sobre a plasticidade, pois todas as misturas com bom desempenho apresentam esta proporção de fundentes em sua composição.

Figura 4.11. Efeito das matérias primas sobre a trabalhabilidade das misturas.Fonte: autor



A partir dos resultados obtidos nas observações das amostras foi estudado o efeito de cada matéria prima sobre a trabalhabilidade das misturas estudadas. Foram analisadas cinco amostras de cada mistura. (de M01 a M19)

A trabalhabilidade das amostras foi classificada de 1 a 5, com 1 para menor e 5 para maior facilidade de conformação.(Figura 4.11)

A polenita é a matéria prima que mais contribuiu para a trabalhabilidade da mistura, enquanto o vidro é a que mais prejudicou; ambos materiais apresentaram um comportamento praticamente linear quanto a plasticidade. O caulim proporcionou um aumento proporcional à sua presença na mistura de maneira moderada, enquanto a ballclay só melhorou esta resposta quando em quantidade significativa; sua presença em pequena quantidade aparentemente não teve efeito positivo sobre a resposta de trabalhabilidade nas amostras estudadas.

O feldspato não apresentou uma tendência clara quanto a trabalhabilidade, e pode ser considerado um componente que exerce pouca influência sobre este aspecto; a tendência apresentada por este material (Figura, 4.11) está relacionada com a presença de outros componentes na mistura.

4.2.3. Secagem

A secagem das amostras foi feita em ambiente fechado com atmosfera natural e em temperatura ambiente. A maior parte das amostras teve desempenho adequado durante a secagem, não sofrendo grandes deformações ou empenamentos; porém, como pode ser observado na Figura 4.12, algumas das amostras apresentaram uma variação de diâmetro ao longo da peça após a secagem. Este acontecimento pode ser atribuído ao método de conformação adotado, pois as misturas sem aditivos não apresentaram fluidez constante durante a extrusão, provocando alguma variação na distribuição das partículas e do líquido ao longo das peças; a falta de fluidez durante a extrusão pode dever-se também ao tipo de extrusora utilizada, de força manual, a qual nem sempre pode ser aplicada de forma constante.

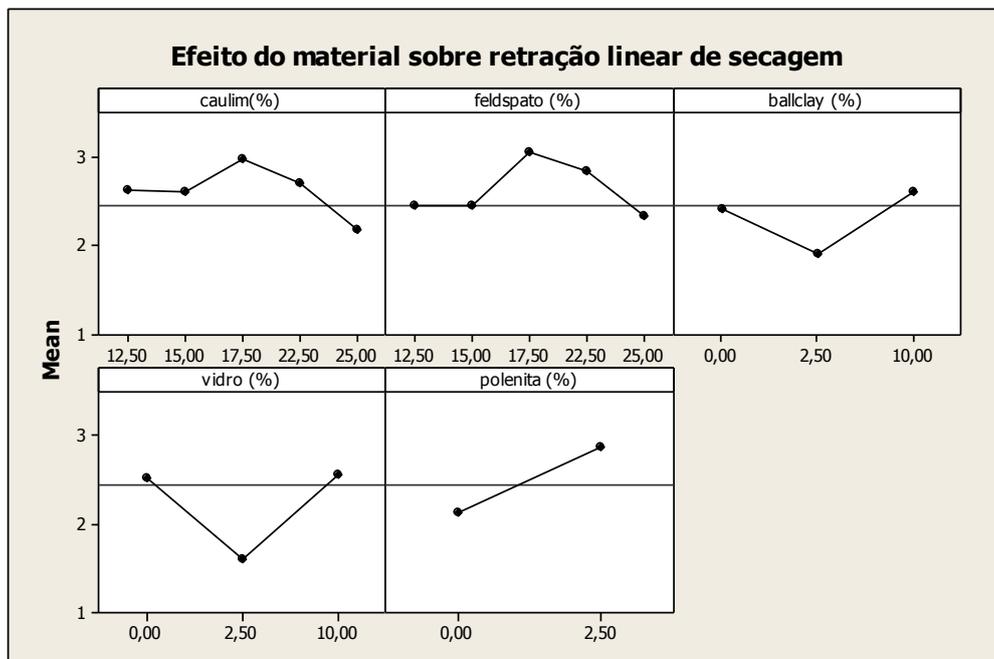
As amostras apresentaram aspecto uniforme pós conformação, e apenas após a secagem completa esta variação foi observada. Portanto, a variação de diâmetro pode estar relacionada à distribuição irregular de líquidos ao longo da amostra, e também à eventual presença de bolhas de ar, causadas pelos motivos descritos

acima. Esta variação também pode ter contribuído para aumentar o desvio padrão que pode ser observado na figura 4.14.

Figura 4.12. Amostras extrudadas secas, diversas composições. É possível notar certa variação de diâmetro ao longo das amostras. Os números arábicos identificam a mistura e os romanos, a amostra. Fonte: autor



Figura 4.13. Efeito das matérias primas sobre a retração de secagem. Fonte: autor

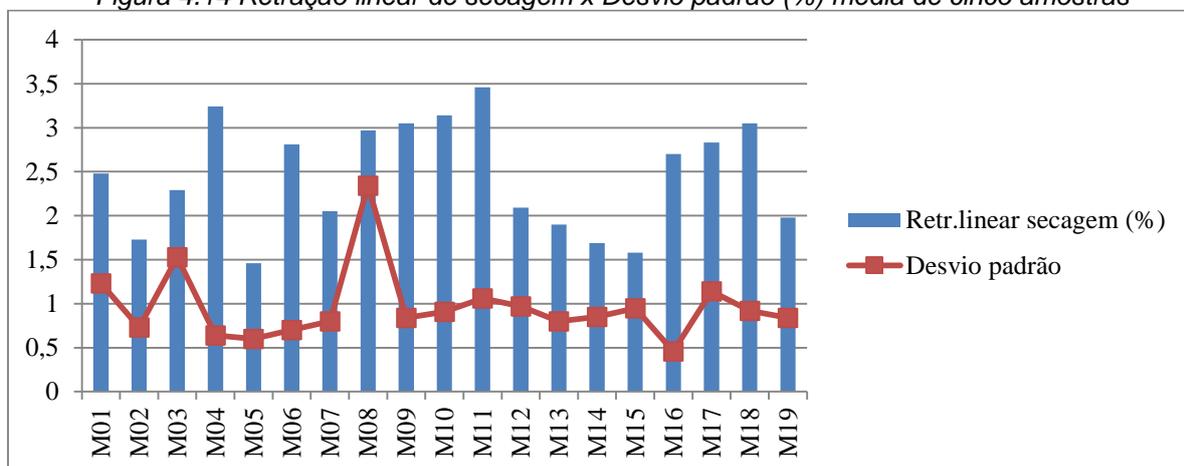


Foi estudado o efeito de cada matéria prima sobre a retração de secagem.

Na Figura 4.13 podem ser apreciados os resultados da análise do comportamento individual dos componentes; a escala de retração linear em porcentagem vai de 1 a 3%.

O caulim e o feldspato tiveram um efeito positivo quando em grande proporção na mistura, porém em quantidade moderada (17,5%) a retração aumentou significativamente. Já o pó de vidro teve um comportamento contrário: quando em quantidade moderada, a retração foi menor do que em misturas com maior quantidade ou com ausência deste material. A ballclay apresentou o mesmo desempenho que o pó de vidro, e a polenita teve um efeito negativo, com retração maior em misturas com este componente. O efeito da polenita pode estar relacionado a seu aumento de volume quando em contato com água, causando uma variação dimensional considerável após a secagem da amostra, mesmo quando presente em pequenas quantidades (2,5%) Apesar do efeito negativo na retração linear das peças a adição de polenita e *ballclay* favorece a trabalhabilidade da massa, e portanto considera-se que sua adição pode trazer benefícios. Com a taxa de retração conhecida, é possível projetar peças considerando este dado e assim aproveitar o benefício do aumento da trabalhabilidade com o emprego destas matérias primas.

Figura 4.14 Retração linear de secagem x Desvio padrão (%) média de cinco amostras



A Figura 4.14 indica que a extrusão manual sem aditivos não é uma técnica adequada para a produção de peças com as massas estudadas, já que o padrão de retração não é uniforme; o alto desvio padrão observado em algumas misturas é resultado de fatores como a migração de água e problemas durante a conformação.

4.2.4. Queimas

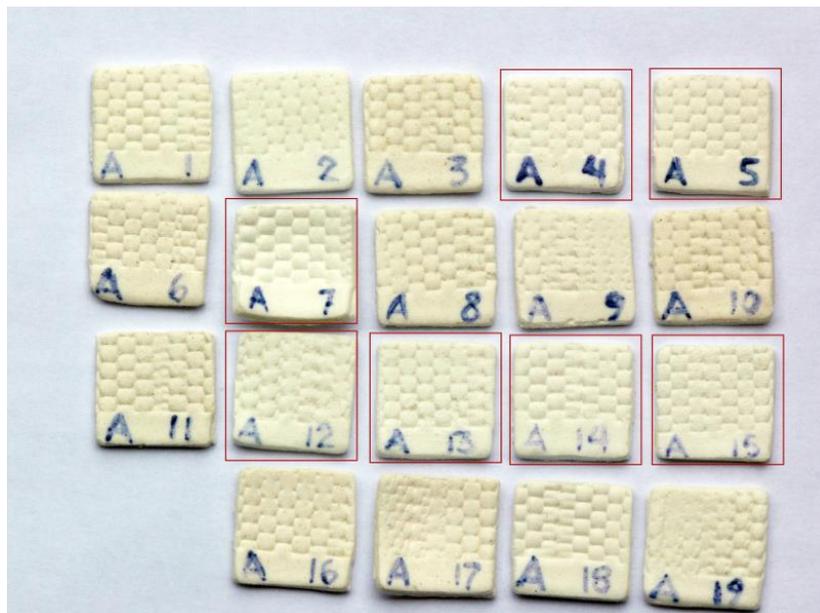
As queimas foram efetuadas em forno elétrico tipo mufla marca Jung, em ar atmosférico. A primeira queima foi feita até a temperatura de 1200°C, com taxa de aquecimento de 2,5°C/min, e patamar de trinta minutos antes do desligamento do forno, que foi resfriado naturalmente até a temperatura ambiente.

Foram então realizadas queimas com a mesma taxa de aquecimento da primeira, porém com temperatura final de 1230°C, e patamares de trinta e noventa minutos. (denominadas queimas "ciclo 1" e "ciclo 2", respectivamente)

4.2.4.1. Avaliação dos resultados das queimas

A primeira queima revelou que a temperatura de 1200°C foi insuficiente para a maturação de parte das misturas; em um exame visual foi possível verificar que as amostras não haviam maturado; as superfícies apresentaram aspereza e porosidade não condizentes com o esperado para uma porcelana bem sinterizada; entretanto, a alvura das amostras já pôde ser apreciada (Figura 4.15).

Figura 4.15. Amostras queimadas a 1200°C com patamar de 30 minutos. Misturas mais alvas em destaque. Fonte: autor



A temperatura de 1230°C se mostrou adequada em princípio, e as amostras apresentaram superfícies com aspecto coeso, brilhante e sem rugosidades; a translucidez pôde ser apreciada. A escala de alvura apreciada a 1200°C permaneceu inalterada nas queimas a 1230°C, e as misturas para a segunda etapa do estudo foram então selecionadas. (Destaques da Figura 4.15)

A coloração das amostras variou de extremamente branca a um branco creme, tanto a 1200°C como a 1230°C. As misturas apresentaram a mesma ordem de alvura nas duas faixas de temperatura. (Figura 4.16) As amostras que apresentaram piores resultados de coloração, com tonalidade tendendo ao creme, foram as das misturas M10, 11, 16, 03, 06 e 08. As demais ficaram em um patamar intermediário entre estas e as sete com melhor desempenho.

Todas as misturas com cor indesejada contém pelo menos 25% de argilas em suas composições, e a *ballclay* está presente em cinco das seis com pior desempenho de coloração, sendo 10% do peso em todas as misturas, exceto a M16, que não contém esta argila. Já a polenita está presente em todas, exceto na M08. (Tabela 4.3)

Algumas misturas sofreram sobrequeima, principalmente as queimadas no ciclo 2 (Amostras "C"), incluindo a mistura de referência, M07.

A sobrequeima foi evidenciada pela perda de definição da textura impressa durante sua produção, perda da precisão das bordas das amostras e eventual adesão à mobília do forno. Este fato sugere que para estas misturas devem ser feitas queimas em temperaturas intermediárias com variações de patamar de temperatura para definir um programa de queima adequado.

Figura 4.16. Amostras queimadas em diferentes temperaturas: A) 1200°C, 30 min. patamar; B) 1230°C, 30 min. patamar (ciclo 1); C) 1230°C, 90 min. patamar (ciclo 2). Fonte: autor

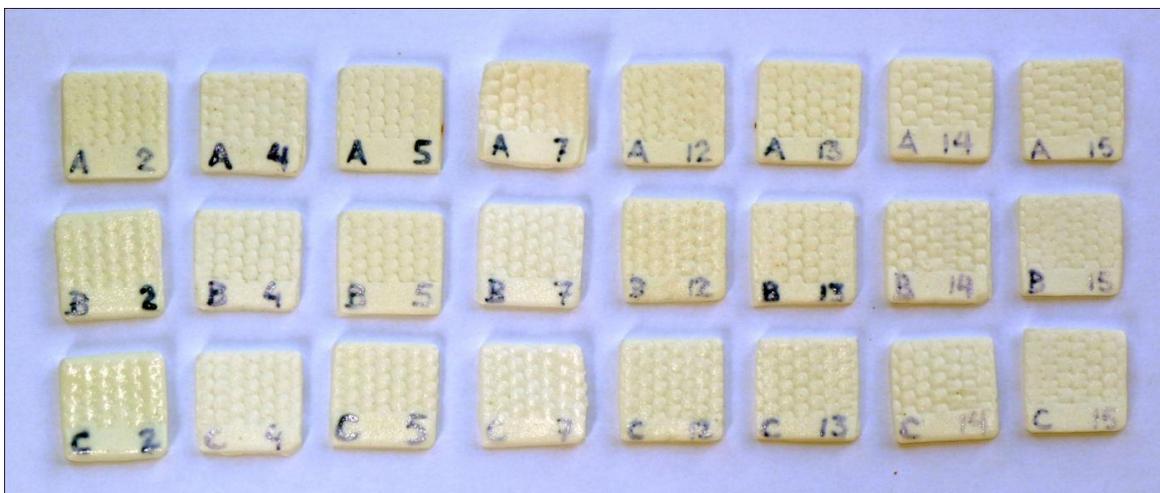
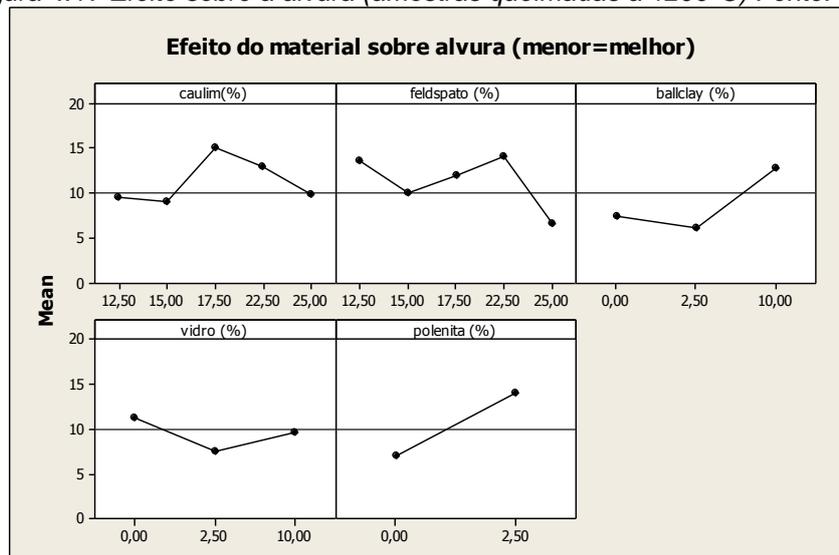


Tabela 4.3. Composição das misturas mais alvas (em%)

	caulim	feldspato K	ballclay	vidro	polenita	BA
M04	12,50	25,00	0,00	10,00	2,50	50
M05	12,50	25,00	10,00	2,50	0,00	50
M07	25,00	25,00	0,000	0,00	0,00	50
M12	25,00	12,50	2,5	10,00	0,00	50
M13	25,00	15,00	0,00	10,00	0,00	50
M14	12,50	25,00	2,50	10,00	0,00	50
M15	15,00	25,00	0,00	10,00	0,00	50

Figura 4.17 Efeito sobre a alvura (amostras queimadas a 1200°C) Fonte: autor

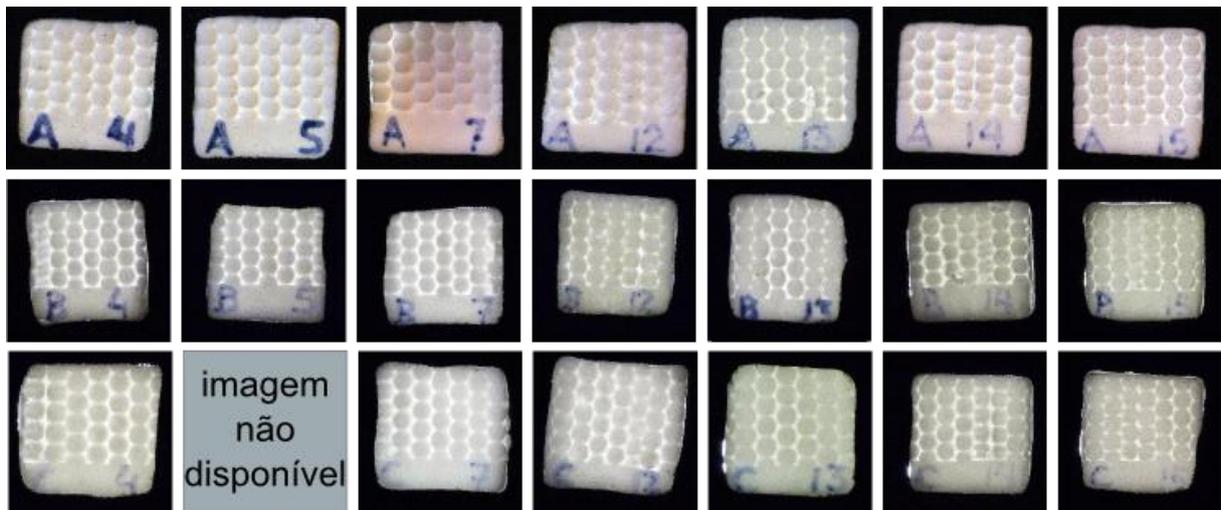


Foi estabelecida uma "escala de alvura", de 1, para menos alva, até 10, para mais alva. As composições foram então classificadas dentro desta escala de maneira comparativa, através dos resultados obtidos nas queimas de pastilhas. (Figura 4.16) As seis composições com melhor desempenho mais a mistura de referência são mostradas em destaque na figura 4.14.

A relação das matérias primas com a alvura foi estudada através de análise de variância. As curvas de efeito (Figura 4.17) foram muito semelhantes a da retração linear de secagem (Figura 4.13), porém com resultado inverso: As proporções das matéria primas influenciam a resposta de alvura de maneira inversa a resposta de retração. Assim, a presença moderada de caulim de de feldspato aumenta a retração

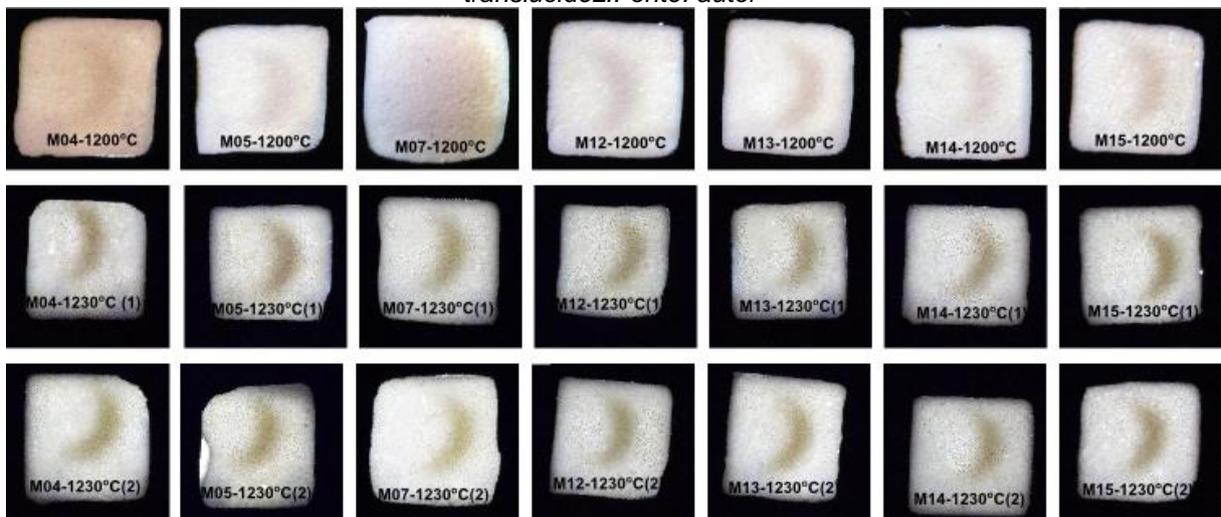
de secagem e diminui a alvura. Já uma maior quantidade dos dois componentes, ou ainda uma baixa proporção de ambos contribuiu para melhorar a cor das amostras. Quantidades moderadas de pó de vidro e de ballclay melhoraram esta resposta, e a presença de polenita piorou a cor das peças.

Figura 4.18. Amostras retroiluminadas, exibindo translucidez variando em função da textura da superfície. Fonte: autor



Nas Figuras 4.18 e 4.19 pode-se apreciar a translucidez das amostras queimadas nos três programas de queima; é notável a evolução da translucidez com o aumento da temperatura final e tempo de patamar. As amostras observadas com retroiluminação apresentam variações no nível de translucidez relacionadas com a textura aplicada; porém, quando observadas pelo anverso (Figura 4.19) não é possível observar esta variação, e as amostras apresentam translucidez uniforme e acentuada.

Figura 4.19- Anverso das amostras retroiluminados, com silhueta em forma de lua para evidenciar a translucidez. Fonte: autor



De acordo com o regulamento CEE 679/72, as amostras de todas as misturas atenderam as exigências quanto à translucidez e podem receber a denominação "porcelana" para comercialização na UE.

É notável o aumento da translucidez das amostras em temperaturas mais altas; isto pode ser explicado pela evolução das fases cristalinas, fenômeno favorecido pela temperatura e tempo de patamar, segundo Mukhopadhyay et al. (2011). Porém, não foi possível estabelecer uma "escala de translucidez" baseada na simples apreciação, pois as misturas apresentaram desempenho semelhante.

Através da observação da evolução da translucidez, pode-se notar que a formação das fases cristalinas é muito sensível à variação da temperatura, pois o aumento de 30°C na temperatura de queima provocou grande variação na translucidez das peças. Esta está relacionada com a temperatura de solubilização e difusão das fases cristalinas presentes nos materiais de origem, as quais conduziram a formação da fase fosfato cálcio alumínio (CAP), $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$.

Não foi possível estabelecer uma relação entre a translucidez e a composição das amostras, já que todas apresentaram uma translucidez similar pela análise qualitativa. Pelas observações feitas, o ciclo de queima teve influência mais forte do que as variações de composição neste estudo.

4.2.5. Análise térmica diferencial

Foram escolhidas três misturas para este ensaio: a mistura de referência (M07), a mistura M14, com alto teor de fundentes, e uma com alto teor de argilas (M12), com a finalidade de comparar o comportamento durante a queima e buscar uma relação com estas variações de composição.

Estas análises revelaram um comportamento semelhante nas misturas selecionadas, com reações bem definidas em determinadas temperaturas, identificadas pelos números nos gráficos. As reações apresentam apenas variação na intensidade, em função da proporção dos componentes utilizados nas formulações.

Nas curvas DTA das misturas avaliadas, o primeiro pico (1), endotérmico, em torno de 100°C, refere-se ao fluxo de calor envolvido na perda da água de hidratação; é mais intenso na mistura M12, e isto pode estar relacionado à maior quantidade de argilas em sua composição, as quais retém água entre suas partículas de forma lamelar, sendo necessário absorver mais calor do sistema a fim de evaporar a água .

A perda da água é evidenciada pela grande perda de massa nesta fase da queima, sendo de 8% para a M7, 14% para a M12 e 12% para a M14.

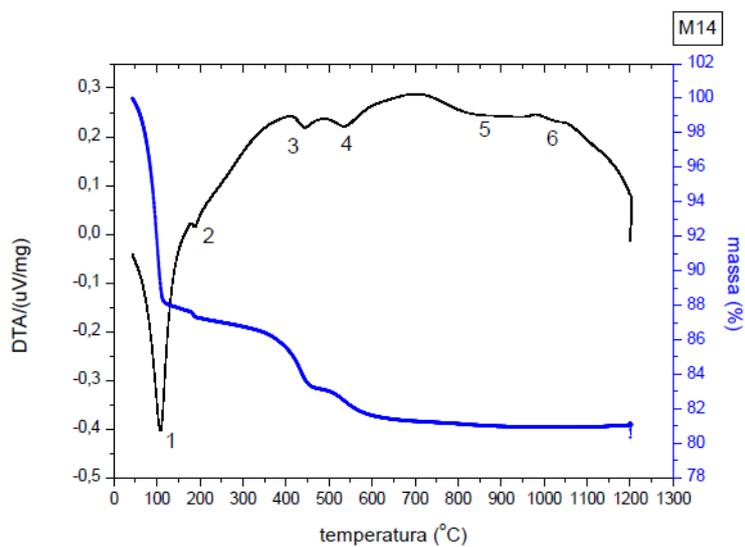
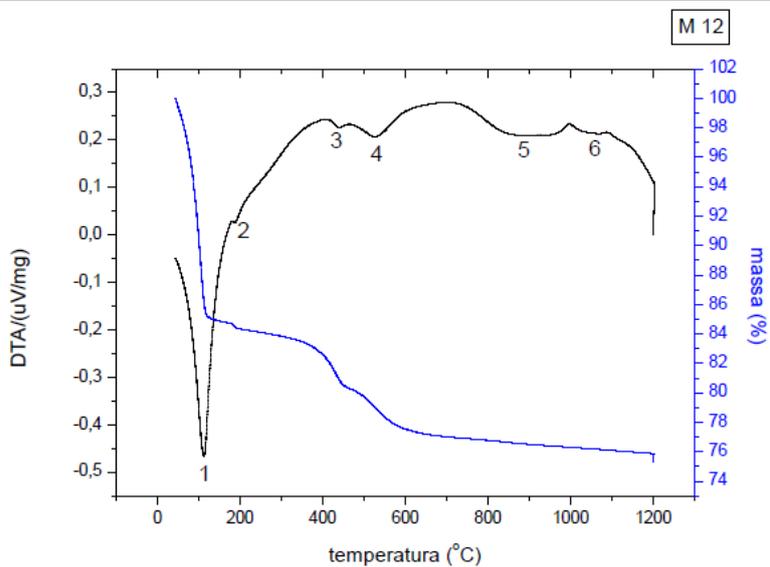
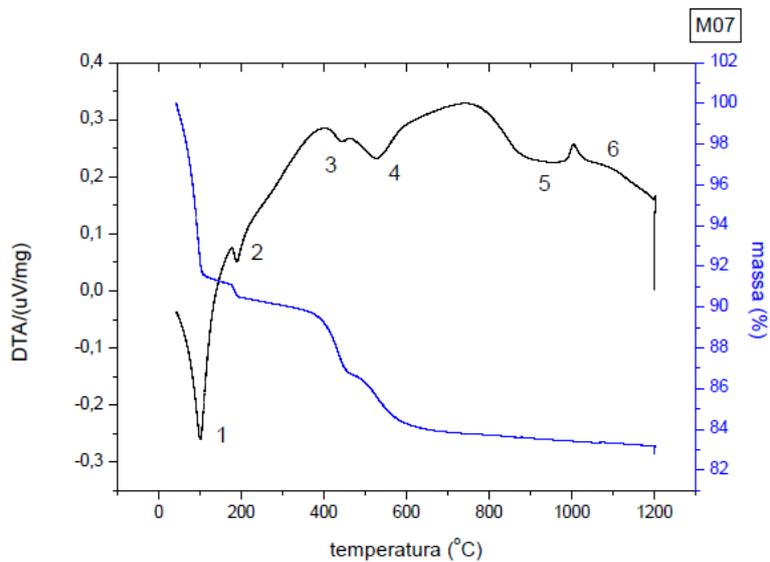
O segundo pico, também endotérmico, revela a transformação da brushita em monetita, o que, segundo Safronova (2011), ocorre em temperaturas entre 180°C e 220°C, representada pela equação (1). Em torno de 430°C e de 515°C ocorrem dois picos endotérmicos próximos, relacionados a desidroxilação da caulinita e de outras argilas, como a *ballclay* e a bentonita, com a formação do metacaulim a partir do caulim e com a perda de água estrutural de forma geral (IQBAL et al. 2000); a equação 2 representa a formação do metacaulim a partir da caulinita. A mistura M07, que tem mais caulim em sua composição, apresenta esta reação de maneira mais acentuada. A perda de água nesta fase pode ser observada pela perda de massa equivalente. A partir dos 550°C, a curva base segue constante, e a perda de massa se torna mínima; no caso da M14, praticamente sem variação.



De acordo com Iqbal et al. (2000), em torno dos 900°C (região 5 das curvas, Figura 4.20) ocorre a formação de fase líquida em POs a partir do feldspato, e ao atingir temperaturas em torno dos 1100°C (região 6, Figura 4.18) este líquido se espalha pela microestrutura. (Figura 2.18) Nesta região da curva, a partir de aproximadamente 800°C, em POs tradicionais a quantidade de HAp começa a diminuir, enquanto a quantidade de β -TCP começa a aumentar.

Estas reações estão representadas junto à uma linha de tempo no Anexo 2, com a finalidade de ressaltar a simultaneidade e interdependência de algumas das reações descritas.

Figura 4.20. DTAs/TGs das misturas selecionadas.



4.2.6. Caracterização da microestrutura

Uma amostra da mistura 07 queimada a 1200°C (A07) foi analisada por DRX (Figura 4.21) e foram encontradas fases cristalinas de estrutura romboédrica de grupo espacial R3c. Os perfis de difração assemelham-se aos perfis encontrados para o fosfato cálcico alumínio, ou CAP(Ca₉Al(PO₄)₇), e comparando-se as intensidades relativas dos principais picos do difratograma desta mistura (Figura 4.21) com o perfil de difração referente a whitloquita, forma do β-TCP encontrada na natureza em depósitos minerais, a qual apresenta impurezas como íons de ferro, magnésio e outros. Este achado é condizente com dados da literatura consultada para a fundamentação teórica, no quais a presença de fase β-TCP é relacionada a porcelana de ossos. Não foi identificada a fase cristalina anortita, comum nas BCs produzidas com cinzas de ossos naturais.

Foram feitas análises por DRX de todas as misturas selecionadas queimadas a 1230°C com patamar de 90 minutos, e todas as fases cristalinas identificadas apresentam sistema romboédrico de grupo espacial R3c, exceto a fase Quartzo, com sistema trigonal do grupo espacial P3221.

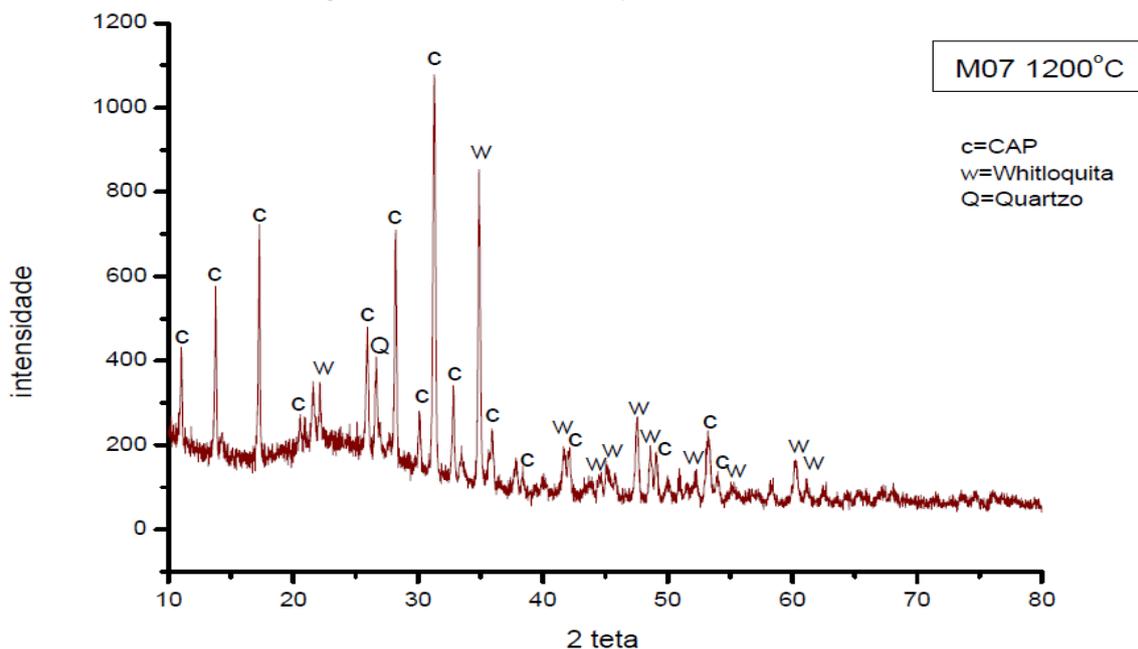
Nas micrografias analisadas de amostras de todas as misturas selecionadas queimadas nos ciclos 1 e 2 de queima, foi identificada claramente uma fase cristalina, com formato característico. Este tipo de formação está presente em todas as amostras em diferentes proporções, e foi identificada como um fosfato de cálcio, por EDS.

Esta fase cristalina observada em todas as amostras é morfologicamente muito semelhante aos cristais de diferentes fosfatos de cálcio estudados, e consiste em um agrupamento de nódulos aproximadamente esféricos, formando alinhamentos ramificados e entrelaçados, apresentando uma porosidade interconectada, com poros muito pequenos, com dimensões menores que 1 μm

Alguns grãos de quartzo foram encontrados nas micrografias, em acordo com os resultados das análises por DRX.

É possível que existam outras fases cristalinas que não foram visualizadas nas micrografias; de acordo com Dorozhkin (2012), as fases em uma composição de HAp e β-TCP podem coexistir sem que haja diferenciação aparente das mesmas.

Figura 4.21. DRX da M07 queimada a 1200°C



Além desta fase cristalina, existem corpos de formato esférico, que foram denominados “glóbulos” com diâmetro muito variável, entre 20 e 60µm. Estão distribuídos de pela fase vítrea das amostras e são abundantes; as imagens sugerem que estes glóbulos estão relacionados à formação da fase cristalina observada.

Kara e Stevens (2002) sintetizaram um vidro simulando a fase vítrea de uma PO; neste vidro foram observados pequenos glóbulos, os quais foram considerados pelos autores como uma separação de fases amorfas (SFA). De acordo com Kara e Stevens, em vitrocerâmicas comerciais a SFA é um mecanismo de nucleação de cristais largamente utilizado, e o P₂O₅ um agente frequente de promoção de SFA.

Os glóbulos que aparecem nas imagens das porcelanas estudadas podem estar relacionados com a formação das fases cristalinas observadas (CAP e CMP). É possível distinguir diversas etapas de desenvolvimento das fases cristalinas, sempre em contato com um ou mais glóbulos; também foi observado que estes glóbulos perdem sua forma aproximadamente esférica, tornando-se irregulares na presença de nódulos desenvolvidos; este fato sugere que os glóbulos podem ser uma AMS que se transforma em uma fase cristalina, e possui em sua composição algum agente ativo de nucleação.

Outra possibilidade é que os glóbulos representem o contorno da fase cristalina, e que seu interior apareça através do plano de fratura das amostras, que neste caso seria intragranular; Mukhopadhyay et al.(2011) afirmam que podem ser encontrados distribuídos na fase vítrea de um PO cristais globulares de β -TCP; em micrografias indicam a presença de glóbulos com cerca de 10 μm de diâmetro.

Já para Iqbal et al. (2000) os glóbulos são bolhas formadas durante a liberação de gases em altas temperaturas, na queima das porcelanas.

Foram observadas partículas com formato irregularmente facetado distribuídas de forma irregular sobre a superfície destes glóbulos. Estas partículas foram analisadas por EDS, e sua composição indica que são óxido de alumínio.

Figura 4.22 - Micrografia da mistura M15, ciclo 1. A) Glóbulos com nódulos dispersos, setas indicam partículas ricas em alumínio; B) Fase intermediária; C) Nódulos desenvolvidos.

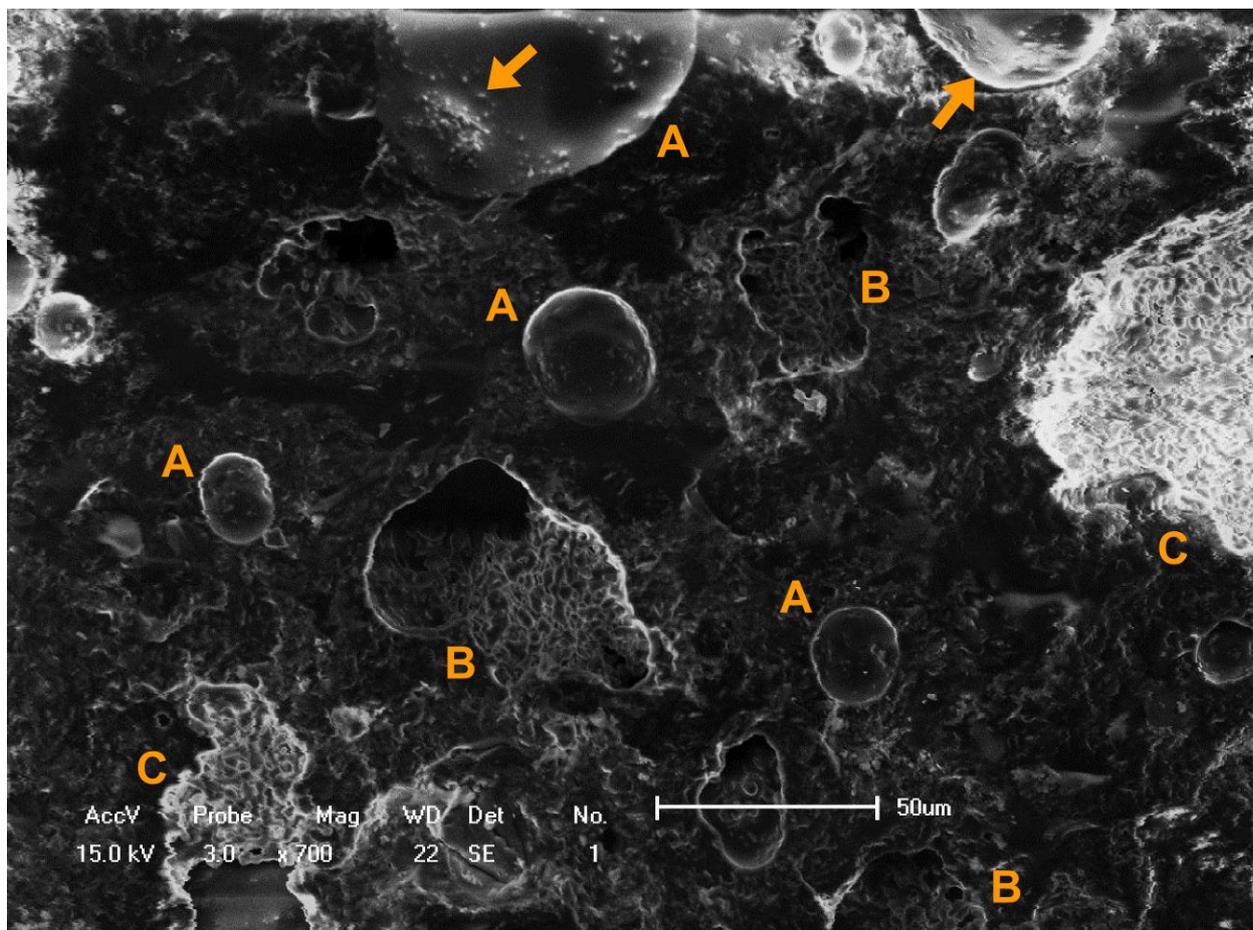


Figura 4.23- Mistura M15, ciclo 1. No destaque, grande formação cristalina desenvolvida; b) Pequenos glóbulos sem desenvolvimento cristalino aparente.

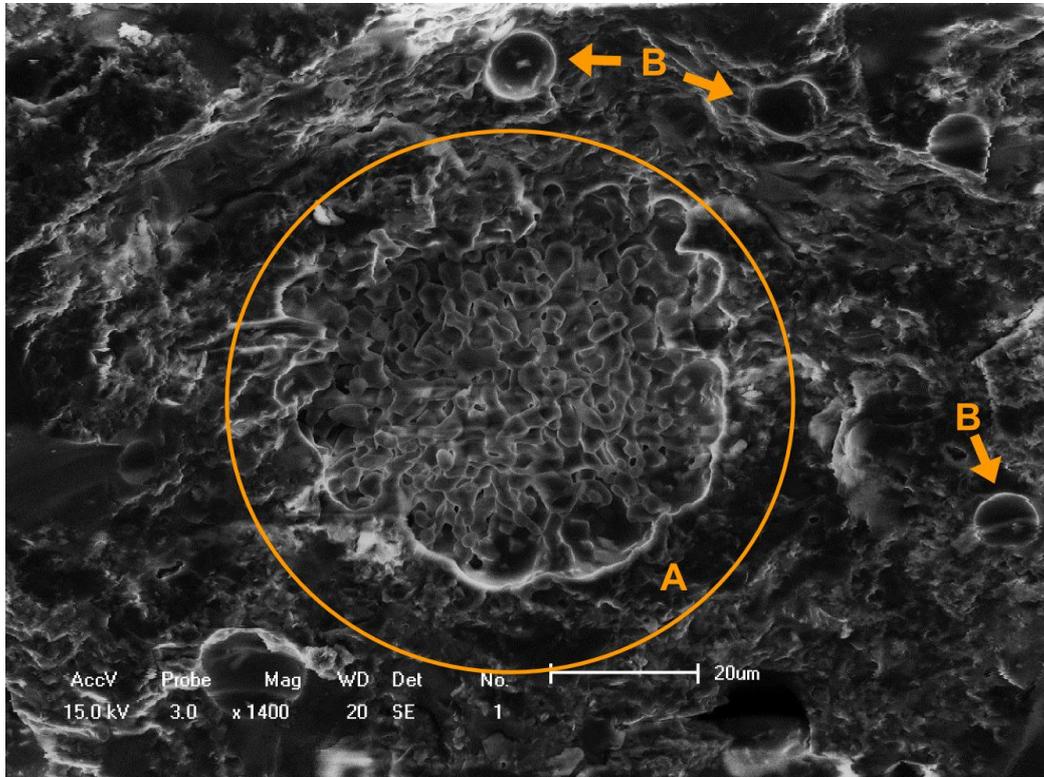


Figura 4.24. Micrografia de mistura M14 queimada no ciclo 1, onde é possível observar a morfologia da amostra. A) Grandes poros abertos; B) poro esférico fechado; C) Glóbulos intactos, e D) degrau de fratura da fase vítrea.

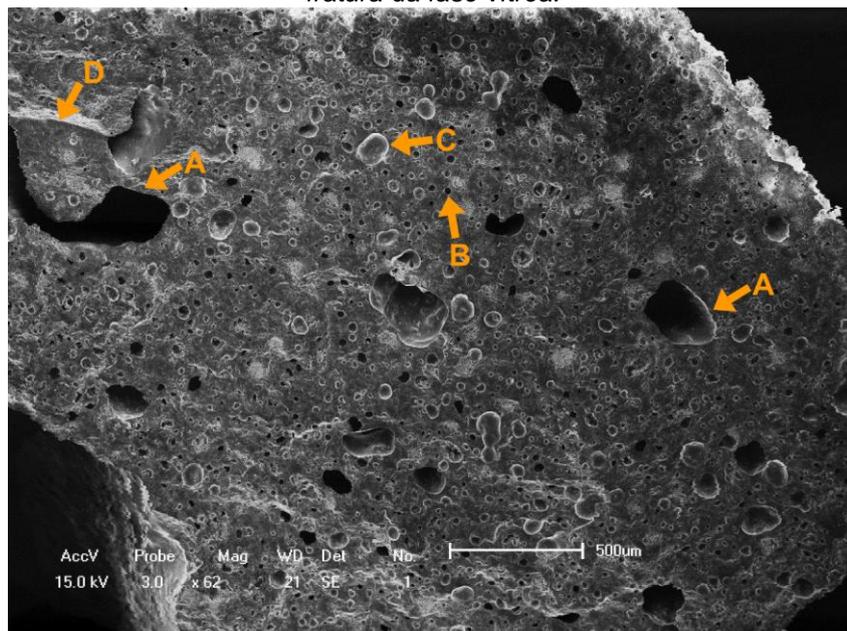


Figura 4.25. Micrografias de amostra da mistura M14. Esq.: A) grande poro aberto; B) Degrau de fratura da fase vítrea; C) Desenvolvimento de fase cristalina; no destaque, a imagem da direita.. Dir.: Detalhe do desenvolvimento da fase cristalina. A) Nódulos dispersos; B) Nódulos cristalinos agrupados; C) Contorno do glóbulo.

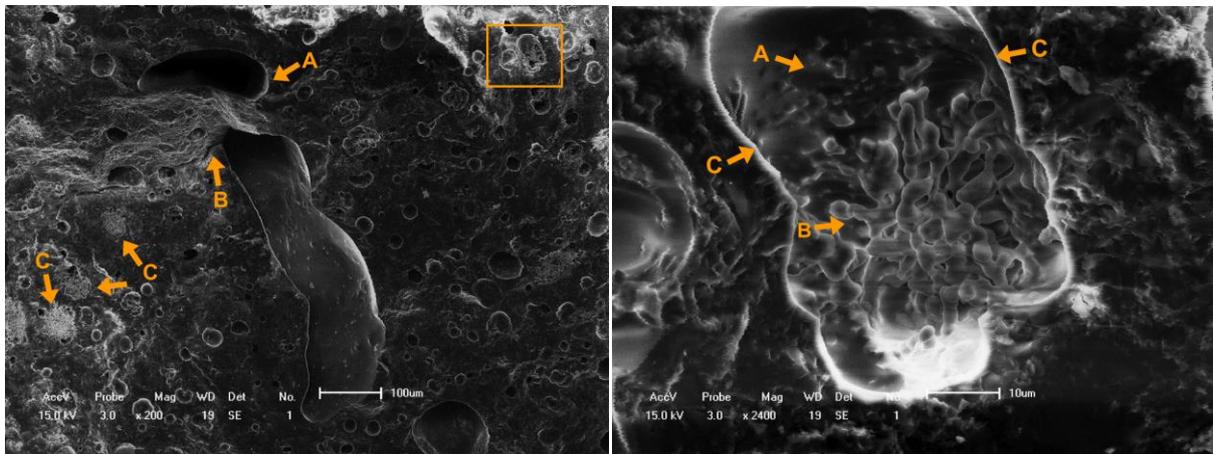


Figura 4.26 - Micrografia da mistura M14. Setas indicam nódulos na região de um glóbulo, ou poro.

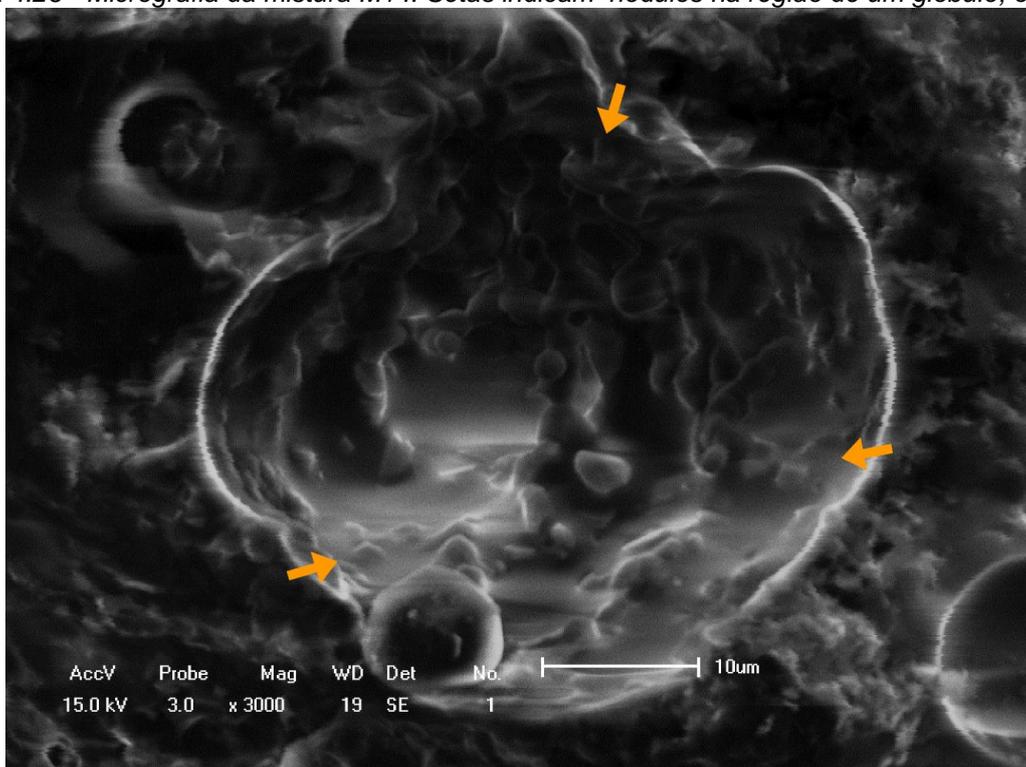
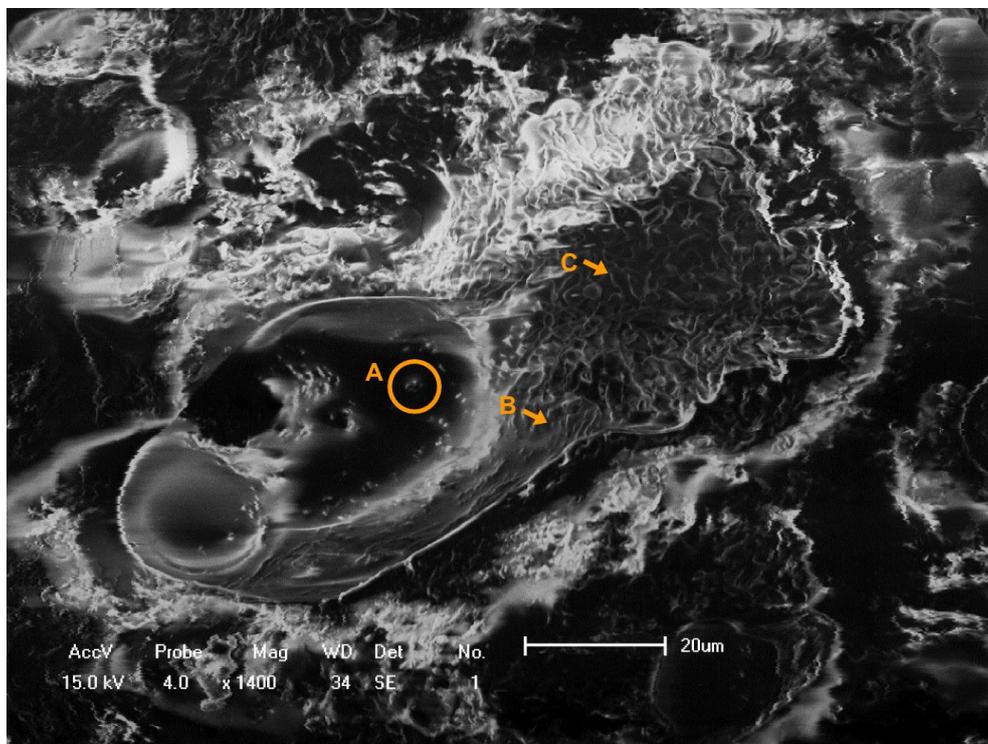


Figura 4.27 -Micrografia da mistura M05 queimada no ciclo 1. Glóbulo ou poro com diversas formações de fase cristalina. No destaque (A), pequenos grãos isolados; em B) nódulos agrupados e C) Fase cristalina com nódulos interligados, formando emaranhados.



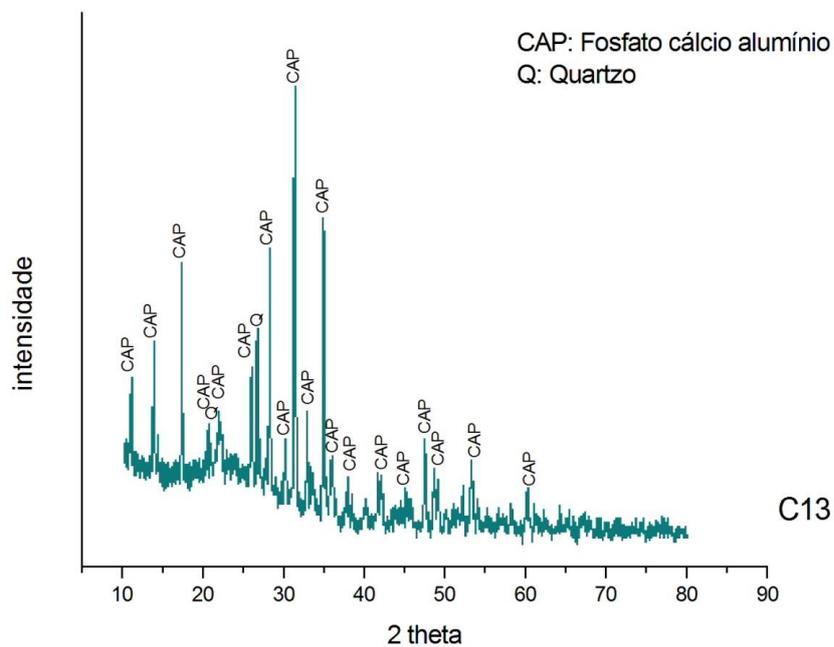
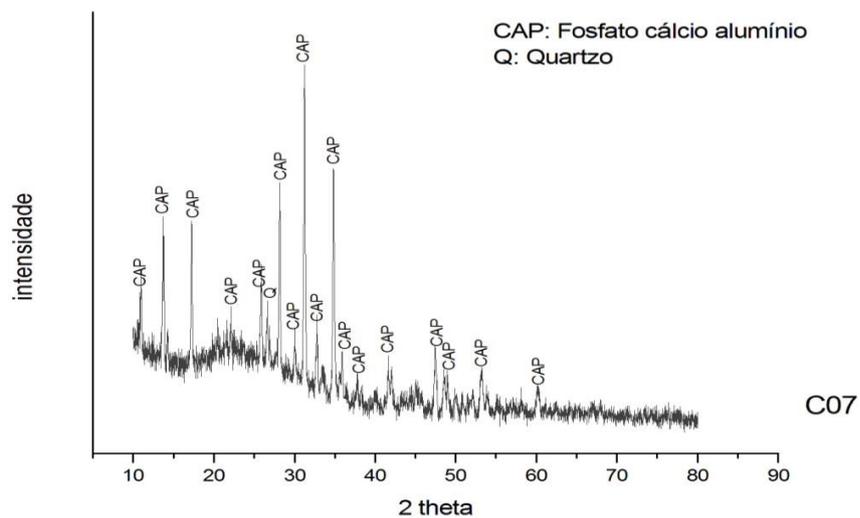
As misturas queimadas no ciclo 2 foram analisadas por DRX, nas condições descritas anteriormente. Todas apresentaram fases cristalinas bem formadas, como era esperado em uma PO.

Através da análise dos difratogramas das misturas queimadas em ciclo 2 (Figuras 4.28 e 4.29), foi constatado que a principal fase cristalina presente em todas é o fosfato cálcio alumínio (CAP), $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$, acompanhado em menor proporção de β -fosfato cálcio magnésio (βCMP), $\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411}(\text{PO}_4)_2$, ou fosfato cálcio alumínio (CMP), $\text{Ca}_7\text{Mg}_2\text{P}_6\text{O}_{24}$, nos casos em que há na composição argilominerais contendo magnésio. O exame dos difratogramas leva à conclusão que as únicas fases cristalinas presentes no corpo queimado são CAP e CMP/ βCMP . Foi detectado apenas um pico referente ao quartzo; este material, porém, não foi observado com clareza em nenhuma das análises por MEV.

Os picos de CAP, CMP e βCMP se sobrepõem no espectro, principalmente no segmento inicial das curvas; este fato ocorre devido à semelhança da rede cristalina

destes fosfatos; todos apresentam sistema romboédrico com parâmetros de rede muito próximos, e mesmo grupo espacial, R3c.

Figura 4.28. Difratogramas das misturas que não contém Mg (misturas 07,12, 13 e 15)



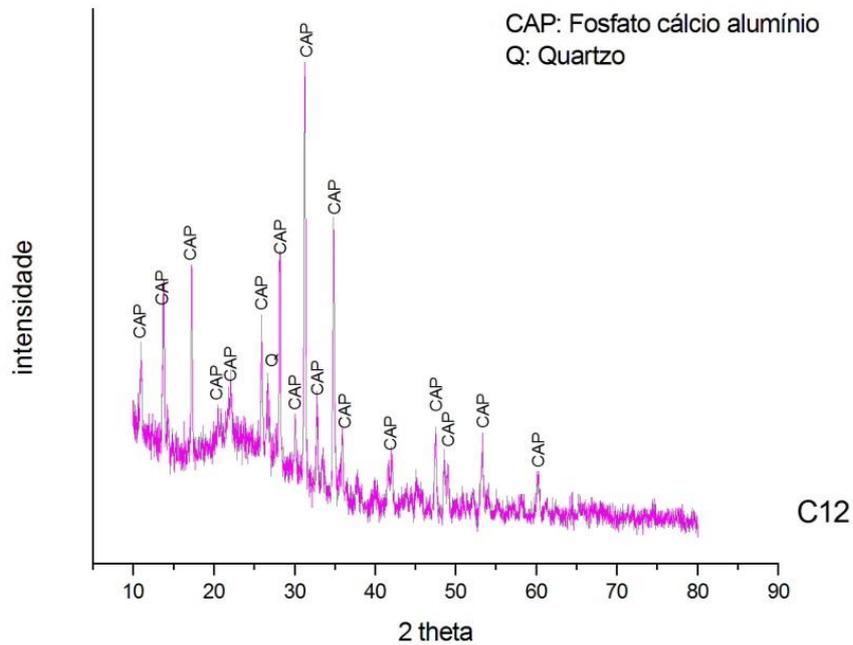
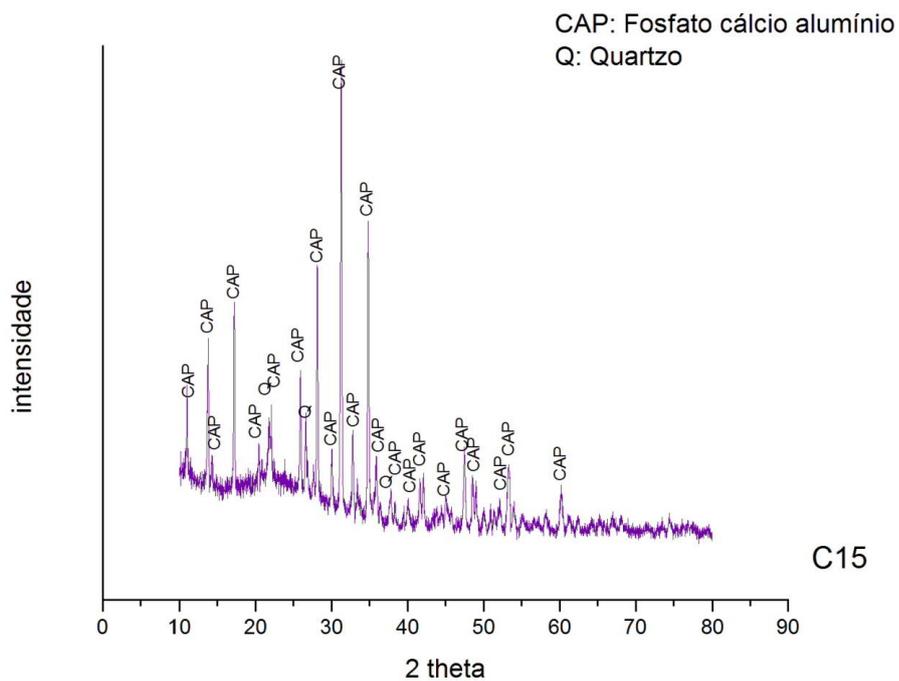
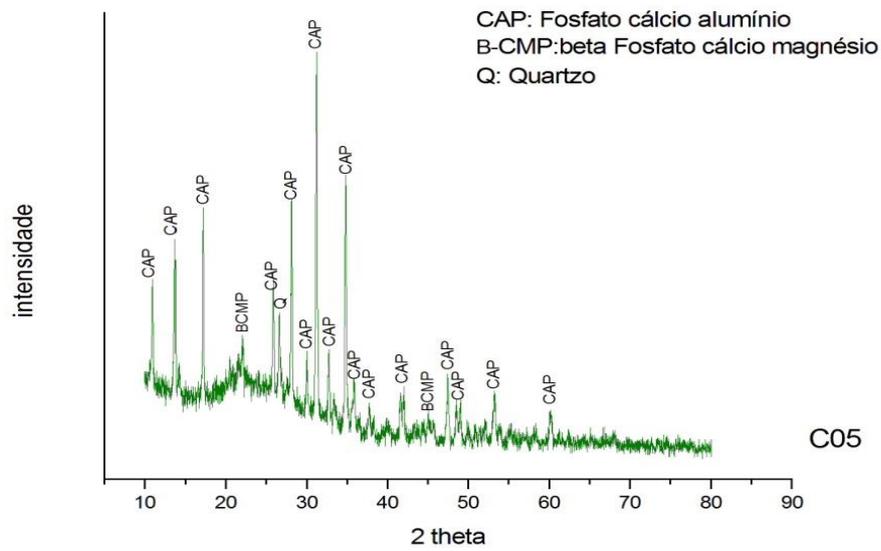
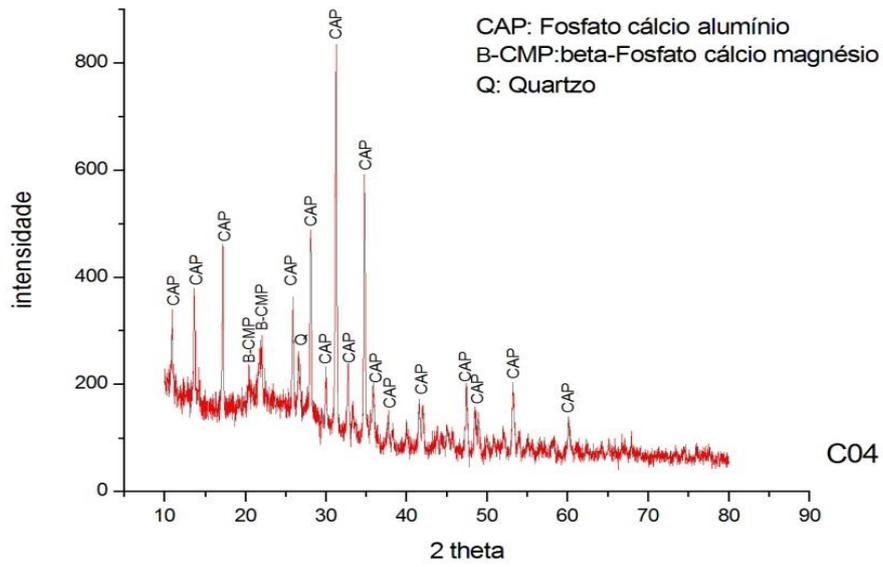
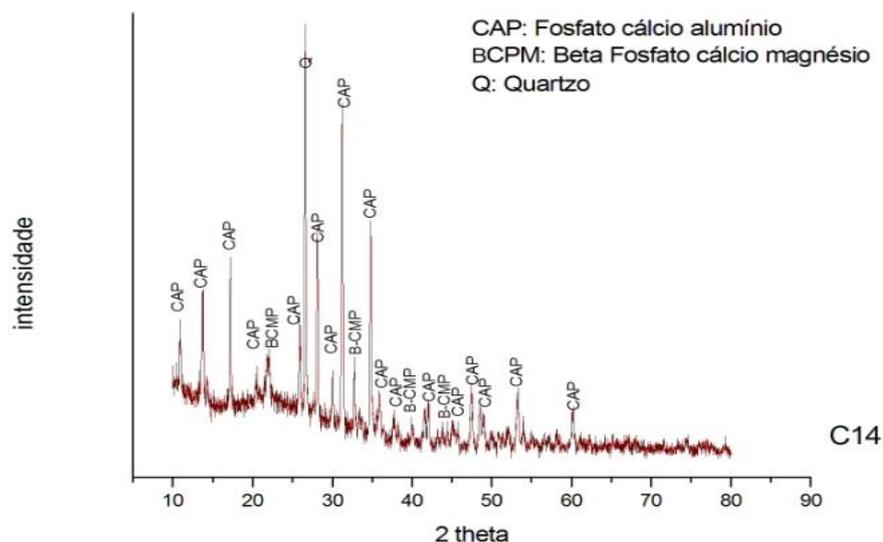


Figura 4.29. Difractogramas das misturas que contêm Mg (misturas 04, 05 e 14)





Ao contrário do que era esperado, não foram detectadas fases cristalinas comuns nas POs tradicionais, como a anortita e o β -TCP, descritas amplamente na literatura disponível; foi detectada a presença de quartzo em uma proporção muito pequena em todas as misturas, exceto na M14, onde foi detectado um pico bastante intenso. Poucos grãos de quartzo foram identificados claramente através de MEV, porém a presença de seus componentes foi detectada por EDS na matriz vítrea das misturas, e também em uma das partículas visualizadas em uma micrografia (Figura 4.39).

Óxidos de alumínio não foram detectados através de DRX nas mistura, porém algumas estruturas observadas nas micrografias foram analisadas por EDS e sua composição correspondem ao óxido de alumínio. Estas estruturas estão presentes em todas as misturas, dispersas de forma desigual e de forma abundante em algumas, sobre a superfície dos glóbulos anteriormente descritos; foi observado que a formação de nódulos de CAP ocorre nas proximidades destas partículas, sugerindo que estas favoreçam a nucleação dos fosfatos de cálcio encontrados.

As partículas ricas em alumínio encontradas podem ser provenientes da degradação do caulim durante a queima.

A ausência de β -TCP nas queimas em temperaturas mais altas pode ser explicada pelo mecanismo descrito por GRIGG et al. (2013), que demonstraram os fenômenos de substituição iônica que ocorrem com o β -TCP, na presença de íons de alumínio e outros com raio atômico compatível, como o Mg. Assim, o β -TCP formado

pode ter se transformado em CAP e também em CMP, pelo mecanismo descrito. O β -TCP foi detectado na primeira fase deste estudo, sendo identificado como whitloquita (forma natural do β -TCP, que contém impurezas) na análise do DRX da mistura M07 queimada a 1200°C (amostra A07); a fase CAP também foi identificada nesta primeira análise, indicando que a transformação de β -TCP em CAP já havia se iniciado a 1200°C; aparentemente, a esta temperatura começou a haver energia disponível para que a substituição iônica ocorresse.

Segundo Iqbal et al. (2000), em POs tradicionais os cristais de β -TCP começam a formar-se em torno dos 800°C, a partir da decomposição da HAp, e o feldspato forma fase líquida em torno dos 900°C. O alumínio presente nos CPs pode ter sido liberado do feldspato durante a formação de fase líquida, e incorporado aos fosfatos de cálcio durante a cristalização dos CPs. Já o magnésio é originado da decomposição térmica que ocorre com os argilominerais durante o processo de queima, e sua incorporação aos cristais de CPs pode ter se dado da mesma maneira que a do Al, através da substituição iônica anteriormente citada.

De acordo com Wattanasiriwech (2012), duas hipóteses sobre a formação da anortita e do β -TCP na porcelana de ossos foram propostas e revisadas por Kara e Stevens (2002). A primeira hipótese afirma que a anortita é formada exclusivamente a partir do óxido de cálcio restante na fase vítrea, do montante necessário para a formação do β -TCP. Na segunda hipótese, todo o óxido de cálcio das cinzas de ossos se combina com a alumina e sílica presente na argila para formar a anortita; o óxido de cálcio remanescente forma o β -TCP e outros componentes, incluindo o excesso de P_2O_5 da cinza de ossos reagindo para formar a fase vítrea.

No caso das misturas estudadas, as hipóteses apresentadas por Wattanasiriwech (2012) e relatadas por Kara e Stevens (2002) não ocorreram no presente estudo, pois as fontes de íons cálcio e fosfato utilizadas pelos autores diferem das matérias primas empregadas no presente estudo. A PO empregada por estes autores continha essencialmente hidroxiapatita, enquanto a PO utilizada neste trabalho apresentou-se como monetita.

A relação P/Ca na hidroxiapatita é de 1:1,67; na monetita, a relação P/Ca é de 1:1, e no composto β -TCP temos a relação é de 1:1,5. Desta forma, a conversão de hidroxiapatita em β -TCP resulta na formação de óxido de cálcio, ou mesmo íons cálcio são segregados para manter a estequiometria do β -TCP.

Assim, a primeira hipótese sugere o motivo da ausência da anortita nas amostras, já que devido a menor relação estequiométrica entre cálcio e fósforo na monetita, não há formação de óxido de cálcio, ou íons cálcio segregados para formar a fase anortita, pois todos os íons cálcio disponíveis na monetita são empregados para a formar o β -TCP, pela reação com o pirofosfato de cálcio, conforme será discutido a seguir. Com efeito, a presença do β -TCP foi detectada na mistura 07 calcinada a 1200°C.

Nas misturas estudadas o β -TCP resultou em uma fase metaestável, já que a mesma não foi detectada em todas as amostras, tendo esta fase sido convertida em fosfato de cálcio e alumínio – $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ – CAP.

Nota-se nos difratogramas de raios-X que houve a formação da fase CAP sem a presença de fases espúrias. Pelo alargamento da base dos picos desta fase, e pela radiação de fundo pode-se afirmar a existência de uma matriz amorfa.

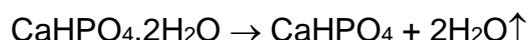
A estabilização da fase CAP, e não da fase β -TCP para a porcelana de ossos sintetizada pode ser explicada pelas reações em estado sólido envolvendo a conversão da monetita em β -TCP. A relação estequiométrica Ca/P da monetita revela que na conversão para β -TCP há excesso de íons PO_4^{3-} ; desta forma, para estabilização do retículo cristalino, deve haver a absorção de íons carregados positivamente, a fim de neutralizar as cargas dos grupos fosfato em excesso. No processo de queima, o aquecimento do feldspato conduz a formação de vidro (Al_2O_3 - SiO_2 - R_2O , onde R=metais alcalinos) (Martín-Márquez et al., 2009; Bernasconi et al., 2014; Bhattacharyya et al., 2014), que segregam para a superfície das partículas de β -TCP podendo fornecer cátions necessários para estabilizar a fase.

A hipótese de formação da fase CAP em uma única etapa pode ser descartada pela evidência da presença de β -TCP na mistura 07. Também não foram encontrados dados na literatura que comprovem a formação de CAP sem a formação de β -TCP. A formação de fosfato de cálcio a 1300°C pode dar origem às fases alotrópicas metaestáveis do TCP durante o resfriamento (Duncan et al., 2014)

À luz dos resultados obtidos e de dados coletados na literatura, segue um possível mecanismo de formação de β -TCP, CAP, matriz vítrea, e alumina, indentificados nos produtos finais pós queima:

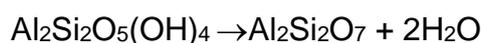
- Temperatura ambiente – 180°C

Conversão da Brushita em Monetita:



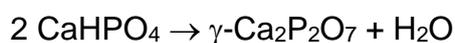
- 400 - 500°C

Conversão da caulinita em metacaulim (Chen et al, 2000; Das e Dana, 2003)



- 500-700°C

Formação de pirofosfato de cálcio (Duncan et al, 2014; Safronova et al, 2013)



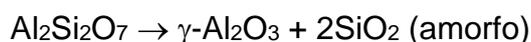
- 700-800°C

Transição de fase do pirofosfato (Reportado por TenHuisen e Brown, 1999)



- 500-980°C

O metacaulim é decomposto em alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, corundum) e SiO_2 amorfo (Chen et al, 2000)



ou

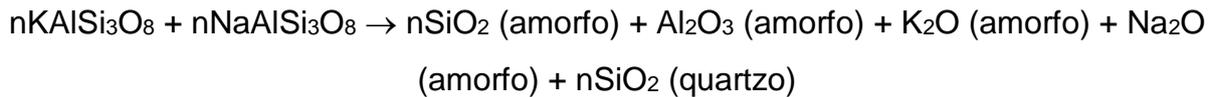


O espinélio de sílica e alumínio (SiAl_2O_4) é outro produto de degradação do metacaulim, conforme relatado por Chen et al, 2000. A formação de espinélio fatalmente conduz a formação de mulita em temperaturas acima de 1100°C. Como não foram detectados por DRX picos referentes a mulita, ou mesmo observados grãos de mulita por MEV, pode-se afirmar que a conversão do metacaulim resultou em corundum e SiO_2 amorfo. Com efeito foi detectado por EDS a presença de grãos com

composição semelhante a alumina, e também nota-se em vários pontos a presença de uma matriz vítrea com SiO₂ disperso.

- 940-1200°C

Decomposição térmica do Feldspato (ortoclásio + albita + microclínio), e formação de fase vítrea viscosa (líquida) e quartzo (Martín-Márquez et al, 2009; Bernasconi et al, 2014; Bhattacharyya et al, 2014).



Estes autores citam também a presença de mulita como subproduto da decomposição do feldspato. No entanto, esta fase não foi detectada nas porcelanas sintetizadas neste trabalho.

- 900-1200°C

Formação de β -TCP e CAP pela difusão de íons Al³⁺/O²⁻ provenientes da matriz vítrea líquida em contato com as partículas de pirofosfato de cálcio.



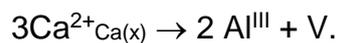
A reação representada pela equação acima foi escrita apenas para fins ilustrativos, já que não foi identificado a formação de $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ em todas as misturas, como também não existe disponibilidade de CaO (ou CaCO₃) nas matérias primas empregadas. Acredita-se que a fase β -TCP seja um intermediário com tempo de meia vida curto, no qual na presença de íons Al³⁺ estabilize a fase CAP, mas no entanto, a formação desta fase somente é possível às custas da formação de β -TCP.

Esta hipótese é apoiada por dados da literatura, nas quais é evidenciado a formação de uma mistura de β -TCP e do composto Ca₉M_x(PO₄)_{6+x} (M = cátion trivalente, Al³⁺, Ga³⁺, La³⁺...CAP = Ca₉Al(PO₄)₇) quando monetita, carbonato de cálcio, e fosfato de alumínio são empregados como precursores (GRIGG, 2014). Atribuímos a ausência de β -TCP na maioria das amostras queimadas à falta de íons Ca²⁺ nos precursores empregados, a fim preencher boa parte dos sítios Ca(4)

necessários para formação do β -TCP e elevando a estequiometria P/Ca de 1:1 (do $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) para 1:1,5.

O mecanismo de formação do CAP a partir do arranjo estrutural do β -TCP pode ser explicado pela substituição do Ca^{2+} dos sítios Ca(4) e Ca(5) pelo cátion Al^{3+} , proveniente da fase vítrea. Como o cátion Al^{3+} é menor que o Ca^{2+} (0,50 Å e 1,0 Å respectivamente), a tendência é que o cátion trivalente ocupe a posição Ca(5), que é a menor entre os 5 sítios de Ca^{2+} na estrutura do β -TCP (Ca 1,2,3,4,5) (Figuras 2.6 e 2.7). Além disso, o cátion Al^{3+} apresenta-se sempre na forma hexacoordenada, se encaixando melhor no sítio Ca(5), o qual apresenta 6 átomos de oxigênio vizinhos (JAY et al, 2011).

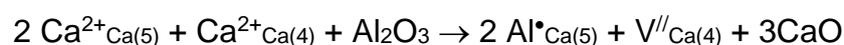
A substituição de 2Al^{3+} remove 3Ca^{2+} para manter a eletroneutralidade da cela, criando uma vacância segundo a equação:



Este mecanismo é melhor compreendido se considerarmos que ao 2 cátions Al^{3+} entrarem nos sítios Ca(5), logo outro cátion Ca^{2+} do sítio (4) deve abandonar sua posição para manter a eletroneutralidade. Na estrutura do β -TCP é sabido que os sítios Ca(4) disponíveis são ocupados em 50% para compensação de cargas (Grigg, 2014). Assim, pode-se assumir que a vacância ocorrerá apenas no sítio Ca(4), já que esta posição é parcialmente ocupada. Com efeito, a energia de estabilização da estrutura quando Al^{3+} substitui íons Ca^{2+} no β -TCP é menor, quando se dá pela posição Ca(5) (Jay et al, 2011). Desta forma, podemos escrever a seguinte equação para a substituição do Al^{3+} no β -TCP:



A equação acima pode ser escrita de outra forma, considerando a difusão dos íon $\text{Al}^{3+}/\text{O}^{2-}$ da matriz vítrea:



Esta equação demonstra a viabilidade da reação $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaO} \rightarrow \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e explica a presença de β -TCP na mistura M07, já que assim que os primeiros cristais

de CAP são formados, íons $\text{Ca}^{2+}/\text{O}^{2-}$ difundidos pela estrutura podem reagir com o pirofosfato de cálcio.

A capacidade máxima de substituição dos cátions Al^{3+} no sítio Ca(5) é linear em relação ao número de vacâncias geradas no sítio Ca(4), e o limite de substituição é atingido quando os sítios Ca(4) estiverem totalmente vacantes. Considerando que β -TCP possui 21 fórmulas por cela unitária, podendo ser escrito da forma $\text{Ca}_{63}(\text{PO}_4)_{42}$, e segundo a distribuição de sítios Ca^{2+} organizados na tabela XX, pode-se afirmar que por cela unitária o limite de substituição é atingido quando 6 Al^{3+} substituem os 6 sítios Ca(5) disponíveis, gerando 3 vacâncias de Ca(4), desocupando totalmente os sítios Ca(4). Assim a substituição de 6 íons de Al^{3+} por 9 cátions Ca^{2+} (6 Ca(5) e 3 Ca(4)) é o limite por cela unitária, sendo representado pela equação:



Como os sítios Ca (1, 2, 3) não sofreram substituição, dos 63 cátions Ca^{2+} foram mantidos 54, pela substituição de 6 cátions $\text{Al}^{3+}_{\text{Ca}(5)}$ por 9 Ca^{2+} . Assim, a relação Ca:Al é de 9:1, e a nova estrutura formada apresenta fórmula química $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$, referente a estrutura do CAP identificada em todas as porcelanas produzidas.

Vale ressaltar que a estrutura cristalina do β -TCP e do CAP apresentam o sistema cristalino (romboédrico) e mesmo grupo espacial (R3c), e com parâmetros de rede ligeiramente inferiores para o CAP como era de se esperar, devido ao menor raio do cátion Al^{3+} em relação ao Ca^{2+} . (β -TCP: $a=b=10,4352 \text{ \AA}$, $c=37,4029 \text{ \AA}$; CAP: $a=b=10,3092 \text{ \AA}$, $c=37,229 \text{ \AA}$)

Tabela 4.4: Ocupação dos sítios Ca^{2+} no β -TCP (Mee, 2011)

Sítio	Ca(1)	Ca(2)	Ca(3)	Ca(4)	Ca(5)
% ocupação	28,6%	28,6%	28,6%	4,8%	9,6%
No. Sítios por ocupados por cela unitária	18	18	18	3	6

Além das fases cristalinas presentes, formou-se uma matriz vítrea na qual os cristais estão imersos. Trata-se de um vidro alumino silicato de composição bastante variável dentro de cada amostra, como foi observado através de análise por EDS em diversas regiões da matriz das misturas (Figuras 4.30, 4.31, 4.32 e 4.38). Em sua

composição, além de alumínio e silício, foram encontrados cálcio, sódio, potássio, magnésio, fósforo e oxigênio, além de traços de carbono.

Nas misturas queimadas em ciclo 2 não foram observados poros abertos com grandes dimensões, como foram encontrados nas queimadas em ciclo 1.

Foram observados poros fechados com formato esferóide em todas as micrografias; estes apresentam diâmetro em torno de 10 μ m nas queimas em ciclo 1; no ciclo 2 a porosidade fechada tem diâmetro variando em torno de 20 μ m.

Nas misturas queimadas em ciclo 2 as formações de CAP parecem menos abundantes, e foram mais difíceis de encontrar; este fato, combinado com o maior diâmetro da porosidade fechada pode ter influenciado a resistência mecânica nas amostras queimadas no ciclo 2.

Observou-se também pelas as análises de MEV que as amostras queimadas no ciclo1 (patamar de 30 minutos) apresentam quantidade maior de cristais quando comparado com as amostras queimadas no ciclo 2 (patamar de 90 minutos). Esta observação pode ser interpretada com base na natureza da preparação das amostras para MEV, as quais foram obtidas por fratura. A fratura da amostra ocorre em pontos de fragilidade da estrutura, ou seja, justamente na interface da matriz vítrea com os cristais. Como esperado, a queima por um período mais prolongado favoreceu um maior molhamento dos cristais, e portanto, maior dificuldade em observá-los.

Figura 4.30. EDS da matriz vítrea da M04, próxima a um aglomerado de nódulos de CAP. Fonte: autor

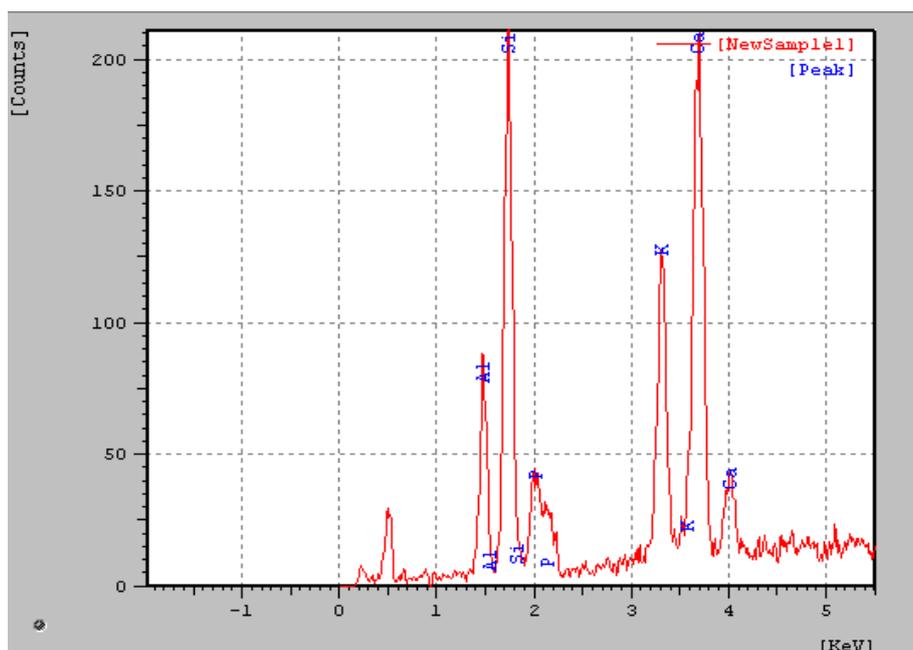


Figura 4.31. EDS de uma região vítrea da M05, distante de cristais de CPs. Fonte: autor

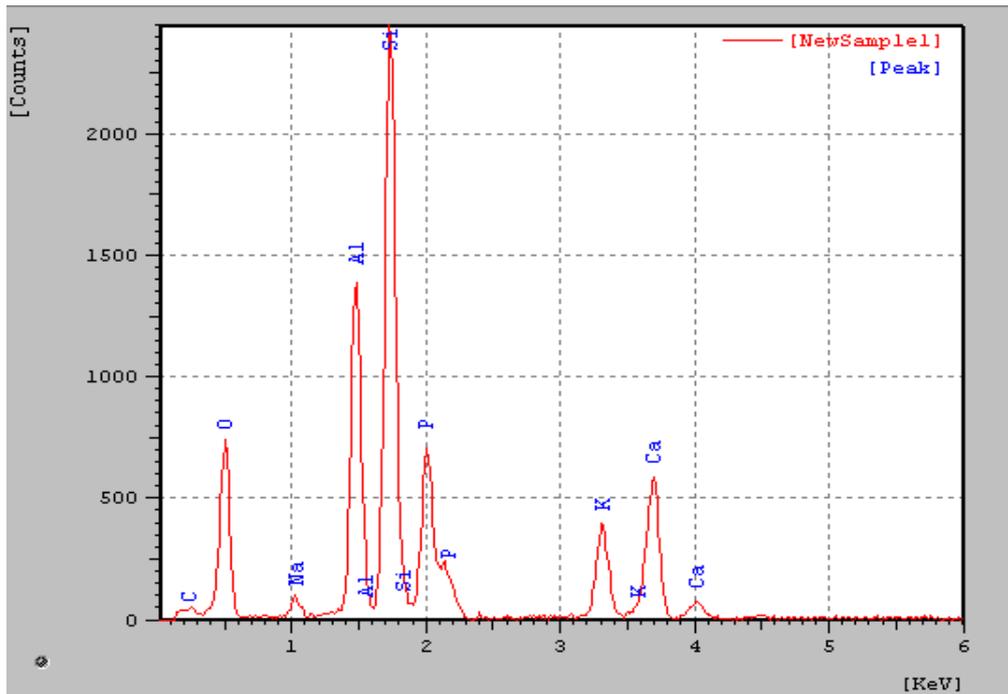


Figura 4.32. EDS da matriz vítrea da M14. Fonte: autor

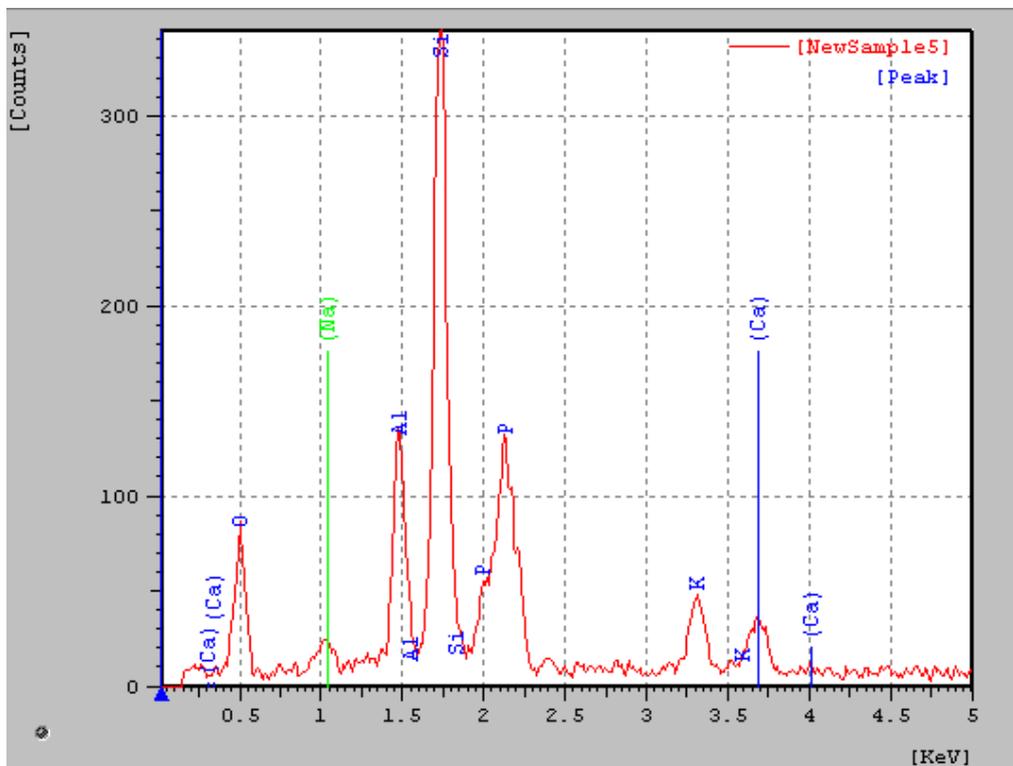


Figura 4.33. EDS dos grãos dispersos na superfície dos glóbulos (Fig 4.34 e 4.35)Fonte: autor

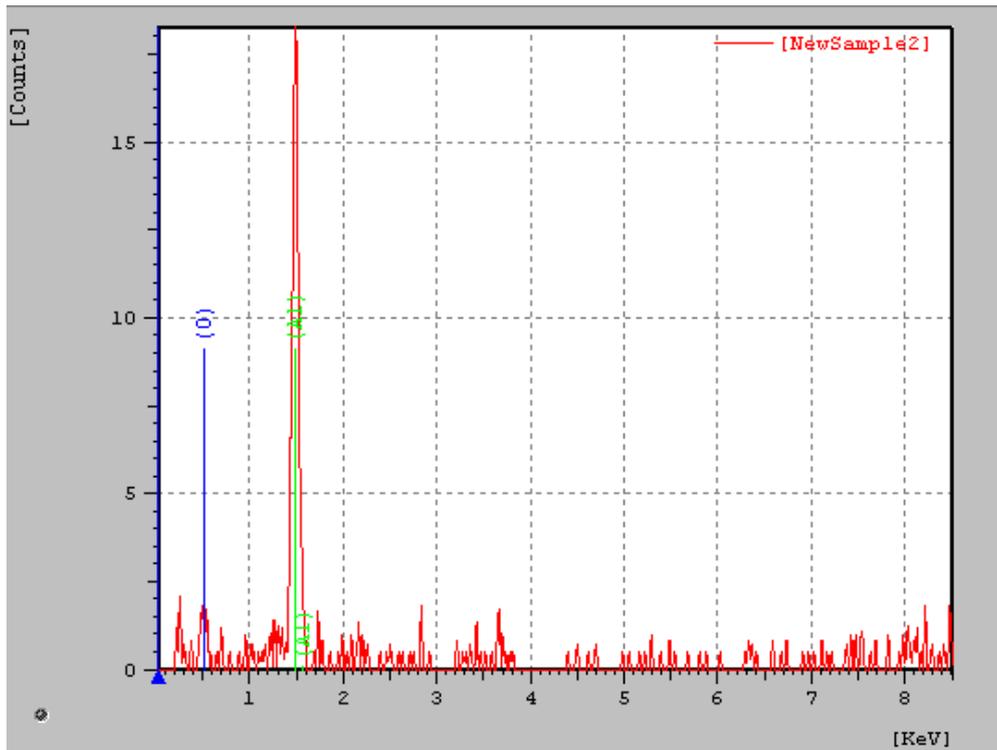


Figura 4.34. Micrografia das partículas analisadas por EDS na mistura C07(Figura 4.33) Partículas com esta morfologia foram encontradas em todas as misturas dispostas de forma irregular.
Fonte: autor

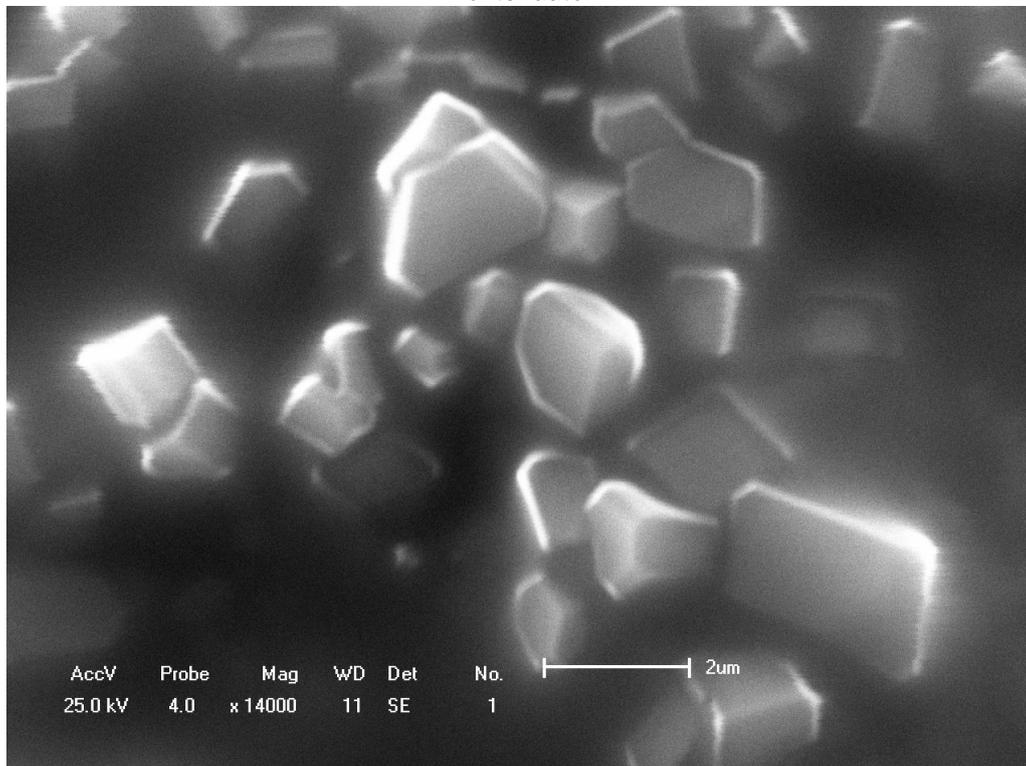
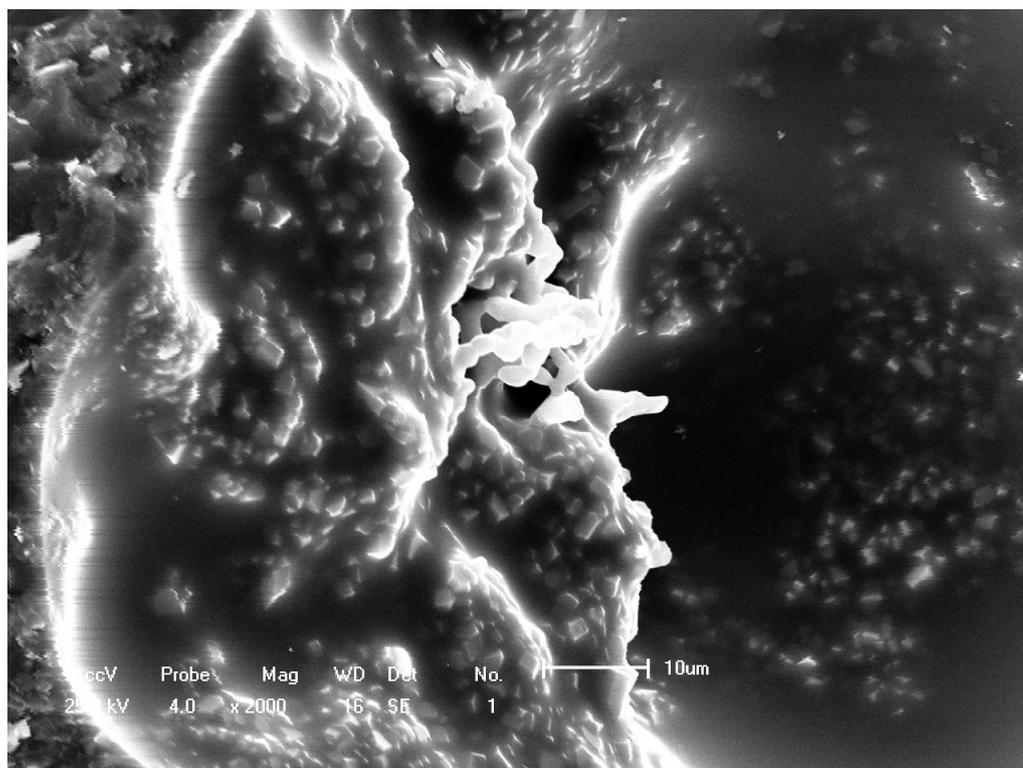


Figura 4.35. Micrografia dos grãos analisados por EDS. Estas estruturas foram encontradas em todas as misturas em quantidades variáveis e distribuição desigual. Fonte: autor



Na Figura 4.35 a distribuição das partículas de óxido de alumínio pode ser apreciada. Nódulos de CAP em cadeia, no centro da imagem, podem ser observados emergindo dos aglomerados de partículas.

Figura 4.36 EDS de nódulos de CAP observados na M04 queimada no ciclo 2. Fonte: autor

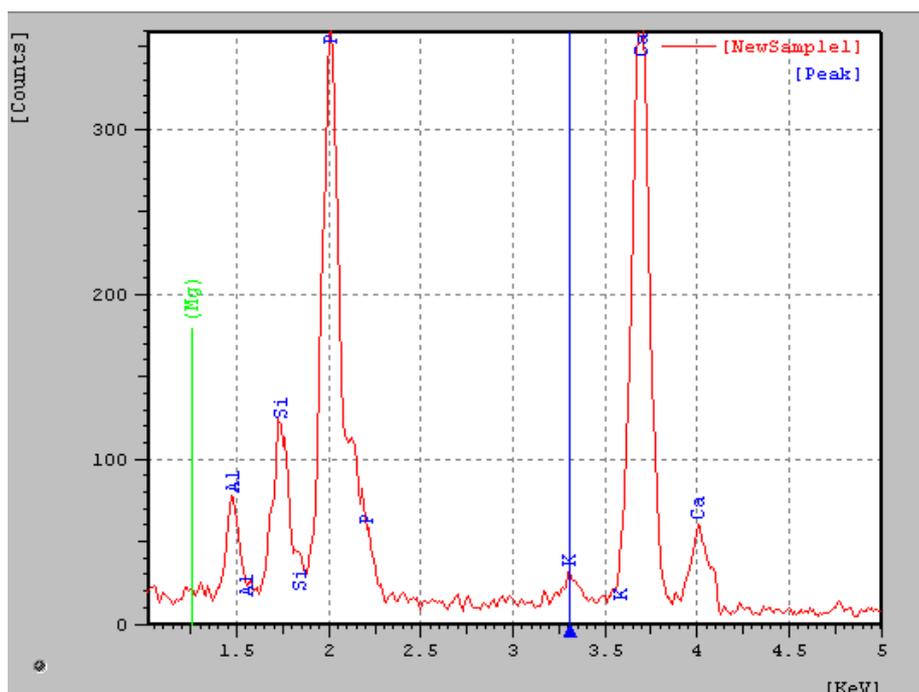


Figura 4.37.M04-ciclo 2. Nódulos de CAP podem ser vistos no centro da imagem. Um pouco abaixo podem ser observadas partículas ricas em alumínio formando um aglomerado em um glóbulo. Fonte: autor

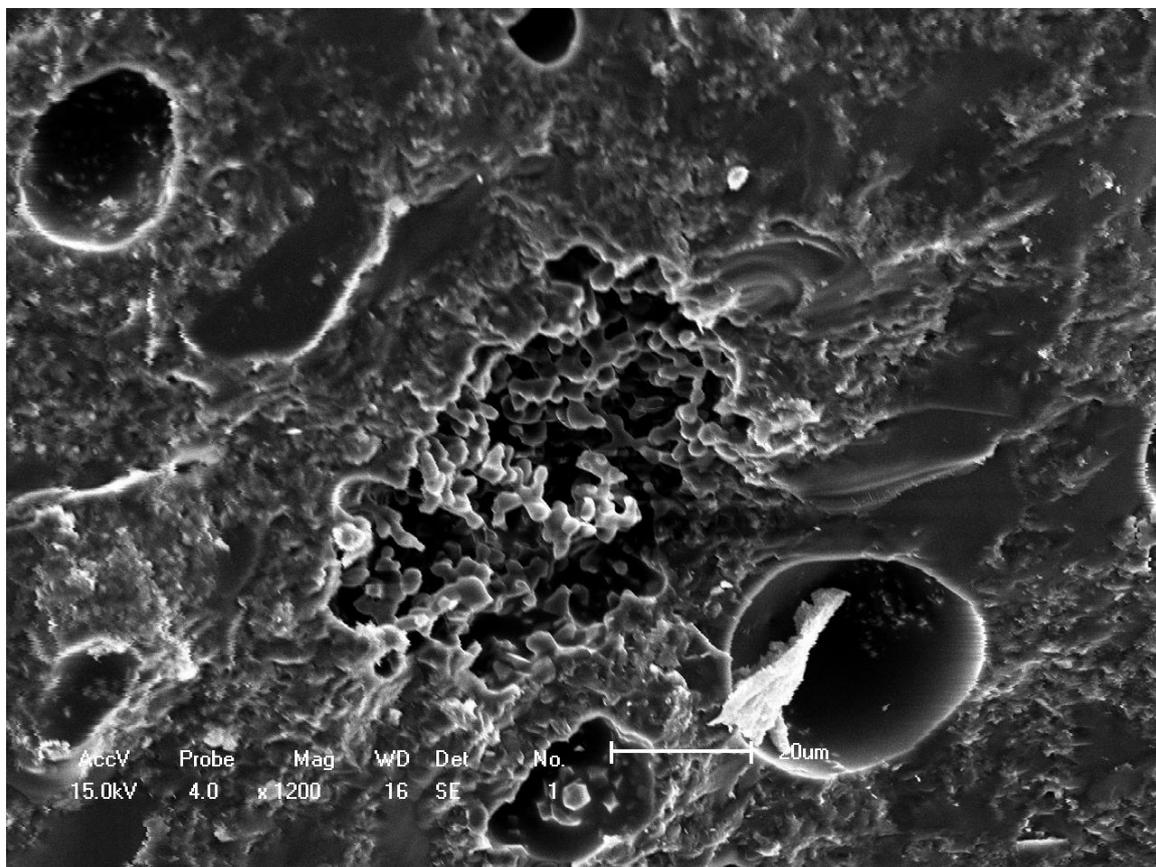


Figura 4.38. EDS da matriz vítrea que circunda o corpo de CAP visto na imagem anterior.

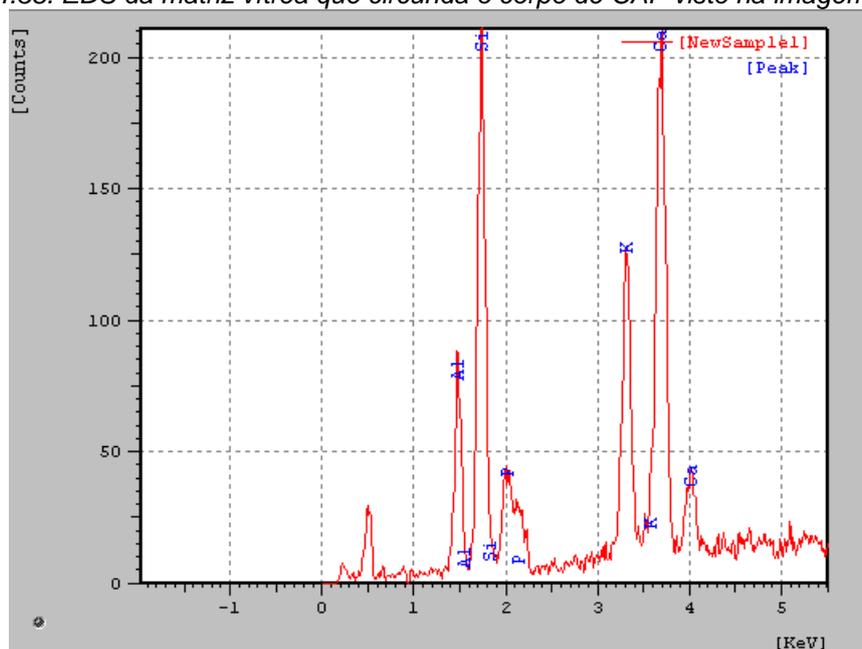


Figura 4.39 .Micrografia da M07, ciclo 2. Nesta imagem pode ser vista uma partícula de dimensões consideráveis inserida na matriz vítrea. Esta apresenta uma fratura interna e além, nas estruturas observadas ao redor dela. Abaixo,o EDS da partícula observada.

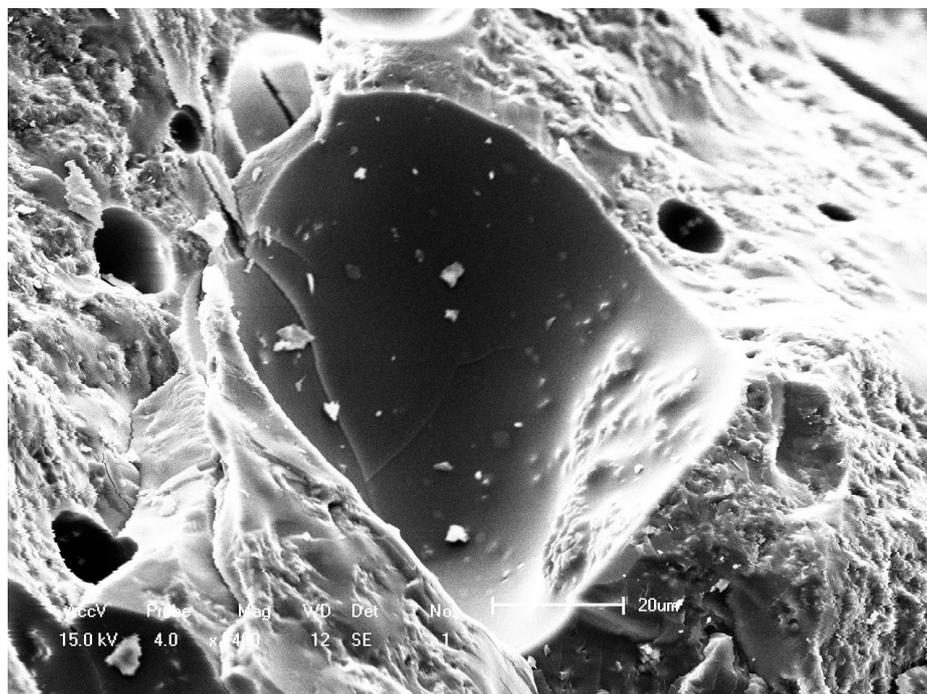
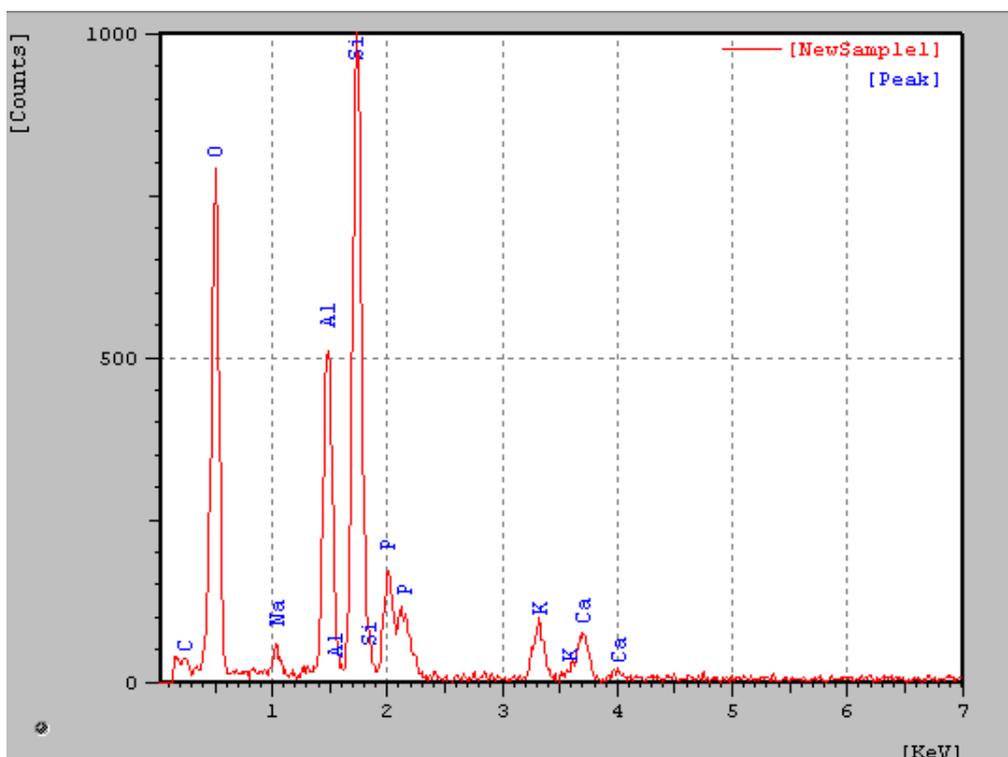


Figura 4.40 EDS da partícula vista na Figura 4.39



A EDS da partícula fraturada (Figura 4.40) indica que é um vidro SiO₂-Al₂O₃ com presença de vidros de metais alcalinos terrosos (K₂O, Na₂O).

Figura 4.41 .M07 e M12, queimadas em ciclo2. Estas são visões gerais da amostras, onde pode ser observada a distribuição dos poros pela matriz vítrea, e sua variação dimensional. Podem ser vistos poros fechados de dimensões variadas ao longo da amostra; é notável a ausência de porosidade aberta, como a observada nas amostras queimadas em ciclo 1 (Figura 4.24 e 4.25). Isto sugere que o tempo maior de patamar favoreceu a densificação do corpo cerâmico por permitir a fluência do líquido formado durante a queima e o escape de gases. Fonte: autor

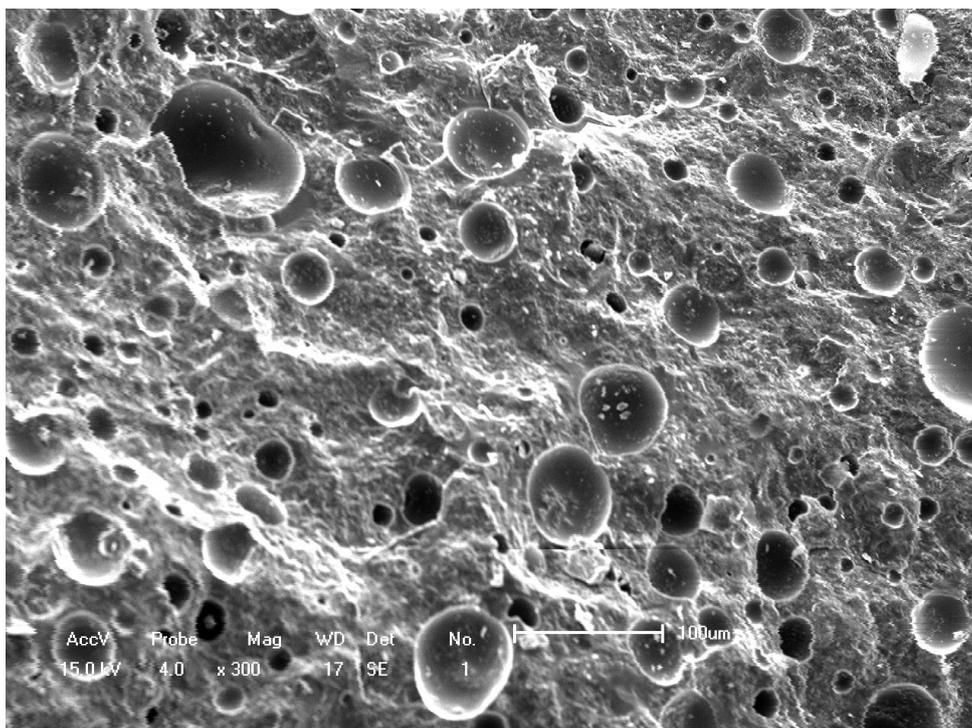
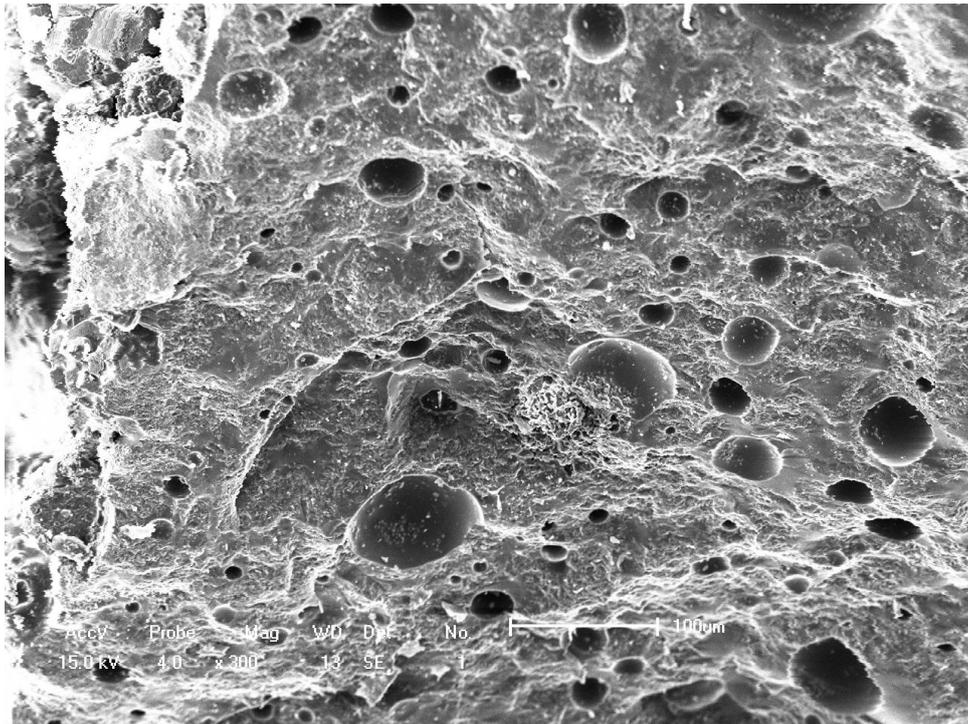
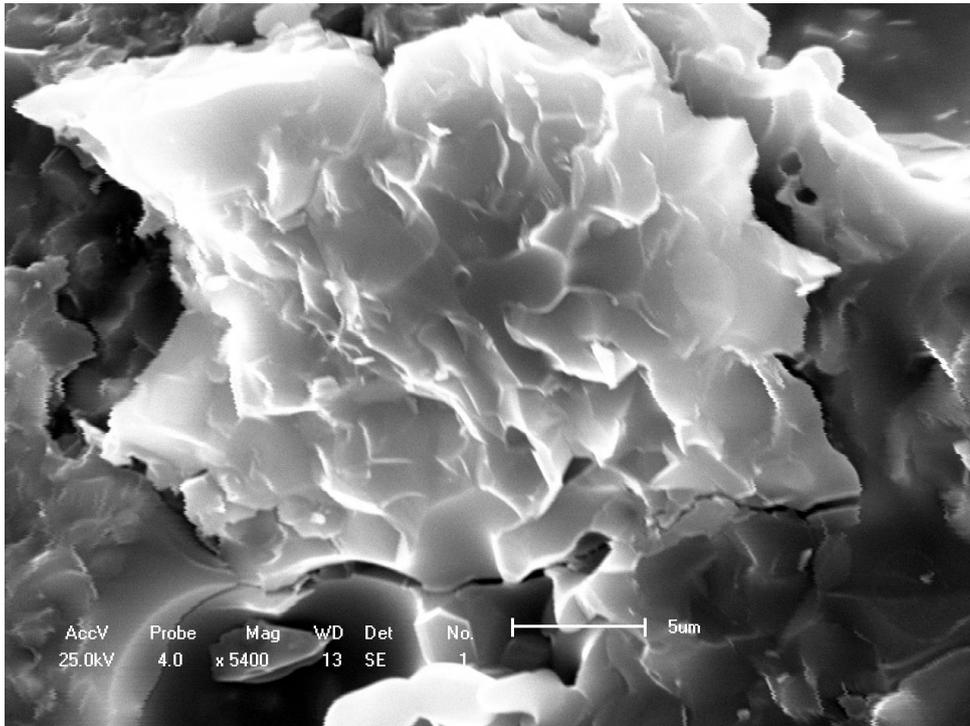


Figura 4.41. M05, ciclo 2. Partícula com aspecto escamado encontrada próxima a um nódulo de CAP (abaixo, no limite inferior da foto) Fonte: autor



Ao observar a região inferior da Figura 4.41, podem ser vistos nódulos de CPs, com aspecto mais compacto do que os observados em outros aglomerados, com notável ausência da porosidade intrínseca aos emaranhados de nódulos de CPs vistos em outras micrografias.

Figura 4.42. EDS da estrutura observada na Figura 4.41. Fonte: autor

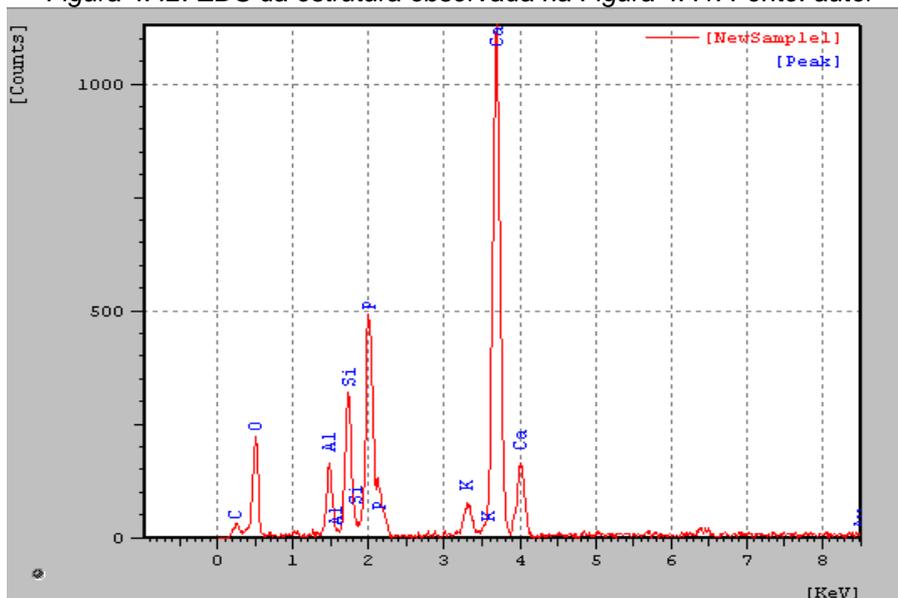


Figura 4.43. SEI de amostra atacada que mostra bolhas na matriz de vidro de aluminossilicato de cálcio potássio contendo regiões de cristais b-TCP. Fonte: Iqbal et al. (2000)



A Figura 4.43 foi introduzida para comparação com as micrografias das composições estudadas, pois a grande partícula marcada com CKAS é bastante semelhante às estruturas denominadas glóbulos encontradas em todas as misturas. Segundo Chu (1968) *apud* Iqbal et al. (2000), seriam bolhas formadas pela liberação de nitrogênio e de OH (produto da decomposição de BA em POs tradicionais) em regiões feldspáticas do corpo cerâmico. Segundo Iqbal et al., esta amostra foi produzida em uma queima a 1400°C.

4.3. Propriedades mecânicas

As propriedades estudadas foram a resistência à flexão em três pontos e a retração final, ou pós queima.

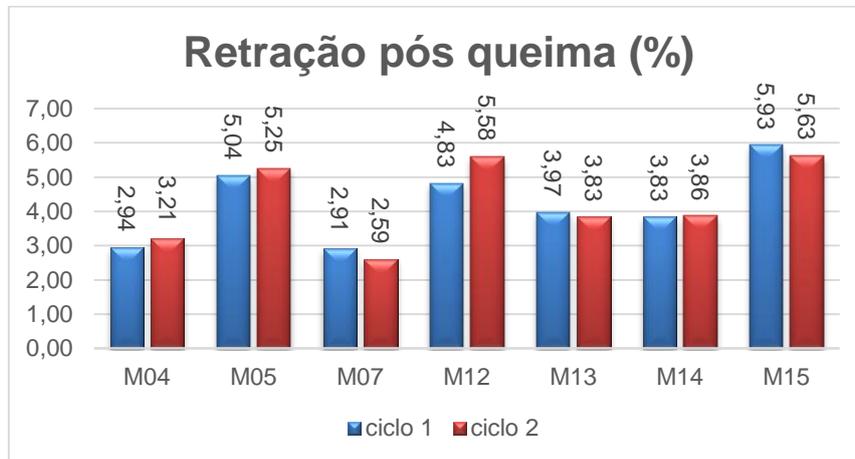
Todas as misturas analisadas apresentaram boas propriedades mecânicas, com médias superiores às relatadas em estudos com porcelanas de ossos naturais, onde a HAp é o componente principal. (Tabela 2.1)

4.3.1. Retração final das misturas

As misturas estudadas apresentaram retração final abaixo dos valores esperados para as porcelanas de ossos tradicionais prensadas. Um prato fabricado pela Lenox Kinston (North Carolina, USA) modelado por prensagem chega a ter

16,72% de retração final, segundo Neer (2007), enquanto nas misturas estudadas a retração pós queima não passou de 5,93%, para amostras produzidas por prensagem uniaxial (Figura 4.44).

Figura 4.44- Taxa de retração de queima das misturas, nos dois ciclos de queima estudados.



De forma geral, para uma mesma mistura as amostras não apresentaram grandes variações de retração linear em relação ao ciclo de queima. Este aspecto é uma característica interessante pois indica a matriz vítrea se distribuiu pelas partículas de CAP, e revela não haver excessiva formação de poros na porcelana.

Apesar da taxa de retração linear estar relacionada ao fechamento de poros na estrutura, e portanto com a densificação da peça cerâmica produzida, quanto maior a retração linear, maior poderá ser a deformação da peça sinterizada.

A ordem de desempenho quanto à retração final, da melhor para a pior mistura no ciclo de queima 1 foi: M07, M04, M14, M13, M12, M05 e M15. Já no ciclo 2, a ordem de desempenho, da melhor para a pior mistura foi: M07, M04, M13, M14, M12, M05 e M15. Todas as misturas mantiveram sua posição na escala de desempenho, excetuando a M13 e M14, que trocaram de posição no ciclo2; ambas as misturas tiveram taxas de retração muito próximas entre si e também em comparação ao próprio desempenho nos dois ciclos de queima.

As misturas que não contém magnésio em sua composição, ou seja, sem ballclay e/ou polenita, (M07, M13 e M15) tiveram retração de queima menor no ciclo de queima 2, em relação ao próprio desempenho no ciclo 1. Para explicar este fato são necessários estudos mais aprofundados, pois este comportamento sugere algumas hipóteses: se de alguma forma os íons Mg^{2+} estabilizam a formação do TCP, e não temos nenhuma comprovação disso, para amostras sem Mg, a fluidez do vidro deve ter sido menor dado o comprometimento desta matriz no processo de formação

do TCP e CAP. Assim, o aumento do tempo de patamar não iria refletir necessariamente no fechamento dos poros pela fase líquida, já que esta não estaria tão disponível para fechar os poros. Esta pode ser uma explicação para a menor retração com maior patamar de queima, pois o tempo pode ter estabilizado a formação de TCP e não o fechamento de poros. Outra hipótese a ser explorada é a presença da *ballclay* e/ou polenita ter provocado algum padrão de empacotamento, que provocou um padrão de defeitos no qual uma cinética lenta de escoamento da parte vítrea favoreceu o fechamento destes com tempo de queima prolongado; por outro lado, nas amostras sem *ballclay* e/ou polenita o padrão de defeitos é compatível com um processo rápido de preenchimento.

Entre as composições sem Mg, as misturas 07 e 13 tiveram uma taxa de retração de baixa a média, enquanto a M15 foi a apresentou a taxa de retração mais alta em ambos os ciclos. A principal diferença entre as três composições sem Mg é que a M15 contém menor teor de caulim (15%), enquanto a M07 e a M13 contém 25%. O fato da mistura M15 apresentar a maior taxa de retração nos dois ciclos de queima contraria a afirmação de Capoglu (2004) quanto à presença de argilominerais na composição de uma porcelana e sua retração de queima. Este autor afirma que quanto menor a presença de argilominerais em uma composição, menor serão a retração de queima e as deformações, devido à anisotropia provocada pelas partículas dos materiais argilosos.

A mistura com maior diferença de retração entre os dois ciclos de queima foi a M12, que tem em sua composição maior quantidade de materiais argilosos.

A mistura com comportamento mais estável, ou seja, semelhante em ambos os ciclos foi a M14, rica em fundentes. A M04 tem a composição muito parecida, exceto por conter polenita (2,5%); a M14 contém esta quantidade de *ballclay*, e não contém polenita.

A menor taxa de retração observada nos dois ciclos foi a da M07, mistura de referência, que possui iguais quantidades de fundente e argila em sua composição.

Segundo Capoglu (2004), porcelanas com baixo teor de argilas apresentam menor retração de queima e deformações anisotrópicas que ocorrem como consequência das partículas de argila, que assumem um alinhamento preferencial devido ao seu formato. Nos experimentos conduzidos neste estudo este comportamento não foi observado; ao contrário, a mistura com maior retração possui em sua composição apenas 15% de argilas.

4.3.2. Resistência à flexão em três pontos

Foram feitos ensaios de flexão em três pontos de acordo com o descrito em Materiais e Métodos. Foram ensaiadas cinco amostras de cada mistura para cada ciclo de queima.

Os resultados dos ensaios de flexão em três pontos foram organizados na forma de tabelas e gráficos (Figura 4.45 e tabela 4.4).

Figura 4.45 Módulo de ruptura para amostras queimadas nos dois ciclos de queima.

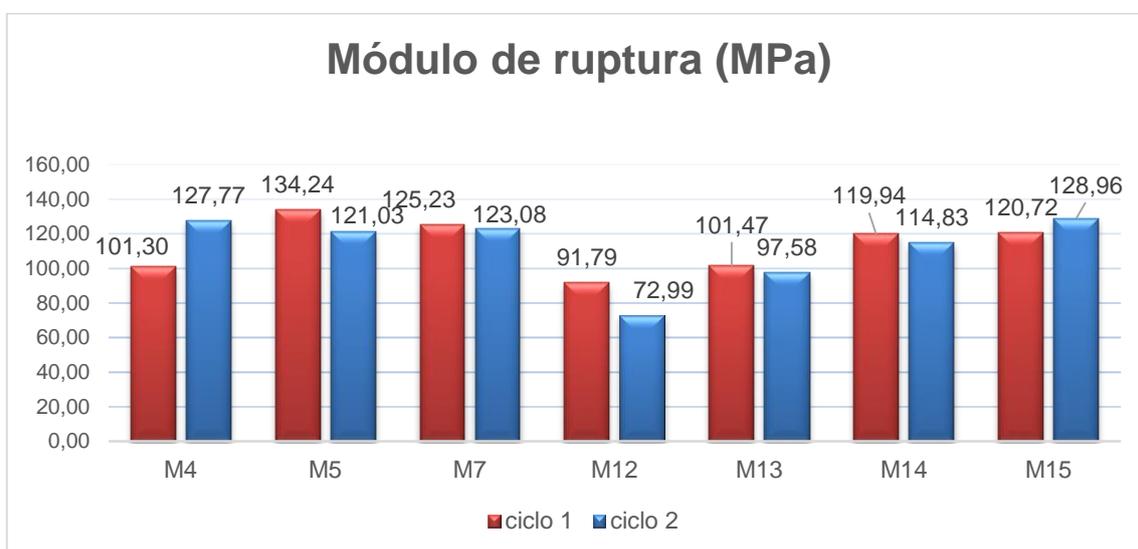


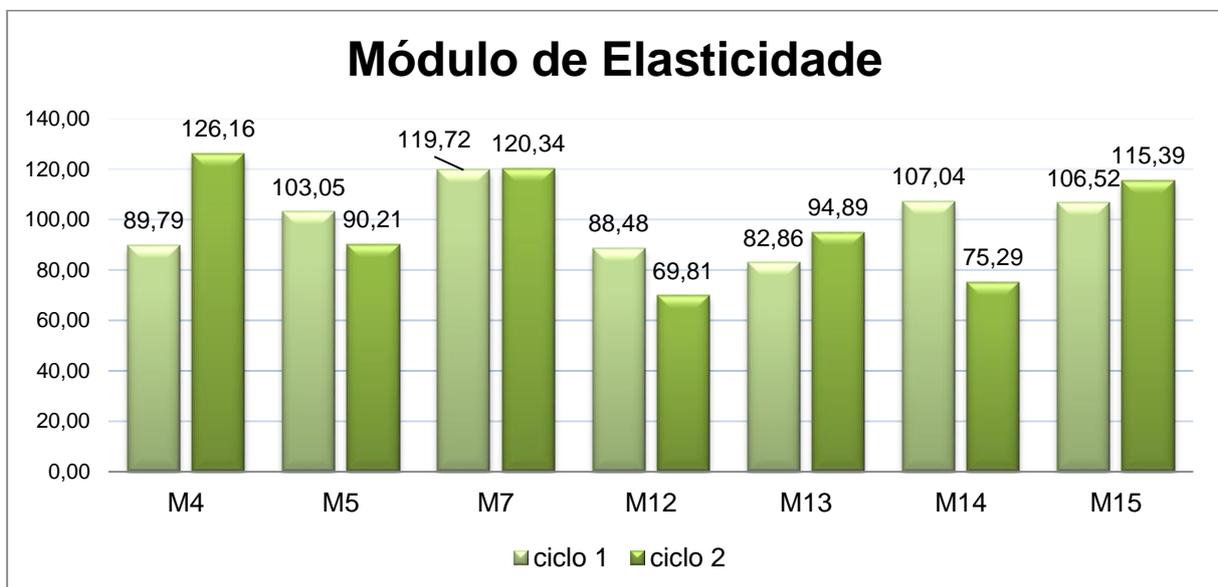
Tabela 4.5. Resultados obtidos em ensaio de flexão em três pontos.

	MR ciclo1 (MPa)	MR ciclo2 (MPa)
M04	101,30	127,77
M05	134,24	121,03
M07	125,23	123,08
M12	91,79	72,99
M13	101,47	97,58
M14	119,94	114,83
M15	120,72	128,96

Analisando estes resultados pode-se apontar as seguintes características gerais:

- Todas as misturas, exceto a M04 e M15 apresentaram menor módulo de ruptura após queima no ciclo 2. (Tabela 4.4)
- A mistura que apresentou menor variação entre os dois ciclos foi a M07; a de maior variação foi a M04.
- As misturas com menor módulo de ruptura nos dois ciclos de queima são as que contém mais argilas nas composições.
- As misturas mais resistentes contém mais feldspato em suas composições.
- Das três mais resistentes, duas contém 10% de vidro em sua composição.

Figura 4.46 Módulo de Elasticidade das misturas nos dois ciclos de queima



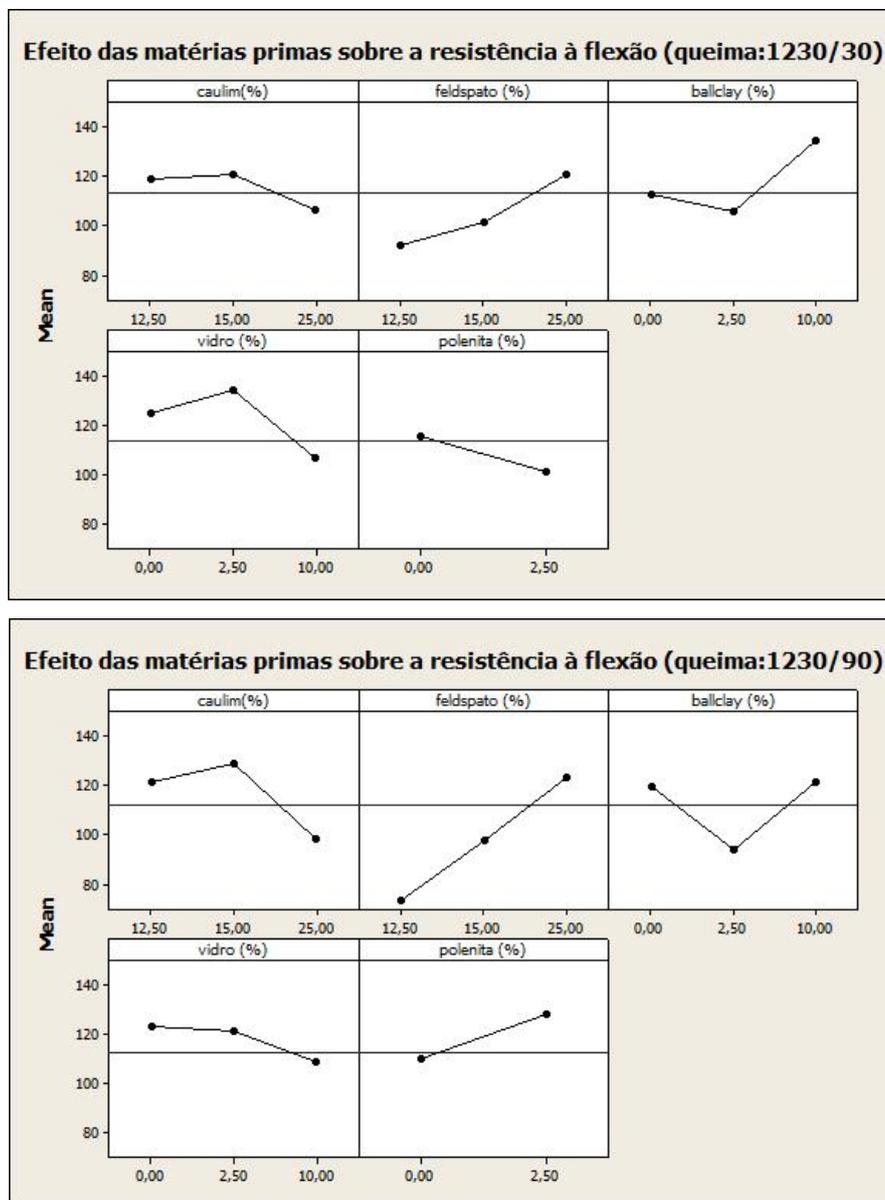
Os resultados obtidos (Figura 4.47) indicam que a fase vítrea tem influência sobre a resistência mecânica. Os resultados sugerem que o pó de vidro contribuiu para baixar a temperatura de formação de líquido, facilitando o fluxo da fase vítrea e a saída de gases e assim ajudando a densificar as porcelanas; por outro lado, a substituição do feldspato por pó de vidro diminui o aporte de Al_2O_3 na fase vítrea. Segundo Bragança e Bergmann (2004), é possível afirmar que as variações na composição da fase vítrea e a presença de partículas e microrregiões heterogêneas tem influência sobre a resistência mecânica, porém isto é difícil de se quantificar.

De acordo com os autores citados acima, o tamanho do defeito intrínseco e sua forma condicionam a propagação de tensões em um corpo de porcelana. O defeito mais simples pode ser um poro, e o comportamento da fase vítrea durante o processo

de queima pode produzir poros praticamente esféricos em uma matriz densa, o que pode aumentar a resistência mecânica em vez de diminuí-la.

O formato esférico dos poros fechados introduz na matriz tensões de maneira homogênea, sem criar pontos de concentração de tensões que poderiam induzir a propagação de trincas e diminuir assim a resistência mecânica. Assim, a porosidade fechada e os corpos esferóides observados em abundância nas micrografias (Capítulo 4.2.6) devem contribuir desta forma para o bom desempenho observado nas misturas quanto à resistência mecânica.

Figura 4.47. Efeito das matérias primas sobre a resistência à flexão nos dois ciclos de queima



Analisando os resultados obtidos nos ensaios de flexão em três pontos através de análise de variância foram constatados alguns efeitos das matérias primas utilizadas sobre a tensão de ruptura.

Fundentes:

-O feldspato alcalino teve um efeito positivo nos dois ciclos de queima estudados, com uma relação linear entre os fatores; a resistência foi mais alta nas misturas que continham maior quantidade deste material. Este comportamento está associado à capacidade de formação de maior quantidade de partículas de CAP, pois estas atuam como um reforço na estrutura, já que a presença de pequenas partículas dispersas na matriz vítrea podem produzir tensões compressivas na fase vítrea.

-O pó de vidro teve um efeito negativo sobre a resistência com patamar mais longo de queima; quanto maior a quantidade de pó de vidro, menor a resistência obtida no ciclo 2, apresentando uma relação quase linear entre resistência e quantidade. Já no ciclo 1, a resistência foi mais alta nas misturas com quantidades moderadas deste material, sendo melhor o desempenho do que em maior quantidade ou em sua ausência.

Com a adição de pequenas quantidades de vidro (2,50%), obteve-se um efeito positivo nas propriedades mecânicas, este efeito é evidente quando são comparadas as respostas das misturas M07 e M05, pois na mistura com 2,50% de vidro a resistência a flexão foi a maior encontrada para o primeiro ciclo de queima. Quando aumenta-se a quantidade de vidro na mistura, ocorre um efeito deletério na propriedade mecânica.

Por exemplo, a mistura M12 é aquela que apresentou a pior resistência à flexão. Com a adição de 10,0% de pó de vidro como fundente auxiliar, a resistência diminuiu devido à diferença entre o coeficiente de expansão térmica do vidro formado e do CAP. A mudança de composição da matriz vítrea provocou maior número de trincas causados pela contração do material durante o resfriamento, indicando que existe maior compatibilidade térmica entre as partículas de CAP e o vidro de feldspato. Além disto, com a substituição do feldspato por pó de vidro houve menor disponibilidade dos componentes necessários para a formação de CAP.

Para o segundo ciclo de queima, o mesmo fenômeno ocorreu, mas em menor escala, pois a diminuição na resistência à flexão da mistura foi inferior à observada no primeiro ciclo; este comportamento está relacionado ao fechamento de poros abertos ou interconectados pelo aumento da fluidez da matriz vítrea.

Este fato reforça a hipótese da formação de trincas durante a etapa de resfriamento, pois com maior tempo de patamar os refratários do forno acumularam mais energia durante o ciclo 2, e, desta forma, o resfriamento no segundo ciclo foi mais lento, diminuindo as tensões entre as partículas de CAP e a matriz vítrea, quando comparado com o ciclo 1, no qual um resfriamento mais rápido conduziu à formação de um número maior de tensões entre partículas e matriz, podendo ter ocasionado maior número de trincas e conseqüentemente menor resistência a flexão.

Argilas:

-O caulim apresentou uma curva de relação presença-resistência constante em ambos os ciclos de queima; foi observado que uma quantidade média teve um efeito benéfico para a resistência, enquanto sua presença em quantidades altas ou baixas apresentou pior desempenho. No ciclo 2 a curva é mais acentuada, com pior desempenho com maior quantidade.

-A *ballclay* apresentou curva inversa em relação ao caulim, com o mesmo aumento de intensidade de seu efeito no ciclo 2. O melhor desempenho foi alcançado com maior quantidade desta matéria prima na mistura ou em sua total ausência; já sua presença moderada baixou o desempenho em relação à resistência.

-Não foi possível observar uma tendência em relação à presença de polenita nas fórmulas, já que os ciclos de queima estudados exibem curvas inversas na análise desta matéria prima.

5. Conclusões

a) Em relação aos materiais utilizados neste trabalho, pode-se concluir que as matérias primas de origem comercial denominadas "Bone Ash" necessitam uma padronização e uma nomenclatura correta, pois sob este nome comercial foram adquiridos materiais de origem e características muito distintas; este fato impede que fórmulas de massas cerâmicas sejam reproduzidas em diferentes locais do país, e dificulta a reprodução de resultados obtidos até mesmo pelo ceramista que decida variar o fornecedor de suas matérias primas. O feldspato potássico, comercializado com este nome, também está incorretamente identificado; de acordo com as fases

cristalinas encontradas nesta matéria prima, feldspato alcalino seria mais adequado do que feldspato potássico.

Assim como a BA, as demais matérias-primas não possuem nenhuma informação quanto à origem, composição e grau de pureza, com exceção da amostra de polenita cedida pela Schumacker Insumos, que veio acompanhada de sua análise química e informação de origem .

Para um melhor desempenho no processo de produção de produtos cerâmicos em geral seria desejável uma padronização na apresentação das matérias primas como forma de garantir sua qualidade, composição e procedência; assim, o ceramista poderia optar pelo material mais conveniente para seus propósitos com um nível de confiança elevado, o que não ocorre atualmente.

b) Pode-se concluir que a monetita é uma matéria prima viável para a produção de porcelanas de mesa, pois as características estéticas obtidas com esta matéria prima são semelhantes às das porcelanas produzidas a partir de ossos bovinos. As propriedades mecânicas das porcelanas produzidas superaram as das POs tradicionais.

c) O pó de vidro até o momento mostrou ser um material com ótimo desempenho como fundente auxiliar; todas as misturas que utilizaram esta matéria prima em sua composição apresentaram boas características estéticas, além de comportamento adequado durante a queima, confirmando os resultados de Carus e Bragança (2013), que obtiveram POs com elevada alvura utilizando pó de vidro em sua formulação. A sua presença, apesar de baixar a resistência mecânica em relação às composições sem vidro, não comprometeu o desempenho mecânico, que ainda assim foi superior ao de uma PO tradicional.

d) As matérias primas argilominerais tem grande influência sobre a coloração final das porcelanas, embora o mesmo não aconteça para a translucidez. Para este aspecto, a temperatura e o patamar de queima tiveram importância maior.

e) Apesar dos bons resultados técnicos e estéticos, a conformação das massas se apresentou muito difícil para métodos hidroplásticos; os melhores resultados para conformação foram obtidos através de prensagem uniaxial das misturas em pó.

f) A piroplasticidade apresentada pelas porcelanas produzidas também se coloca como um dificultante para a produção de peças, pois indica que pode haver muitas perdas por deformação durante a queima. Em porcelanas de ossos tradicionais é comum o uso de *Saggers* para impedir estas deformações. A adição de quartzo

também pode diminuir esta característica indesejável, embora o quartzo tenha influência negativa sobre a resistência mecânica das porcelanas. A adição de alumina, desde que o tamanho de suas partículas e sua distribuição tenha um bom controle, pode ser uma alternativa ao quartzo como forma de reduzir a piroplasticidade sem comprometer a resistência mecânica dos produtos.

6. Referências

- ALATRISTA, G. A. V. - Preparação e estabilização de uma suspensão de porcelana de ossos - *Dissertação de Mestrado em Engenharia* - Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2008.
- ALLO, W.; Murray, H. - Mineralogy, chemistry and potential applications of a white bentonite in San Juan province, Argentina - *Applied Clay Science* 25 p.237– 243, 2004.
- ALBUQUERQUE, F. R.; Santos I. M. G.; Lima, S. J. G.; Cássia-Santos, M. R.; Soledade, L. E. B.; Souza, A. G.; Martinelli, A. E. - Planejamento experimental aplicado à otimização de massas cerâmicas contendo matérias-primas naturais - *Revista Cerâmica* 53 p.300-308, 2007.
- ASTM C674-13: Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials - *ASTM International*, 2013.
- BALLVÉ, M. P. e Bragança, S. R. - Novos fundentes para a produção de porcelana de ossos - *Revista Cerâmica* 56 p.57-65, 2010.
- BERNASCONI, A.; Marinoni, N., Pavese, A.; Francescon, F. e Young, K.- Feldspar and firing cycle effects on the evolution of sanitary-ware vitreous body - *Ceramics International* 40 p. 6389–6398, 2014.
- BHATTACHARYYA, S.; Snehesh, T.S.- Effect of cobalto oxide additive on the fired properties of triaxial ceramic. - *Ceramics International* 41 p.61-67 , 2015.
- BRAGA, G. N. M.- O Fósforo no Solo e a Solubilidade dos Fosfatos - <http://agronomiacomgismonti.blogspot.com.br/2009/11/o-fosforo-no-solo-e-eficiencia.html>, acessado em fevereiro de 2014.
- BRAGANÇA, S. R e Bergmann, C. P. - Aspectos teóricos e práticos sobre a resistência mecânica de porcelanas. – *Revista Cerâmica* 50 p.145-155, 2004.
- BRAGANÇA, S.R e Bergmann, C.P. - Produção de porcelana de ossos e caracterização de suas propriedades técnicas - *Revista Cerâmica* 52 p.205-212, 2006.
- CALIMAN, L. B. - Síntese e caracterização de Hidroxiapatita obtida a partir da casca de ovo de avestruz - *Dissertação de Mestrado* - Programa de Pós –graduação em Engenharia Metalúrgica e Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo. Vitória, 2011.
- CARTER, C. B.; Norton, M. G. - *Ceramic Materials, Science and Engineering* - Springer Science and Business Media, Nova York, 2007.
- CARTY, W.M.; Senapati, U. - Porcelain—Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior - *Journal of the American Ceramic Society* vol. 81, fascículo 1 p. 3 -20, 1998.

- CARUS, L. A.; Bragança, S. R. - Bone china formulated with waste glass - *Advances in Applied Ceramics* 2013 Vol. 112 No 3 p.169-175, 2013.
- CHEN, C.Y; Lan, G.S. e. Tuan, W.H.- Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts - *Ceramics International* 26 p.715-720, 2000.
- COELHO, A. C. V.; Santos, P. S. e Santos, H. S- Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades - *revista Química Nova* 30 p. 146-152, 2007
- COELHO, J. M. - Relatório Técnico 74: *Perfil de louças sanitárias e de mesa.* - Ministério de Minas e Energia - MME Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. - Setembro de 2009.
- CORREA, S.L.; Hotza, D. - Uso de Técnicas de Planejamento Experimental e Programação Não Linear para Otimização de Massas Cerâmicas Triaxiais - *Revista Matéria* 9, num 4, p. 271 – 279, 2004
- DAS, S. K e Dana, K. - Differences in densification behaviour of K- and Na-feldspar-containing porcelain bodies - *Thermochimica Acta* 406 p. 199–206, 2003.
- DAROLT, R. D. -Influência da Distribuição de Tamanho de Partículas sobre a Piroplasticidade em Porcelanato Técnico em Função do Procedimento de Moagem. *Cerâmica Industrial*, 16 Maio/Junho, p. 29-34, 2011
- DOSEN, A; Giese, R. F. - Thermal decomposition of brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, to monetite, CaHPO_4 , and the formation of an amorphous phase. *American Mineralogist*, Vol.96, p. 368–373, 2011.
- DOROZHKIN, S. V. - Bioceramics of calcium orthophosphates. *Biomaterials* 31 p.1465–1485, 2010.
- DUNCAN, J.; MacDonald, J. F.; Hanna, J. V.; Shirotsaki, Y.; Hayakawa, S.; Osaka, A.; Skakle, J. M. S. e Gibson, I. R. - The role of the chemical composition of monetite on the synthesis and properties of α -tricalcium phosphate. *Materials Science and Engineering C* 34 p. 123–129, 2014.
- FABRICAÇÃO de cinzas de ossos, por Ebonex Corp., EUA - disponível em: <http://www.ebonex.com/b_ash.htm> Acesso em junho de 2012.
- FERNANDES, A. J. D. - Fosfatos de cálcio mesoporosos e como nanocompósitos com sílica: síntese, caracterização e ensaios de liberação controlada de fármacos. *Tese de doutorado*, Universidade Federal da Paraíba, programa de pós graduação em química. João Pessoa, setembro, 2011.
- FERREIRA, M.A.; Cótica, L. F.; Miyahara, R.Y.- Estudo morfológico de hidroxiapatita obtida de cinzas de ossos bovinos. - *Anais da SIEPE – Semana de Integração Ensino, Pesquisa e Extensão Unicentro PR*, outubro de 2009.
- FLORES, O. J.U.; Andrade, F. A.; Hotza, D. e Al-Qureshi, H. - Modeling of Plasticity of Clays Submitted to Compression Test - *World Academy of Science, Engineering and Technology* 61, p.191-196, 2010
- GUASTALDI, A. C.; Aparecida, A. H. - Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. *Revista Química Nova*, vol. 33 no6, p. 1352-1358, 2010.
- GOUVÊA, D.; Kaneko, T. T; Kahn, H. - Uso de ossos bovinos calcinados como aditivo de sinterização na fabricação de porcelanas - *Revista Cerâmica* 55 p. 252-256, 2009.

GRIGG, A.T.; Mee, M.; Mallinson, P.M.; Fong, S.K.; Gan, Z.; Ray Dupree, R.; and Holland, D.- Cation substitution in β -tricalcium phosphate investigated using multi-nuclear, solid-state NMR.- *Journal of Solid State Chemistry* - vol.212 , p. 227-336 (2014)

HISTÓRIA da porcelana de ossos na Inglaterra. Disponível em: <http://www.ehow.co.uk/about_6556529_history-english-bone-china.html> Acesso em abril de 2013.

HISTÓRIA da porcelana de ossos de J. Spode. Disponível em:

<<http://spodeceramics.com/pottery/ceramics/development-bone-china>> Acesso em abril de 2013.

IQBAL, Y.; Messer, P. F.; Lee, W. E. -Microstructural evolution in bone china - *British Ceramic Transactions*, Vol. 99 No. 5 , p.193-199, 2000.

JAY, E.E.; Mallinson, P.M.; Fong, S.K.; Metcalfe, B.L. ; Grimes, R.W. - Partitioning of dopant cations between b-tricalcium phosphate and fluorapatite. - *Journal of Nuclear Materials* - vol.414, p.367–373(2011)

JINAWATH, S.; Pongkao, D.; Suchanek, W.; Yoshimura, M. - Hydrothermal synthesis of monetite and hydroxyapatite from monocalcium phosphate monohydrate - *International Journal of Inorganic Materials* 3, p. 997–1001, 2001.

JORNAL Oficial da Comunidade Européia - Regulamento (CEE) nº 679/72 da Comissão das Comunidades Europeias - *Jornal Oficial nº L 081 de 05/04/1972 p. 0001 - 0004*

KARA, A.; Stevens, R. - Characterisation of biscuit fired bone china body microstructure. Part I: XRD and SEM of crystalline phases -*Journal of the European Ceramic Society* 22 p. 731–736, 2002.

KILN furniture sagger - www.induc ceramic.com/industrial-ceramic-product/Ceramic-kiln-furniture/kiln-furniture-sagger. Acessado em dezembro de 2014.

LACERDA, K. A. - Obtenção de matrizes bioabsorvíveis à base de hidroxiapatita para aplicação em braquiterapia. - *Dissertação de mestrado*, Centro de desenvolvimento da tecnologia nuclear. Belo Horizonte, 2005.

LONGO, E. e Carda, J. B. - Modelamento do processo de gresificação de massas cerâmicas de revestimento - *Revista Cerâmica* 48 p.217-222, 2002.

MACHADO, F. B.; Moreira, C. A.; Zanardo, A; Andre, A.C.; Godoy, A. M.; Ferreira, J. A.; Galembeck, T.; Nardy, A. J. R.; Artur, A.C.; Oliveira, M. A. F. de - *Enciclopédia Multimídia de Minerais*. Museu de Minerais e Rochas, UNESP Rio Claro. Disponível em: <http://www.rc.unesp.br/museudpm>. Acessado em junho de 2013.

MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; De la Torre, A. G.; Aranda, M. A. G., Jesús M. Rincón, J. M. e Romero, M. - Evolution with Temperature of Crystalline and Amorphous Phases in Porcelain Stoneware.- *Journal of the American Ceramic Society*, 92 p.229-234, 2009.

MEE, M. - Trivalent calcium substitution of β -Tricalcium phosphate. - *Tese de doutorado*, University of Warwick, Department of Physics. Inglaterra, 2011.

MENEZES, R. R.; Neves, G. A. e Ferreira, H. C.- O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. - *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.6, n.2, p.303-313, 2002

- 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* - *Revista Cerâmica* 53 p. 234-239, 2007.
- MIYAHARA, R. Y.; Gouvêa, D. e Toffoli, S. M. - Propriedades cerâmicas de porcelana de ossos. -17º *CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.
- MORELLI, A. C. e Baldo, J. B. -Barbotinas Cerâmicas Contendo Rejeito de Vidro Soda Cal Para Maturação em Baixa Temperatura - *revista Cerâmica Industrial*, 8 p. 42-46, 2003.
- MOTTA, J. F. M.; Zanardo A. e Marsis, C. J.- As Matérias-Primas Cerâmicas Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos - *Cerâmica Industrial*, 6 p.28-39 Março/Abril, 2001.
- MOTTA, J. F. M.; Luz, A. B.; Baltar, C. A. M.; Cabral Jr., M.; Coelho, J. M.- Argila para Cerâmica Branca. - *Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações*–Cap. 34 – pág. 771 - 791 - Centro de Tecnologia Mineral - Ministério da Ciência e Tecnologia, Rio de Janeiro, dezembro de 2008.
- MOURA, F. N. -Síntese e Caracterização de Recobrimentos de Monetita e Hidroxiapatita Parcialmente Substituída com Zinco. *Tese de doutorado* –Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.
- MUKHOPADHYAY, T. K.; Gosh, S. e Ghatay, S. - Phase analysis and microestruure of a bone china body modified with scrap addition. - *Ceramics International* 37 p.1615-1623 (2011)
- NEER, K. - Como funciona a porcelana - A fábrica de *bone china* Lenox (Kinston, North Carolina, EUA) disponível em: <<http://casa.hsw.uol.com.br/porcelana-chinesa.htm>> , 2007. Acesso em junho de 2012.
- OLIVEIRA, J. M. M. - Desenvolvimento de vidros e de vidros cerâmicos sílico-fosfatados com elevado teor de alcalino-terrosos para aplicações biomédicas - *Tese de doutorado* - Universidade de Aveiro, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro. Aveiro, Portugal, 2000.
- OLIVEIRA, S. V.; Medeiros, K. M.; Araújo, E. P.; Braga, C. R. C.; Araújo, E. M., Fook, M. L. V. -Caracterização química e morfológica do pirofosfato de cálcio obtido por via úmida. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.4.3 p. 11 -20, 2009.
- OZGUNDOGDU, F. - Bone China from Turkey - *Ceramics TECHNICAL* No. 20, 2005
- PASA, G.; Ribeiro, J. L. D.; Nunes, D. B. - Otimização da formulação de uma mistura parte 1: Qualidade - *Produção*, vol., 6 nº1 p. 65-82. 1996.
- PETERSON, S. - *Artesanía y arte del barro* - 2ª edição, Barcelona: Blume, 1997.
- PORTILLO, C. García - Influencia Del tipo de fundente em las propiedades de la porcelana de huesos - *Boletim da Sociedade Espanhola de Cerâmica e Vidro* 38 p. 397-402, 1998.
- REED, J. S. - *Principles of ceramics processing* -2ªedição, Nova York: Wiley & sons, 1995. cap. 22 -26, p.395-541.
- ROPP, R. C.; Encyclopaedia of alkaline earth compounds. cap. 4.2.5. *Alkaline earth phosphates* - p.241-265. *Elsevier*, Oxford, 2013.

- RUIZ, M. S.; Tanno, L. C.; Marsis Cabral Jr, M.; Coelho, J. M.; Niedzielskic, J. C. - *A Indústria de Louça e Porcelana de Mesa no Brasil - Cerâmica Industrial*, 16 (2) Março/Abril, 2011
- SAFRONOVA, T.; Putlayev, V. I.; Bessonov, K. A.; Ivanov, V. K. - Ceramics based on calcium pyrophosphate nanopowders. *Processing and Application of Ceramics*, 7 p. 9–14, 2013.
- SÁNCHEZ-MUÑOZ L.; Cava, S. da S.; Paskocimas, C. A.; Cerisuelo, E.;
- SILVA, A. R. V. e Ferreira, H. C. - Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais - *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.3.2 p. 26-35, 2008.
- SILVEIRA, J.; Leite, J. P. - Technique for optimization of ceramic bodies using mixture design - *Revista Cerâmica* 56 p. 347-354, 2010
- SPODE ceramics - Development of Bone China - disponível em <<http://spodeceramics.com/pottery/ceramics/development-bone-china>>, 2011. último acesso em agosto de 2013.
- TENHUISEN, K. S.; Brown, P. W. - Phase Evolution during the Formation of a-Tricalcium Phosphate. - *Journal of the American Ceramic Society* 82, No. 10 p. 2813–2818, 1999.
- THE POTTERIES.ORG - http://www.thepotteries.org/bottle_kiln/bottle_kiln_two.htm, Stoke-on-Trent, England. Acessado em dezembro de 2014.
- TUCCI, Esposito, L.; Rastelli, E.; Palmonari, C.; Rambaldi, E.- Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix - *Journal of the European Ceramic Society* 24 p. 83–92, 2004.
- VAN VLACK, L. H. - Propriedades dos Materiais Cerâmicos - *Edgard Blücher, editora da Universidade de São Paulo*, São Paulo, 1973.
- WATTANASIRIWECH, D. e Wattanasiriwech, S. - Phase and Microestruure investigation of Thai vitreous ceramic bodies - *1st Mae Fah Luang University International Conference*, Chiang Rai, Tailândia, 2012.
- ZHANG, X. - Preparation and Characterization of Calcium Phosphate Ceramics and Composites as Bone Substitutes. - *Tese de Doutorado - Universidade de San Diego, California*, 2007.

Apêndice A - Recomendações resultantes do projeto de desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010-2030) de geologia, mineração e transformação mineral do Ministério de Minas e Energia - MME
Consultor: José Mário Coelho

"RECOMENDAÇÕES:

Com base nas informações levantadas e nas análises efetuadas são feitas, a seguir, recomendações, de políticas públicas e ações do setor produtivo, direcionadas ao desenvolvimento em bases sustentáveis da cadeia produtiva da cerâmica de louças sanitárias e de mesa no Brasil:

- a) Esforço importante deve ser orientado para uma maior articulação e intensificação da participação dos centros de pesquisa e inovação, bem como do apoio governamental em projetos que visem, entre outros, as seguintes avanços: aprimoramento da qualidade do suprimento de minerais industriais cerâmicos, por meio do suporte à modernização das PME de mineração de minerais industriais cerâmicos e em estudos de projetos conceituais e na implantação de centrais de massas cerâmicas.
- b) Apoio a programas prospectivos e de caracterização tecnológica de minerais industriais cerâmicos de demanda crescente: argilas plásticas de queima clara, caulins e rochas fundentes (rochas feldspáticas, filitos, entre outras).
- c) Apoio a estudos de formulação de massas para louças sanitárias e de mesa a partir da composição regionalizada de matérias-primas minerais.
- d) Elaboração do Catálogo das Matérias-Primas Cerâmicas do Brasil, como referência técnica da dotação mineral brasileira para a indústria cerâmica.
- e) Apoio a programas de treinamento para os funcionários de ensino fundamental e médio (sem especialização), por meio de cursos de reforços em temáticas aplicadas aos processos industriais, como noções básicas de informática, matemática e estatística, que devem ser completados por políticas públicas horizontais com o fortalecimento do ensino fundamental e médio.

f) Ampliação e facilitação do acesso a cursos técnicos profissionalizantes nas áreas afins ao processo industrial cerâmico (p.ex. técnicos ceramistas, químicos, mecânicos, em informática, eletroeletrônico).

g) Formulação de uma política para fomento à indústria de bens capital do setor cerâmico brasileiro (neste caso incluindo outros segmentos como revestimentos e cerâmica vermelha).

Especificamente para o setor de louças de mesas, cabem as seguintes sugestões de ações de políticas de fomento:

h) Barreiras à importação de similares estrangeiros – da mesma forma como vários outros países têm adotado medidas protecionistas para seus produtos, caberia ao MIDCE avaliar cuidadosamente o resultado do estudo sobre o impacto da prática de dumping nos produtos de louça de mesa oriundos da China, com vistas a adotar medidas similares.

i) Ações de apoio para a consolidação das aglomerações produtivas de louças de mesa, envolvendo: fortalecimento da estrutura de governança, fomento à prática de ações cooperadas, programas de capacitação de mão de obra, estudos de mercado, entre outras. Trata-se de fomentar a dinamização das principais concentrações de indústrias de louças de mesa no país, como importante fator do aprimoramento competitivo do setor.

j) Exploração de diferenciais competitivos que permitam a modernização e a alavancagem do desenvolvimento de empresas nacionais – baseado no exemplo das empresas mais dinâmicas, outras cerâmicas deveriam buscar apoio em gestão, via contratação de consultores experientes e com visão de negócios para evitar que indústrias tradicionais e renomadas venham a fechar as portas em função da concorrência desleal dos produtos chineses, que vem inundando o mercado nacional.

k) Exportações no atacado - em função da baixa participação dos produtos brasileiros no mercado externo, embora haja boa aceitação, sugere-se estudos de avaliação visando vendas agregadas junto a atacadistas em países como Portugal, por exemplo, onde a demanda por produtos nacionais (principalmente de artigos para fins religiosos) tem se mantido aquecida. Exportações envolvendo volumes maiores de peças para atacadistas podem se revelar viáveis em situações de câmbio mais favoráveis que a atual.

l) Apoio a práticas produtivas mais limpas, em especial visando à redução da geração de efluentes e resíduos industriais."

Using Orton Pyrometric Cones

Cone Numbers 022-14



Pyrometric cones have been used to monitor ceramic firings for more than 100 years. They are useful in determining when a firing is complete, if the kiln provided enough heat, if there was a temperature difference in the kiln or if a problem occurred during the firing.

Cones are made from carefully controlled compositions. They bend in a repeatable manner (over a relatively small temperature range - usually less than 40°F). The final bending position is an indication of how much heat was absorbed.

These tables provide a guide for the selection of cones. The actual bending temperature depends on firing conditions. Once the appropriate cones are selected, reproducible results can be expected.

**Temperature Equivalents (°F)
For Orton Pyrometric Cones**

Cone	Self-Supporting Cones			Large Cones		Small		
	Regular	Iron Free	Regular	Regular	Iron Free	Regular	Regular	
Heating Rate °F/hour (Fast 200°F of firing)								
27	108	270	27	108	270	108	270	540
022	1087	1094		N/A	N/A			1166
021	1112	1143		N/A	N/A			1189
020	1159	1180		N/A	N/A			1231
019	1213	1252	1283	1249	1279	1249	1279	1333
018	1267	1319	1353	1314	1350	1314	1350	1386
017	1301	1360	1405	1357	1443	1357	1443	1517
016	1386	1422	1465	1416	1461	1416	1461	1517
015	1382	1456	1504	1450	1501	1450	1501	1549
014	1395	1485	1540	1485	1537	1485	1537	1598
013	1465	1539	1582	1539	1578	1539	1578	1616
012	1549	1582	1620	1576	1616	1576	1616	1652
011	1575	1607	1641	1603	1638	1603	1638	1679
010	1636	1657	1679	1648	1675	1648	1675	1696
09	1665	1688	1706	1686	1702	1686	1702	1751
08	1682	1728	1753	1728	1749	1728	1749	1801
07	1764	1789	1809	1747	1780	1747	1780	1846
06	1798	1828	1855	1776	1828	1776	1828	1873
05a	1839	1859	1877	1814	1854	1814	1854	1899
05	1870	1888	1911	1855	1899	1855	1899	1944
04	1915	1945	1971	1909	1942	1909	1942	1996
03	1960	1987	2019	1951	1990	1951	1990	2048
02	1972	2016	2052	1983	2021	1983	2021	2098
01	1999	2046	2080	2014	2053	2014	2053	2152
1	2028	2079	2108	2046	2082	2046	2082	2163
2	2034	2088	2127	2088	2124	2088	2124	2174
3	2039	2106	2138	2106	2134	2104	2120	2185
4	2086	2124	2161	2120	2158	2120	2158	2208
5	2118	2167	2205	2163	2201	2163	2201	2230
5a	2133	2192	2237	2194	2233	2194	2233	2281
6	2165	2232	2269	2228	2266	2228	2266	2291
7	2194	2262	2295	2259	2291	2259	2291	2307
8	2212	2280	2320	2277	2316	2277	2316	2372
9	2225	2280	2336	2295	2332	2295	2332	2403
10	2284	2345	2381	2340	2377	2340	2377	2426
11	2322	2381	2399	2359	2394	2359	2394	2437
12	2345	2383	2419	2379	2415	2379	2415	2471
13*	2389	2428	2458	2410	2455	2410	2455	2471
14*	2464	2489	2523	2530	2491	2530	2491	N/A

**Temperature Equivalents (°C)
For Orton Pyrometric Cones**

Cone	Self-Supporting Cones			Large Cones		Small		
	Regular	Iron Free	Regular	Regular	Iron Free	Regular	Regular	
Heating Rate °C/hour (Fast 100°C of firing)								
022	586	590		N/A	N/A			630
021	600	617		N/A	N/A			643
020	626	638		N/A	N/A			666
019	656	678	695	676	693	676	693	723
018	686	715	734	712	732	712	732	752
017	705	738	763	736	761	736	761	784
016	742	772	796	769	794	769	794	825
015	750	791	818	788	816	788	816	843
014	757	807	838	807	836	807	836	870
013	807	837	861	837	859	837	859	880
012	843	861	882	858	880	858	880	900
011	857	875	894	873	892	873	892	915
010	891	903	915	898	913	898	913	919
09	907	920	930	899	919	899	919	926
08	922	942	956	924	946	924	946	955
07	962	976	987	953	971	953	970	980
06	981	998	1013	969	991	969	991	996
05a	1004	1015	1025	990	1012	1012	1023	1043
05	1021	1031	1044	1013	1037	1013	1046	1062
04	1046	1063	1077	1043	1061	1043	1070	1088
03	1071	1086	1104	1066	1088	1066	1101	1131
02	1078	1102	1122	1084	1105	1101	1120	1148
01	1093	1119	1138	1101	1123	1134	1117	1137
1	1109	1137	1154	1119	1139	1148	1136	1154
2	1112	1142	1164	1142	1162	1152	1168	1184
3	1115	1152	1170	1130	1154	1162	1168	1190
4	1141	1162	1183	1160	1181	1160	1181	1196
5	1159	1186	1207	1184	1205	1184	1205	1223
5a	1167	1203	1225	N/A	N/A	1201	1223	N/A
6	1185	1222	1243	1220	1241	1220	1241	1255
7	1201	1239	1257	1237	1255	1237	1255	1264
8	1211	1249	1271	1247	1269	1247	1269	1300
9	1224	1260	1280	1257	1278	1257	1278	1317
10	1251	1285	1305	1282	1303	1282	1303	1330
11	1272	1294	1315	1293	1312	1293	1312	1336
12	1285	1306	1326	1304	1324	1304	1324	1355
13*	1310	1331	1348	1321	1346	1321	1346	N/A
14*	1351	1365	1384	1388	1366	1388	1366	N/A

Temperatures shown are for specific mounted height above base. For Self-Supporting - 14"; for Large - 2"; for Small - 1/4". For Large Cones mounted at 14" height, use Self-Supporting temperatures.
* These Self-Supporting Cones and Large Cones have different compositions which result in different temperature equivalents.

Behavior of Pyrometric Cones

Typically, it takes 15 to 25 minutes for a cone to bend once it starts. This depends on the cone number. The cone bends slowly at first but once it reaches the half way point (3 o'clock), it bends quickly. When the cone tip reaches a point level with the base, it is considered properly fired. This is the point for which temperature equivalents are determined. Differences between a cone touching the shelf and a cone at the 4 o'clock position are small, usually 1 or 2 degrees.

Temperatures shown on the charts were determined under controlled firing conditions in electric kilns and an atmosphere. Temperatures are shown for specific heating rates. These heating rates are for the last 100°C or 200°F of the firing. Different heating rates will change the equivalent temperature. The temperature will be higher for faster heating rates and lower for slower heating rates.

Cone bending may also be affected by reducing atmospheres or those containing sulfur oxides. Orton recommends the use of Iron-Free cones for all reduction firings (cones 10-3). If a cone is heated too fast, the cone surface fuses and binders used to make cones form gases that bloom the cone. If cones are to be fired rapidly, they should be calcined (pre-fired) before use. Cones should be calcined to about 850°F (455°C) in an air atmosphere.

If a cone is soaked at a temperature near its equivalent temperature, it will continue to mature, form glass and bend. The time for the cone to bend depends on several factors and as a general rule, a 1 to 2 hour soak may be sufficient to deform the next higher cone number. A soak of 4 to 6 hours will be required to deform two higher (hotter) cones.

For more information on pyrometric cones, contact Orton or visit us at www.orton.com



The Edward Orton Jr. Ceramic Foundation
P.O. Box 2760 • Westerville, OH 43086-2760
(614) 895-2663 • (614) 895-5610 fax
info@ortonceramic.com • www.ortonceramic.com

©2011 Orton Ceramic Foundation

ANEXO 1- Fichas do padrão JCPDS (International Centre for Diffraction Data) utilizadas nas análises dos difratogramas das matérias primas

	nome	fórmula	grupo	ficha JCPDS
Ballclay	Quartzo	SiO ₂	P3221	85-794
	Caulinita	Al ₂ (SiO ₅)(OH) ₄	P1	80-886
	Montmorilonita	Na _{0.3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .4H ₂ O	P	29-1499
Caulim	Quartzo	SiO ₂	P3221	86-1560
	Caulinita	Al ₂ (SiO ₅)(OH) ₄	C1	89-6538
	Diquita	Al ₂ SiO ₅ (OH) ₄	Cc	83-970
	Muscovita	H ₂ KAl ₃ (SiO ₄) ₃	C2/c	1-1098
	Óxido titânio	TiO ₂	P42/mnm	65-1119
Bone Ash	Brushita	CaHPO ₄ .(H ₂ O) ₂	la	72-713
	Monetita	CaHPO ₃ (OH)	P1	9-80
Feldspato K	Albita	Na(AlSi ₃ O ₈)	C1	89-6423
	Microclínio	KAlSi ₃ O ₈	C1	19-926
	Quartzo	SiO ₂	P3221	85-794
	Ortoclásio	KSi ₃ AlO ₈	C2/m	71-1540
Polenita	Montmorilonita	CaO ₂ (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .4H ₂ O	P	13-135
	Quartzo	SiO ₂	P3221	85-795
	Atapulgita	MgAlSi ₄ O ₁₀ (OH).4H ₂ O	?	2-18
	Rutilo	TiO ₂	P42	88-1173

Anexo 2 – Reações que ocorrem durante a queima de uma porcelana de ossos produzida com monetita a 1230°C.

Espalhamento da fase líquida pela microestrutura											1100°C	1230°C
											900°C	1200°C
formação de B-TCP e CAP											900°C	1200°C
decomposição do feldspato formação de fase líquida	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}(\text{amorfos}) + \text{Quartzo}$										940°C	1200°C
											500°C	980°C
decomposição do metacaulim em alumina e sílica amorfa											500°C	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2(\text{amorfo})$
											700°C	$2 \text{CaHPO}_4 \rightarrow \gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$
formação de pirofosfato a partir da monetita											500°C	
											515°C	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$
desidroxilação da caulinita das argilas- formação do metacaulim											430°C	
											220°C	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
transformação da bruschita em monetita											180°C	
											100°C	
perda de água de hidratação											0	
											25	
tempo(h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9,5		
temperatura(°C)	25	175	325	475	625	775	925	1075	1225	1230	patamares	
aquecimento												