

**Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**

**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

**PMT 2598 – Trabalho de Formatura de Engenharia de Materiais**



**A influência do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e do  $\text{TiO}_2$  na coloração  
de porcelanas de ossos**

Aluno: Marcos Hideki Miyazaki

Orientador: Douglas Gouvêa

Dedico este trabalho a toda minha família, por toda a educação, carinho e apoio que me foram dados durante todos esse anos. A minha tia Massako por toda a ajuda dada durante o período em que permaneci na faculdade.

Também dedico esse trabalho a Daniel Bae, Daniel Yung, Danilo S. Gozzi, Érico T. B. Alves, Evandro N. Kato, Hélio J. Yanagimori, Hugo Hashimoto, Márcio T. Tanaka, Rodolfo H. Ito e Rubens Fontana que me ajudaram durante esse período que permaneci na faculdade.

## **Agradecimentos**

\_Ao Prof. Dr. Douglas Gouvêa, orientador deste trabalho, por todo o apoio dado e pela oportunidade de fazer este trabalho.

\_À técnica do LPC (Laboratório de Processos Cerâmicos), Carola Loschiavo, por toda a ajuda dada para se fazer as partes experimentais deste trabalho.

\_Ao Odair Medea, supervisor técnico do LCQ (Laboratório de Controle de Qualidade) da Cebrace Cristal Plano de Jacareí, por disponibilizar a análise de cor das amostras.

\_Aos bibliotecários Clélia de L. B. Meguerditchian e Gilberto Martins por toda ajuda prestada durante os estudos na faculdade.

## Índice

<b>1. Resumo</b>	<b>1</b>
<b>2. Abstract</b>	<b>2</b>
<b>3. Introdução</b>	<b>3</b>
<b>4. Revisão da Literatura</b>	<b>6</b>
4.1. Barbotina	6
4.2. Colagem	6
4.3. Dispersão	8
4.4. Matérias-Primas	9
4.4.1. Caulim	10
4.4.2. Feldspato	11
4.4.3. Cinza de Ossos	13
4.4.4. Dióxido de Titânio	14
4.4.5. Óxido de Ferro	14
4.5. Hidroxiapatita	15
<b>5. Materiais e Métodos</b>	<b>16</b>
5.1. Matérias-primas	16
5.2. Análise de Viscosidade	16
5.3. Análise de Cor	19
5.4. Preparação das massas	22
<b>6. Resultados e Discussão</b>	<b>30</b>
6.1. Análise da Viscosidade	30
6.2. Análise de cor	32

<b>7. Conclusão</b>	<b>36</b>
<b>8. Sugestões para trabalhos futuros</b>	<b>37</b>
<b>9. Referências Bibliográficas</b>	<b>38</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 1:</b> Foto das matérias-primas utilizadas para se fazer as amostras de porcelana de ossos. 1. Cinza de Osso; 2. Caulim; 3. Feldspato; 4. Óxido de Ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); 5. Óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ).	9
<b>Figura 2:</b> Foto do viscosímetro Brookfield modelo DVII+.	17
<b>Figura 3:</b> Figura que mostra as cores no sistema cartesiano XYZ da CIE <sup>[16]</sup> .	20
<b>Figura 4:</b> Figura que mostra o diagrama de cromaticidade do CIE retirando-se o eixo do brilho <sup>[16]</sup> .	21
<b>Figura 5:</b> Figura que mostra a referência de cores no sistema CIE $L^*a^*b^*$ e as fórmulas de como foram calculadas a partir do sistemas cartesiano.	21
<b>Figura 6:</b> Figura que mostra a relação entre as cores e luminescência no sistema $L^*a^*b^*$ <sup>[15]</sup> .	22
<b>Figura 7:</b> Foto do osso antes de ser calcinado.	23
<b>Figura 8:</b> Foto do osso calcinado.	23
<b>Figura 9:</b> Foto dos seixos de alumina.	24
<b>Figura 10:</b> Foto do moinho.	25
<b>Figura 11:</b> Foto do molde de gesso.	27
<b>Figura 12:</b> Foto do molde de gesso preenchido com a barbotina.	27

<b>Figura 13:</b> Foto das amostras empenadas com massa de porcelana de ossos básica (1) e com massa de porcelana de ossos com adição de 0,2% de $\text{TiO}_2$ .	28
<b>Figura 14:</b> Foto das amostras finais: 1.(0,0); 2. (0,2);, 3. (3,2); 4. (5,2); 5.(7,2); 6. (10,2).	29
<b>Figura 15:</b> Gráfico do comportamento da viscosidade da massa de porcelana de ossos em função da quantidade de dispersante concentrado adicionado, a 200 RPM..	31
<b>Figura 16:</b> Foto da impressão dos resultados da análise de cor da amostra, mostrando as 5 leituras, a média, os valores máximos e mínimos e o desvio padrão dos parâmetros $L^*$ , $a^*$ e $b^*$ .	33
<b>Figura 17:</b> Gráfico dos parâmetros $a^*$ e $b^*$ das seis diferentes amostras.	34

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Tabela de composição das matérias-primas e seus respectivos códigos, (valores expresso em porcentagem (%) de massa). A porcentagem de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{TiO}_2$ está quantificada em relação à quantidade total das outras matérias-primas.	26
<b>Tabela 2:</b> Tabela do ensaio viscosimétrico da massa cerâmica para se determinar a quantidade ideal de dispersante para se fazer a barbotina, a 200 RPM.	31
<b>Tabela 3:</b> Tabela de valores dos parâmetros $L^*$ , $a^*$ e $b^*$ das amostras de porcelana de ossos	33



## 1. Resumo

Este trabalho é inédito e tem como objetivo verificar a influência do óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) na cor da porcelana de ossos.

O óxido de ferro e o dióxido de titânio são contaminantes usualmente encontrados nas matérias-primas que podem ser utilizadas para a fabricação de porcelanas, principalmente em argilas.

Conhecendo-se a influência da adição do óxido de ferro e dióxido de titânio, é possível fazer novas formulações de porcelana de ossos para, assim, melhorar suas propriedades.

Assim, foram feitas amostras com diferentes concentrações de óxido de ferro e dióxido de titânio, em massa.

Para a preparação das amostras, foi feito um teste de viscosidade para determinar-se a quantidade ideal de dispersante para ser adicionado a massa, para que se tenha uma boa viscosidade para a preparação da barbotina. Essa barbotina foi vazada num molde de gesso. Após seco, as amostras foram queimadas num forno elétrico em atmosfera oxidante.

As amostras, após a queima, apresentaram cor bege quando o óxido de ferro e o dióxido de titânio tinham sido adicionados, sendo que quanto maior a quantidade de óxido de ferro, mais bege ficou a amostra; já a amostra que continha apenas dióxido de titânio, apresentou uma cor mais branca que a massa básica de porcelana de ossos (50% de cinza de ossos, 25% de caulim, 25% de feldspato).

Essas amostras foram sujeitas a teste de cor, no sistema  $L^*a^*b^*$  da CIE (Commission International de l'Eclairage), que determina a cor com precisão através de um gráfico.

## 2. Abstract

The main idea of this paper is to verify the influence of iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and of the titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) in the color of the bone china.

The iron oxide and the titanium dioxide are contaminants usually found in the raw materials that can be used for the porcelain manufacture, mainly in china clay.

Knowing the influence of the addition of iron oxide and titanium dioxide, it is possible to make new bone chinas' formulations and, thus, improving their properties.

Thus, samples with different concentrations of iron oxide and titanium dioxide had been made.

For the samples preparation, a viscosity test was made to determine the ideal amount of dispersant to add to the mass, to get a good viscosity for the preparation of the dispersion. This dispersion was leaked in a plaster mold. After dry, the samples had been fired in an electric furnace in oxidant atmosphere. The samples, after firing, had presented beige color when iron oxide and titanium dioxide were added, the bigger the iron oxide quantity was, more beige was the sample; since the sample contained only titanium dioxide, it presented a whiter color than the basic mass of bone china (50% of bone ash, 25% of kaolin, 25% of feldspar). These samples were subjected to a color test, in the  $L^*a^*b^*$  system of the CIE (Commission International of l'Eclairege), that precisely determines the color through a graph.

### 3. Introdução

Cerâmica é um termo que se refere a arte ou técnica de produzir artigos cerâmicos. A etimologia do termo mostra que a palavra cerâmica é derivada da palavra grega “keramos”, que significa pote cerâmico. Contudo, a palavra grega é relacionada a uma antiga palavra Sanscra, significando queimar. A palavra também é utilizada pelos gregos, como seu significado principal, como material queimado ou terra queimada<sup>[4]</sup>.

A cerâmica, às vezes, é utilizada como um termo genérico para todos os materiais queimados que possuam argila, com exceção para produtos técnicos, estruturais e refratários<sup>[4]</sup>.

A porcelana é um material cerâmico muito complexo, pois depende muito das características das matérias-primas, do processamento e da formulação.

A porcelana é definida como um material cerâmico translúcido e fino, vidrado ou não, utilizado primeiramente para fins técnicos. A palavra *china* é usualmente utilizada como sinônimo para a palavra porcelana<sup>[4]</sup>. As porcelanas são consideradas como sendo sistemas triaxiais pelo fato de sua composição básica ser composta por argila, feldspato e quartzo<sup>[7]</sup>. O quartzo pode ser substituído por alumina calcinada para se obter uma maior resistência mecânica da peça já queimada<sup>[4]</sup>. O feldspato pode ser substituído por sienita, possibilitando assim a redução da temperatura de queima e o aumento do teor de álcalis presente na fase vítrea<sup>[7]</sup>.

A porcelana de ossos pode ser incluída nessa classe, porém, de forma especial. A porcelana de ossos foi desenvolvida na segunda metade do século XVIII e no início do século XIX na Inglaterra.

A porcelana de ossos possui excelentes características por ser muito branca e translúcida. Devido a essas características, a porcelana de ossos apresenta um enorme apelo estético, fazendo com que seja apreciada ao redor do mundo inteiro, e consequentemente, tendo um enorme valor agregado.

Além dessas características, a porcelana de ossos possui uma elevada resistência mecânica se comparada a outras cerâmicas tradicionais<sup>[8]</sup>.

Na tentativa de produzir porcelanas chinesas, Josiah Spode II produziu pela primeira vez a porcelana de ossos. A composição dessa porcelana era: 50% de cinza de ossos, 25% de caulim e 25% de *cornish stone* (rocha da família dos feldspatos).

A produção deste tipo de porcelana é muito complexa, pois qualquer variação na composição ou até mesmo da temperatura de queima podem modificar as propriedades finais da peça.

A cinza de ossos, que representa metade da composição da porcelana de ossos, é muito viável, uma vez que o Brasil é um dos maiores produtores de gado do mundo. O osso é um dos principais resíduos da produção de carne e é utilizado para a fabricação de sabão. Do resíduo da fabricação de sabão, é produzida a farinha de ossos, que é amplamente utilizado com implemento agrícola e ração animal. Além disso, a farinha de osso tem baixo valor comercial.

O osso de boi é calcinado, formando a cinza de osso, cuja composição química é formada basicamente por fosfato de cálcio, que também é conhecido como hidroxiapatita (HAP). A hidroxiapatita junto com o caulim e o feldspato formam a composição básica para a fabricação de porcelana de ossos.

Assim, conhecendo a influência do óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) na cor da porcelana de ossos, é possível determinar novas formulações da mesma para tentar melhorar suas propriedades e o valor do produto.

## **4. Revisão da Literatura**

### **4.1. Barbotina**

Barbotina ou dispersão é uma suspensão líquida de matérias-primas cerâmicas particuladas, sendo algumas de dimensões coloidais<sup>[3]</sup>.

A preparação da barbotina é uma etapa essencial para se obter um produto final de qualidade.

A barbotina deve apresentar as seguintes características<sup>[7]</sup>:

- a) elevada fluidez, para que o molde todo seja preenchido, principalmente para os casos em que se tenha forma muito complexa e cheia de detalhe;
- b) elevada capacidade de perda de água, ocasionando a deposição de material particulado sólido sobre as paredes do molde e possibilitando alta produtividade.

As características da barbotina dependem do tamanho das partículas e da distribuição do tamanho de partículas, fração volumétrica de sólidos, geometria das partículas, compatibilidade com o solvente, estabilidade em função do tempo (dispersantes) e as propriedades mecânicas da dispersão (viscosidade).

### **4.2. Colagem**

A colagem é a conformação de um produto a partir de uma suspensão (barbotina), através da retirada da água por um molde de gesso, até se obter uma peça semi-rígida<sup>[3]</sup>.

Este processo é muito utilizado, principalmente para a produção de cerâmica branca.

Para se fazer a colagem, deve-se primeiramente fazer um molde de gesso. Em seguida, deve-se preparar a barbotina, para ser vazada no molde. A água da barbotina é então absorvida pelo molde devido à ação da capilaridade. Através desse fenômeno formam-se as paredes da peça a ser conformada e quanto maior o intervalo de tempo, maior é a espessura da parede obtida.

A deposição do material nas paredes do molde não se deve a decantação das partículas sólidas, e sim a adsorção da água e do aumento da concentração das mesmas. Assim, é possível obter peças que possuam as paredes laterais com a mesma espessura da parede do fundo.

Ao atingir a espessura desejada, espera-se secar a barbotina por um determinado tempo. A barbotina perde água tanto para o molde como para o ar que preenche o interior da peça. Esta perda de água faz com que haja contração e conseqüente destacamento da peça do molde.

A peça obtida através do processo de colagem deve possuir as seguintes características:

- a) distribuição uniforme da composição química e mineralógica;
- b) distribuição uniforme do tamanho de partículas;
- c) maior densidade a verde possível e resistência a verde;
- d) facilidade de remoção do molde;
- e) bom acabamento superficial;
- f) capacidade de ser manuseada após ser retirada do molde;
- g) contração uniforme e de preferência a mínima possível.

Algumas das características acima são obtidas de soluções aglomeradas, outras, de dispersas.

Uma das vantagens do processo de colagem é o fato de poder se fabricar peças com elevada complexidade da forma e a baixo custo (no caso de fabricação em baixa escala). Porém, tem como desvantagem o fato de ser limitada a fabricação de cerâmicas avançadas pelo fato de problemas de processo: caso o molde seja de gesso, pode haver contaminação da peça por gesso; e caso a barbotina não contenha matéria-prima que forneça plasticidade, a peça não terá resistência mecânica a verde.

Após retirada do molde, deixa-se a peça secar por mais um período de tempo e em seguida é levada ao forno para sua queima, onde ocorre a sinterização, ou seja, a densificação do corpo cerâmico, que é muito influenciada pelas suas características da composição e da estrutura.

#### **4.3. Dispersão**

A dispersão é a desagregação de partículas coloidais de uma suspensão<sup>[3]</sup>. Isso ocorre devido ao predomínio de forças repulsivas às atrativas entre as partículas da suspensão.

A formação de aglomerados altera significativamente a reologia da suspensão (aumenta a viscosidade da suspensão), mudando o comportamento da barbotina no preenchimento do molde e da deposição do material nas suas paredes. Além disso, afeta também o processo de colagem devido à modificação da permeabilidade da peça fabricada.



Um modo de corrigir essa situação é adicionado-se um dispersante. Assim como pode ser necessário dispersar uma suspensão, em alguns casos é necessário se fazer o oposto: adicionar flocculante como medida corretiva da reologia da suspensão.

#### 4.4. Matérias-Primas

As matérias-primas utilizadas para a fabricação da porcelana de ossos são as cinzas de ossos, o caulim e o feldspato. Além disso, dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) foram adicionados para se determinar a influência destes na coloração da porcelana de osso.



**Figura 1:** Foto das matérias-primas utilizadas para se fazer as amostras de porcelana de ossos. 1. Cinza de Osso; 2. Caulim; 3. Feldspato; 4. Óxido de Ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); 5. Óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ).

#### 4.4.1. Caulim

O caulim é uma substância argilosa friável e refratária, que serve para o fabrico de porcelana e esmaltes<sup>[9]</sup>.

O caulim é uma forma pura de argila de silicato de alumínio hidratado. A fórmula para o caulim normalmente é dada como  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mas também pode ser expressa por  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .

O caulim apresenta menos plasticidade e resistência mecânica a verde e a seco se comparado à argila comum, porém, favorece a cor branca e a translucidez das peças nas quais faz parte da composição pelo fato de possuir uma composição mais pura.

O nome caulim é derivado da palavra “Kao-Lin”, uma montanha ao norte da China, onde foi encontrado pela primeira vez uma argila muito pura e que após a queima apresenta uma coloração branca. Em inglês (Britânico) esse tipo de argila é conhecido como “china clay”, e nos demais lugares, como caulim (“kaolin”).

O caulim é composto principalmente por caulinita e/ou haloisita. Após sua queima, que ocorre por volta de  $1250^\circ\text{C}$ , apresenta uma cor branca. Dois tipos de caulim costumam ser considerados tecnologicamente:

- a) caulins residuais, que são encontrados no local em que foram formados pela ação de interperismo ou hidrotermal sobre rochas;
- b) caulins sedimentares, quando resultam do transporte, deposição e purificação de caulins primários ou argilas cauliniticas por meio de correntes de água doce e matéria orgânica.

As propriedades do caulim dependem da origem geológica. O caulim residual normalmente é constituído por quartzo, por mica moscovia e por caulinita bem

cristalizada, possui morfologia lamelar, baixa plasticidade e baixa resistência mecânica a verde ou então por misutra de caulinita e haloisita, podendo a última ser predominante em sua composição, como ocorre nos casos dos caulins brasileiros. Os caulins sedimentares normalmente são constituídos por caulinita bem ou mal cristalizada, de granulometria fina, boa plasticidade e resistência mecânica a verde razoável; possui, geralmente, baixo teor de mica e quartzo, além de 1 a 2% de dióxido de titânio.

#### 4.4.2. Feldspato

Feldspato é o nome comum dado a vários silicatos minerais duplos de alumínio e de um metal alcalino ou alcalinoterroso<sup>[10]</sup>. Os três tipos de feldspato mais utilizados são:

- a) feldspato de potássio ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ), ou ortoclásio<sup>[8]</sup>;
- b) feldspato de sódio ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ), ou albita<sup>[8]</sup>;
- c) feldspato e cálcio ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ), ou anortita<sup>[8]</sup>;

O feldspato é um dos principais fundentes utilizados na cerâmica, que permite confeccionar produtos mais densos e de baixa porosidade, além de provocar a soldagem dos grãos. O feldspato é um mineral ígneo muito comum em rochas primárias e aparece geralmente misturado com quartzo e com micas.

A albita é o feldspato que se funde à baixa temperatura (aproximadamente  $1120^\circ\text{C}$ ), e possui um intervalo de vitrificação mais restrito. A anortita é o feldspato que possui o maior ponto de fusão (aproximadamente  $1150^\circ\text{C}$ ). O ortoclásio funde de maneira incongruente  $1150^\circ\text{C}$ , formando leucita e um vidro rico em sílica, de

modo que o vidro se funde na fase cristalina, à medida que se aumenta a temperatura, apresentando um grande intervalo de vitrificação.

O feldspato puro é dificilmente encontrado na natureza. Assim, são comuns encontrar soluções sólidas de albita e anortita, que são denominadas de plagioclásio. Na mistura, o conteúdo crescente de anortita recebe a denominação de oligoclásio, andesina e labradorita<sup>[8]</sup>. As principais impurezas encontradas nesse mineral são: óxidos de cálcio, magnésio, potássio e ferro.

As indústrias cerâmicas geralmente utilizam as misturas de ortoclásio e albita, além de rochas feldspáticas contendo grande quantidade de quartzo em sua composição, com presença de caulim, que é o produto de alteração.

Pelo fato de ser fundente, o feldspato tem grande importância na indústria cerâmica, que se manifesta com o aumento da temperatura. Esse comportamento ocorre por intermédio de uma vitrificação lenta e gradual, característica de quase todos os silicatos. Na vitrificação, numa certa temperatura, a massa amolece e assume um caráter pastoso, no qual sua viscosidade diminui com o aumento da temperatura.

Além disso, o feldspato apresenta: solubilização dos grãos finos de quartzo, com formação de eutéticos nos mais baixos níveis de temperatura; e introdução de álcalis nas massas, que é indispensável no processo de vitrificação, na forma insolúvel, eliminando as operações de fritagem que seriam necessárias no caso de sais alcalino solúveis<sup>[8]</sup>.

#### 4.4.3. Cinza de ossos

A cinza de osso é a única matéria-prima da porcelana de ossos que não é derivada da terra. A cinza de osso é oriunda de ossos de gado, matéria-prima renovável.

Nos animais, o osso é formado por um processo metabólico e é uma mistura complexa de materiais orgânicos e inorgânicos. Para a produção de cinza de osso, toda carne e proteína são retirados dos ossos, que em seguida são lavados e tratados com água quente ou vapor (por exemplo, utilizando-se uma autoclave), e alguns solventes são utilizados para se eliminar a cola, a gordura e a gelatina<sup>[8]</sup>. Esse osso tratado é calcinado, onde todo o material orgânico remanescente é removido, podendo ocorrer o crescimento de grãos e a sinterização da fase inorgânica. O material resultante de todo esse processo é o fosfato de cálcio, também conhecido como hidroxiapatita, cuja composição é Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>. Sob ação do calor, a hidroxiapatita (HAP) se decompõe em β-fosfato tricálcico (β-TCP), cal (CaO) e água<sup>[8]</sup>, de acordo com a reação abaixo:



Hidroxiapatita                      β-TCP

Atualmente, as cinzas de ossos são produzidas através de ossos de bois pelo fato dos ossos obtidos a partir desses animais apresentarem alto grau de pureza. Ossos de outros animais e até mesmo de seres humanos não são considerados adequados pelo fato de apresentarem impurezas (apresentam alto teor de óxido de ferro, o que pode influenciar na coloração da porcelana).

#### 4.4.4. Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio, cuja composição é  $\text{TiO}_2$ , é um importante pigmento. A melhor qualidade é produzida a partir da ilmenita, e possui um maior preço do que muitos pigmentos brancos<sup>[1]</sup>.

O dióxido de titânio é um bom refratário e isolante elétrico. O dióxido de titânio também é utilizado para a fabricação de sensores de oxigênio<sup>[2]</sup>.

#### 4.4.5. Óxido de Ferro

O óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) é encontrado em abundância sob a forma do mineral hematita, ou produzida pela calcinação do sulfato de ferro. Possui uma densidade específica de 5,20, e ponto de fusão de  $1550^\circ\text{C}$ . O óxido de ferro é utilizado como pigmento com os seguintes nomes: vermelho da Índia, vermelho pêsco e óxido do Golfo Pérsico.

O óxido de ferro marrom é produzido pelo sulfato ferroso e carbonato de sódio, e não é um óxido puro, apesar de possuir fórmula química  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . É também chamado de subcarbonato de ferro, e é utilizado para a produção de vidros verdes., para pinturas e para borrachas. O óxido de ferro amarelo, também conhecido como amarelo ferrítico ou amarelo de Marte, utilizado como pigmento, é o  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  com adição de 2 a 12% de sulfato de cálcio. O óxido de ferro amarelo é produzido pela precipitação de hidróxido ferroso do sulfato de ferro e do cal e depois é oxidado para o óxido amarelo. O óxido de ferro preto, óxido ferroferrítico, ou óxido de ferro magnético, é um pó amorfo preto-avermelhado, cuja fórmula é  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . O

óxido de ferro preto é utilizado como pigmento para compostos polidores e aços descarbonizados. Esse material fino utilizado como pigmento é chamado de preto magnético, e quando for utilizado para polimento, é chamado de rupe preto<sup>[1]</sup>.

#### 4.5. Hidroxiapatita

A hidroxiapatita (HAP), além de ser utilizada para a fabricação de porcelanas de ossos, também pode ser utilizada para a fabricação de biomateriais ou biocerâmicas, pelo fato de ser compatível com os ossos humanos<sup>[8]</sup>.

O fosfato de cálcio é o principal constituinte dos ossos, e possui composição e estrutura similar aos minerais do grupo das apatitas, cujo termo  $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X})$  se refere ao grupo de diferentes minerais que são encontrados naturalmente na Terra. As principais variações da apatita dependem do íon  $\text{X}^-$ , que podem ser:  $\text{OH}^-$ , formando a hidroxiapatita;  $\text{F}^-$ , formando a fluorapatita; e  $\text{Cl}^-$ , formando a clorapatita<sup>[8]</sup>.

## **5. Materiais e Métodos**

### **5.1. Matérias-primas**

Para o experimento, foram utilizadas as seguintes matérias primas:

- cinza de ossos;
- caulim;
- feldspato;
- óxido de ferro;
- dióxido de titânio.

Com essas matérias-primas foram feitas 6 diferentes amostras a partir de uma massa básica de porcelana de ossos (50% de cinza de ossos, 25% de caulim e 25% de feldspato), com diferentes concentrações de óxido de ferro e dióxido de titânio.

### **5.2. Análise da Viscosidade**

As suspensões de matérias-primas em água que são utilizadas no processo de colagem necessitam ter uma importante propriedade para que a colagem ocorra com sucesso: a viscosidade.

Para isso, foram feitas as medidas da viscosidade no viscosímetro Brookfield, de modelo DVII+, do LPC (Laboratório de Processos Cerâmicos) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.





**Figura 2:** Foto do viscosímetro Brookfield modelo DVII+.

Para o teste de viscosidade, primeiramente foi utilizado 250g de uma massa de porcelana de osso para se preparar uma suspensão com 51% de sólidos em volume. Foi considerado que a massa tinha uma densidade de  $2,6 \text{ g/cm}^3$ , que é uma densidade considerada padrão. Através da equação abaixo, foi determinado volume de sólidos que as 250g de massa ocuparia.

$$\rho = m / V$$

Onde:  $\rho$  é a densidade;

$m$  é a massa;

$V$  é o volume.

Com isso, foi calculado que o volume de sólidos foi de 96,15 mL.

Em seguida foi feito um cálculo para se determinar a quantidade de água que seria necessária para se ter uma solução com 51% em volume de sólidos. A quantidade de água necessária foi de 92,38 mL de água.

A água foi colocada num frasco com uma quantidade de seixos de alumina adequada para que fosse bem homogeneizada num moinho. Aos poucos, foi se adicionado o pó da massa cerâmica, que era misturado manualmente. Esse frasco com a suspensão foi colocado num moinho e misturado por 20 minutos para que ocorresse a homogeneização da massa.

Aos poucos (de 0,01 e, 0,01 mL) foi adicionando-se o dispersante Dispex N40 concentrado (Poliacrilato de Sódio) e misturando-se manualmente até que se atingisse uma viscosidade boa para que se começasse a fazer a leitura da viscosidade da suspensão no viscosímetro. Foi se adicionando mais dispersante (0,01 mL) e se fazendo a leitura da viscosidade até que a viscosidade começasse a aumentar. A cada adição de dispersante, a suspensão era colocada no moinho para que ocorresse a homogeneização da mesma.

Foi construído então um gráfico da viscosidade (mPas) em função da quantidade de dispersante (em ml), para que fosse determinado a quantidade ideal de dispersante para que fosse feita a barbotina.

Feito isso, foram feitas as barbotinas de todas as massas para se fazer o processo de colagem.

### 5.3. Análise de cor

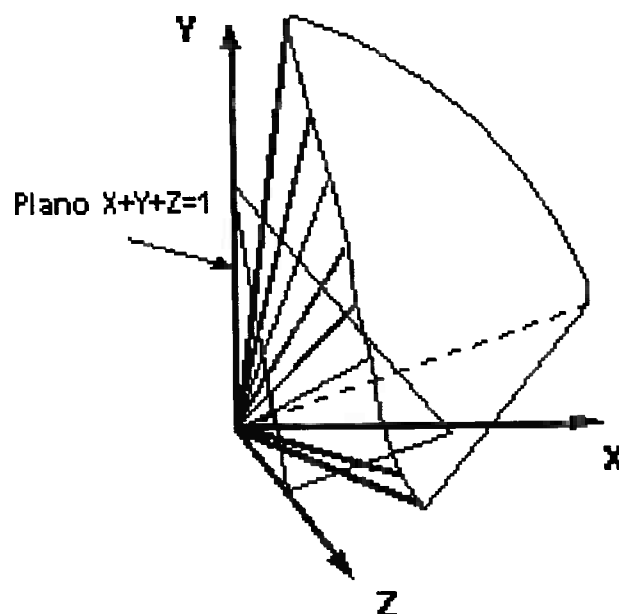
Para se determinar a cor das amostras de porcelana de ossos foram realizados testes na Cebrace Cristal Plano de Jacareí. Foi utilizado um aparelho da marca Minolta, do modelo CR210. O iluminante utilizado neste teste foi o D65, que equivale a deixar um objeto, a luz do dia, aquecido a 6500K. Primeiramente é incidido esse feixe de luz numa amostra padrão para utilizá-la como referencial da cor branca.

Este aparelho utiliza o sistema CIELab (Commission International de l'Eclairege – CIE).

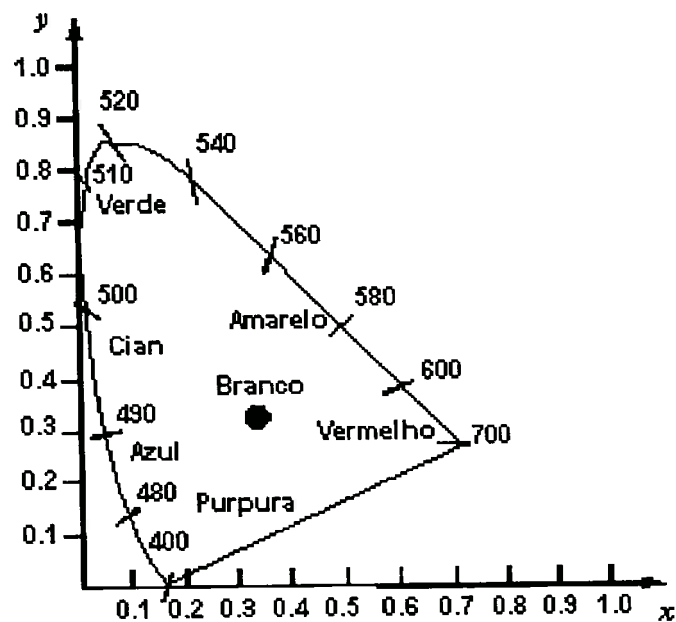
Neste teste, um canhão de luz emite uma luz branca, que é refletida pelo material a ser analisado. As diferentes energias de radiação (diferentes cores) que são refletidas pelas amostras são recebidas por um sensor, que fica no próprio canhão de luz, que compara com uma amostra padrão e transforma esses dados num gráfico cartesiano. Com essa medida é possível determinar a cor do material analisado com exatidão.

Como a visualização do gráfico cartesiano não é a das mais fáceis para se analisar, a CIE propõe normas através de transformações matemáticas, uma adaptação para os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ .

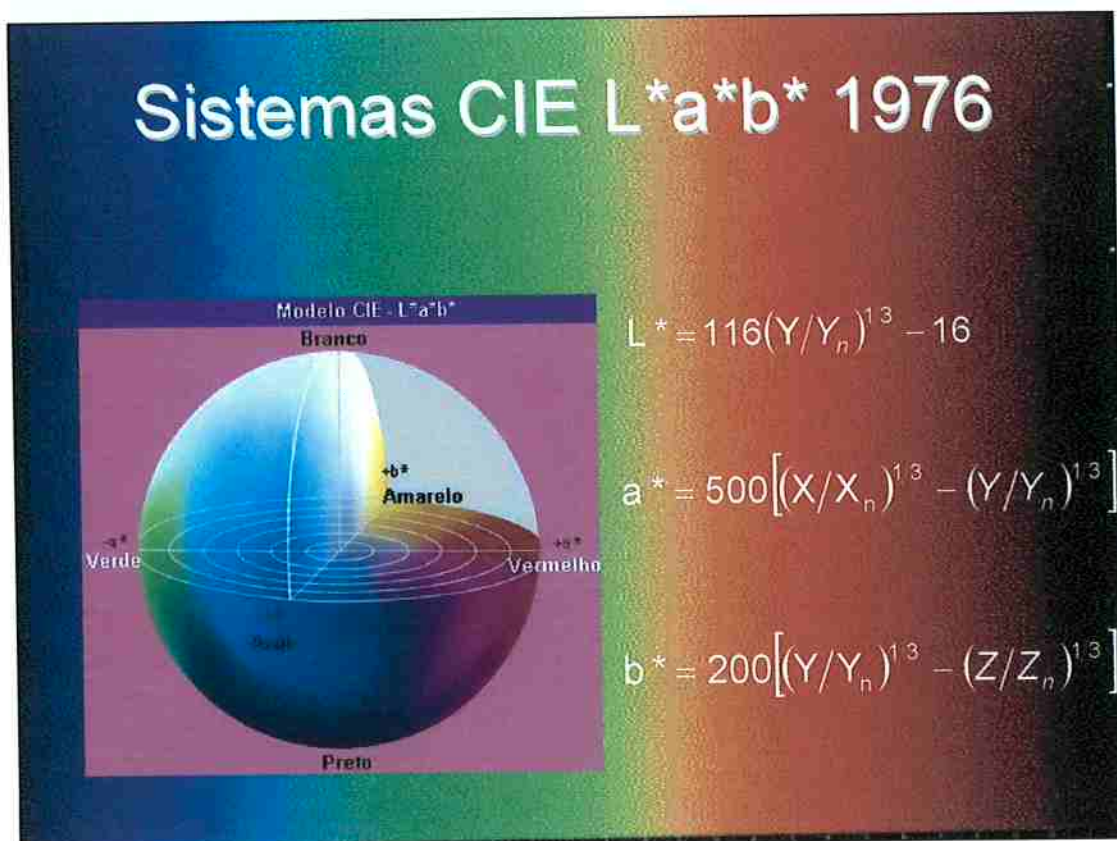
O sistema  $L^*a^*b^*$  é um dos sistemas de muitas cores que pode ser utilizado para este tipo de medida. Esse tipo de medida é escolhido nas indústrias porque é o melhor método para quantificar a cor perceptível pelo olho humano<sup>[8]</sup>.  $L^*$  é um índice de brilho,  $+a^*$  é um índice de vermelho,  $-a^*$  é um índice de verde,  $+b^*$  é um índice de amarelo e  $-b^*$  é um índice de azul. Quanto mais próximo de zero for os parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ , mais alvo é o objeto analisado. Já em relação ao parâmetro  $L^*$ , quanto mais próximo de 100, mais branco é o objeto; e quanto mais próximo de 0, mais negro é o objeto.



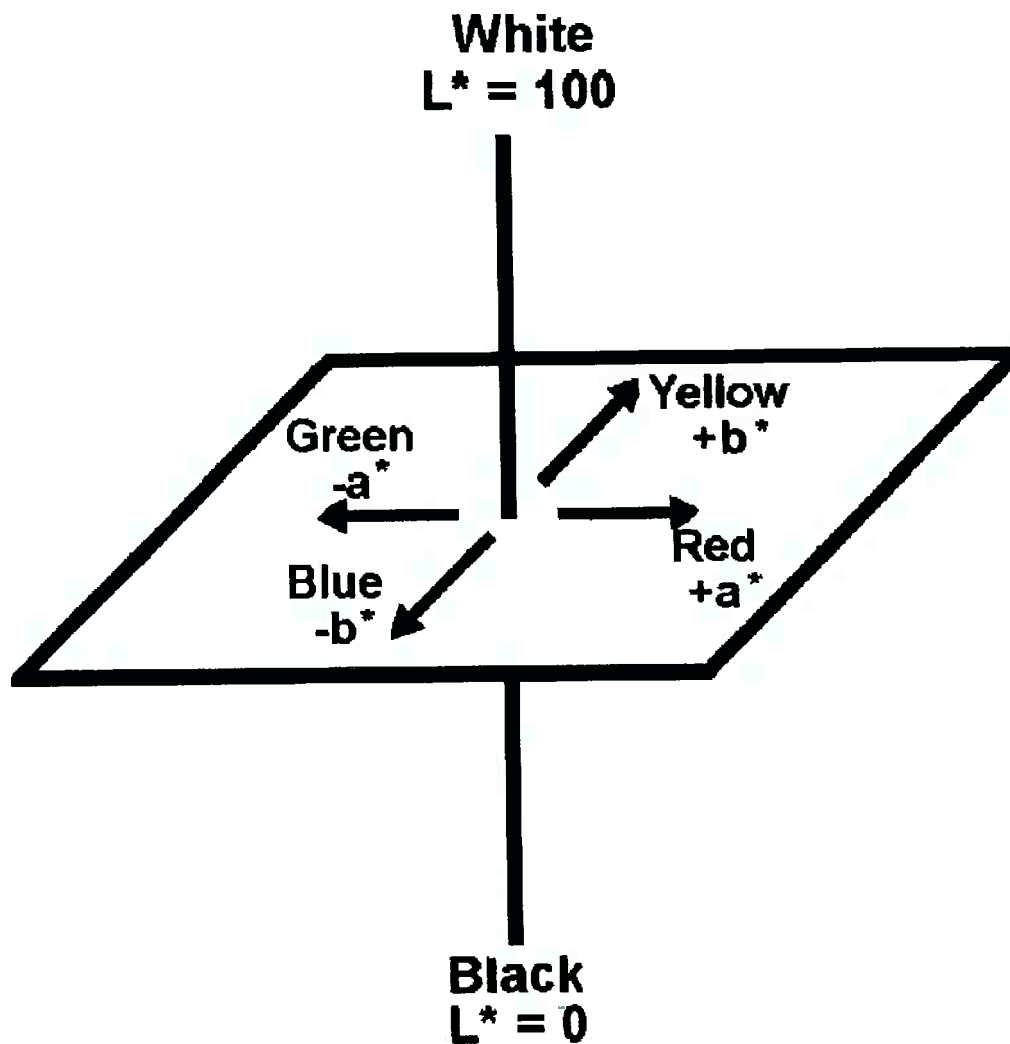
**Figura 3:** Figura que mostra as cores no sistema cartesiano XYZ da CIE<sup>[16]</sup>.



**Figura 4:** Figura que mostra o diagrama de cromaticidade do CIE retirando-se o eixo do brilho<sup>[16]</sup>.



**Figura 5:** Figura que mostra a referência de cores no sistema CIE L\*a\*b\* e as fórmulas de como foram calculadas a partir do sistema cartesiano.



**Figura 6:** Figura que mostra a relação entre as cores e luminescência no sistema  $L^*a^*b^*$  <sup>[15]</sup>.

#### 5.4. Preparação das massas

A primeira coisa a ser feita foi calcinar os ossos triturados de bois. Os ossos foram calcinados num forno elétrico a  $700^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $1^\circ\text{C}$  por minuto, permanecendo no patamar por um período de 4 horas. A taxa de resfriamento do mesmo foi de  $40^\circ\text{C}$  por minuto.

Enquanto o osso era calcinado, foi preparado um molde de gesso para se fazer a colagem de amostras.



**Figura 7:** Foto do osso antes de ser calcinado.



**Figura 8:** Foto do osso calcinado.

Em seguida, o osso calcinado foi colocado, junto com água, num moinho de bolas num período de 24 horas para que o osso calcinado fosse totalmente moído. A moagem ocorre pois os seixos de alumina giram no interior do frasco no moinho,

gerando atrito. Para se ter uma boa eficiência no processo, é necessário colocar a quantidade de seixos de alumina ideal para cada moinho, assim como a relação ideal em peso dos mesmos. A quantidade de água é outro fator que influi na eficiência da moagem. Quanto maior quantidade de água, mais eficiente é o processo de moagem. Outro fator que influencia no resultado é a velocidade do moinho: o moinho tem que estar girando em uma velocidade em que os seixos de alumina girem para poder causar o atrito, moendo assim as partículas sólidas das cinzas de ossos.



**Figura 9:** Foto dos seixos de alumina.

Após a moagem, esse material é colocado num becker e em seguida levado para a estufa (secador), que fica a uma temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$ , até que fique totalmente seco.





**Figura 10:** Foto do moinho.

Quando a cinza de osso estiver totalmente seca, inicia-se a preparação da massa. As cinzas de ossos são primeiramente moídas no almofariz, com a ajuda do pistilo. Foram feitas 6 amostras diferentes, sendo que a massa básica de porcelana de ossos possuía a seguinte composição em massa: 50% de cinza de ossos, 25% de caulim e 25% de feldspato potássico. A diferença entre as 6 amostras se deve a diferente quantidade de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) que foram adicionados a massa básica. De acordo com a quantidade de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e de  $\text{TiO}_2$  que foram adicionados à massa básica, foi dada um código para cada massa (10 x X% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 10 x Y% de  $\text{TiO}_2$ ).

Matéria-Prima	Código da Composição					
	(0,0)	(0,2)	(3,2)	(5,2)	(7,2)	(10,2)
Cinza de Ossos (%)	50	50	50	50	50	50
Caulim (%)	25	25	25	25	25	25
Feldspato (%)	25	25	25	25	25	25
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	0	0	+0,3	+0,5	+0,7	+1,0
$\text{TiO}_2$ (%)	0	+0,2	+0,2	+0,2	+0,2	+0,2

**Tabela 1:** Tabela de composição das matérias-primas e seus respectivos códigos, (valores expresso em porcentagem (%) de massa). A porcentagem de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  está quantificada em relação à quantidade total das outras matérias-primas.

As massas (0,0), (0,2), (3,2), (5,2), (7,2) e (10,2) foram colocadas em frascos com seixos de alumina e água para que fossem moídas e homogeneizadas no moinho, por um período de 24 horas. Em seguida, as massas sofreram o mesmo processo que as cinzas de ossos sofreram após a moagem: foram colocados num becker para em seguida serem colocados numa estufa a  $110^\circ\text{C}$  para que fossem secas.

Após a secagem, as massas foram moídas no almofariz com ajuda do pistilo.

Em seguida, foi preparada uma barbotina com uma das massas para que pudessem descobrir a quantidade de dispersante necessária para que a massa atinja uma boa fluidez para que fosse feito o processo de colagem.

Quando foi descoberta a quantidade ideal de dispersante necessária para que a massa atingisse uma ótima fluidez para que o processo de colagem ocorresse adequadamente, as demais amostras foram preparadas.



**Figura 11:** Foto do molde de gesso.



**Figura 12:** Foto do molde de gesso preenchido com a barbotina.

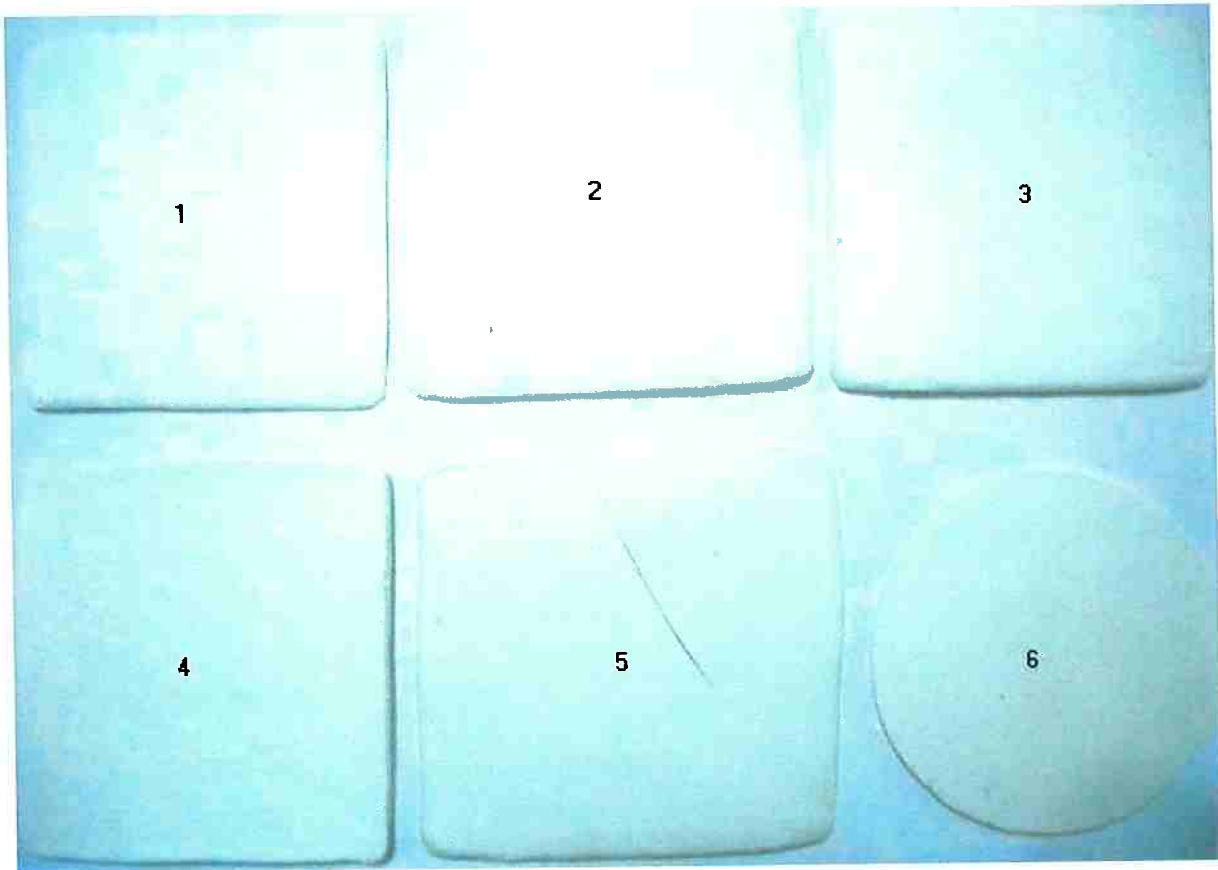
Foram feitos os processos de colagem para todas as amostras. Quando as amostras ficaram secas, foi feito um acabamento nelas através de uma lixa e uma bucha molhada. Para as amostras terem uma superfície mais lisa, e, assim, o teste de cor fosse feito adequadamente.

Primeiramente, as amostras com a massa de porcelana de ossos básica e a amostra com massa de porcelana de ossos básica com adição de 0,2% de dióxido de titânio foram queimadas a  $1280^\circ\text{C}$  no forno elétrico em atmosfera oxidante, com uma taxa de  $2^\circ\text{C}$  por minuto de aquecimento, permanecendo no patamar por uma hora e resfriando a uma taxa de  $40^\circ\text{C}$  por minuto. Neste caso, as amostras ficaram empenadas.



**Figura 13:** Foto das amostras empenadas com massa de porcelana de ossos básica (1) e com massa de porcelana de ossos com adição de 0,2% de  $\text{TiO}_2$ .

Assim, as amostras foram queimadas à  $1280^\circ\text{C}$  num forno elétrico, em atmosfera oxidante, com uma taxa de aquecimento de  $1^\circ$  por minuto, ficando no patamar por uma hora e resfriando a uma taxa de  $2^\circ\text{C}$  por minuto.



**Figura 14:** Foto das amostras finais: 1.(0,0); 2. (0,2); 3. (3,2);  
4. (5,2); 5.(7,2); 6. (10,2).

Essas amostras foram levadas a Cebrace, em Jacareí, onde o teste de cor foi feito para cada amostra. Com o resultado dos testes de cor, é possível descobrir o efeito do óxido de ferro e do dióxido de titânio na coloração da porcelana de ossos.

## 6. Resultados e Discussão

### 6.1. Análise da Viscosidade

Foi preparada uma suspensão da massa (0,2), ou seja, com a massa básica de porcelana de ossos com adição de 0,2% de dióxido de titânio, contendo 51% de sólidos em volume. A quantidade de massa seca utilizada nesse procedimento foi de 200 g. Esta suspensão foi colocada num moinho de bolas por 20 minutos para ocorrer a homogeneização da massa.

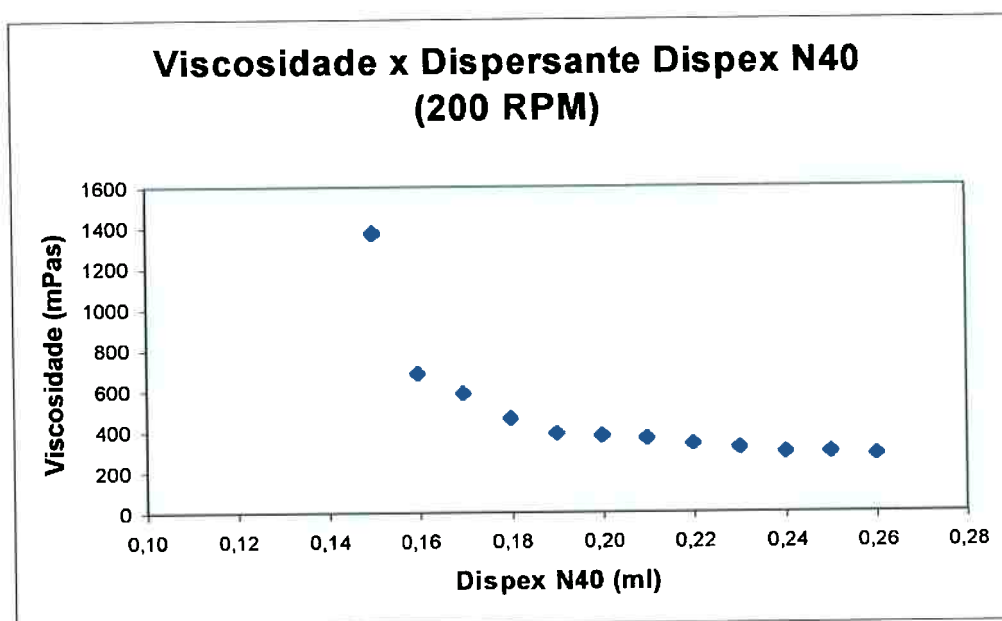
Em seguida foi adicionado-se o dispersante Dispex N40 (Poliacrilato de sódio) concentrado, de 0,01 ml em 0,01 ml, até que se conseguisse uma viscosidade onde seria possível medi-la no viscosímetro Brookfield. Ao atingir uma boa viscosidade, foi colocado no moinho para que se homogeneizasse a massa por um período de 20 minutos. Foi feita a medida no viscosímetro, utilizando-se o spindle cônico 27. As medidas eram feitas da seguinte forma: iniciava-se com uma rotação de 200 RPM e fazia a medida por 1 minuto, em seguida a 180 RPM, com o mesmo procedimento, depois com 160, 140, 120, 100 e 90 RPM; Ao terminar esse procedimento, fazia-se o mesmo procedimento, porém com a rotação crescente.

Foi visto que o comportamento da massa a 200 RPM, a primeira leitura de cada medida, era adequada para se ver o comportamento da massa. E assim foi montada uma tabela com a viscosidade (mPas) e com a quantidade de dispersante para a massa.

Dispex N40 Concentrado (mL)	Viscosidade (mPas)
0,15	1375
0,16	685
0,17	588
0,18	465
0,19	391
0,20	380
0,21	368
0,22	340
0,23	320
0,24	298
0,25	299
0,26	286

**Tabela 2:** Tabela do ensaio viscosimétrico da massa cerâmica para se determinar a quantidade ideal de dispersante para se fazer a barbotina, a 200 RPM.

Através dessa tabela foi possível construir um gráfico que mostra o comportamento da viscosidade da massa a cada vez que era adicionado 0,01 ml dispersante concentrado.



**Figura 15:** Gráfico do comportamento da viscosidade da massa de porcelana de ossos em função da quantidade de dispersante concentrado adicionado, a 200 RPM.

Assim, pode-se observar com mais facilidade o comportamento da viscosidade da massa cerâmica em função da quantidade de dispersante Dispex N40 concentrado adicionado.

Pelo gráfico da viscosidade, pode-se observar que, a partir de 0,15 ml de dispersante adicionado, ao se adicionar mais 0,01 ml do mesmo, a suspensão teve uma grande queda de viscosidade, ou seja, teve uma grande dispersão. A cada 0,01 ml de dispersante adicionado, menor ficava a viscosidade, até que se atingiu a estabilidade.

A quantidade ideal de dispersante utilizado para este caso foi de 0,17 ml de dispersante Dispex N40 concentrado para cada 200 g de massa seca, ou seja, a quantidade de dispersante concentrado (mL) para cada grama de massa foi de  $8,5 \cdot 10^{-4}$  mL/g. Com essa relação de quantidade de Dispex N40 concentrado para essa quantidade de massa, foi possível se preparar as barbotinas para todas as 6 diferentes composições de massa de porcelana de ossos.

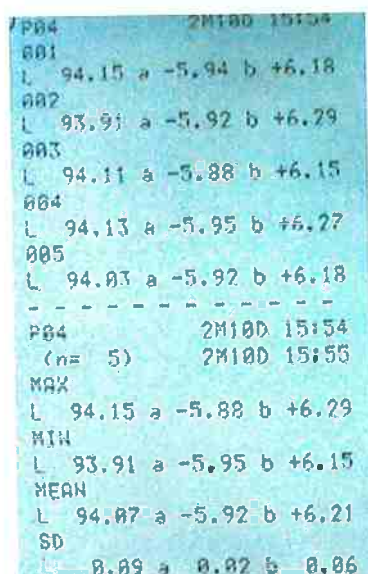
A curva de viscosidade da massa de porcelana de ossos formou uma suspensão estável, o que a torna boa para se fabricar peças por colagem.

## **6.2. Análise de cor**

As análises da cor foram realizadas nas 6 diferentes amostras para se verificar a influência do óxido de ferro e do dióxido de titânio na cor da porcelana de ossos. Os resultados expressos na tabela mostram as médias de 5 leituras de cada amostra, feitos em 5 diferentes pontos das mesmas, dos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ .

Os resultados foram obtidos instantaneamente, e impressos (figura 16).





**Figura 16:** Foto da impressão dos resultados da análise de cor da amostra, mostrando as 5 leituras, a média, os valores máximos e mínimos e o desvio padrão dos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ .

Amostra	$L^*$	$a^*$	$b^*$
(0,0)	94,07	-5,92	6,21
(0,2)	94,15	-5,87	6,05
(3,2)	93,70	-5,99	7,90
(5,2)	91,40	-5,61	8,87
(7,2)	88,00	-5,18	8,54
(10,2)	89,59	-5,58	10,60

**Tabela 3:** Tabela de valores dos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  das amostras de porcelana de ossos

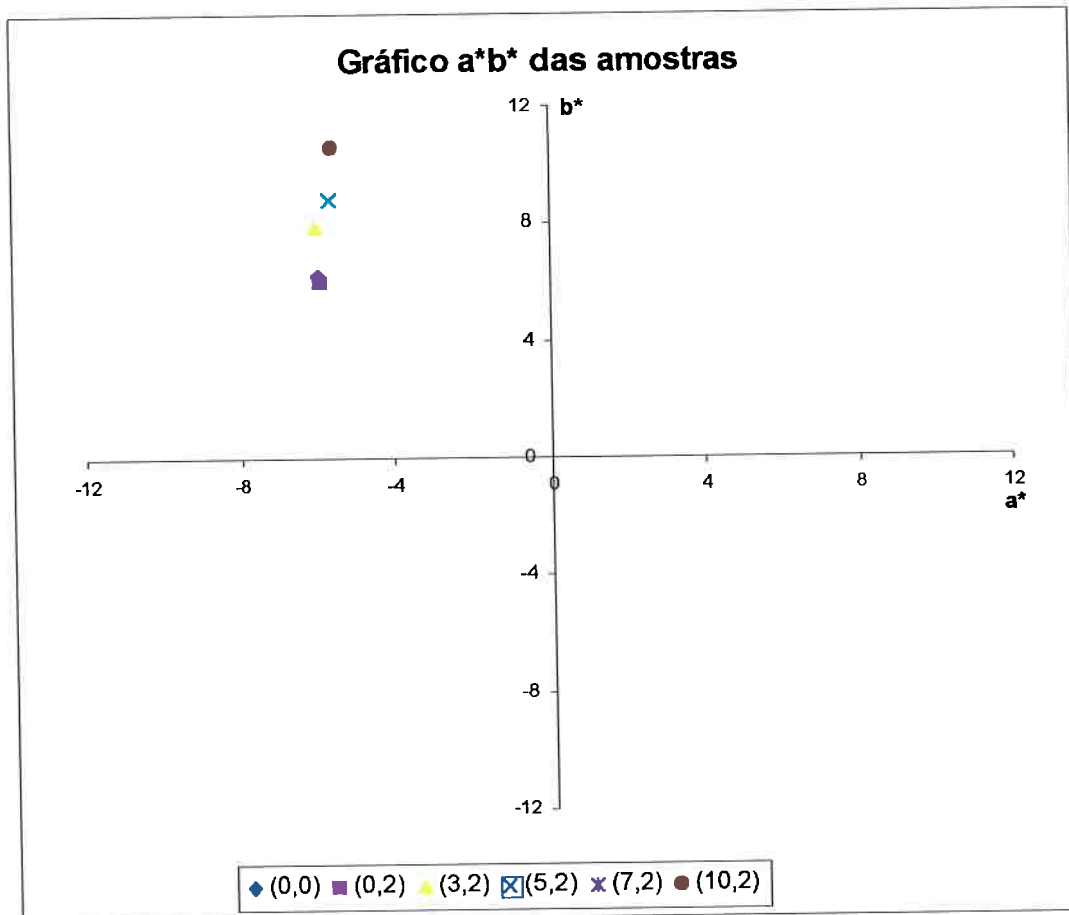
Pela tabela acima, pode observar que as amostras tinha alto brilho (todos com o parâmetro  $L^*$  maior do que 89,59, de uma escala que vai até 100).

Analisando o parâmetro  $a^*$ , pode observar que em todas as amostras é negativo o valor, ou seja, tende para a cor verde.

Analisando o parâmetro  $b^*$ , pode observar que os valores de todas as amostras são positivos, ou seja, tende à cor amarela.

Com esses dados, foi construído um gráfico para melhor entender o comportamento da cor da massa em função da adição de óxido de ferro e dióxido de

titânio, considerando-se apenas os parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  de todas as amostras, pois estes parâmetros que estão relacionados a cor das amostras é o objeto de estudo deste trabalho.



**Figura 17:** Gráfico dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  das seis diferentes amostras.

Analisando o gráfico com os valores dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  de todas as amostras, é possível observar com mais clareza se a adição de diferentes quantidades de óxido de ferro e de dióxido de titânio influem na cor das porcelanas de ossos.

Pelo gráfico, é possível observar que o ponto a amostra com a massa básica de porcelana de ossos com adição de 0,2% em massa de dióxido de titânio está

mais próximo do ponto (0,0) do que a amostra com massa básica de porcelana de ossos pura.

Adicionando-se óxido de ferro em diferentes proporções e 0,2% de dióxido de titânio em massa, as amostras tendem a ficarem mais amareladas, distanciando-se assim do ponto (0,0) do gráfico.

O ponto mais próximo do ponto (0,0) do gráfico é a amostra que teve apenas dióxido de titânio adicionado, assim, ela tem uma cor mais alva que as demais amostras, pois o ponto (0,0) do gráfico representa a cor branca que foi adotada como padrão ao se utilizar o iluminante D65 numa amostra cerâmica esmaltada, que equivale a deixar a amostra exposta a uma iluminação do dia estando esta amostra a 6500K.

O aumento do teor de óxido de ferro, deixando constante a concentração de dióxido de titânio (0,2% em massa sobre a massa básica de porcelana de ossos), leva a formação de uma porcelana com tons de creme em atmosfera oxidante (forno elétrico). Desta forma, o controle das impurezas nas matérias-primas se faz necessário, como ocorre nas porcelanas triaxiais.

## 7. Conclusão

- I. A queima das amostras necessitam de um grande controle na taxa de aquecimento e de resfriamento para não empenar.
- II. A adição de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) influem na cor da porcelana de ossos.
- III. A adição de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) fez com que a porcelana de ossos ficasse mais alva, ou seja, mais branca.
- IV. A adição de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) fez com que a porcelana de osso apresente cor bege.

## 8. Sugestões para trabalhos futuros

A coloração final de materiais feitos de porcelana de ossos pode ser alterada através da introdução de outros metais de transição em sua composição.

Pelo fato das amostras de porcelana de ossos terem o valor do parâmetro  $b^*$  do sistema  $L^*a^*b^*$  positivo, ou seja, tendem ao amarelo, a adição de pigmentos azul vai tornar a porcelana de ossos mais branca, pois vai fazer com o valor do parâmetro  $b^*$  diminua, tendendo a zero. A introdução de íons de cobalto pode levar a porcelana a ficar mais azulada, podendo se aproximar do branco, tornando assim a porcelana mais alva.

## 9. Referências Bibliográficas

- [1] Brady, G. S.; Clauser, H. R. – “Materials Handbook – An Encyclopedia for Managers, Technical Professionals, Purchasing and Production Managers, Technicians, Supervisors, and Foremen”, McGraw-Hill International Editions, 12<sup>th</sup> edition.
- [2] Chiang, Y.; Birnie III, D.; Kingery, W. D. – “PHYSICAL CERAMICS – Principles for Ceramic Science and Engineering”, Juhn Wiley & Sons, Inc. , 1997.
- [3] Van Vlack, L. H. – “Propriedades dos Materiais Cerâmicos”, Editada Edgard Blücher Ltda, 1973.
- [4] Haber, R. A.; Smith, P. A. – “Overview of Tradicional Ceamics”, Engineered Materials Handbook, vol. 4, ASTM International, 1991.
- [5] <http://www.potteries.org/types/bonechina.htm>  
(data: 12/02/2006)
- [6] [http://www.centraldaceramica.com.br/Central/web/informa/dicas/Glossario\\_de\\_termos.htm](http://www.centraldaceramica.com.br/Central/web/informa/dicas/Glossario_de_termos.htm)  
(data: 12/02/2006)
- [7] Guimarães, K. L. – “Obtenção de cerâmica a partir de porcelana e vidros reciclados”, 2000.
- [8] Miyahara, R. Y. – “Desenvolvimento de porcelana de osso a partir de matérias-primas brasileiras”, 2005.
- [9] Novo Dicionário Brasileiro Melhoramentos Ilustrado, 5<sup>a</sup> edição, vol. II.
- [10] Novo Dicionário Brasileiro Melhoramentos Ilustrado, 5<sup>a</sup> edição, vol. III.
- [11] Novo Dicionário Brasileiro Melhoramentos Ilustrado, 5<sup>a</sup> edição, vol. IV.
- [12] [http://www.turnerpottery.com/glossary\\_of\\_ceramic\\_terms.htm](http://www.turnerpottery.com/glossary_of_ceramic_terms.htm)  
(data: 12/02/2006)

[13] <http://www.ctioa.org/info/pdf/glossary.pdf>

(data: 12/02/2006)

[14] <http://www.cie.co.at/cie>

(data: 12/02/2006)

[15] <http://www.hunterlab.com>

(data: 12/02/2006)

[16] <http://www.if.ufrj.br/teaching/luz/cor.html>

(data: 12/02/2006)