

Satiko Hirakata

Avaliação da Modificação das Formulações de Porcelana de Osso: Formação de Fases e Sinterização.

SÃO PAULO
2008

Satiko Hirakata

Avaliação da Modificação das Formulações de Porcelana de Osso: Formação de Fases e Sinterização

Trabalho de Formatura Apresentado
ao Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo

Áreas de concentração:
ENGENHARIA DE MATERIAIS
CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
CERÂMICOS

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

SÃO PAULO

2008

Agradecimentos

Aos meus pais e minhas irmãs, que me deram todo o apoio e todas as condições para que eu pudesse levar o curso, além de toda a dedicação e paciência que tiveram todos estes anos.

Ao professor Douglas Gouvêa pela oportunidade da iniciação científica, e por toda a paciência na orientação deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC), Carola Patrícia Castilho Loschiavo, Flavia da Silva Batista, Gilberto José Pereira, Silvio Miranda Brito, Fausto Mori Viana e José Marcos Stelzer Entringer, sem os quais este trabalho não teria sido concluído, e por toda a disposição de auxiliar nas atividades realizadas.

Às pessoas que me ajudaram no Laboratório de Metalografia, Rodrigo Faveret Signorelli, Antonio Lívio da Silva Nunes e Dairo Hernan Mesa Granjales, por toda atenção e generosidade na preparação de amostras para microscopia.

À Juliana Livi Antoniassi do Laboratório de Caracterização Tecnológica, pela atenção e pela ajuda na realização dos ensaios de difração de raios x. Ao professor Henrique Kahn pelas análises realizadas em seu laboratório.

A todos os meus amigos de graduação pelos bons momentos passados na faculdade, que tornaram uma ótima experiência a minha trajetória acadêmica.

Resumo

O consumo interno de carne bovina no Brasil gera grandes quantidades de ossos como resíduos, que não são muito bem reaproveitados. Este tipo de resíduo tem sido estudado como principal componente das matérias primas na fabricação de porcelanas de osso, muito conhecida na Europa. No Brasil, a produção deste tipo de porcelana é limitada pelo tipo de matéria prima encontrada no país e pela sua composição química, obtendo resultados diferentes das porcelanas Inglesas. Desta forma, este trabalho tem como objetivo analisar porcelanas de osso feitas com diferentes proporções de matéria prima, sendo estas: osso de boi calcinado, feldspato (ortoclásio) e caulim; quanto à sua temperatura de sinterização e às possíveis variações nas fases formadas. Estudou-se cinco composições diferentes, e fez-se análises de porosimetria, dilatometria, difração de raios x, e microscopia eletrônica de varredura. A partir destes ensaios foi possível concluir que a composição estudada com maior teor de ossos bovinos calcinados obteve menor temperatura de sinterização sem mudança de fases na amostra.

Abstract

The internal consumption of bovine meat in Brazil produces large quantities of bone as residue, which are not well reused. This residue has been studied as raw materials main component in bone china manufacture, very known at Europe. In Brazil, the manufacture of this china is limited by the type of raw material found in the country and your chemical composition, achieving different results from English china. This paper aims the study of different raw materials proportion (bone ash, potash feldspar and china clay) and its influence at the firing temperature and the possible formed phases. Five different compositions have been studied, and the analysis made were porosimetry, dilatometry, x ray diffraction and scanning electron microscopy. The obtained results brought the conclusion that samples with the highest amount of bone ash had the lowest firing temperature and showed no phases change.

Lista de Figuras

Figura 1 - Mercúrio em contato com um sólido poroso, onde D é o diâmetro do poro, e θ é o ângulo de contato.....	10
Figura 2 - Esquema simplificado do funcionamento do MEV.....	13
Figura 3 - Análise da porosidade da amostra de composição 50% Osso, 25% Feldspato, 25% Caulim, para as diferentes temperaturas de queima.....	24
Figura 4 - Análise da porosidade da amostra de composição 50% Osso, 20% Feldspato, 30% Caulim, para as diferentes temperaturas de queima.....	25
Figura 5 - Análise da porosidade da amostra de composição 40% Osso, 25% Feldspato, 35% Caulim, para as diferentes temperaturas de queima.....	25
Figura 6 - Análise da porosidade da amostra de composição 60% Osso, 20% Feldspato, 20% Caulim, para as diferentes temperaturas de queima.....	26
Figura 7 – Difratograma de raios x de uma amostra de porcelana de osso queimada a 1245°C, utilizado como referência [9].....	28
Figura 8 – Difratograma de raios x de uma amostra de feldspato de potássio, utilizado como referência [10].....	29
Figura 9 – Difratograma de raios x da amostra de composição 50% Osso, 25% Feldspato, 25% Caulim.....	30
Figura 10 - Difratograma de raios x da amostra de composição 50% Osso, 20% Feldspato, 30% Caulim.....	30
Figura 11 - Difratograma de raios x da amostra de composição 50% Osso, 30% Feldspato, 20% Caulim.....	31
Figura 12 - Difratograma de raios x da amostra de composição 40% Osso, 25% Feldspato, 35% Caulim.....	31
Figura 13 – Difratograma de raios x da amostra de composição 60% Osso, 20% Feldspato, 20% Caulim.....	32
Figura 14 - Curvas de dilatometria de amostras com diferentes composições	33
Figura 15 - Micrografia da amostra de composição 50% osso, 25% feldspato e 25% caulim, queimada a 1250°C, com emissão de elétrons secundários. Aumento de 250x.....	35
Figura 16 - Micrografia da amostra de composição 50% osso, 25% feldspato e 25% caulim, queimada a 1250°C, com emissão de elétrons retroespalhados. Aumento de 650x.....	35
Figura 17 - Micrografia da amostra de composição 50% osso, 20% feldspato e 30% caulim, queimada a 1250°C, com emissão de elétrons secundários. Aumento de 250x.....	36
Figura 18 - Micrografia da amostra de composição 50% osso, 20% feldspato e 30% caulim, queimada a 1250°C, com emissão de elétrons retroespalhados. Aumento de 650x.....	36
Figura 19 - Micrografia da amostra de composição 50% osso, 30% feldspato e 20% caulim, queimada a 1250°C, com emissão de elétrons secundários. Aumento de 250x.....	37
Figura 20 - Micrografia da amostra de composição 50% osso, 30% feldspato e 20% caulim, queimada a 1250°C, com emissão de elétrons retroespalhados. Aumento de 500x.....	37
Figura 21 - Micrografia da amostra de composição 40% osso, 25% feldspato e 35% caulim, queimada a 1250°C, com emissão de elétrons secundários. Aumento de 250x.....	38
Figura 22 - Micrografia da amostra de composição 40% osso, 25% feldspato e 35% caulim, queimada a 1250°C, com emissão de elétrons retroespalhados. Aumento de 650x.....	38
Figura 23 – Micrografia da amostra de composição 60% osso, 20% feldspato e 20% caulim, queimada a 1200°C, com emissão de elétrons secundários. Aumento de 250x.....	39

Figura 24 - Micrografia da amostra de composição 60% osso, 20% feldspato e 20% caulim, queimada a 1200°C, com emissão de elétrons retroespalhados. Aumento de 650x.....39

Figura 25 - Micrografia da amostra de composição 60% osso, 20% feldspato e 20% caulim, queimada a 1250°C, com emissão de elétrons secundários. Aumento de 250x.....40

Figura 26 - Micrografia da amostra de composição 60% osso, 20% feldspato e 20% caulim, queimada a 1250°C, com emissão de elétrons retroespalhados. Aumento de 650x.....40

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica.....	3
2.1	Porcelana de Osso (<i>Bone China</i>).....	3
2.2	Matérias Primas	4
2.2.1	Caulim	4
2.2.2	Feldspato	6
2.2.3	Cinzas de Ossos de Boi Calcinados	7
2.3	Reações químicas durante a sinterização da Porcelana de Osso	8
2.4	Técnicas de Caracterização.....	9
2.4.1	Porosimetria ao Mercúrio	9
2.4.2	Difração de Raios X (DRX)	11
2.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	12
2.4.4	Dilatometria	14
3	Objetivos	17
4	Materiais e Métodos.....	18
4.1	Materiais utilizados	18
4.2	Porosimetria ao mercúrio	19
4.3	Difração de Raios X	21
4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	21
4.5	Análise de Dilatometria	22
5	Resultados e Discussões.....	24
5.1	Porosimetria ao mercúrio	24
5.2	Difração de raios x	28
5.3	Análise de Dilatometria	33
5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
6	Conclusões	42
7	Referências.....	43

1 Introdução

A porcelana de ossos (*Bone China*) é um produto muito apreciado e com um alto valor agregado na Europa devido às suas excelentes características do ponto de vista estético por ter elevada alvura e translucidez, além da sua elevada resistência mecânica [1].

Sua composição tem como principal elemento uma matéria prima renovável, e abundante: o osso de boi. Este é calcinado, e utilizado na formulação da porcelana com 50% em peso, sendo completado com feldspato e caulim.

No Brasil, o consumo de carne bovina gera como resíduo os ossos bovinos, que são utilizados na fabricação do sabão. Na fabricação do sabão gera-se como subproduto a farinha de ossos, que é utilizada como implementos agrícolas ou aditivos na ração animal [2]. Este tipo de subproduto normalmente é sub utilizado no país.

Embora este tipo de porcelana já seja fabricada em várias partes do mundo, existem estudos no Brasil procurando viabilizar a produção de *bone china* no país, utilizando-se matérias primas nacionais. Entre os países que já produzem este tipo de porcelana existem grandes diferenças quanto à sua fabricação, devido à diferenças tecnológicas da produção, e de materiais argilosos [3]. Desta forma, vários estudos distintos vêm sendo elaborados, de forma a obter informações completas quanto à porcelana de osso.

Este trabalho propõe um estudo quanto à variação da composição da porcelana de osso, procurando-se analisar as fases formadas, a microestrutura do produto final, e a sua temperatura de sinterização.

Materiais cerâmicos apresentam temperaturas de sinterização na faixa de 1250 a 1350°C, e a redução desta temperatura torna-se uma tarefa difícil, pois nesta faixa de temperaturas ocorre a formação de fase vítreia, que garante a resistência mecânica do produto final.

2 Revisão Bibliográfica

A porcelana de osso vem sendo produzida em grande escala em vários países da Europa, e da Ásia. No Brasil, a sua produção em larga escala ainda não é possível devido às variações das matérias primas utilizadas, além da composição química do osso de boi ser diferente dos utilizados na Europa, devido à alimentação diferente dos gados. Desta forma, a porcelana de osso no país ainda está em fase de pesquisa, e muito trabalhos já foram publicados abordando diferentes aspectos técnicos.

2.1 Porcelana de Osso (*Bone China*)

A porcelana de ossos foi desenvolvida e por Josiah Spode II no ano de 1794 [4], na Inglaterra, sendo o único país produtor deste tipo de porcelana até o século XIX. Ela teve grande aceitação devido às suas propriedades atraentes, como elevada resistência mecânica do corpo queimado, translucidez e cor.

Na Inglaterra, a porcelana é composta por quase 50% de cinzas de ossos bovinos, e pequenas quantidade de caulim, sílica, e *Cornish Stone* um tipo de feldspato encontrado na Inglaterra. O caulim é uma matéria prima fundamental na produção de porcelanas de ossos por ser uma argila com teor muito baixo de ferro, possibilitando a translucidez e a alvura da porcelana. Este tipo de porcelana apresenta quase 70% de fases cristalinas (45% β -fosfato tricalcico (TCP) e 2% anortita) e 30% de vidro [5].

A porcelana tradicional é chamada de porcelana dura, e apresenta composição química de 50% argila, 25% feldspato e 25% de quartzo (em massa). Este tipo de porcelana apresenta cristais muito grandes quando

comparados à porcelana de osso, o que explica o fato da porcelana de osso apresentar maior resistência ao lascamento (quase quatro vezes maior que a porcelana dura), e com módulos de resistência à ruptura e ao impacto quase duas vezes maior que a porcelana dura [5].

Por apresentar elevada resistência mecânica, o produto final (geralmente com aplicações em louças de mesa) apresenta paredes muito finas, resultando em um material muito delicado, muito branco e translúcido.

2.2 Matérias Primas

As matérias primas utilizadas neste estudo de porcelanas de ossos foram o caulim, o feldspato, e ossos de boi calcinados. A composição química destes materiais consiste basicamente nos elementos dados na tabela 1 a seguir.

Tabela II - Composição química das matérias-primas.
[Table II - Chemical composition of raw materials.]

(%)	Caulim	Ossos calcinados	Quartzo	Feldspato Potássico
SiO ₂	46,96	0,8	99,81	69,2
Al ₂ O ₃	38,05	1,8	0,12	16,2
Fe ₂ O ₃	0,46	0,2	0,08	0,33
MgO	-	1,3	<0,01	0
CaO	0,02	50,1	<0,01	0,65
Na ₂ O	0,03	2,5	0,03	3,3
K ₂ O	1,14	1,3	0,06	9,79
TiO ₂	0,03	-	0,073	0,05
P ₂ O ₅	0,108	37,2	0,02	0,5
PF	13,20	4,32	-	-
Total	99,9	99,5	100	100

PF = Perda ao fogo

Tabela 1 - Composição química das matérias primas [6]

2.2.1 Caulim

O caulim é um minério argiloso, também conhecido como *china clay*, ou *kaolin*. Seu nome vem do chinês Kauling, que significa colina alta, referente à

uma colina chinesa de Jauchau Fu, localizada ao norte da China, onde o material tem sido extraído por muito tempo [7]. É formado por óxidos de alumínio, e apresenta em geral cor branca, devido ao baixo teor de ferro, sendo um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre.

Além da sua utilização em artigos cerâmicos, o caulim tem uma variedade muito grande em aplicações industriais, sendo empregado na indústria do papel, da borracha, em plásticos, pesticidas, rações, produtos alimentícios e farmacêuticos, fertilizantes, entre outros.

Sua estrutura é composta por grupos de silicatos hidratados de alumínio, principalmente haloisita e caulinita e apresenta um volume de impurezas na faixa de 40 a 50% em volume, que consiste em quartzo, mica, feldspato, óxidos de ferro e titânio. A fórmula química da caulinita pode ser escrita por $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mas também pode ser expressa por $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [2].

O aquecimento do caulim causa sua decomposição térmica que ocorre em várias etapas, iniciando-se na faixa de temperaturas de 420 a 550°C quando as moléculas de água da estrutura são removidas em uma reação endotérmica, formando um material amorfó, o meta-caulim. Reações exotérmicas ocorrem na faixa de intervalo de 950 a 1100°C, sendo que a primeira reação corresponde à formação de uma fase cúbica do meta-caulim ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) por um processo de recristalização. De 1050 a 1100°C ocorre a decomposição do meta-caulim e a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é formada. Nesta faixa de temperatura, também pode ocorrer a formação de cristobalita a partir da remoção de sílica da mulita. Na faixa de temperatura de 1200 a 1400°C, o crescimento de mulita e cristobalita forma uma estrutura com a composição $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [4].

Como propriedades físicas, o caulim apresenta as seguintes características: é um material que apresenta uma tixotropia, ou seja, quanto maior for a viscosidade da barbotina, maior é a tendência de aumentar a viscosidade com o tempo, podendo atingir a forma de gel, mas retornando ao estado físico inicial com agitação; sua granulometria costuma ser mais grosseira que a maioria das argilas (menor que 0,2 microns); apresenta lamelas hexagonais bem cristalizadas e partículas lamelares euédricas. A sua densidade é de 2,6g/cm³, seu pH varia bastante entre 4,3 a 7, seu ponto de fusão varia entre 1650 a 1775°C e é um material que apresenta baixa resistência mecânica e baixa plasticidade quando comparado a outras argilas [7]. A sua queima ocorre por volta de 1250°C.

Quanto à sua origem geológica, o caulim é normalmente separado em dois tipos: os caulins residuais formados pela ação de intemperismo ou hidrotermal sobre rochas; e os caulins sedimentares, que são resultantes do transporte, deposição e purificação de caulins primários por meio de correntes de água doce e matéria orgânica [2].

2.2.2 Feldspato

São chamados de feldspatos os aluminosilicatos de potássio, sódio, cálcio e mais raramente bário, utilizados freqüentemente como fundentes em materiais cerâmicos e vítreos. O seu nome vem do alemão *feld* (campo) e *spath* (pedra). É um mineral ígneo muito comum em rochas primárias e aparece geralmente misturado com quartzo e com micas.

Os tipos mais comuns são: o ortoclásio ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) que é o feldspato de potássio, a albita ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) que é o feldspato de sódio, e

a anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) que é o feldspato de cálcio. Esta última não é facilmente encontrada na natureza, mas é formada rapidamente como produto de reações em materiais cerâmicos. A albita funde normalmente a 1160°C, enquanto o ortoclásio começa a se decompor a uma temperatura próxima a 1160°C, e funde completamente a 1290°C [4]. Os tipos mais utilizados na indústria são uma mistura de ortoclásio com albita, ou rochas feldspáticas contendo quartzo em grande quantidade e caulim [5]. Os feldspatos em geral podem ser substituídos por argila, talco, pirofilita e escória de alto forno [8].

O feldspato tem o papel de fundente, pois reduz a temperatura de queima da porcelana pela formação de eutéticos em baixos níveis térmicos. Além disso, ele também é responsável pela solubilização de grãos finos de quartzo e pela introdução de álcalis nas massas, responsáveis pela vitrificação [5]. Na aplicação em materiais vítreos, ele é responsável pelo fornecimento de alumina, que aumenta a aplicabilidade do vidro fundido, melhorando o produto final e dando uma maior estabilidade química, evitando que ocorra a devitrificação [8].

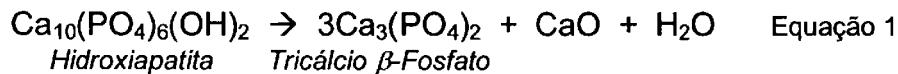
Atualmente pode ser aplicado em outros tipos de materiais como vernizes, tintas (usado na produção de fritas metálicas), eletrodos para solda, abrasivos leves e próteses dentárias [8].

2.2.3 Cinzas de Ossos de Boi Calcinados

A cinza de osso é oriunda de ossos de boi, que passam por um processo de limpeza, retirando-se a gordura e a carne presentes. Os ossos são lavados e tratados com água quente ou vapor (autoclave), podendo ser utilizados solventes para a retirada da medula óssea, cola, gordura e gelatina. Os ossos são secados para se iniciar a calcinação, que é feita em forno elétrico a uma

faixa de temperatura entre 900 a 1000°C [4], removendo-se todo o material orgânico presente nos ossos bovinos. Abaixo de 800°C o osso contribui para a plasticidade da porcelana, porém apresenta grãos grosseiros que alteram a resistência à verde da peça, e aumenta a sua contração. O osso também deve estar bem calcinado, para evitar a presença de grupos cianetos responsáveis pela elevada porosidade da peça após a queima.

Os ossos após a calcinação são compostos basicamente de um fosfato de cálcio conhecido como hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), que sob ação do calor, a temperaturas superiores a 775°C [5], sofre decomposição em tricálcio β -fosfato ($\beta\text{-TCP}$), cal (CaO) e água, como mostra a reação a seguir [5]:



Estudos feitos com ossos de outros animais mostraram que os ossos bovinos apresentaram um melhor desempenho para a aplicação em porcelanas por estes possuírem um elevado grau de pureza, enquanto os ossos de outros animais, incluindo ossos humanos, são contaminados com teores elevados de óxido de ferro, que pode resultar em uma coloração escura e indesejada na porcelana.

2.3 Reações químicas durante a sinterização da Porcelana de Osso

A cinza de ossos de boi tem como principal função a formação de fase cristalina. Após a decomposição da hidroxiapatita (equação 1), a cal liberada reage rapidamente com a caulinita desidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) formando a anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) como mostra a equação 2 a seguir [6]:



Vários estudos [6, 9] já foram feitos para a análise de fases formadas da porcelana de ossos, em todos eles foi detectado a presença de três importantes fases: a anortita, o tricálcio β -fosfato, e um pouco de quartzo presente.

A composição química da porcelana de osso leva a formação de um eutético, e por esta razão, a temperatura máxima de queima é muito crítica, sendo necessário ser controlada, pois as reações ocorrem de forma muito rápida assim que se aproxima da temperatura de sinterização de 1260°C [4].

2.4 Técnicas de Caracterização

Neste estudo os ensaios feitos para analisar os efeitos causados pela alteração da composição de porcelana de osso são descritos a seguir.

2.4.1 Porosimetria ao Mercúrio

A porosidade de um material é um ponto muito importante para a sua caracterização. É necessário conhecer o tamanho (e a distribuição), o volume dos poros e a porcentagem de porosidade. O método de porosimetria por intrusão de mercúrio permite obter estes dados a partir dos poros abertos, presentes na superfície do material. Além disso, esta análise permite a obtenção da densidade aparente, densidade do sólido, e a área específica do material.

O método se utiliza do fenômeno de capilaridade e molhabilidade, e consiste em penetrar o mercúrio nos poros da superfície do material com a aplicação de uma força externa superior à tensão superficial do mercúrio. Utiliza-se o mercúrio devido às suas seguintes propriedades:

- Não molha a maioria dos materiais;
- Seu ângulo de contato é elevado entre 112° a 142° para diferentes materiais;
- Possui uma elevada tensão superficial ($\gamma = 485$ dyna/cm);
- Possui baixa reatividade com outros materiais na temperatura ambiente.

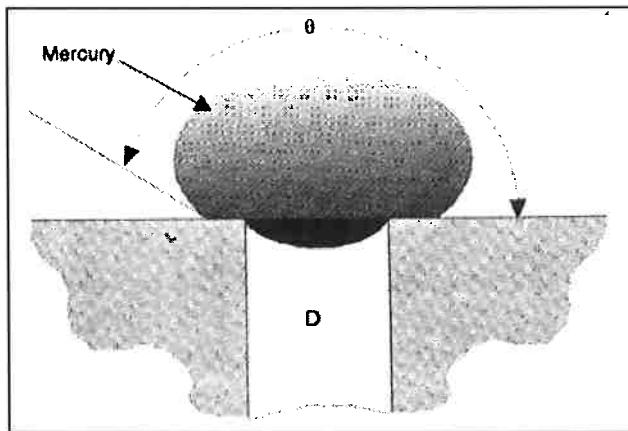


Figura 1 - Mercúrio em contato com um sólido poroso, onde D é o diâmetro do poro, e θ é o ângulo de contato.

Desta forma, é possível obter o diâmetro do poro em função da força de intrusão de mercúrio e da pressão aplicada. A relação obtida nos permite dizer que quanto menor o tamanho de poros, maior será a pressão aplicada para a intrusão do mercúrio. A análise permite obter o volume de mercúrio que é introduzida na amostra, e a pressão realizada sob o mercúrio.

O equipamento consiste em uma bomba hidráulica com controles de pressão, câmaras de pressão e um penetrômetro, onde será colocada a amostra. A bomba hidráulica é responsável pela pressão aplicada dentro da câmara, que força uma coluna de mercúrio dentro do penetrômetro contra a amostra.

O penetrômetro é feito de vidro, coberto com uma camada de metal, e lacrado com um metal e uma rosca de vedação de polímero não condutor. Desta forma, o equipamento consegue ler a variação do volume no penetrômetro devido à formação de um capacitor.

Iniciada a análise, é necessário a formação de um vácuo no penetrômetro. A análise começa a baixas pressões, utilizando-se gás nitrogênio para isso, atingindo até 30 psi, permitindo detectar poros de até $360\mu\text{m}$ de diâmetro. A segunda análise é feita a altas pressões, chegando até 60000 psi, devido ao sistema de bomba hidráulico. O resultado é obtido em uma tabela de valores da pressão aplicada em relação ao volume de mercúrio injetado na amostra [11].

2.4.2 Difração de Raios X (DRX)

A análise de difração de raios X tem como objetivo a determinação qualitativa de fases cristalinas, tanto de materiais orgânicos quanto de materiais inorgânicos.

Os raios X podem ser espalhados elasticamente ao atingirem um material, sem ocorrer perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X muda sua trajetória após a colisão com o elétron, mantendo a mesma fase e energia do fóton incidente. Cada elétron atua como centro de emissão de raios X uma vez que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida.

Quando os átomos estão arranjados em uma estrutura cristalina, e apresentam distâncias interatômicas próximas ao comprimento de onda da radiação incidente, é possível verificar que a relação de fase entre os

espalhamentos fica periódica e os efeitos da difração dos raios X podem ser observados em diversos ângulos [12].

Neste estudo, as fases presentes possuem espectros de difração característicos possibilitando a comparação dos espectros dos materiais analisados com espectros de análises de referência, sendo possível a identificação de cada componente nas amostras. A determinação da fração cristalina segue uma relação simples entre as áreas dos picos cristalinos e o amorfo de um difratograma de raios X.

2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a observação das fases presentes na superfície do material analisado, além da existência de segunda fase em contornos de grãos e precipitados. Tem como principal característica o fato de poder explorar a profundidade do campo do microscópio, sendo capaz de trabalhar com longas distâncias e pequenos orifícios, obtendo informações em três dimensões.

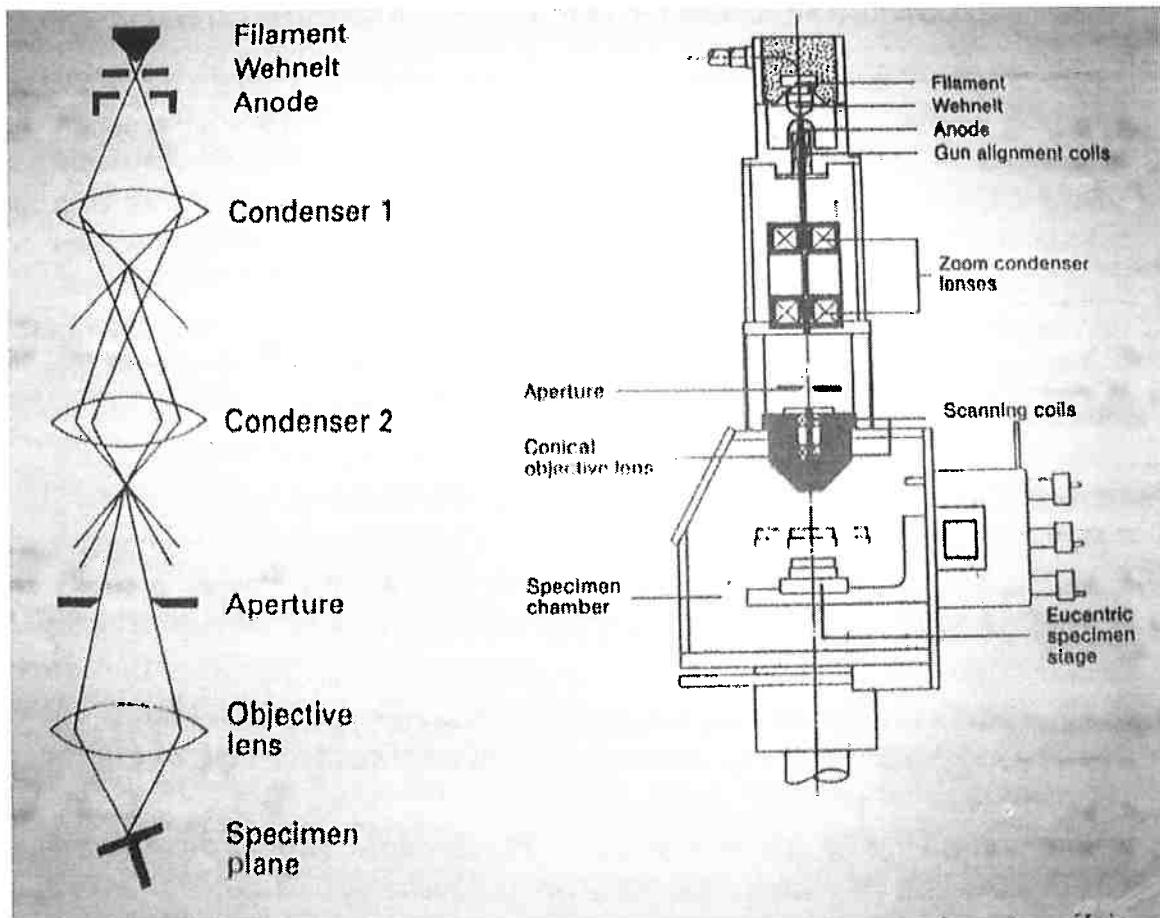


Figura 2 - Esquema simplificado do funcionamento do MEV.

O funcionamento do MEV ocorre da seguinte forma: inicialmente uma corrente passa pelo filamento esquentando-o, sendo responsável pela emissão de elétrons. Ao redor do filamento, existe uma coroa (Wehnelt) com um orifício central por onde passam os elétrons. Esta coroa é mantida mais negativa que o filamento como uma extensão controlada pela voltagem induzida. Desta forma, os elétrons são direcionados para dentro do buraco do Wehnelt e para baixo da coluna. O diâmetro do feixe é reduzido ao passar pelas lentes condensadoras até atingir a espessura ideal, atingindo a amostra sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons sob a amostra gera a emissão de elétrons secundários retroespalhados, auger, e absorvidos, assim como raios x característicos e de catodoluminescência [13]. A resolução do microscópio

corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidentes, podendo variar também com as condições de calibração do aparelho, como a intensidade da corrente e do vácuo.

A imagem obtida pelo MEV representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retroespalhados emitidos pela amostra, variando de acordo com o equipamento utilizado. A imagem gerada pela emissão de elétrons retroespalhados fornece dados relacionados à composição da região ionizada do material, variando de acordo com o número atômico da zona de interação do feixe de elétrons com o material.

O MEV também pode ser acoplado a um sistema de EDS (*Energy Dispersive System*), que possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras a partir da emissão de raios x característicos. O EDS é limitado pela análise da região ionizada, onde apenas elementos com o número atômico superior a 4 podem ser detectados e quantificados por esta técnica.

As amostras não condutoras de corrente elétrica devem ser revestidas a vácuo com uma película de um material condutor como o ouro ou carbono, sobre a sua superfície.

2.4.4 Dilatometria

As análises térmicas medem certas propriedades do material em função da temperatura quando este é submetido a um ciclo térmico. Dentre os parâmetros medidos neste tipo de análise, estão inclusos a massa, entalpia, temperatura, dimensão, condutividade térmica, cromatografia entre outros. A dilatometria é um tipo de análise térmica cujo parâmetro medido com a variação

da temperatura é a deformação do material, podendo ser do seu volume ou seu comprimento.

Quando um material é aquecido em uma atmosfera inerte, pode ocorrer variação na estrutura cristalina devido à movimentação molecular, atômica ou iônica, como o caso de sinterização, ou sublimação do material. Também pode ocorrer a decomposição térmica, devido à quebra de forças intramoleculares, ou a expansão de sólidos e líquidos devido a reações químicas. Desta forma, é comum analisar variações de sua dimensão conforme a temperatura aumenta.

Pode-se determinar a variação dimensional do material de acordo com a equação:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha_L \Delta T$$

Equação 3

onde α_L é o coeficiente de dilatação do material, e L_0 é a seu comprimento inicial.

A equação da dilatação do material também pode ser escrita analisando sua variação volumétrica, como mostrado na equação a seguir:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_V \Delta T$$

Equação 4

Os coeficientes de dilatação volumétrico e linear dependem da estrutura e do tipo de ligações do material. Para ligações fortes, o valor de α é muito baixo. O coeficiente de dilatação volumétrico costuma ser três vezes maior que o

coeficiente de dilatação linear. Em muitos materiais o valor do coeficiente de dilatação linear é anisotrópico, ou seja, depende da sua direção cristalográfica.

A análise gera resultados em forma gráfica, normalmente curvas de variação de deformação pela temperatura ou tempo.

3 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi verificar a relação entre a composição química e a temperatura de queima, testando diferentes composições, e analisando as suas temperaturas de sinterização e as fases formadas. Para isso, foram feitas análises de porosimetria, difração de raios x, dilatometria e análise de micrografias em microscópio eletrônico de varredura.

4 Materiais e Métodos

As amostras utilizadas foram preparadas em laboratório e todo o procedimento será descrito a seguir, assim como as análises feitas.

4.1 Materiais utilizados

Foram feitas amostras com cinco composições diferentes, todas com as mesmas matérias primas, e mesmo procedimento de conformação. Foi utilizado o feldspato de potássio, e o caulim fornecidos pela empresa Teixeira. As composições foram as seguintes (dados em porcentagem de massa total):

- 50% osso, 25% feldspato, 25% caulim – composição da porcelana de osso tradicional (utilizando-se matérias primas brasileiras);
- 50% osso, 20% feldspato, 30% caulim;
- 50% osso, 30% feldspato, 20% caulim;
- 40% osso, 25% feldspato, 35% caulim;
- 60% osso, 20% feldspato, 20% caulim.

Os ossos bovinos foram calcinados conforme mencionado na revisão bibliográfica, e moídos em moinho de bolas. As matérias primas foram misturadas com água e moídas em moinho de bolas de alumina, por 24 horas, para que a granulometria dos três elementos (ossos de boi calcinados, caulim e feldspato) ficasse próximas, já que inicialmente o feldspato apresentava granulometria grosseira. A mistura foi secada em estufa a aproximadamente 100°C, e depois amassadas em almofariz.

As amostras foram prensadas a seco em prensa uniaxial de marca CARVER, modelo 3912, com dois tipos de matrizes diferentes: foram feitas três amostras com matriz de diâmetro de 4 cm, cada uma com aproximadamente 5 gramas (pesadas em balança analítica) da mistura seca das matérias primas a uma pressão de aproximadamente 5 toneladas; e dez amostras feitas com matriz de diâmetro de 1,5 cm, com aproximadamente 1 grama cada amostra, a uma pressão de 3,5 toneladas.

As amostras foram então queimadas em forno tipo mufla com uma velocidade de aquecimento de 2°C/min, sem patamar de temperatura, até a temperatura desejada, e depois resfriadas naturalmente. Para cada composição, foram queimadas amostras com temperaturas de 1000 a 1300°C, com intervalos de 50°C.

4.2 Porosimetria ao mercúrio

Não foi feita a análise de porosimetria para todas as amostras devido a problemas com o equipamento. Desta forma, ficou faltando os ensaios das amostras de composição 50% osso, 30% feldspato e 20% caulim. As análises das outras amostras foram todas feitas, com as temperaturas de queima entre 1000 a 1250°C. O aparelho utilizado foi o porosímetro da Micromeritics modelo Auto Pore II.

O equipamento precisa de certos dados para realizar a análise, sendo necessário fornecer o peso da amostra (pesada em balança analítica), o peso do conjunto "amostra + penetrômetro", o peso do penetrômetro vazio (como sendo uma subtração entre o peso do conjunto menos o peso da amostra) a temperatura ambiente, a tensão superficial do mercúrio ($\gamma = 485 \text{ dyna/cm}$), o

ângulo de contato (130°), o volume de calibração do penetrômetro (varia apenas com o tipo de penetrômetro) e a densidade precisa do mercúrio que varia com a temperatura. Este último dado é obtido por uma tabela, que apresenta uma grande faixa de densidades para temperaturas de $18,0$ a $33,0^\circ\text{C}$ com faixa de variação de $0,1^\circ\text{C}$.

A amostra é colocada no penetrômetro limpo, inicialmente utilizou-se o penetrômetro de número 13, mas ao longo das análises houve um problema com o penetrômetro, e algumas análises foram feitas com o penetrômetro de número 07. Antes do fechamento do penetrômetro, deve-se utilizar uma graxa, para garantir melhor vedação devido à pressão que o conjunto será submetido.

Inicia-se o ensaio colocando o penetrômetro no porosímetro na porta de baixa pressão. A análise é feita em conjunto com um software, o Win9400 Series V.2.00. Neste programa, são pedidos todos os dados da amostra, e como resultado, obtém-se uma planilha com os valores de pressão, diâmetros de poros, e volume de intrusão de mercúrio de cada ponto que permite a obtenção de curvas (Volume de intrusão X pressão; ou volume de intrusão X diâmetro dos poros).

Após fornecer todos os dados ao programa, é necessário abrir a válvula do cilindro de nitrogênio acoplado ao porosímetro, tomando o cuidado de manter a pressão entre 40 a 50 psia, para que seja feita a baixa pressão.

Terminada a análise de baixa pressão, retira-se o porosímetro, e o conjunto é novamente pesado sendo este um dado importante para que seja executada a análise de alta pressão. O porosímetro é então colocado na porta

de alta pressão com muito cuidado. Novamente são fornecidos os dados necessários ao programa, e inicia-se a análise.

4.3 Difração de Raios X

A análise de difração de raios X foi feita utilizando-se o difratômetro de raios X Bruker AXS Model D8 Advance, do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP (PMI). Utilizou-se a radiação K_{α} de Cu com passo de 0,02° por segundo.

Todas as pastilhas de porcelana foram moídas com almofariz de ágata. A preparação das amostras consiste em colocar a amostra moída no molde, procurando distribuí-la muito bem e compactá-la algumas vezes aplicando uma certa pressão. Até que a amostra vá para a o difratômetro, deve-se tomar o cuidado para manter a amostra isenta de umidade.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras analisadas no MEV foram apenas as amostras sinterizadas, ou seja com temperatura de queima entre 1200°C a 1250°C. Desta forma, foram analisadas as seguintes amostras:

- 60% osso, 20% feldspato, 20% caulim – 1200°C;
- 60% osso, 20% feldspato, 20% caulim – 1250°C;
- 50% osso, 25% feldspato, 25% caulim – 1250°C;
- 50% osso, 20% feldspato, 30% caulim – 1250°C;
- 50% osso, 30% feldspato, 20% caulim – 1250°C;
- 40% osso, 25% feldspato, 35% caulim – 1250°C.

Na preparação das amostras, utilizou-se as pastilhas prensadas com diâmetro de 4 cm, quebrando-as com alicate. Estas foram embutidas em baquelite, de forma a analisar seu corte.

As amostras foram lixadas com lubrificação (água) variando as lixas com a seguinte ordem: #180, #220, #320, #400, #600 e #1200. A etapa seguinte foi o polimento com pasta de diamante e lubrificação (álcool etílico), variando os panos, começando com pano de 6μ , indo para o pano de 3μ e por fim o pano de 1μ . A troca dos panos foi feita analisando a amostra no microscópio óptico do laboratório de metalografia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, observando a direção dos riscos causados pelo polimento: uma vez que os riscos estão todos na mesma direção, pode-se passar para a etapa seguinte do polimento.

A amostra foi recoberta em ouro por sputtering, e analisada no MEV de marca PHILIPS e modelo XL30, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, sendo obtidas imagens com aumento de 250x e 650x, para análises com emissão de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE) respectivamente.

4.5 Análise de Dilatometria

A análise de dilatometria foi feita utilizando-se o dilatômetro digital do Laboratório de Processos Cerâmicos (LCP), do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, de marca BP Engenharia, modelo RB 115.

Para esta análise, as amostras foram conformadas por prensagem em molde retangular, utilizando-se 5 gramas da mistura de matérias primas, e aplicando-se 3 toneladas de pressão. A amostra foi cortada, ficando com a dimensão final de 5 x 5 x 50 mm.

Estas foram colocadas cruas no dilatômetro, e iniciou-se a análise.

5 Resultados e Discussões

5.1 Porosimetria ao mercúrio

A análise de porosimetria neste estudo teve como objetivos verificar a temperatura sinterização da amostras, e as fases da sinterização em relação ao tamanho dos poros com o aumento de temperatura. As amostras sinterizadas não devem apresentar porosidade, portanto o volume de intrusão de mercúrio deve ser mínimo. Como resultado, foram obtidos gráficos relacionando o diâmetro dos poros com o volume de intrusão de mercúrio.

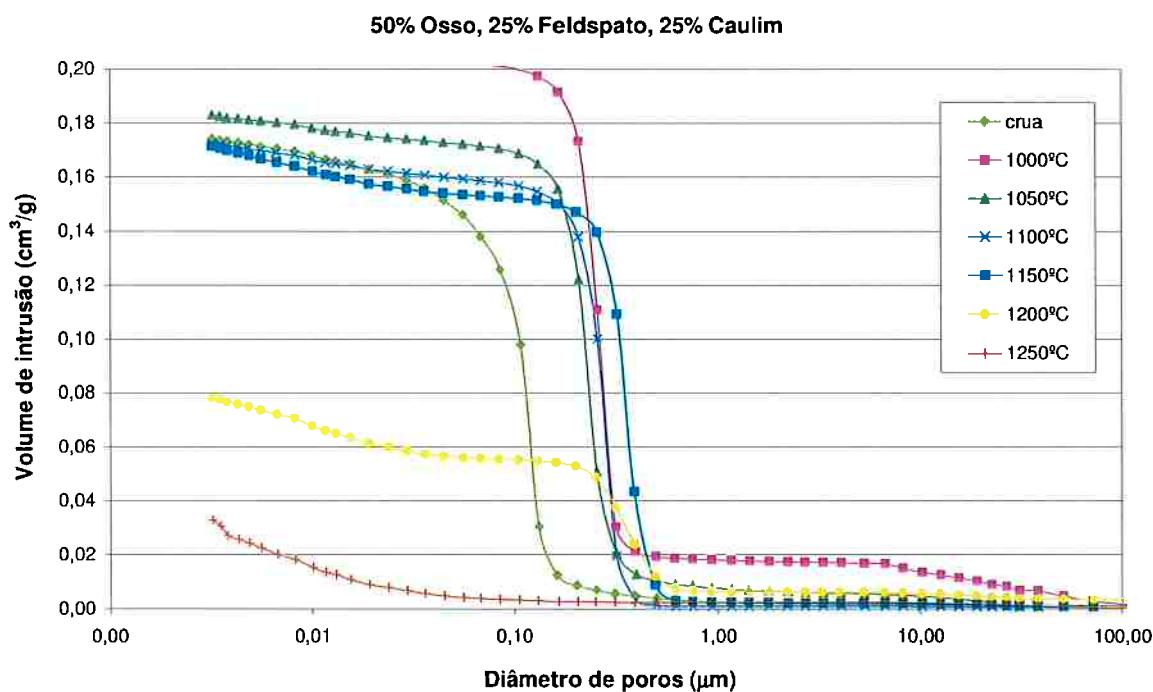


Figura 3 - Análise da porosidade da amostra de composição 50% Osso, 25% Feldspato, 25% Caulim, para as diferentes temperaturas de queima.

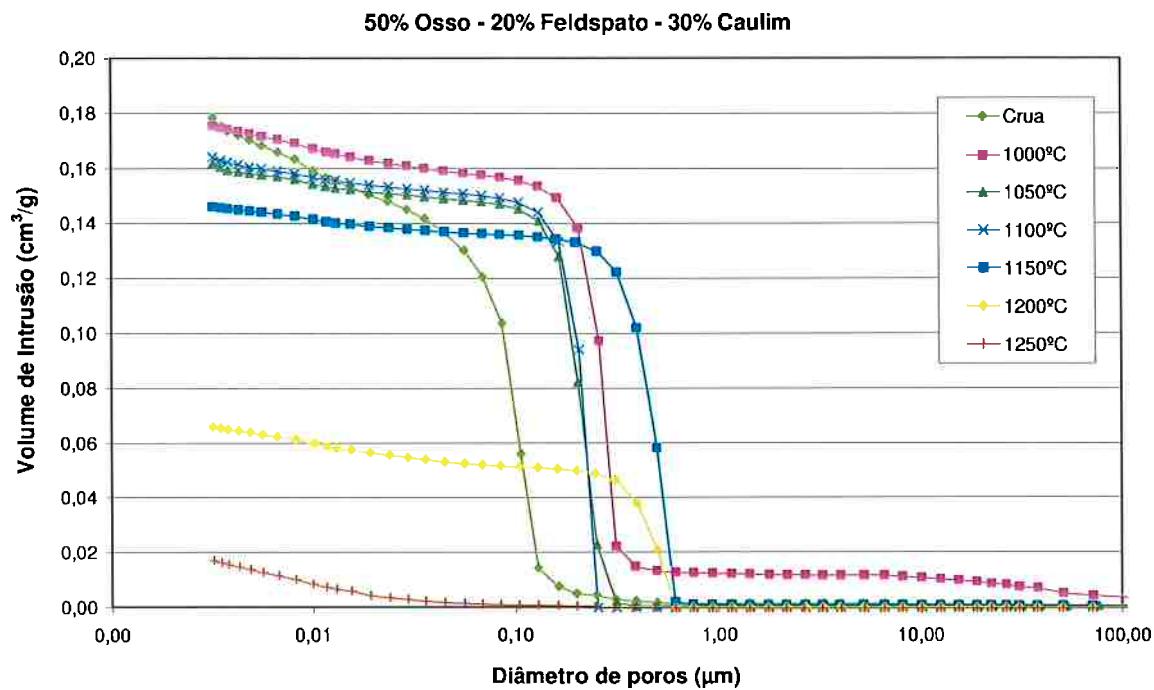


Figura 4 - Análise da porosidade da amostra de composição 50% Osso, 20% Feldspato, 30% Caulim, para as diferentes temperaturas de queima.

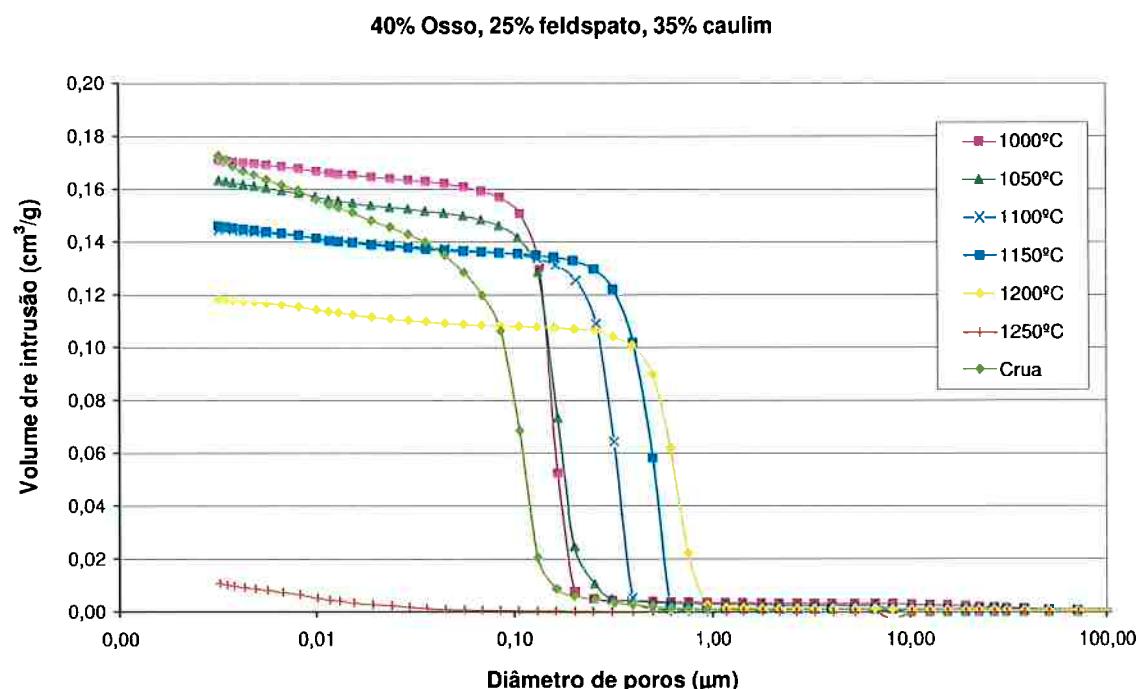


Figura 5 - Análise da porosidade da amostra de composição 40% Osso, 25% Feldspato, 35% Caulim, para as diferentes temperaturas de queima.

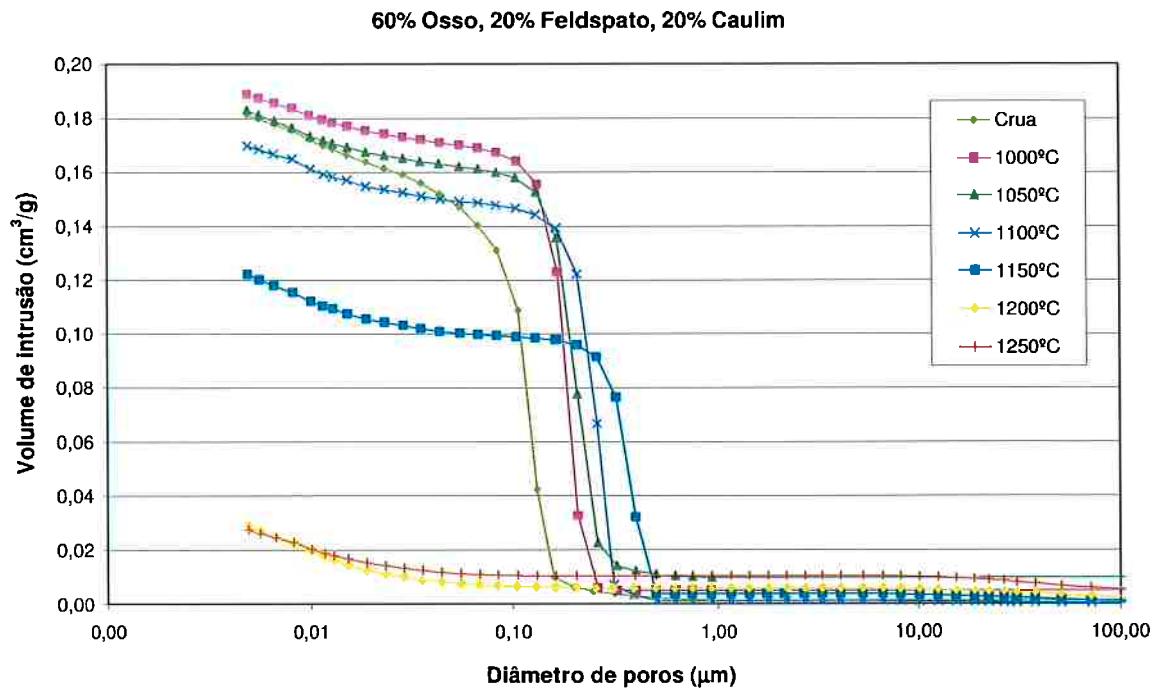


Figura 6 - Análise da porosidade da amostra de composição 60% Osso, 20% Feldspato, 20% Caulim, para as diferentes temperaturas de queima.

O diâmetro dos poros é inversamente proporcional à pressão aplicada para que ocorra a intrusão do mercúrio nos poros. O aumento gradual da pressão faz com que os poros de maior diâmetro sejam preenchidos inicialmente, o que caracteriza o final da curva de porosimetria. À medida que a pressão é aumentada, uma maior quantidade de poros é preenchida, e no final da análise restam apenas os poros de menor diâmetro, que necessitam de maior pressão para serem preenchidos, o que caracteriza o início da curva de porosimetria.

O tamanho médio do diâmetro dos poros pode ser obtido como sendo o diâmetro para o qual o volume de intrusão de mercúrio é igual à metade do volume máximo de intrusão. Observa-se que o diâmetro médio dos poros de cada temperatura de queima varia de forma semelhante para diferentes composições, sendo que os poros da amostra crua são geralmente menores que

os poros da mesma amostra com outras temperaturas de queima, e os poros das amostras queimadas a 1200°C geralmente são maiores que os poros da mesma amostra com outras temperaturas de queima.

Isso ocorre, pois na amostra crua, os poros existentes dependem apenas da compactação das amostras e da granulometria das partículas. Conforme as amostras vão sendo queimadas, começam os estágios da sinterização. No início, as partículas se rearranjam, e ocorre o início da formação do pescoço entre uma partícula e outra. O aumento da temperatura causa o aumento do tamanho dos grãos, e o crescimento dos pescocos, além da união entre poros, formando poros maiores, como pode ser observado nas análises de porosimetria obtidas. Além disso, nestas amostras ocorre a formação de fases vítreas, que influem na mobilidade dos poros. Para temperaturas próximas à temperatura de sinterização, os poros se reduzem por difusão de lacunas ao longo do contorno de grão, ou por escoamento viscoso, e os grãos atingem seu tamanho máximo. Em amostras sinterizadas, o volume de intrusão máximo de mercúrio é muito menor que as amostras cruas e de temperaturas de queima baixas, pelo fato dos poros internos da amostra estarem completamente fechados, sendo possível apenas introduzir mercúrio nos poros da superfície.

Observa-se que as diferentes composições de porcelanas apresentam temperatura de sinterização próxima a 1250°C, com exceção da amostra de composição 60% osso, 20% feldspato e 20% caulim que pela análise das curvas de porosimetria obteve seus poros fechados a 1200°C.

5.2 Difração de raios x

As análises das fases presentes nos difratogramas obtidos foram feitas comparando-se espectros de análises de referências, sendo possível a identificação dos picos. Os difratogramas de referência utilizados foram os mostrados a seguir.

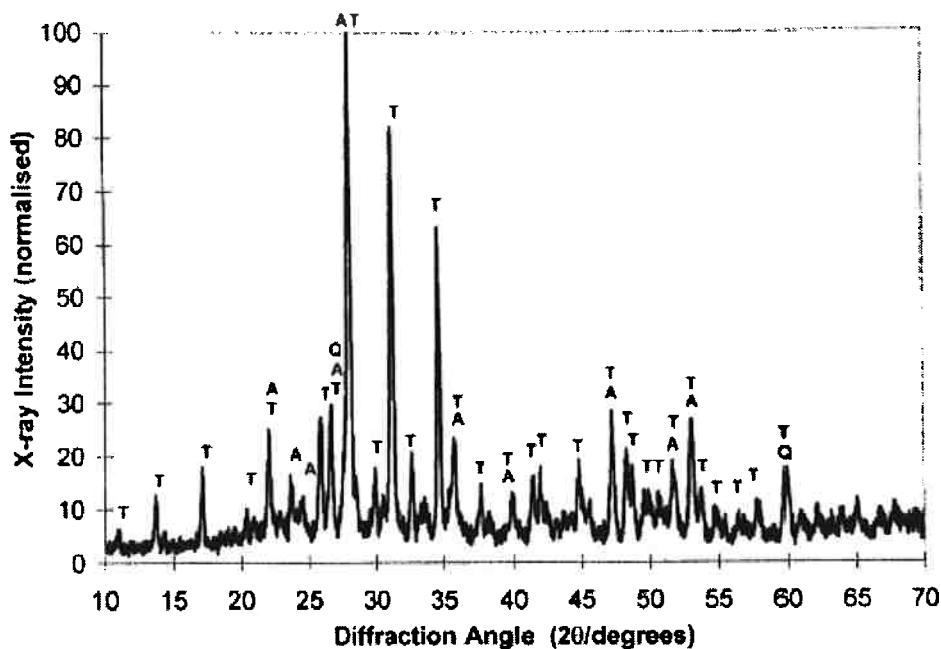


Figura 7 – Difratograma de raios x de uma amostra de porcelana de osso queimada a 1245°C, utilizado como referência [9]

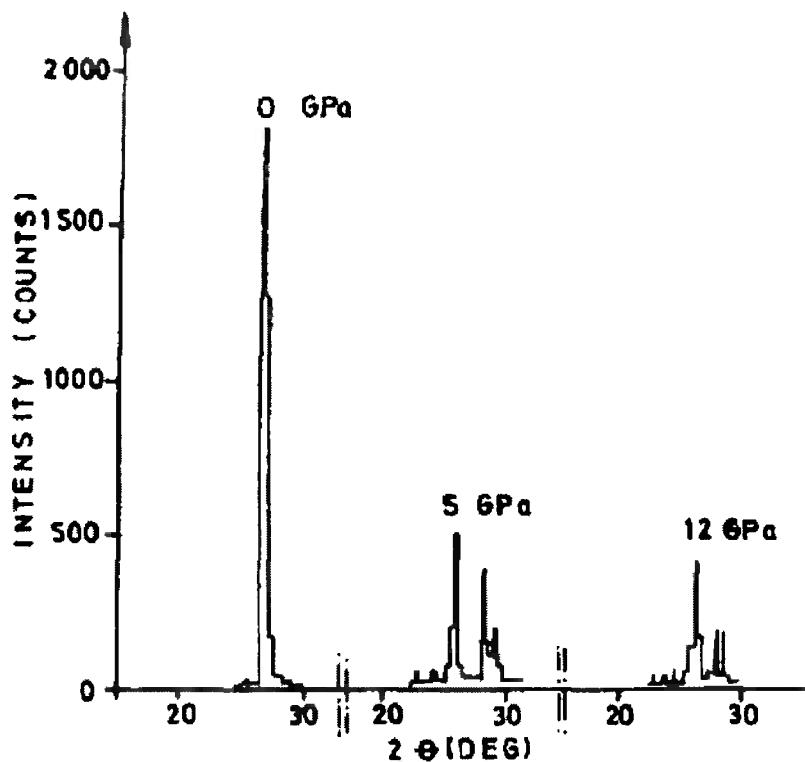


Fig. 6. K-feldspar X-ray diffractograms in response to the applied pressure.

Figura 8 – Difratograma de raios x de uma amostra de feldspato de potássio, utilizado como referência [10].

Apesar de ter sido feita a análise de amostras de todas as composições em todas as temperaturas de queimas, serão mostrados apenas os difratogramas onde verifica-se a ocorrência de transformações de fases.

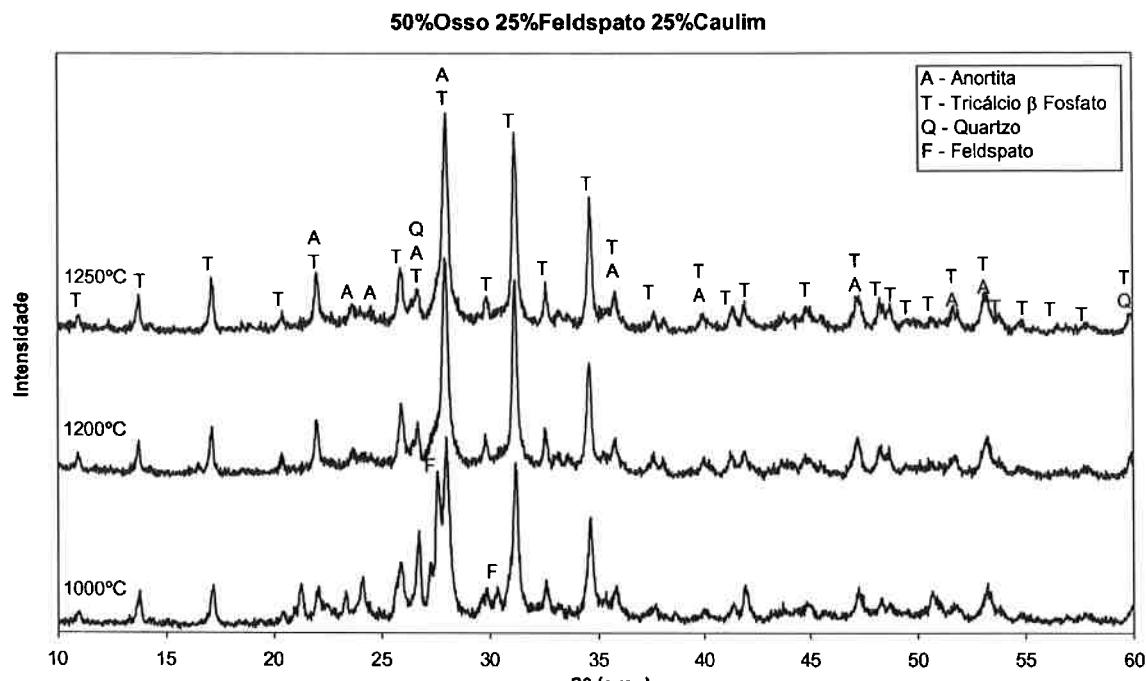


Figura 9 – Difratograma de raios x da amostra de composição 50% Osso, 25% Feldspato, 25% Caulim.

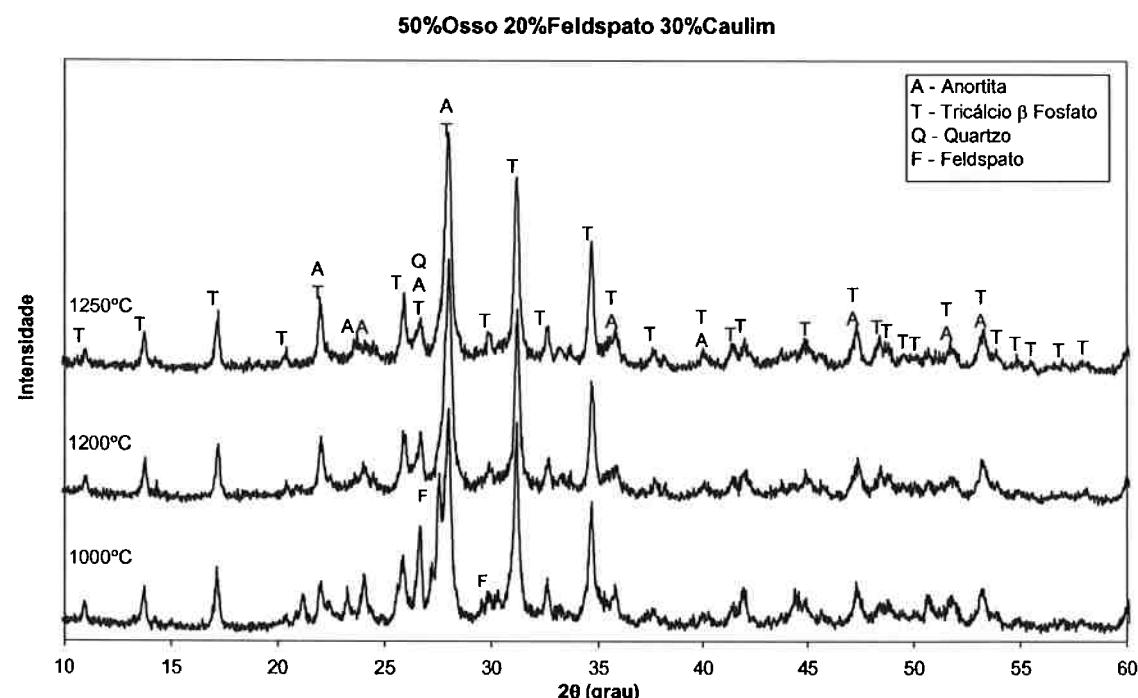


Figura 10 - Difratograma de raios x da amostra de composição 50% Osso, 20% Feldspato, 30% Caulim.

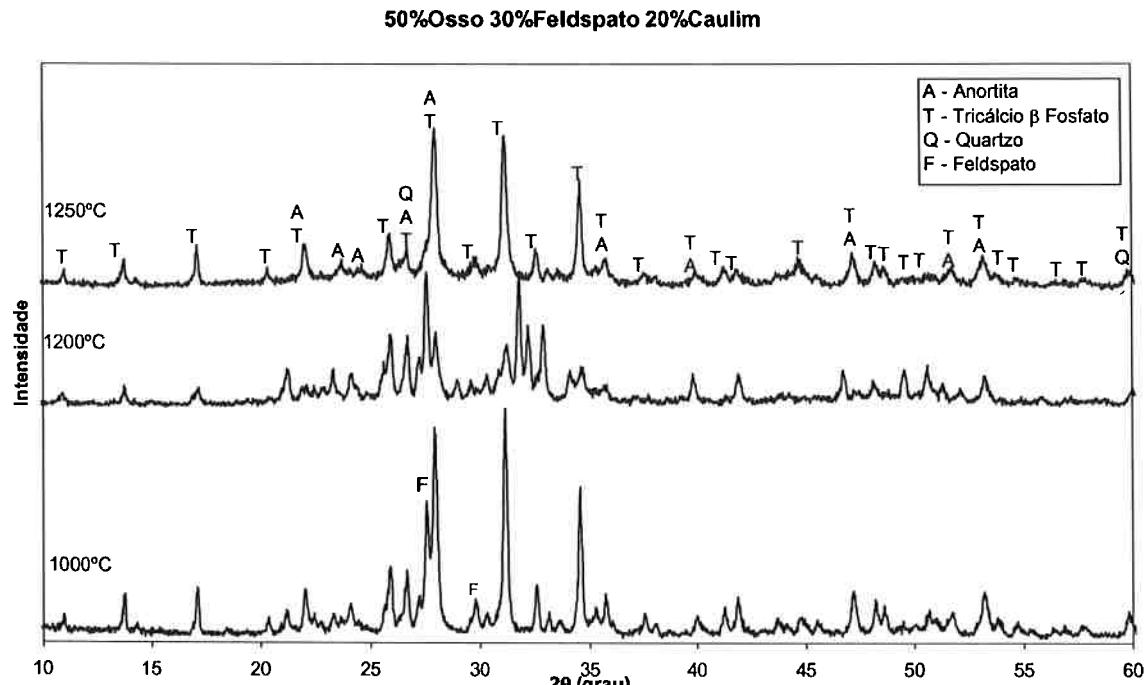


Figura 11 - Difratograma de raios x da amostra de composição 50% Osso, 30% Feldspato, 20% Caulim.

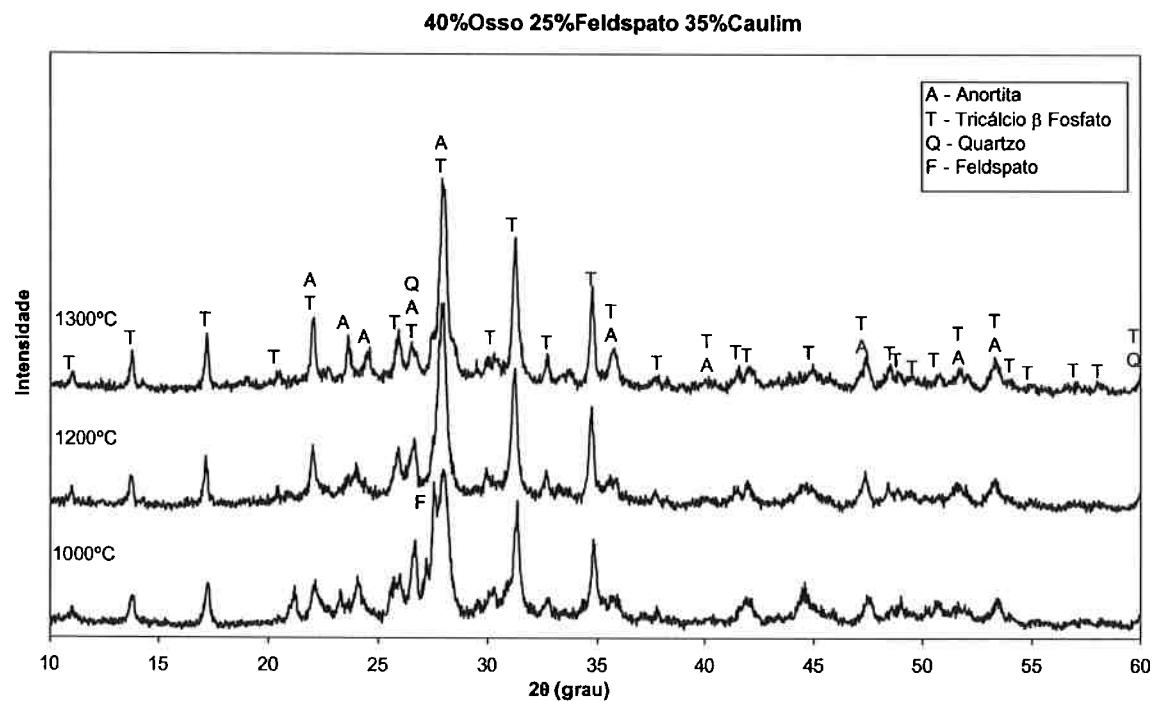


Figura 12 - Difratograma de raios x da amostra de composição 40% Osso, 25% Feldspato, 35% Caulim.

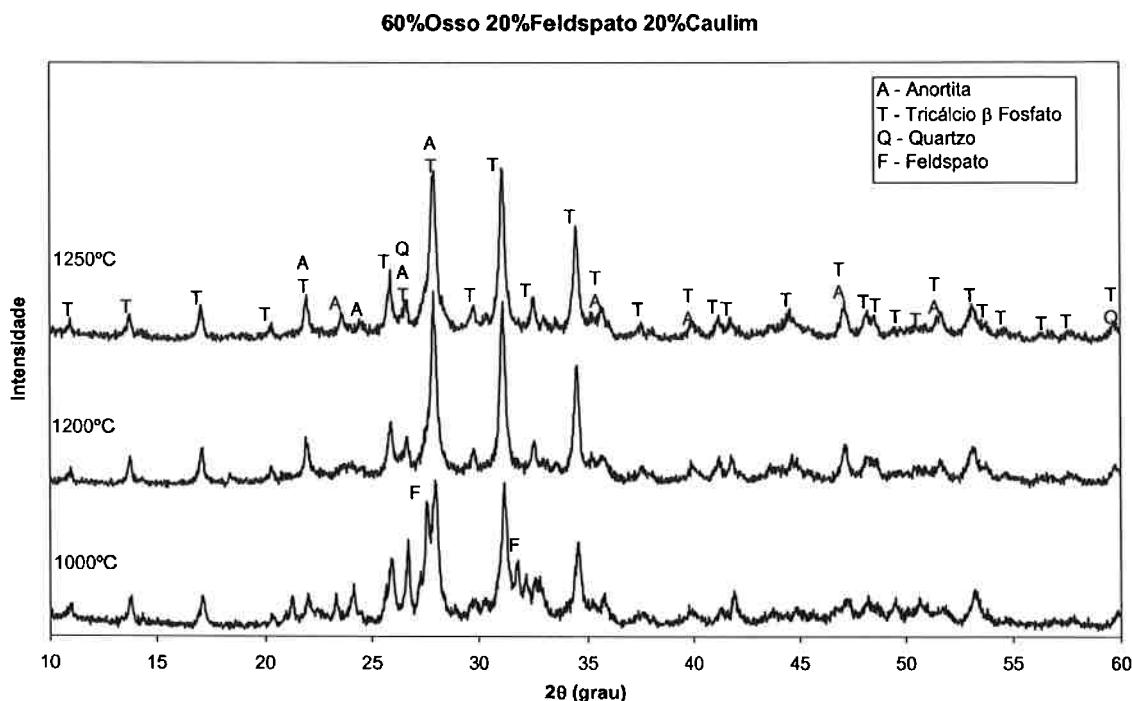


Figura 13 – Difratograma de raios x da amostra de composição 60%Osso, 20% Feldspato, 20% Caulim.

Observa-se nos difratogramas que os picos de tricálcio β -fosfato e de anortita freqüentemente se sobrepõem, devido à similaridade dos espaçamentos dos arranjos cristalinos.

Quando as amostras estão queimadas a 1000°C, algumas matérias primas ainda não foram decompostas termicamente, como o caso do feldspato. Este começa a reagir com a sílica e com o caulim a 990°C formando um líquido viscoso, mas nesta faixa de temperatura ainda é possível encontrar feldspato na matriz [14], pois a sua decomposição começa apenas a 1160°C.

O aumento da temperatura faz com que a mulita seja cristalizada a partir do meta-caulim, o quartzo é dissolvido na matriz e o óxido de potássio difunde por todo o sistema com maior precipitação de mulita e maior dissolução de quartzo. A dissolução do quartzo formando uma fase vítreia explica a redução de alguns picos com o aumento da temperatura.

5.3 Análise de Dilatometria

A análise de dilatometria forneceu o gráfico de Temperatura por dilatação linear a seguir.

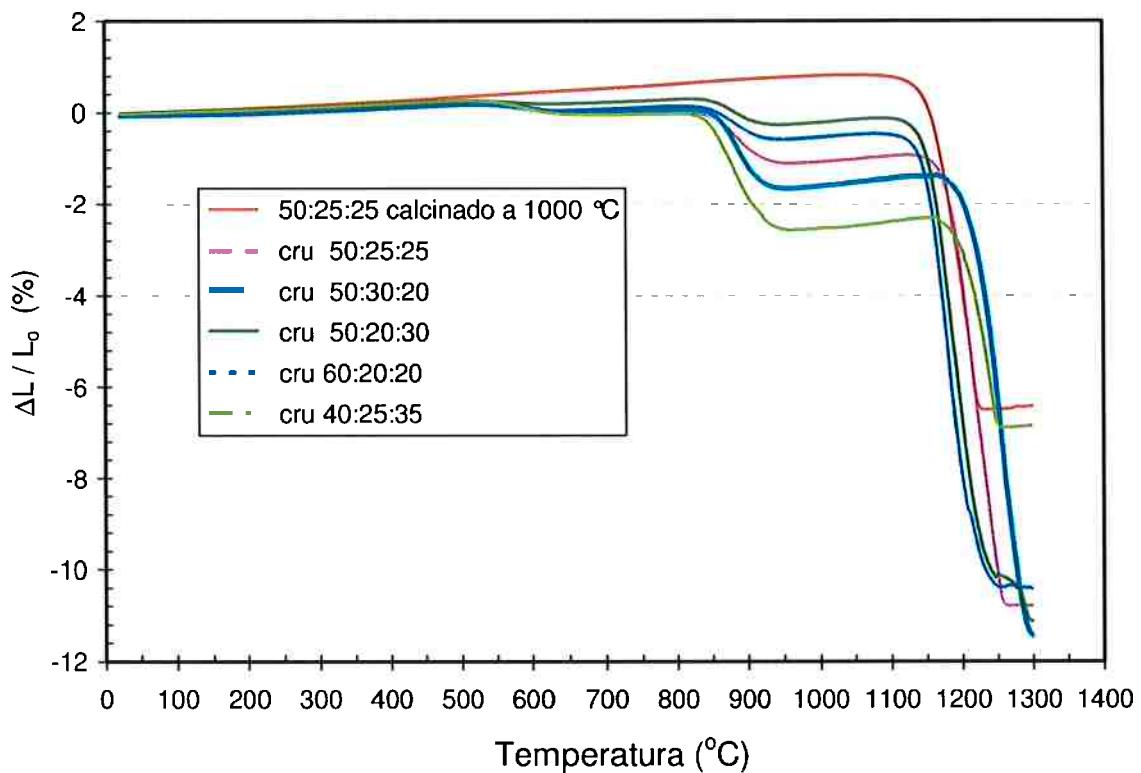


Figura 14 - Curvas de dilatometria de amostras com diferentes composições

O gráfico de dilatometria mostra a temperatura de início de sinterização, quando as curvas começam a cair. Neste caso, observa-se que na temperatura de aproximadamente 850°C, as curvas apresentam uma redução na dilatação, embora ainda não tenham atingido a temperatura de sinterização. Próximo a esta temperatura (775°C) ocorre a decomposição da hidroxiapatita em tricálcio β -fosfato e cal, e o caulim já desidratado, se apresenta na forma de meta-caulim. Segundo a equação 2, ocorre a formação de anortita. A decomposição de hidroxiapatita pode liberar P_2O_5 , que combina com outros elementos formando vidro. O vidro na faixa de temperatura de 600 a 1000°C apresenta viscosidade

de $10^{7,6}$ a $10^{3,5}$ poise [15]. Isso mostra que a queda da dilatação do material na faixa de temperatura de 800 a 900°C pode ter ocorrido devido ao amolecimento da fase vítreia.

A temperatura de sinterização para cada composição varia bastante. Pela figura 13, os resultados obtidos pela técnica de porosimetria ao mercúrio são confirmados com maior precisão, e desta forma são obtidos os resultados mostrados na tabela a seguir.

Amostra	Temperatura de Sinterização (valor aproximado)
50% osso, 25% feldspato, 25% caulim	1185°C
50% osso, 30% feldspato, 20% caulim	1210°C
50% osso, 20% feldspato, 30% caulim	1155°C
40% osso, 25% feldspato, 35% caulim	1200°C
60% osso, 20% feldspato, 20% caulim	1150°C

Tabela 2 – Relação entre as composições de porcelana de osso, e as temperaturas de sinterização.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram tiradas com aumento variando de 250x a 600x, com elétrons retroespalhados (BSE) e elétrons secundários (SE).

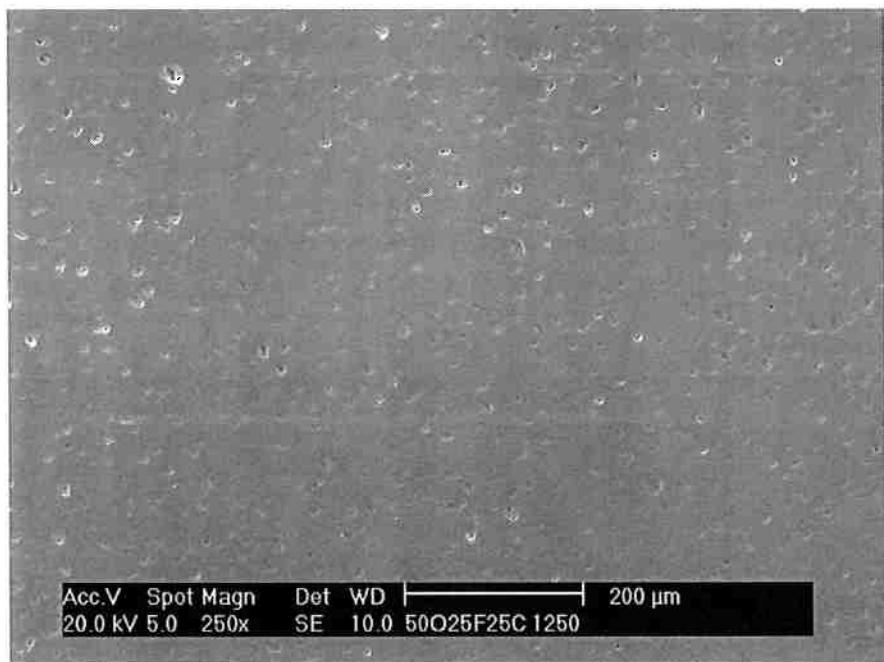


Figura 15 - Micrografia da amostra de composição 50% osso, 25% feldspato e 25% caulim, queimada a 1250°C, com emissão de elétrons secundários. Aumento de 250x.

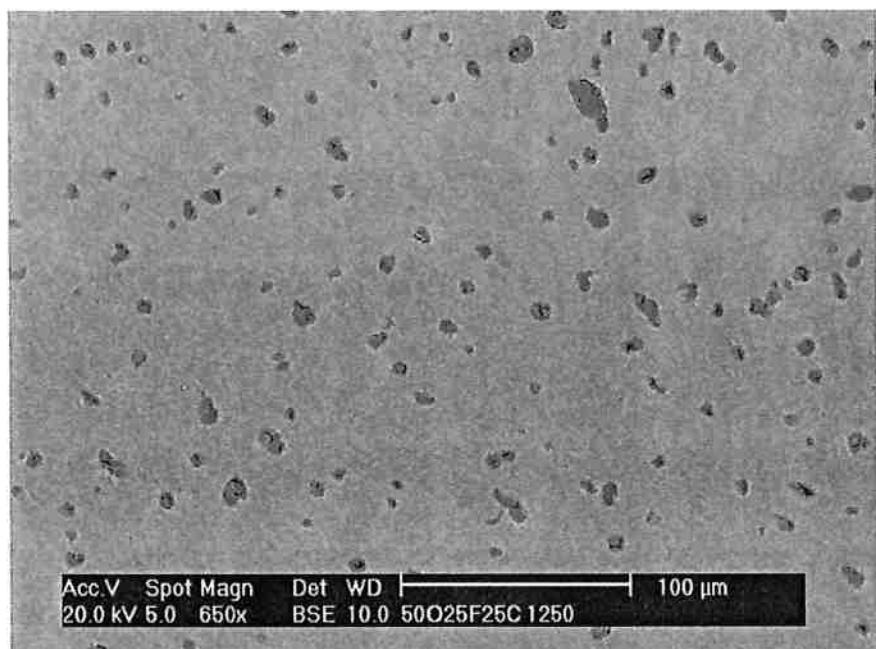


Figura 16 - Micrografia da amostra de composição 50% osso, 25% feldspato e 25% caulim, queimada a 1250°C, com emissão de elétrons retorespalhados. Aumento de 650x.

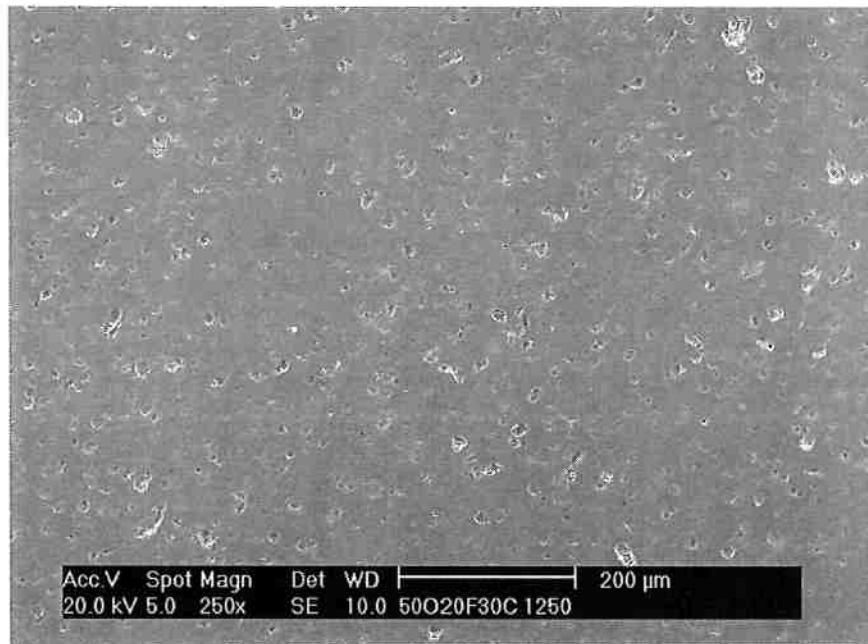


Figura 17 - Micrografia da amostra de composição 50% osso, 20% feldspato e 30% caulim, queimada a 1250°C, com emissão de elétrons secundários. Aumento de 250x.

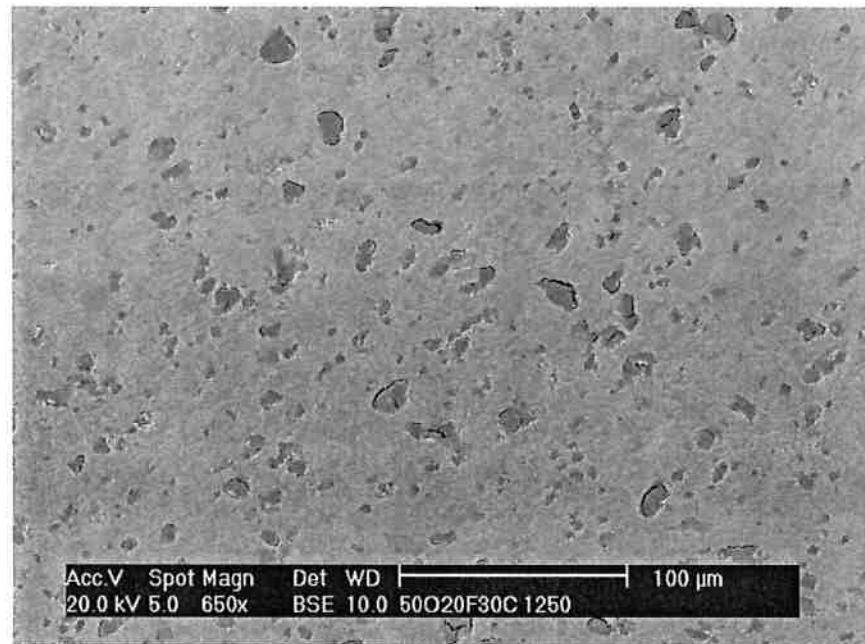


Figura 18 - Micrografia da amostra de composição 50% osso, 20% feldspato e 30% caulim, queimada a 1250°C, com emissão de elétrons retroespalhados. Aumento de 650x.

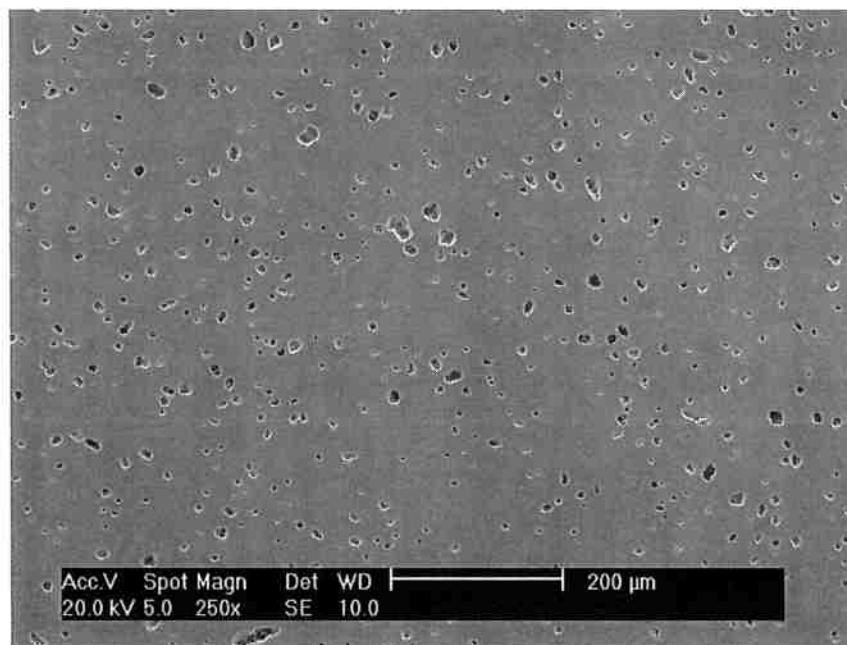


Figura 19 - Micrografia da amostra de composição 50% osso, 30% feldspato e 20% caulim, queimada a 1250°C, com emissão de elétrons secundários. Aumento de 250x.

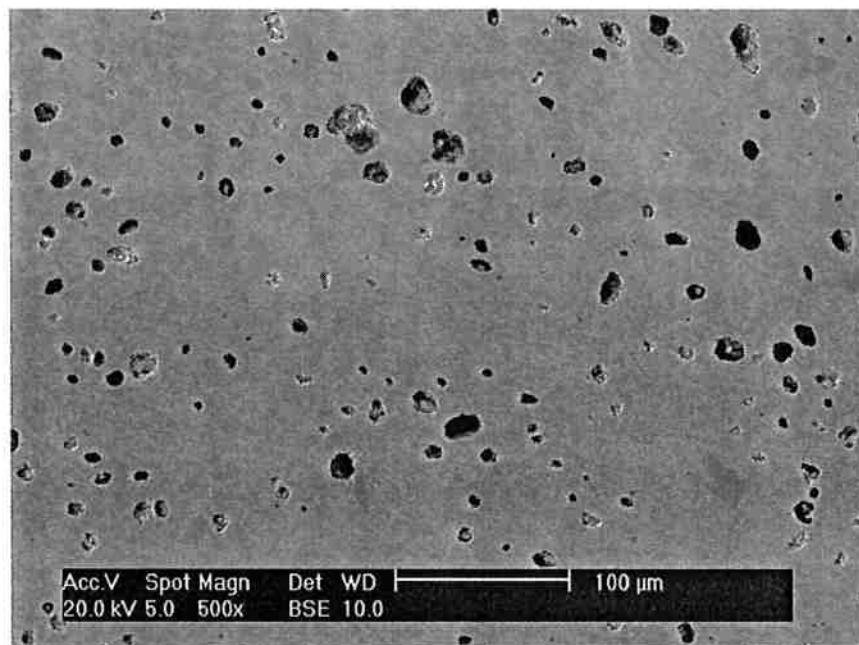


Figura 20 - Micrografia da amostra de composição 50% osso, 30% feldspato e 20% caulim, queimada a 1250°C, com emissão de elétrons retroespalhados. Aumento de 500x.

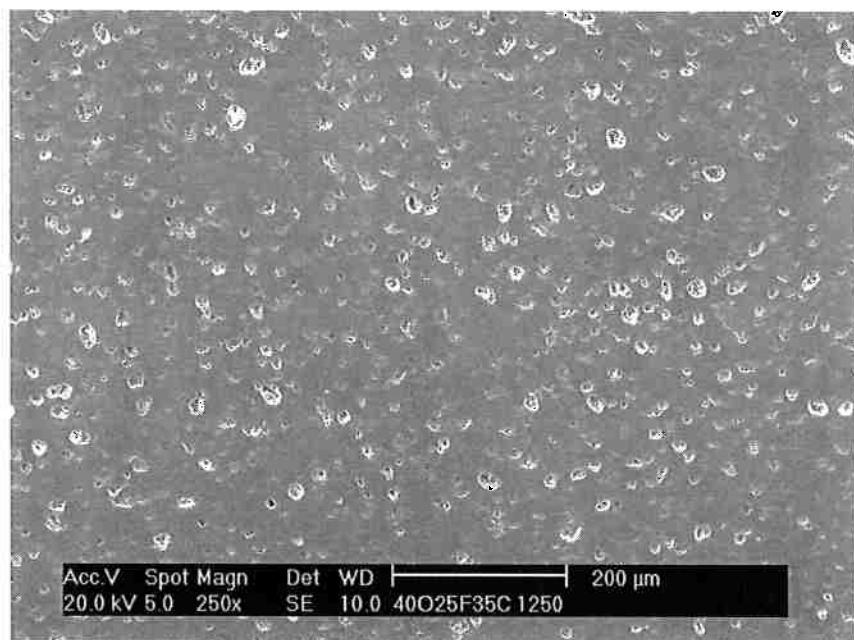


Figura 21 - Micrografia da amostra de composição 40% osso, 25% feldspato e 35% caulim, queimada a 1250°C, com emissão de elétrons secundários. Aumento de 250x.

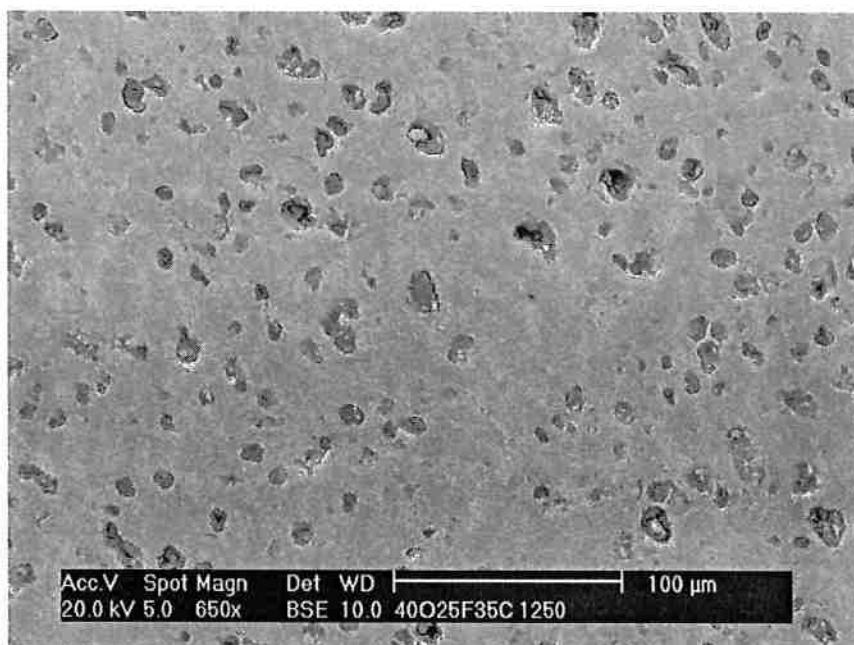


Figura 22 - Micrografia da amostra de composição 40% osso, 25% feldspato e 35% caulim, queimada a 1250°C, com emissão de elétrons retroespalhados. Aumento de 650x.

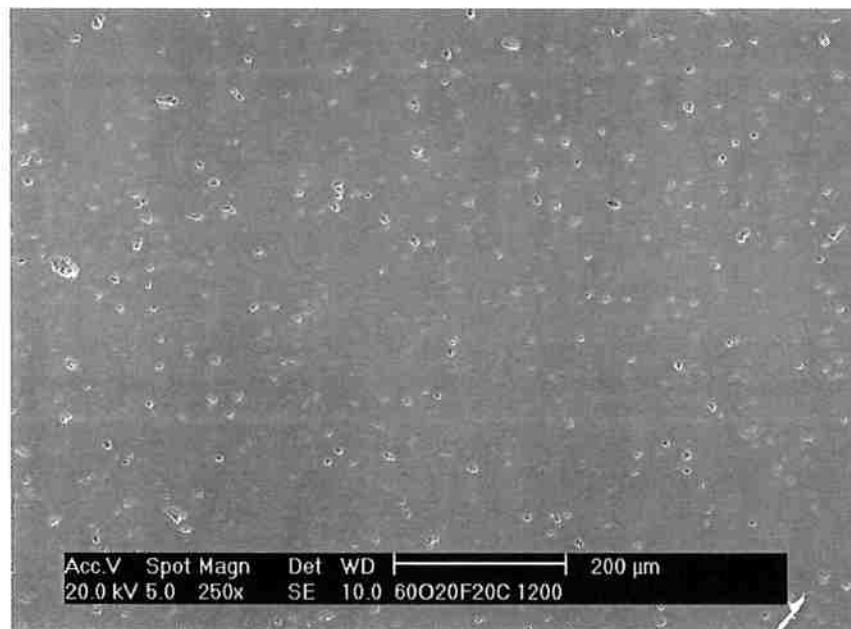


Figura 23 – Micrografia da amostra de composição 60% osso, 20% feldspato e 20% caulim, queimada a 1200°C, com emissão de elétrons secundários. Aumento de 250x.

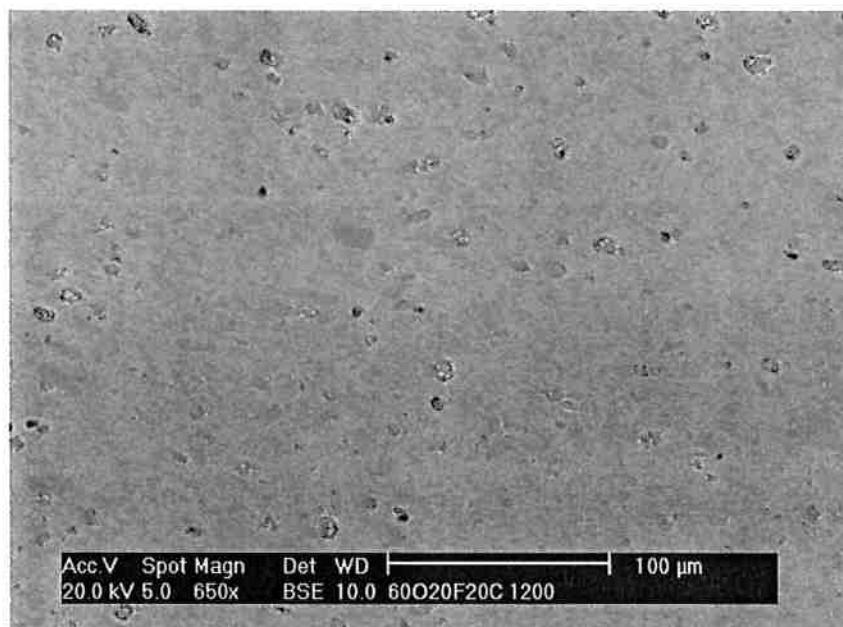


Figura 24 - Micrografia da amostra de composição 60% osso, 20% feldspato e 20% caulim, queimada a 1200°C, com emissão de elétrons retroespalhados. Aumento de 650x.

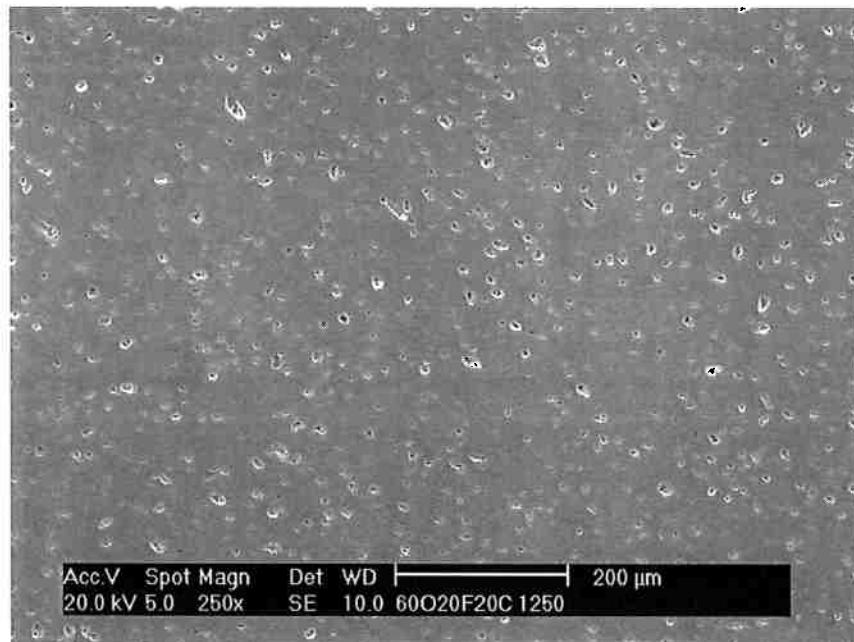


Figura 25 - Micrografia da amostra de composição 60% osso, 20% feldspato e 20% caulim, queimada a 1250°C, com emissão de elétrons secundários. Aumento de 250x.

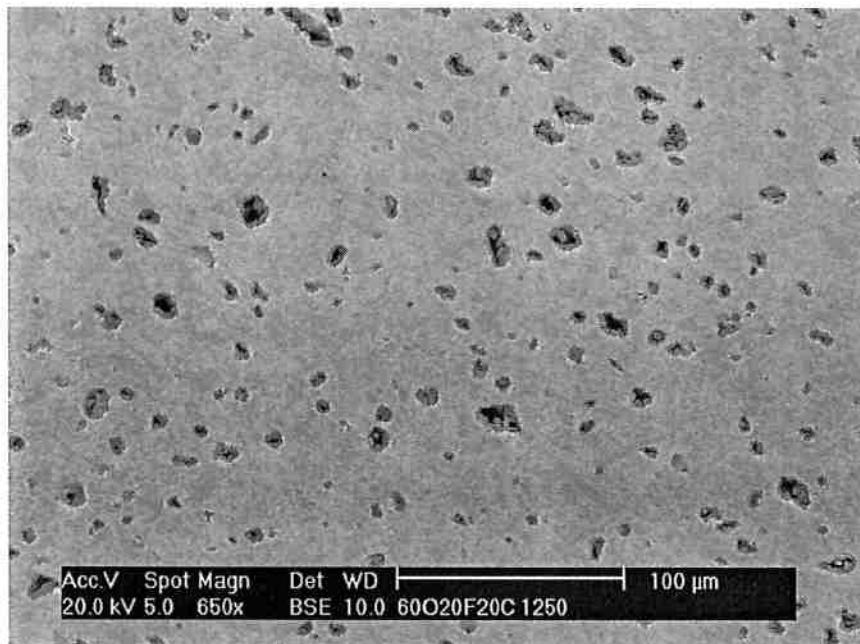


Figura 26 - Micrografia da amostra de composição 60% osso, 20% feldspato e 20% caulim, queimada a 1250°C, com emissão de elétrons retroespalhados. Aumento de 650x.

A análise de micrografia nos permite analisar a presença de porosidade no interior da amostra. Além disso, ao analisarmos as imagens de micrografia com emissão de elétrons retroespalhados é possível ter uma noção da

profundidade dos poros presentes, além da presença de fases distintas, onde as manchas mais claras mostram a presença de átomos com maior número atômico, enquanto as manchas mais claras mostram a presença de átomos com menores números atômicos. Por este motivo, os poros que representam ausência de átomos são mostrados como manchas pretas.

Já as imagens obtidas com emissão de elétrons secundários nos fornece a presença de poros na amostra, e a mancha branca ao redor do poro é um efeito de borda causado por este tipo de análise.

As micrografias nos permitem verificar que as amostras analisadas ainda possuem uma grande quantidade de poros, embora sejam muito pequenos. A amostra de composição 60% osso, 20% feldspato, e 20% caulim queimada a 1200°C apresenta poucos poros, de tamanho muito pequenos, mostrando que a sinterização a esta temperatura foi muito eficiente. Quando a sua temperatura de queima aumenta, observa-se um aumento muito grande de porosidade e do tamanho dos poros, que pode ser explicada pela fusão do feldspato, causando aumento e movimentação dos poros.

6 Conclusões

Utilizando-se matérias primas brasileiras, observou-se que a composição tradicional de porcelana de osso (50% osso, 25% feldspato, 25% caulim) não obteve o melhor resultado quanto à temperatura de sinterização. As análises feitas mostraram que para uma composição de porcelana de 60% osso, 20% feldspato e 20% caulim, ocorre uma redução de quase 50°C na temperatura de sinterização, o que pode acarretar num lucro significativo na indústria devido à economia de energia. Além disso, foi possível verificar que a mudança na composição química da porcelana de osso, não influiu significativamente nas fases formadas, todas as composições testadas apresentaram as mesmas fases.

O resultado obtido é satisfatório, uma vez que é de grande interesse para as indústrias obter lucro pela economia de energia, porém não foram realizados ensaios quanto à resistência mecânica da porcelana de osso, e nem quanto à alvura do produto final.

7 Referências

- [1] Enciclopédia Britânica Online, acessado em 12/01/2009, às 12:05hs.
<http://www.search.eb.com.w10077.dotlib.com.br/eb/article-9080582>
- [2] MIYAZAKI, M. *A influência de Fe₂O₃ e de TiO₂ na coloração de porcelanas de ossos.* Trabalho de conclusão de curso, Universidade de São Paulo, SP, Brasil.
- [3] KANEKO, T.T. *Incorporação de cinzas de ossos bovinos como aditivo de sinterização na formulação de porcelanas.* Trabalho de conclusão de curso, Universidade de São Paulo, SP, Brasil, 2008.
- [4] P. Rado, *An Introduction to the Technology of Pottery*, 2nd Ed., The Institute of Ceramics, Pergamon Press, Oxford (1988).
- [5] MIYAHARA, R. Y., *Desenvolvimento de porcelana de osso a partir de matérias-primas brasileiras*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2006, SP, Brasil.
- [6] BRAGANÇA, S.R., BERGMANN, C.P., *Produção de porcelana de ossos e caracterização de suas propriedades técnicas.* Cerâmica 52. Porto alegre, RS. 2006. p. 205 – 212.
- [7] Site acessado em 06/11/2008, às 10hs
<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/caulim.pdf>
- [8] Site acessado em 06/11/2008, às 10hs
<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/feldspato.pdf>

- [9] STEAVENS, R., KARA, A., *Characterization of biscuit fired bone china body microstructure. Part I: XRD and SEM of crystalline phases.* ECERS – Journal of the European Ceramic Society 22. UK. 2002. p.731 – 736.
- [10] SUSIC N.M., et al, *The Influence of high pressures on structural changes of some minerals.* Engineering Geology 46. Iugoslavia 1997. p. 33 – 44.
- [11] Notas de aula PMI 2201 – Técnicas de Caracterização de Materiais – *Porosimetria ao Mercúrio.* Profº Dr. Douglas Gouvêa
- [12] Notas de aula PMI 2201 – Técnicas de Caracterização de Materiais - *Difração de Raios X.* Profº Dr. Henrique Kahn
- [13] DUARTE, L. C., JUCHEM, P. L., et al., *Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistemas de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros,* 2003, Instituto de Geociências de UFRGS.
- [14] CHIANG Y.M., BIRNIE, D.P., KINGERY, W.D., *Physical Ceramics – Principles for ceramic science and engineering.* John Wiley & Sons Inc. New York. 1997
- [15] Notas de Aula PMT 2511 – Tecnologia de Vidros - *Viscosidade de Vidros.* Profº Dr. Douglas Gouvêa.
- [16] MIYAHARA, R.Y., GOUVEA, D., TOFFOLI, S.M., *Obtenção e caracterização de cinzas de ossos de boi visando à fabricação de porcelana de ossos.* Cerâmica 53, São Paulo, 2007. p.234-239.
- [17] Notas de aula PMI 2201 – Técnicas de Caracterização de Materiais - *Análises Térmicas.* Profº Dr. Jorge A. S. Tenório e Eng. M. Sc. Jefferson Caponero