

CAROLINE TIEMI HOSHINO EJIRI

**ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO E DA FORMAÇÃO DE CORES DA  
PORCELANA DE OSSOS BOVINOS (“*BONE CHINA*”) COM  
ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO**

Trabalho de Formatura do Departamento  
de Engenharia Metalúrgica e de Materiais  
da Escola Politécnica da USP

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

São Paulo  
2012

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais da  
Escola Politécnica da USP

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelas oportunidades, por estar presente em minha vida em todos os momentos e por me abençoar com a presença de pessoas tão ricas de conhecimento e de valores em minha vida.

Agradeço à minha família pelo apoio e por sempre contribuir para o meu crescimento pessoal e profissional, em especial aos meus pais e minhas irmãs, meus avós e ao meu marido Toyoaki, aos quais devo muitas coisas que conquistei na minha vida até hoje.

Agradeço também a toda a equipe do laboratório: aos mestrandos e doutorandos (muitos já mestres ou doutores) que me ajudaram sempre, em especial à Msc. Edilene de Souza Conceição, ao Dr. José Marcos Stelzer Entringer e ao Dr. Silvio Miranda. Agradeço à Carola Patricia Castillo Loschiavo, quem me ensinou grande parte do que aprendi durante o trabalho.

E agradeço especialmente ao prof. Douglas, que mais do que professor e orientador, se tornou um amigo que me apoiou muito nos momentos mais difíceis, e sem o qual o projeto não seria concretizado.

"Há um tempo em que é preciso abandonar as roupas usadas, que já têm a forma do nosso corpo, e esquecer os nossos caminhos, que nos levam sempre aos mesmos lugares. É o tempo da travessia e, se não ousarmos fazê-la, teremos ficado, para sempre, às margens de nós mesmos."

Fernando Pessoa

## RESUMO

Informações sobre a geração de cores e sinterização em porcelanas fosfáticas, ou "*bone china*", contendo óxidos de metais de transição são escassas. Este trabalho foi dedicado ao uso de alguns óxidos de metais de transição na produção da porcelana de ossos bovinos coloridas. À composição original de 25% de caulim, 25 % de feldspato e 50% de cinzas de ossos de boi, foram adicionados óxidos de cobalto, níquel, cobre, manganês ou cromo em 4 concentrações diferentes: 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0% em massa. A sinterização (ou queima) foi avaliada segundo análises de dilatometria e colorimetria, sendo estas últimas obtidas segundo parâmetros do sistema L\*a\*b\* para amostras sinterizadas em atmosferas redutoras e oxidantes. Para cada amostra foram obtidas cores distintas: desde tons de lilás para amostras com adição de óxido de cobalto a tons de verde para amostras com adição de óxido de cromo. Os demais óxidos apresentaram cores mais suaves, azuladas ou esverdeadas. Com exceção do óxido de cromo, todos os óxidos reduziram a temperatura de sinterização da porcelana de ossos bovinos.

Palavras-chave: Porcelana de osso; Cores; Óxidos de Metais de transição; Sinterização.

## ABSTRACT

Studies about color and sintering on bone china containing transition metal oxides are limited. This study was concerned with sintering and color of bone china by using some transition metals oxides as additives. The basic triaxial composition used was: 25% kaolin, 25% feldspar and 50% bone ash. The transition metal oxides as cobalt oxide, nickel oxide, copper oxide, manganese oxide or chromium oxide were introduced in 4 different concentrations: 0.5; 1.0; 2.0 and 5.0 weight %. The sintering was studied by a thermal linear dilatometry analysis in oxidizing and reduced atmosphere and color was measured by CIE  $L^*a^*b^*$  parameters. For each sample different colors were achieved: from purple for bone china containing cobalt oxide to green for bone china containing chromium oxide. Soft colors from blue to green were generally observed for most samples. In our work, exception for chromium oxide, all transition metal oxides reduced the sintering temperature of bone china.

**Keywords:** Bone China; Color; Transition Metal Oxide; Sintering.

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Metodologia de preparo das amostras de porcelana .....</i>	<i>18#</i>
<i>Figura 2 - Prensa utilizada para a conformação das amostras .....</i>	<i>20#</i>
<i>Figura 3 - Dilatômetro utilizado para realização dos ensaios .....</i>	<i>21#</i>
<i>Figura 4 - Espectrofotômetro utilizado para realização das análises colorimétricas .....</i>	<i>22#</i>
<i>Figura 5 – Representação das cores no sistema cartesiano XYZ da CIE<sup>[17]</sup> .....</i>	<i>23#</i>
<i>Figura 6 - Diagrama de cromaticidade do CIE retirando-se o eixo do brilho<sup>[17]</sup> .....</i>	<i>24#</i>
<i>Figura 7 - Referência de cores no sistema CIE <math>L^*a^*b^*</math> e as fórmulas de como foram calculadas a partir do sistema cartesiano<sup>[17]</sup> .....</i>	<i>24#</i>
<i>Figura 8 - Relação entre as cores e luminescência no sistema <math>L^*a^*b^*</math><sup>[17]</sup> .....</i>	<i>25#</i>
<i>Figura 9 - Esquema representando como foram organizados os experimentos para cada óxido. ....</i>	<i>26#</i>
<i>Figura 10 - Análise dilatométrica da amostra com adição de óxido de cobalto .....</i>	<i>27#</i>
<i>Figura 11 - Análise dilatométrica da amostra com adição de óxido de níquel .....</i>	<i>27#</i>
<i>Figura 12 - Análise dilatométrica da amostra com adição de óxido de cobre .....</i>	<i>28#</i>
<i>Figura 13 - Análise dilatométrica da amostra com adição de óxido de manganês.....</i>	<i>28#</i>
<i>Figura 14 - Análise dilatométrica da amostra com adição de óxido de cromo.....</i>	<i>29#</i>
<i>Figura 15 - Análise de absorção de luz para amostras contendo óxido de cobalto .....</i>	<i>30#</i>
<i>Figura 16 - Análise de absorção de luz para amostras contendo óxido de níquel.....</i>	<i>31#</i>
<i>Figura 17 - Análise de absorção de luz para amostras contendo óxido de cobre .....</i>	<i>31#</i>
<i>Figura 18 - Análise de absorção de luz para amostras contendo óxido de manganês.....</i>	<i>32#</i>
<i>Figura 19 - Análise de absorção de luz para amostras contendo óxido de cromo .....</i>	<i>32#</i>
<i>Figura 20 - Posição dos parâmetros a e b, do sistema de coordenadas <math>L^* a^* b^*</math>, das amostras de óxido de Cobalto no ensaio de colorimetria.....</i>	<i>35#</i>
<i>Figura 21 - Posição do parâmetro L, do sistema de coordenadas <math>L^* a^* b^*</math>, das amostras de óxido de Cobalto no ensaio de colorimetria.....</i>	<i>36#</i>
<i>Figura 22 - Amostras queimadas com adição de óxido de cobalto: da esquerda para a direita a concentração de óxido aumenta (queima em atmosferas oxidante e redutora).....</i>	<i>36#</i>

<i>Figura 23 - Posição dos parâmetros a e b, do sistema de coordenadas <math>L^* a^* b^*</math>, das amostras de óxido de níquel no ensaio de colorimetria .....</i>	<i>38#</i>
<i>Figura 24 - Posição do parâmetro L, do sistema de coordenadas <math>L^* a^* b^*</math>, das amostras de óxido de níquel no ensaio de colorimetria.....</i>	<i>38#</i>
<i>Figura 25 - Amostras queimadas com adição de óxido de níquel: da esquerda para a direita a concentração de óxido aumenta (queima em atmosferas oxidante e redutora).....</i>	<i>39#</i>
<i>Figura 26 - Posição dos parâmetros a e b, do sistema de coordenadas <math>L^* a^* b^*</math>, das amostras de óxido de Cobre no ensaio de colorimetria.....</i>	<i>40#</i>
<i>Figura 27 - Posição do parâmetro L, do sistema de coordenadas <math>L^* a^* b^*</math>, das amostras de óxido de Cobre no ensaio de colorimetria.....</i>	<i>40#</i>
<i>Figura 28 - Amostras queimadas com adição de óxido de cobre: da esquerda para a direita a concentração de óxido aumenta (queima em atmosferas oxidante e redutora).....</i>	<i>41#</i>
<i>Figura 29 - Posição dos parâmetros a e b, do sistema de coordenadas <math>L^* a^* b^*</math>, das amostras de óxido de Manganês no ensaio de colorimetria .....</i>	<i>42#</i>
<i>Figura 30 - Posição do parâmetro L, do sistema de coordenadas <math>L^* a^* b^*</math>, das amostras de óxido de Manganês no ensaio de colorimetria .....</i>	<i>42#</i>
<i>Figura 31 - Amostras queimadas com adição de óxido de manganês: da esquerda para a direita a concentração de óxido aumenta (queima em atmosferas oxidante e redutora).....</i>	<i>43#</i>
<i>Figura 32 - Posição dos parâmetros a e b, do sistema de coordenadas <math>L^* a^* b^*</math>, das amostras de óxido de cromo no ensaio de colorimetria.....</i>	<i>44#</i>
<i>Figura 33 - Posição do parâmetro L, do sistema de coordenadas <math>L^* a^* b^*</math>, das amostras de óxido de Cromo no ensaio de colorimetria.....</i>	<i>44#</i>
<i>Figura 34 - Amostras queimadas com adição de óxido de cromo: da esquerda para a direita a concentração de óxido aumenta (queima em atmosferas oxidante e redutora).....</i>	<i>45#</i>

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Amostras e suas respectivas temperaturas ideais de queima (conforme dilatométrica).....</i>	<i>19#</i>
<i>Tabela 2 – Valores das coordenadas <math>L^*a^*b^*</math> para o óxido de cobalto, em diferentes concentrações para o iluminante D65.....</i>	<i>34#</i>
<i>Tabela 3 - Valores das coordenadas <math>L^*a^*b^*</math> para o óxido de Níquel, em diferentes concentrações para o iluminante D65.....</i>	<i>37#</i>
<i>Tabela 4 - Valores das coordenadas <math>L^*a^*b^*</math> para o óxido de cobre, em diferentes concentrações para o iluminante D65.....</i>	<i>39#</i>
<i>Tabela 5 - Valores das coordenadas <math>L^*a^*b^*</math> para o óxido de Manganês, em diferentes concentrações para o iluminante D65.....</i>	<i>41#</i>
<i>Tabela 6 - Valores das coordenadas <math>L^*a^*b^*</math> para o óxido de cromo, em diferentes concentrações para o iluminante D65.....</i>	<i>43#</i>

---



## SUMÁRIO

<b>1#</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1#</b>
<b>2#</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>2#</b>
2.1#	A PORCELANA DE OSSO “BONE CHINA” .....	2#
2.2#	AS CORES EM PORCELANA.....	3#
2.2.1#	<i>Cores causadas por metais de transição em campos ligantes .....</i>	<i>4#</i>
2.3#	MATÉRIAS PRIMAS UTILIZADAS .....	6#
2.3.1#	<i>Cinza de ossos.....</i>	<i>6#</i>
2.3.2#	<i>Caulim .....</i>	<i>8#</i>
2.3.3#	<i>Feldspato.....</i>	<i>9#</i>
2.3.4#	<i>Agentes colorantes - Óxidos de metais de transição .....</i>	<i>10#</i>
2.4#	DISPERSÃO CERÂMICA.....	13#
2.5#	SINTERIZAÇÃO.....	14#
<b>3#</b>	<b>OBJETIVO.....</b>	<b>16#</b>
<b>4#</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>17#</b>
4.1#	METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....	17#
4.1.1#	<i>Prensagem.....</i>	<i>19#</i>
4.2#	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....	21#
4.2.1#	<i>Dilatometria .....</i>	<i>21#</i>
4.2.2#	<i>Colorimetria.....</i>	<i>22#</i>
<b>5#</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>26#</b>
5.1#	ANÁLISES DILATOMÉTRICAS .....	26#
5.2#	ANÁLISES COLORIMÉTRICAS .....	30#
5.2.1#	<i>Gráficos de absorção de luz .....</i>	<i>30#</i>
5.2.2#	<i>Análises colorimétricas para o sistema <math>L^*a^*b^*</math> .....</i>	<i>33#</i>
5.2.3#	<i>Avaliação da cor .....</i>	<i>34#</i>
<b>6#</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>46#</b>
<b>7#</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>47#</b>
<b>8#</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>48#</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A porcelana é um material cerâmico de grande complexidade, pois suas propriedades dependem das características das matérias-primas, do processamento e da formulação<sup>[1]</sup>.

As cinzas de ossos bovinos representam metade da composição da porcelana de ossos ou "bone china". Constituem um subproduto cuja matéria-prima, osso de boi calcinado, é abundante no Brasil e é subutilizado em ração animal ou como fertilizantes<sup>[2]</sup>. Após a calcinação, os ossos bovinos são constituídos unicamente de hidroxiapatita<sup>[1]</sup>.

Josiah Spode II fabricou pela primeira vez a porcelana de ossos, cuja composição era: 50% de cinza de ossos, 25% de caulim e 25% de cornish stone (rocha da família dos granitos)<sup>[1]</sup>.

Segundo Gouvêa<sup>[3]</sup>, na porcelana de osso, a cor é consequência de transições eletrônicas envolvendo efeitos de campos ligantes em íons de metais de transição que são, originalmente, impurezas presentes nas matérias-primas (como o óxido de ferro).

A proposta deste trabalho de conclusão de curso é verificar o comportamento da porcelana fosfática na queima e na coloração final com a adição de diferentes óxidos de metais de transição e em diferentes quantidades, mostrando que a obtenção de coloração na porcelana de osso é viável e não sendo necessário modificar a coloração do esmalte da mesma.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A porcelana de osso “bone china”

A porcelana de ossos ou “bone china” foi desenvolvida entre a segunda metade do século XVIII e o início do século XIX na Inglaterra. Possui uma elevada resistência mecânica se comparada às outras cerâmicas tradicionais<sup>[4]</sup>.

Na tentativa de produzir porcelanas com propriedades semelhantes às chinesas, Josiah Spode II fabricou 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 granitos). A produção deste tipo de porcelana requer grandes cuidados, pois qualquer variação na composição, na temperatura de queima, ou até mesmo na atmosfera de queima (redutora ou oxidante) pode modificar as propriedades finais da peça<sup>[2]</sup>.

A porcelana de ossos possui cerca de 70% de fase cristalina e 30% de fase vítrea, diferente da porcelana tradicional, na qual o oposto ocorre (30% de fase cristalina e 70% de fase vítrea). Isso justifica o fato da porcelana de osso ter maior resistência quando comparada com a convencional<sup>[1]</sup>.

Segundo Rado<sup>[1]</sup>, outra importante característica da porcelana de osso é a alta translucidez. Isso ocorre pois, quanto maior a diferença de índice de refração entre a fase cristalina e a fase vítrea, maior o espalhamento de luz, e portanto, menor a translucidez. Na porcelana de ossos, ambas as fases apresentam índices de refração semelhantes e, por consequência, há pouco espalhamento de luz. Além disso, a porcelana de osso conta com cristais muito

pequenos em sua microestrutura, com diâmetros médios menores do que o comprimento de onda de luz visível. Desta forma, o espalhamento de luz é menor e por isso ela se apresenta mais translúcida.

As cinzas de ossos bovinos representam metade da composição da porcelana de ossos e constituem um subproduto de uma matéria-prima abundante no Brasil, cujo rebanho é de cerca de 200 milhões de cabeças de gado. Sendo assim, a utilização pela indústria cerâmica empregaria essa matéria-prima em produtos de maior valor agregado do que são aplicados atualmente como implemento agrícola ou em ração animal.

## **2.2 As Cores em porcelana**

Existem diversas causas para o fenômeno da cor. As causas do fenômeno de cor podem ser classificadas em 5 grupos, segundo Nassau (1983)<sup>[5]</sup>:

1. Vibrações e excitações simples de moléculas por transferência externa de calor ou energia;
2. Transições envolvendo efeitos de campos ligantes;
3. Transições eletrônicas entre orbitais moleculares em compostos químicos orgânicos e inorgânicos;
4. Transições eletrônicas em sólidos envolvendo bandas de energia; principalmente em metais, semicondutores e afins;
5. Efeitos relacionados à óptica física e geométrica.

Como o método utilizado neste trabalho para colorir a porcelana é por meio de adição de óxidos de metais de transição, o fenômeno que ocorre está no grupo 2: transições envolvendo efeitos de campos ligantes.

Segundo Gouvêa<sup>[3]</sup>, a divisão dos níveis de energia de um átomo ou íon metálico cercado por ligantes pode ser explicada pela formação de um campo eletrostático ou pela formação de orbitais ligantes, antiligantes e não-ligantes com diferentes energias. Para a maioria dos metais de transição, a separação entre o estado fundamental e o excitado mais próximo grande. Assim, em temperaturas baixas (próximas a 0K) é o estado fundamental que estará ocupado. Porém, se fornecermos ao material energia eletromagnética, um fóton com energia  $h\nu$  (sendo  $h$  = constante de Planck e  $\nu$  = frequência da luz incidente) exatamente igual à energia de separação dos níveis será absorvido excitando os elétrons para níveis energéticos superiores. Contudo a cor depende também da força de ligação entre o metal de transição e os ligantes, bem como do estado de oxidação dos cátions dos metais de transição.

Em geral, a coloração em estruturas como a da porcelana, que possui 2 fases, cristalina e vítrea, há 2 mecanismos para a coloração por meio de adição de íons: inclusão dos íons na estrutura fundamental da porcelana como modificador de rede ou mistura na estrutura da fase vítrea do material.<sup>[6]</sup>

### **2.2.1 Cores causadas por metais de transição em campos ligantes**

Segundo Nassau<sup>[5]</sup>, explicações detalhadas sobre as cores causadas por metais de transição provêm da teoria do campo cristalino. Esta tem a vantagem de apresentar um mecanismo que pode ser descrito de forma não

matemática. É um caso específico da teoria do campo ligante que apresenta excelentes resultados quantitativos. Por sua vez, a teoria dos campos ligantes é um caso específico da teoria do orbital molecular, necessário para explicar as propriedades de coordenação dos metais de transição dos compostos da química inorgânica.

Em ligações iônicas e covalentes os elétrons estão perfeitamente pareados<sup>[5]</sup>. Elétrons pareados necessitam de grande energia para serem excitados, e por este motivo, as substâncias que possuem os elétrons perfeitamente pareados refletem todas as cores e apresentam-se brancos ou transparentes<sup>[5]</sup>.

Este tipo de coloração (causada por metais de transição em campos ligantes) envolve compostos inorgânicos contendo íons de metal com elétrons não pareados nos orbitais d ou f<sup>[5]</sup>.

Em materiais de estrutura cristalina, o que acontece em geral é que o íon do metal de transição substitui outro íon pertencente à rede cristalina de forma homogênea.

Porém, o material utilizado no presente estudo possui as duas fases em sua estrutura: amorfa (30%) e cristalina (70%). Como os materiais amorfos não contêm estrutura altamente ordenada como os materiais cristalinos, não se pode esperar que os conceitos de campos ligantes sejam aplicados rigorosamente. Quando um íon de metal com elétrons não pareados no orbital d é inserido em um material amorfo, a simetria se modifica quando em comparação com um material de estrutura cristalina. Observa-se variação também no número de átomos vizinhos, quando comparado à inserção do

mesmo íon em estrutura cristalina, e isto resulta em uma variedade diferente de absorção de luz<sup>[5]</sup>.

Por esse motivo, há grande dificuldade de se prever a coloração final das peças estudadas.

Segundo Rado<sup>[1]</sup>, para porcelana tradicional as cores obtidas são: azul para o cobalto, marrom para o manganês, verde para cromo e cobre e azul para o níquel em atmosferas redutoras. Porém, ao adicionarmos os mesmos metais em porcelana de ossos, as cores resultantes podem ser diferentes devido à mudança da estrutura do material, como poderá ser observado a seguir.

## **2.3 Matérias primas utilizadas**

As matérias primas neste trabalho foram: cinzas de ossos de boi, caulim, feldspato e agentes colorantes (óxidos de metais de transição).

### **2.3.1 Cinza de ossos**

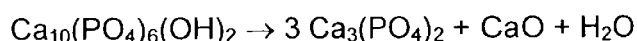
As cinzas de osso constituem o único componente da porcelana de ossos que não é derivado da terra. A cinza de osso é oriunda de ossos de gado, matéria-prima renovável, e abundante no Brasil.

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 o colágeno, a gordura e a cartilagem. Após serem secos, inicia-se a calcinação, realizada em forno elétrico a temperatura entre 900°C e 1000°C<sup>[7]</sup>. Durante a calcinação, todo o material orgânico remanescente é removido, podendo ocorrer o crescimento de grãos e a sinterização da fase inorgânica<sup>[1]</sup>.

O material resultante de todo esse processo é o fosfato de cálcio, também conhecido como hidroxiapatita, cuja composição é  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

Sob ação do calor (temperaturas superiores a 775°C), a hidroxiapatita (HAP) se decompõe em  $\beta$ -fosfato tricálcico ( $\beta$ -TCP), cal (CaO) e água<sup>[4]</sup>, de acordo com a reação abaixo:



Segundo Rado<sup>[1]</sup>, três processos podem ocorrer quando a porcelana sofre a queima:

- Parte do CaO se combina com a argila formando a anortita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )
- O restante do CaO é direcionado para a formação de  $\beta$ -fosfato tricálcico ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )
- O  $\text{P}_2\text{O}_5$  forma um vidrado.

Desta forma, as fases presentes na porcelana de ossos após a queima seriam 25% de anortita, 45% de  $\beta$ -fosfato tricálcico e 30% de fase vítrea<sup>[1]</sup>.

Atualmente, as cinzas de ossos são produzidas através de ossos bovinos pelo fato dos ossos obtidos a partir desses animais apresentarem alto grau de pureza<sup>[1]</sup>. 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 (como pode ser observado no trabalho de Miyazaki<sup>[2]</sup>, que estuda a influência do ferro na porcelana de ossos de boi).

### 2.3.2 Caulim

O caulim é um mineral argiloso friável e refratário, utilizado na fabricação de porcelana e esmaltes. 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  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ <sup>[2]</sup>.

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 menos impurezas<sup>[2]</sup>.

O termo caulim ou “china clay” deriva de palavra chinesa cujo significado seria “colina alta”, se referindo a uma colina de Jauchau Fu, ao norte da China, de onde o material é obtido há muitos anos. Seu principal componente é a caulinita, apresentando em geral cor branca devido ao baixo teor de ferro. É um dos mais importantes e provavelmente um dos seis minerais mais abundantes do topo da crosta terrestre (profundidade até 10m)<sup>[8]</sup>.

O caulim é composto principalmente por caulinita e/ou haloisita. Após sua queima, que ocorre por volta de 1250°C, apresenta uma cor branca. Dois tipos de caulim costumam ser considerados tecnologicamente<sup>[2]</sup>:

- caulins residuais, que são encontrados no local em que foram formados pela ação de interperismo ou hidrotermal sobre rochas;

- caulins sedimentares, quando resultam do transporte, deposição e purificação de caulins primários ou argilas caulíníficas por meio de correntes de água doce e matéria orgânica.

As propriedades do caulim dependem da origem geológica. O caulim residual possui morfologia lamelar, baixa plasticidade e baixa resistência mecânica a verde ou então por mistura 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<sup>[2]</sup>.

### **2.3.3 Feldspato**

O feldspato é um dos principais fundentes utilizados na cerâmica, que permite confeccionar produtos mais densos e de baixa porosidade, além de provocar a eliminação da porosidade<sup>[1]</sup>.

Feldspato é o nome comum dado a vários silicatos minerais duplos de alumínio e de um metal alcalino ou alcalino terroso<sup>[2]</sup>. Os três tipos de feldspato mais utilizados são<sup>[1]</sup>:

- feldspato de potássio ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ), ou ortoclásio;
- feldspato de sódio ( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ), ou albita;
- feldspato de cálcio ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ), ou anortita.

A albita é o feldspato que se funde à baixa temperatura (aproximadamente 1120°C), e possui um intervalo de vitrificação mais restrito.

A anortita é o feldspato que possui o maior ponto de fusão (aproximadamente 1150°C). O ortoclásio funde de maneira incongruente 1150°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<sup>[1]</sup>. Para este experimento, foi utilizado o feldspato de potássio (ortoclásio), já que este não perde suas propriedades durante a queima. Os demais tipos de feldspato acabam formando grande quantidade de fase líquida, prejudicando as propriedades finais da porcelana de osso.

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<sup>[1]</sup>.

#### ***2.3.4 Agentes colorantes - Óxidos de metais de transição***

##### ***2.3.4.1 Óxido de cobalto***

O cobalto é um metal duro, ferromagnético, de coloração branca azulada, com baixos estados de oxidação. Dentre os compostos de cobalto, os que possuem o estado de oxidação 4+ são pouco comuns. Existem complexos que apresentam o cobalto com estado de oxidação 1+. Porém, os estados de oxidação 2+ e 3+ são os mais frequentes<sup>[9]</sup>.

O óxido de cobalto II desenvolve cores desde o azul ao rosa. A cor azul é obtida quando o íon  $\text{Co}^{2+}$  está coordenado por quatro oxigênios nos vidros de sílica. A cor rosa é geralmente obtida quando o íon  $\text{Co}^{2+}$  está coordenado por seis ou mais oxigênios<sup>[6]</sup>. Neste trabalho foi utilizado o  $\text{CoO}$  com pureza de 99,28%.

#### **2.3.4.2 Óxido de níquel**

O níquel é um metal de transição de coloração branco prateado, condutor de eletricidade e calor, dúctil e maleável. Porém não pode ser laminado, polido ou forjado facilmente, apresentando certo caráter ferromagnético. É encontrado em diversos minerais, em meteoritos (formando liga metálica com o ferro) e, em princípio, existe níquel no núcleo da Terra. Seu estado de oxidação mais comum é 2+, podendo apresentar outros. Tem-se observado estados de oxidação 0, 1+ e 3+ em complexos, porém são muito pouco característicos. O níquel também pode ser usado como pigmentação de vidros e porcelanas<sup>[10]</sup>.

Em altas temperaturas, o óxido de níquel tem apenas uma valência que atua de modo estável, o íon  $\text{Ni}^{2+}$ . A cor produzida por este íon em vidrados depende sobretudo do número de íons oxigênio que o rodeiam<sup>[6]</sup>. Para o níquel, a cor característica é o azul<sup>[11]</sup>. Neste trabalho foi utilizado como matéria-prima o  $\text{NiO}$ , com 99,97% de pureza.

#### **2.3.4.3 Óxido de cobre**

O cobre é um metal de transição avermelhado que apresenta alta condutibilidade elétrica e térmica, só superada pela da prata. Na maioria de seus compostos apresenta estados de oxidação baixos, sendo o mais comum o 2+, ainda que existam alguns com estado de oxidação 1+. Apesar de sua extensa aplicação em material condutor (45%), o óxido de cobre pode ser usado para colorir materiais cerâmicos e vidros<sup>[11]</sup>.

O íon  $\text{Cu}^{2+}$  pode apresentar tons avermelhados se forem adicionados elementos polivalentes e um agente redutor devido à precipitação de nanopartículas de cobre metálico. Na forma solúvel no vidro e no estado de oxidação 2+, o  $\text{Cu}^{2+}$  produz tons de verde ou de azul<sup>[6]</sup>. O material utilizado como fonte de íons cobre foi o óxido de cobre (II).

#### **2.3.4.4 Óxido de manganês**

O manganês é um metal de transição de coloração branco cinzento parecido com o ferro. É um metal duro e muito frágil, refratário e facilmente oxidável. Vários estados de oxidação são possíveis 2+, 3+, 4+, 6+ e 7+. Ainda pode ser encontrado no estado 1+. O  $\text{MnO}_2$  também se emprega na obtenção de pinturas e na descoloração de vidro (tom esverdeado provocado pela presença de ferro)<sup>[12]</sup>.

Íons de Mn podem ser bivalentes ou trivalentes em solução de vidrados. O que determina a valência é o estado de oxidação do sistema. Íons  $\text{Mn}^{3+}$  produzem em geral uma cor violeta. Íons  $\text{Mn}^{2+}$  produzem cor marrom suave. É

a forma mais usual de oxidação<sup>[6]</sup>. O material precursor utilizado neste trabalho foi o  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  com 98,0% de pureza.

#### **2.3.4.5 Óxido de cromo**

O cromo é um metal de transição, duro, frágil, de coloração cinza semelhante ao aço. É muito resistente à corrosão. Os estados de oxidação +4 e +5 são pouco freqüentes, enquanto que os estados mais estáveis são +2 e +3. Seus cromatos e óxidos são empregados em corantes e pinturas<sup>[13]</sup>.

Ao se dissolver em vidrados, o óxido de cromo apresenta cor amarelo pálido. Tem baixa solubilidade em vidrados, e então, ao aumentar a concentração, predomina-se a cor verde<sup>[6]</sup> devido à precipitação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foi utilizado como fonte de cromo neste trabalho, e sua pureza era de 99,33%.

## **2.4 Dispersão cerâmica**

Barbotina ou dispersão é uma suspensão líquida de matérias-primas cerâmicas particuladas, sendo algumas de dimensões coloidais<sup>[14]</sup>.

É a desagregação de partículas coloidais de uma suspensão. Isso ocorre devido ao predomínio de forças repulsivas às atrativas entre as partículas da suspensão<sup>[2]</sup>.

A preparação da barbotina é uma etapa essencial para se obter um produto cerâmico de qualidade, em geral observando-se sua viscosidade. A

preparação da dispersão foi a etapa de mistura das matérias-primas da porcelana e dos colorantes neste trabalho.

## 2.5 Sinterização

A sinterização é o processo no qual um pó compactado, quando submetido à alta temperatura, se converte em um sólido. Para ocorrer a sinterização, a energia livre do sistema deve diminuir<sup>[15]</sup>. A curvatura das superfícies livres e a pressão (quando aplicada) são os fatores motivadores da sinterização. Porém, para que o processo ocorra em tempo aceitável, deve-se considerar a cinética do transporte de massa<sup>[15]</sup>.

O processo de sinterização é, em geral, dividido em várias categorias conforme o tipo. Dentre as principais, pode-se mencionar a sinterização em estado sólido (por difusão de átomos em estado sólido), a sinterização em estado líquido (quando se usa um aditivo que, na temperatura de sinterização, forma uma pequena quantia de fase líquida entre as partículas ou grãos), a sinterização viscosa (para quando o transporte de massa ocorre com predominância de líquido viscoso) e a vitrificação (ocorre em porcelana, na qual se forma uma grande quantia de fase líquida – vítrea – que preenche os poros)<sup>[15]</sup>.

No presente trabalho, o tipo de sinterização que ocorre é em fase líquida. Vitrificação é o termo usado para descrever a sinterização na qual a densificação é atingida por meio de um fluido viscoso, em quantidade suficiente para preencher poros e espaços entre os grãos. Este preenchimento ocorre por

capilaridade e permite uma maior coesão entre partículas e menor porosidade do material resultante[15].



### 3 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi verificar como os óxidos de metais de transição dos íons:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  modificam a sinterização e a cor final das porcelanas fosfáticas (bone china) de composição triaxial 25:25:50, respectivamente, feldspato, caulim, e ossos calcinados quando a queima foi realizada em atmosfera redutora ou oxidante.

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

A seguir serão apresentas as metodologias que foram utilizadas para a preparação das amostras e os equipamentos de caracterização.

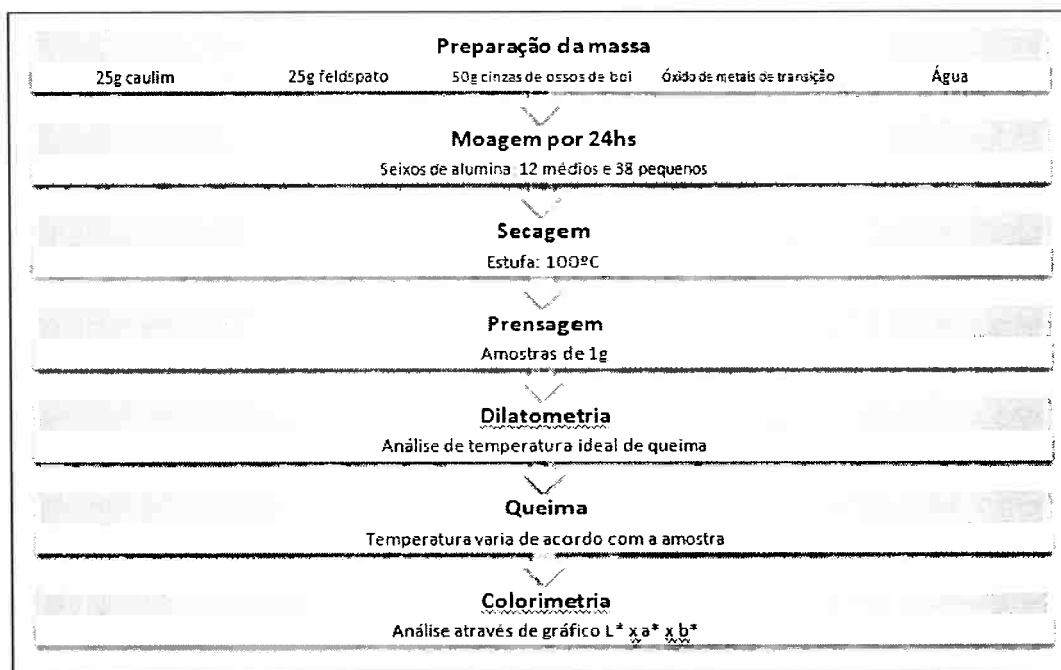
As matérias-primas utilizadas para a fabricação da porcelana de ossos são as cinzas de ossos, o caulim e o feldspato. Além disso, óxido de cobalto, óxido de cobre, óxido de níquel, óxido de manganês e óxido de cromo foram adicionados para dar cor ao produto sinterizado, para que assim fosse cumprido o objetivo de se determinar a influência destes na coloração da porcelana de osso.

O método utilizado para conformação das amostras foi o de prensagem, e para caracterizar as amostras utilizou-se a dilatometria e a colorimetria.

### **4.1 Metodologia de preparação dos corpos de prova**

A cada amostra foi adicionado ao total de massa 0,5%, 1%, 2% e 5% de cada um dos óxidos de metais de transição: cobalto, cobre, níquel, manganês e cromo individualmente, totalizando inicialmente 40 amostras de porcelana com barbotina de tons e colorações distintas (20 a serem queimadas em atmosfera oxidante – realizada por meio da injeção de ar comprimido no forno – e 20 a serem queimadas em atmosfera redutora – obtida por meio de injeção de CO<sub>2</sub> no forno).

Cada amostra foi feita segundo um mesmo método, conforme figura a seguir:



**Figura 1 - Metodologia de preparo das amostras de porcelana**

Foi colocada em um recipiente próprio para moagem (moinho de porcelana médio de 250 mL), com 38 seixos de alumina pequenos e 7 seixos médios, uma mistura de 50g contendo 50% de cinzas de osso calcinado a temperatura entre 900°C e 1000°C<sup>[1]</sup> (com 24 horas de moagem), 25% de caulim, 25% de feldspato (porcentagens em massa). Sobre este total de massa foi adicionado a cada amostra a respectiva porcentagem do óxido do metal de transição, e logo após, água destilada em excesso, suficiente para moagem. Colocou-se então o conjunto para moer por 24 horas. Depois de moída, retirou-se toda a umidade da mistura em uma estufa a 100°C por 24 horas. Depois de seca, ela foi umidificada para ser prensada. A massa inicial (antes da queima) de cada amostra foi de 1 g.

A amostra é então submetida à dilatometria para obter com maior precisão a temperatura de queima das amostras e para relacionar a

temperatura de queima com a porcentagem de óxido adicionado. A tabela a seguir apresenta os óxidos e as suas respectivas temperaturas de queima:

**Tabela 1 - Amostras e suas respectivas temperaturas ideais de queima (conforme dilatometria)**

Óxido	Concentração	Temperatura (°C)
Cobalto	0,50%	1140
	1,00%	1100
	2,00%	1060
	5,00%	1040
Níquel	0,50%	1150
	1,00%	1130
	2,00%	1100
	5,00%	-
Cobre	0,50%	1150
	1,00%	1110
	2,00%	1010
	5,00%	1010
Manganês	0,50%	1140
	1,00%	1110
	2,00%	1100
	5,00%	1070
Cromo	0,50%	1150
	1,00%	1150
	2,00%	1150
	5,00%	1150

As amostras foram sinterizadas em atmosfera oxidante ou redutora, utilizando-se no primeiro caso ar e no segundo caso CO<sub>2</sub>. Por fim, as amostras são submetidas à análise de cores no colorímetro.

#### **4.1.1 Prensagem**

Esta etapa é realizada por meio da prensa e seus respectivos moldes de variáveis dimensões. Consiste em submeter à pressão, uma pequena amostra (que já passou pela etapa de moagem) da mistura de osso, caulim e feldspato,

sem que esta tenha sido necessariamente submetida à ação do dispersante. É um método eficiente e menos demorado de se obter amostras para realizar análises como colorimetria, dilatometria e porosimetria.

As amostras foram prensadas a seco em prensa uniaxial, manual, de marca CARVER, modelo 3912, representada na Figura 2. Além da conformação, a prensagem tem com objetivo reduzir a porosidade interna da peça. As amostras foram feitas com matriz de diâmetro de 1,5 cm e com aproximadamente 1 grama por amostra. A uma pressão utilizada foi de 3,5 toneladas/cm<sup>2</sup>.



**Figura 2 - Prensa utilizada para a conformação das amostras**

## 4.2 Caracterização dos corpos de prova

### 4.2.1 Dilatometria

A análise de dilatometria foi feita utilizando-se o dilatômetro digital, do Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC), do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, de marca BP Engenharia, modelo RB 115, conforme representado na Figura 3.

Esta análise foi realizada com todos os corpos de prova com o objetivo principal de obter a temperatura ideal de queima para cada amostra, e para relacionar esta temperatura ideal de queima com a porcentagem de óxido adicionado.



**Figura 3 - Dilatômetro utilizado para realização dos ensaios**

A análise consiste em medir a dilatação da amostra em função da temperatura durante a sinterização, permitindo assim definir as temperaturas iniciais de queima do material.

#### 4.2.2 Colorimetria

O equipamento utilizado para a obtenção dos espectros de cor foi um Espectrofotômetro MiniScan XE Plus 45/0 SAV (73440) no modo de reflexão, conforme ilustrado na Figura 4. A região de análise utilizada foi do visível, com comprimento de onda de 400 a 700 nm e com resolução de 10 nm.



Figura 4 - Espectrofotômetro utilizado para realização das análises colorimétricas

O procedimento operacional utilizado foi o PO\_LPL\_001\_OPERAR COLORÍMETRO, que permitia o uso dos seguintes iluminantes: D65 (luz do dia), Fcw (Luz fluorescente) e A (Luz incandescente) com 10°C de ângulo de incidência do feixe de luz. Este aparelho utiliza o sistema CIELab (Commission International de l'Eclairege – CIE) e os resultados da análise por colorimetria são dados pela Escala Hunter L\*a\*b\*.

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 e 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<sup>[16]</sup>.

Para que a visualização do gráfico de coordenadas fosse facilitado, a CIE propôs normas através de transformações matemáticas, uma adaptação para os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ .

O sistema  $L^*a^*b^*$  é um dos sistemas de 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.  $L^*$  é um índice de alvura,  $+a^*$  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 forem 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 zero, mais negro é o objeto<sup>[16]</sup>.

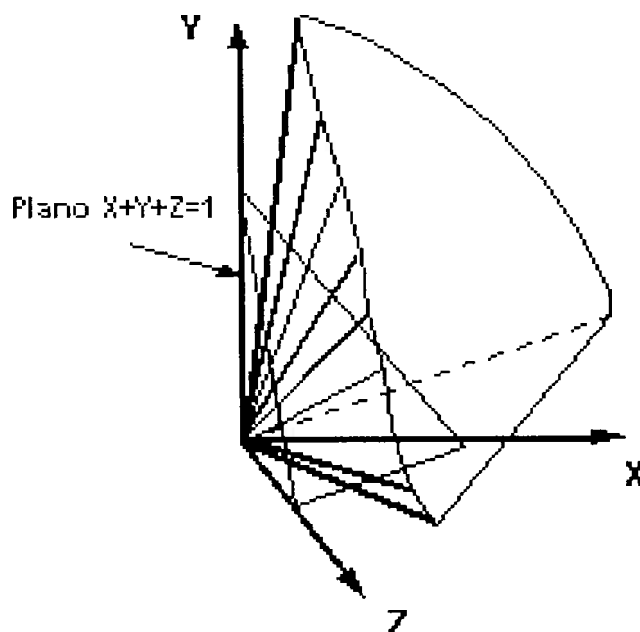


Figura 5 – Representação das cores no sistema cartesiano XYZ da CIE<sup>[17]</sup>.



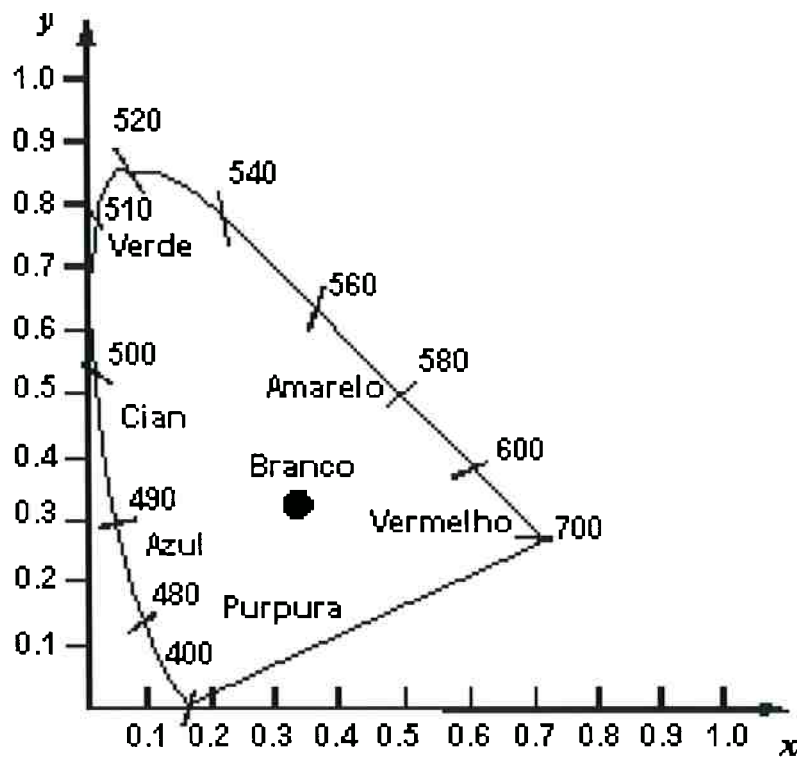


Figura 6 - Diagrama de cromaticidade do CIE retirando-se o eixo do brilho<sup>[17]</sup>.

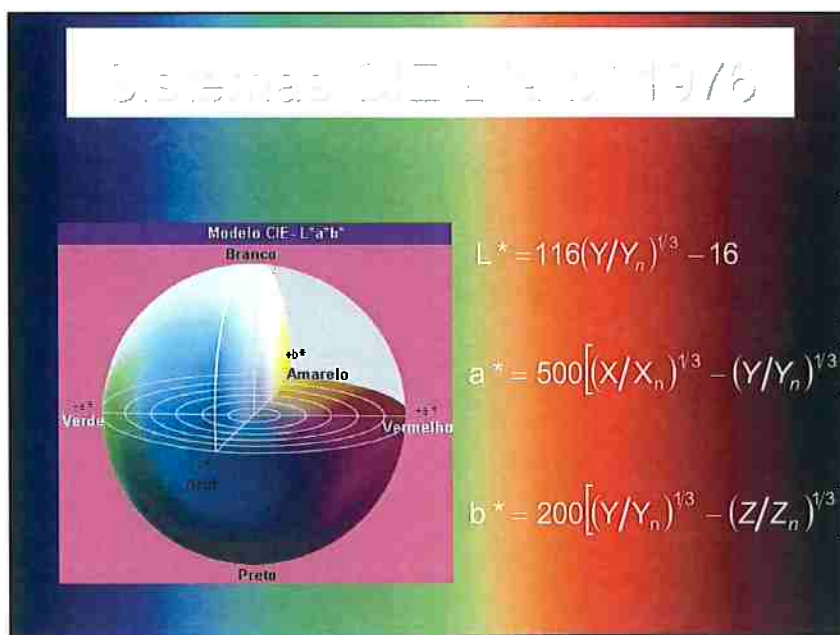


Figura 7 - Referência de cores no sistema CIE L\*a\*b\* e as fórmulas de como foram calculadas a partir do sistema cartesiano<sup>[17]</sup>.

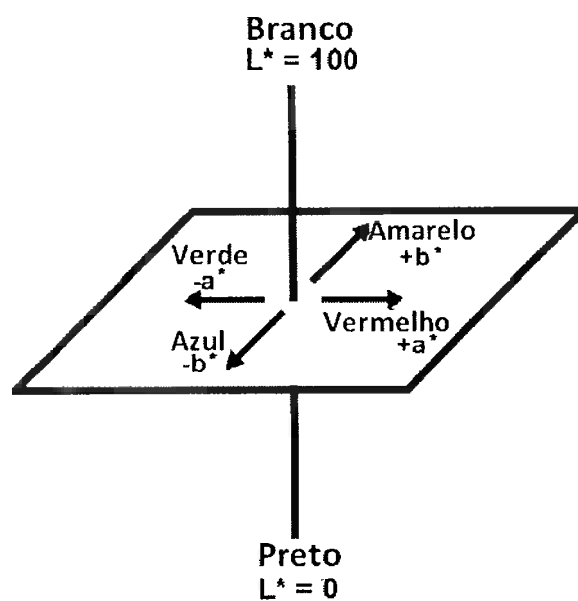


Figura 8 - Relação entre as cores e luminosência no sistema  $L^*a^*b^*$ <sup>[17]</sup>.

Os resultados deste trabalho serão representados através dos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os experimentos foram realizados para cada óxido conforme o organograma representado na Figura 9, a seguir:

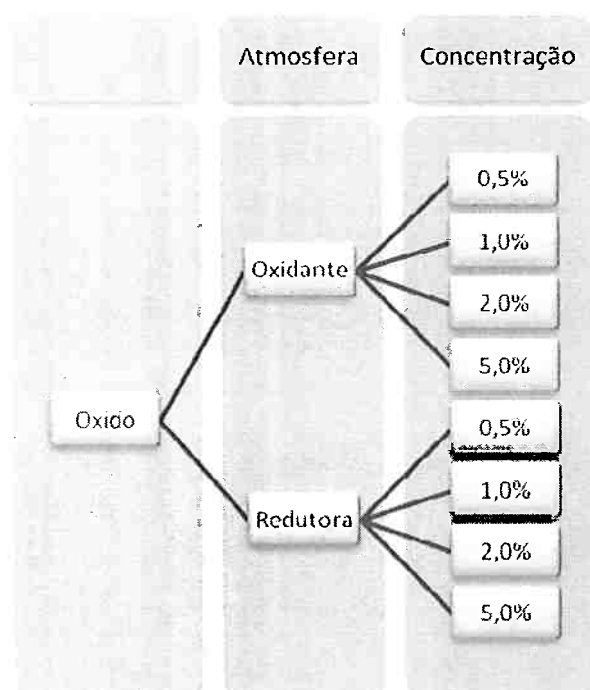


Figura 9 - Esquema representando como foram organizados os experimentos para cada óxido.

### 5.1 Análises dilatométricas

As análises dilatométricas foram realizadas com o intuito principal de estimar a temperatura ideal de queima para cada peça.

Pode-se perceber pela análise do gráfico da Figura 10, que para o cobalto, a temperatura de queima decresce com o aumento do teor de óxido de cobalto.

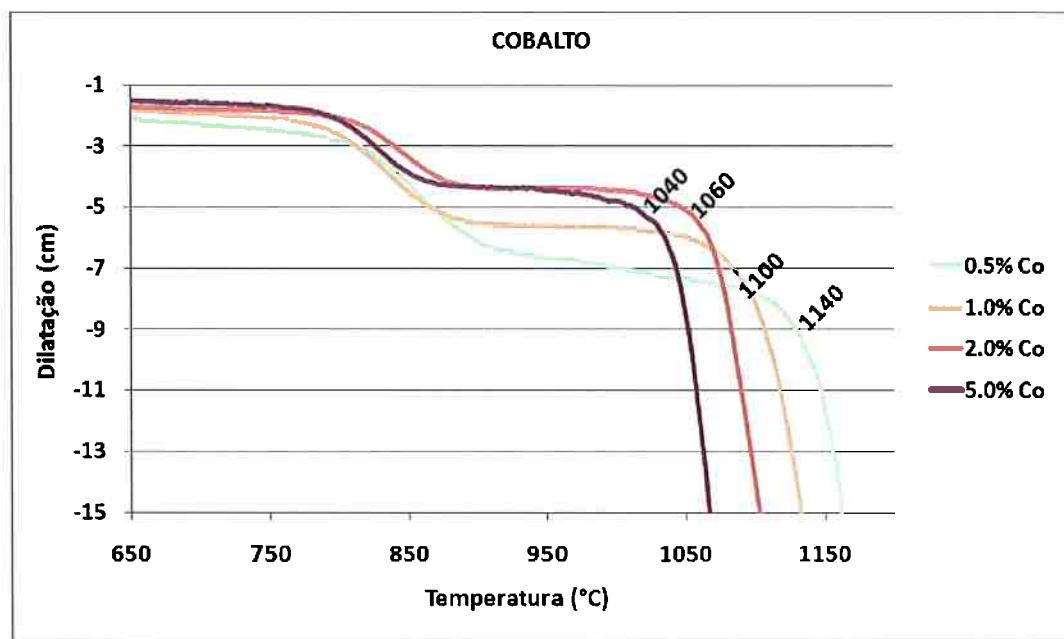


Figura 10 - Análise dilatométrica da amostra com adição de óxido de cobalto

Para o óxido de níquel, a temperatura de queima também decresce com o aumento da concentração deste óxido na barbotina da porcelana de osso, como pode ser visto no gráfico da Figura 11.

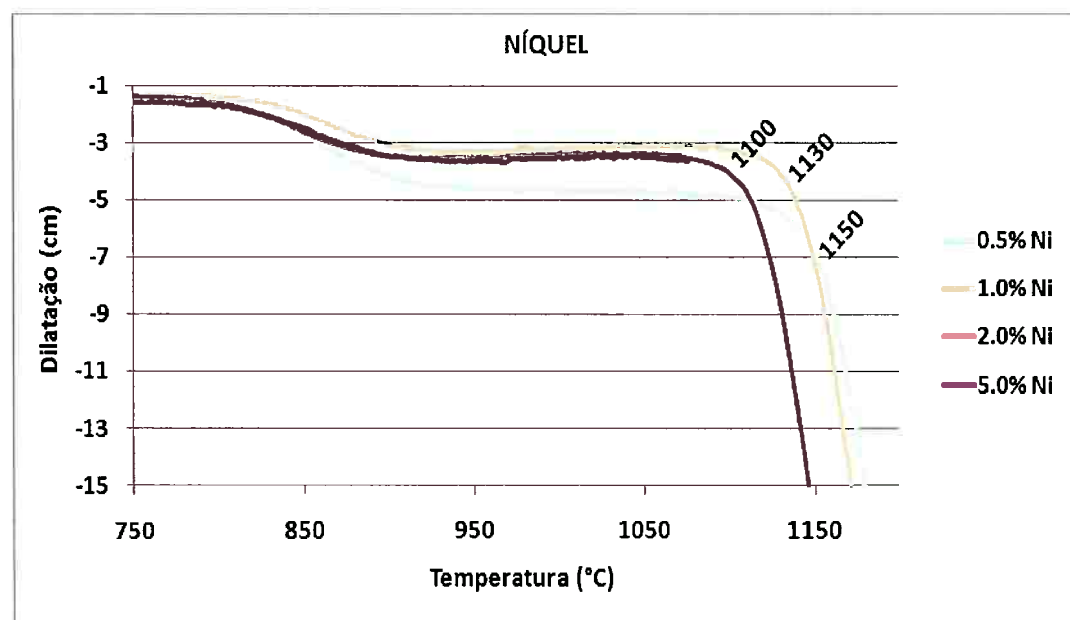


Figura 11 - Análise dilatométrica da amostra com adição de óxido de níquel

Do mesmo modo, para o óxido de cobre, a temperatura de queima também decresce com o aumento da concentração deste óxido na barbotina da porcelana de osso, como pode ser visto no gráfico da Figura 12:

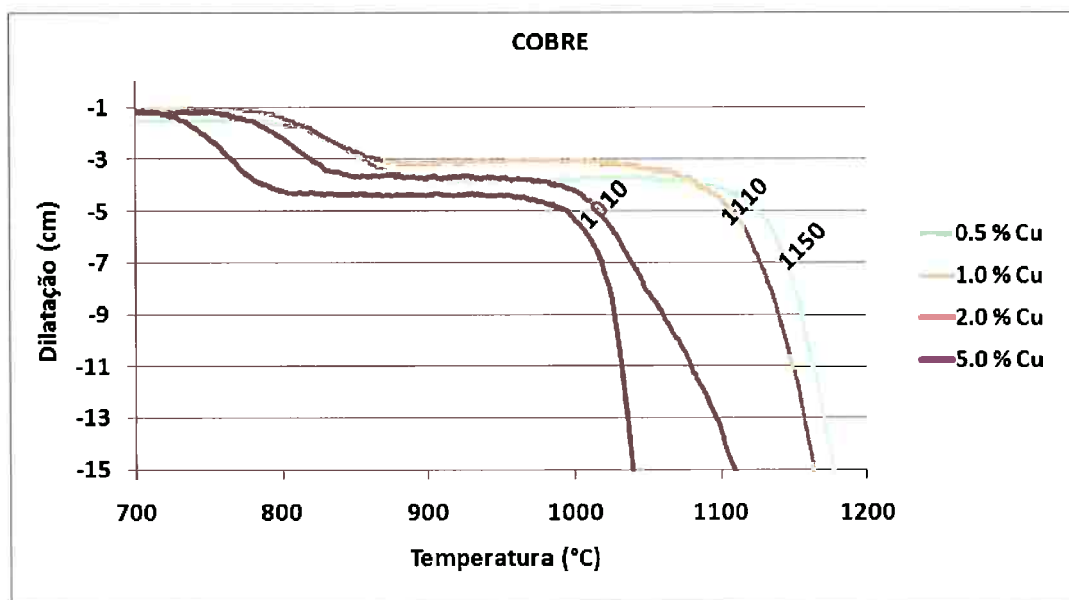


Figura 12 - Análise dilatométrica da amostra com adição de óxido de cobre

Para o óxido de manganês pode-se perceber que este possui a mesma tendência com relação às temperaturas de queima e à porcentagem de óxido adicionado como ocorre com o níquel, com o cobre e com o cobalto.

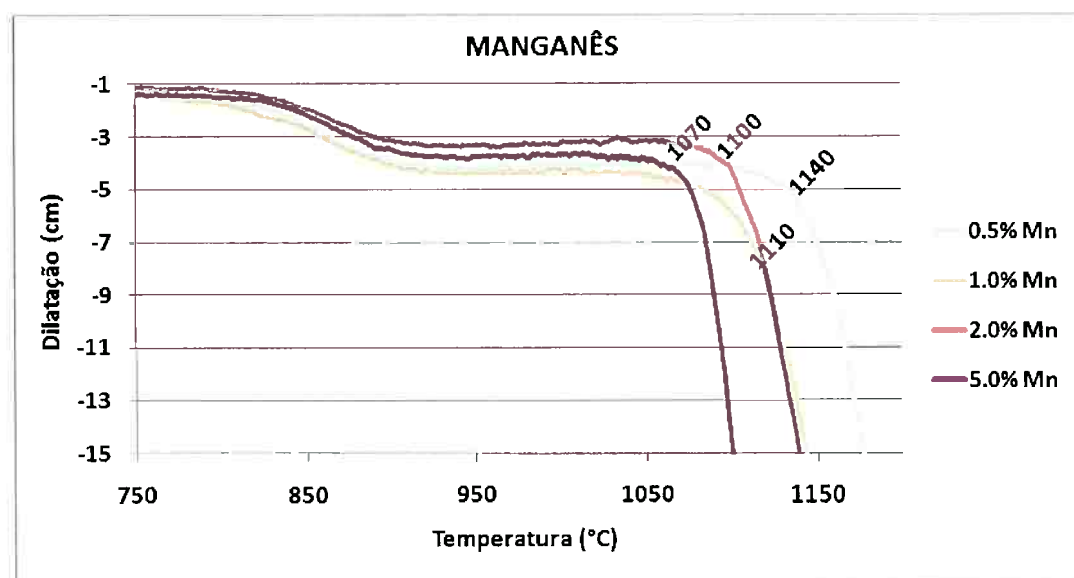


Figura 13 - Análise dilatométrica da amostra com adição de óxido de manganês

Finalmente, para o óxido de cromo, o comportamento se mostrou inverso com relação aos outros óxidos utilizados. Para este óxido, a temperatura de queima aumenta com o aumento da concentração deste óxido na barbotina da porcelana de osso, como pode ser visto no gráfico da Figura 14. O comportamento desta curva dilatométrica facilitou a sequência de experimentos, pois antes de realizar a dilatometria, as peças produzidas com teor baixo de cromo apresentavam bolhas, enquanto que as com alto teor não sinterizavam por completo. Ao fazer a dilatometria pode-se obter uma maior aproximação da temperatura ideal de queima, e desta forma, os problemas diminuíram.

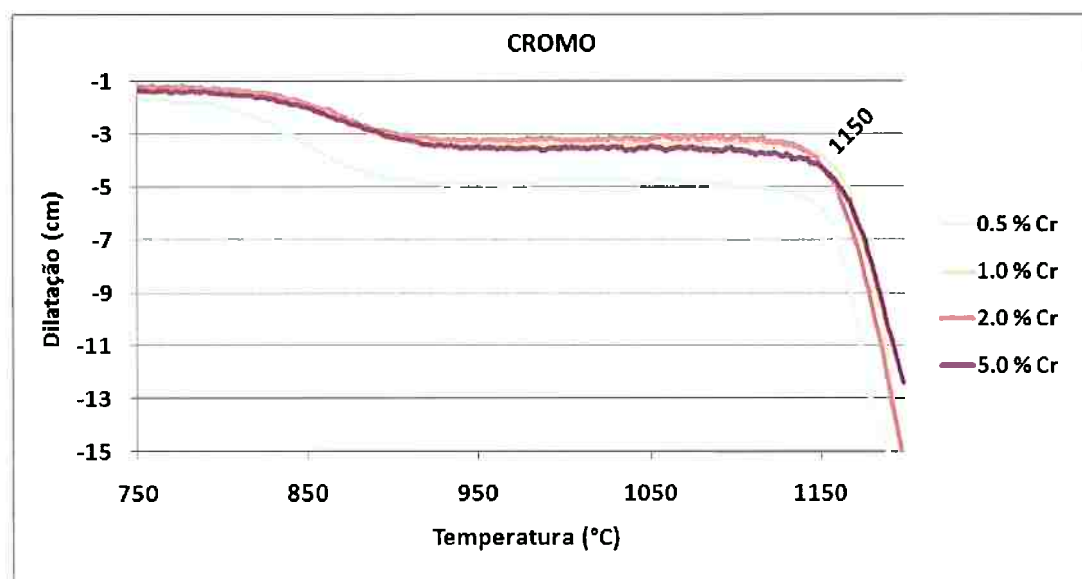


Figura 14 - Análise dilatométrica da amostra com adição de óxido de cromo

Pode-se constatar assim, que as amostras com adição de óxido de cobalto, óxido de níquel, óxido de cobre e óxido de manganês apresentaram curvas análogas de dilatometria. Para todos os aditivos, a temperatura de queima decresce com o aumento da concentração do óxido na formulação. Para óxido de cromo, porém, o comportamento da curva dilatométrica mostrou-se diferente dos outros óxidos: para uma maior concentração do óxido de

cromo na barbotina, sua temperatura de queima não apresenta grandes variações.

Isso ocorreu devido ao fato de que, ao se adicionar óxido de cromo na barbotina, ocorre a precipitação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a pois o óxido de cromo apresenta baixa solubilidade em vidrados<sup>[6]</sup>. Por este motivo, ao aumentar a concentração, predomina-se a cor verde.

## 5.2 Análises colorimétricas

Os resultados de análises de cores foram divididos em 2 grupos. O primeiro corresponde aos gráficos de análises de absorção com relação ao comprimento de onda. O segundo corresponde às coordenadas de cada amostra no sistema  $L^*a^*b^*$ .

### 5.2.1 Gráficos de absorção de luz

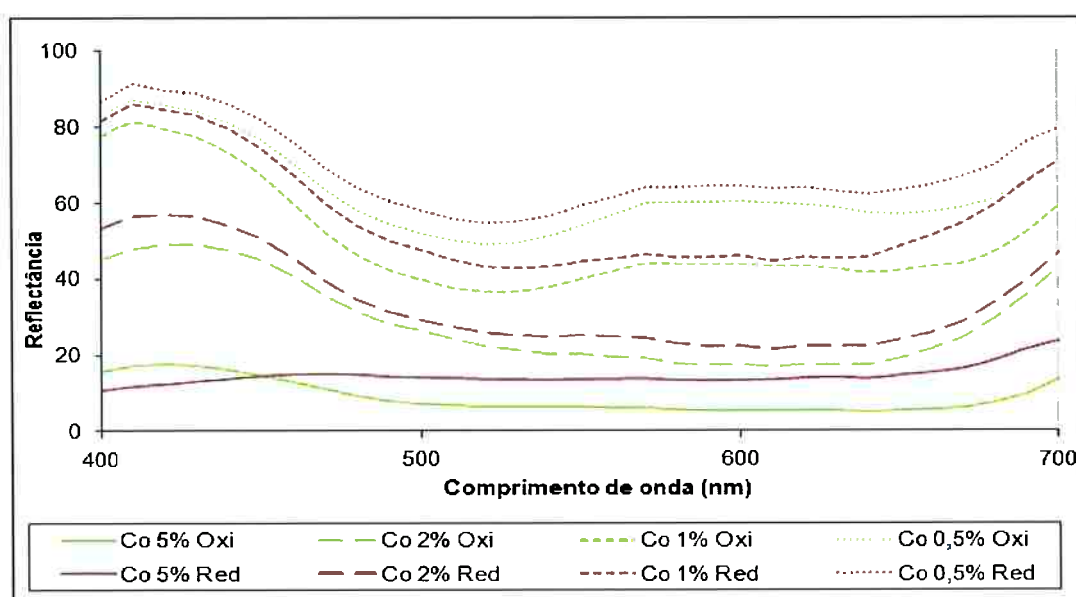


Figura 15 - Análise de absorção de luz para amostras contendo óxido de cobalto

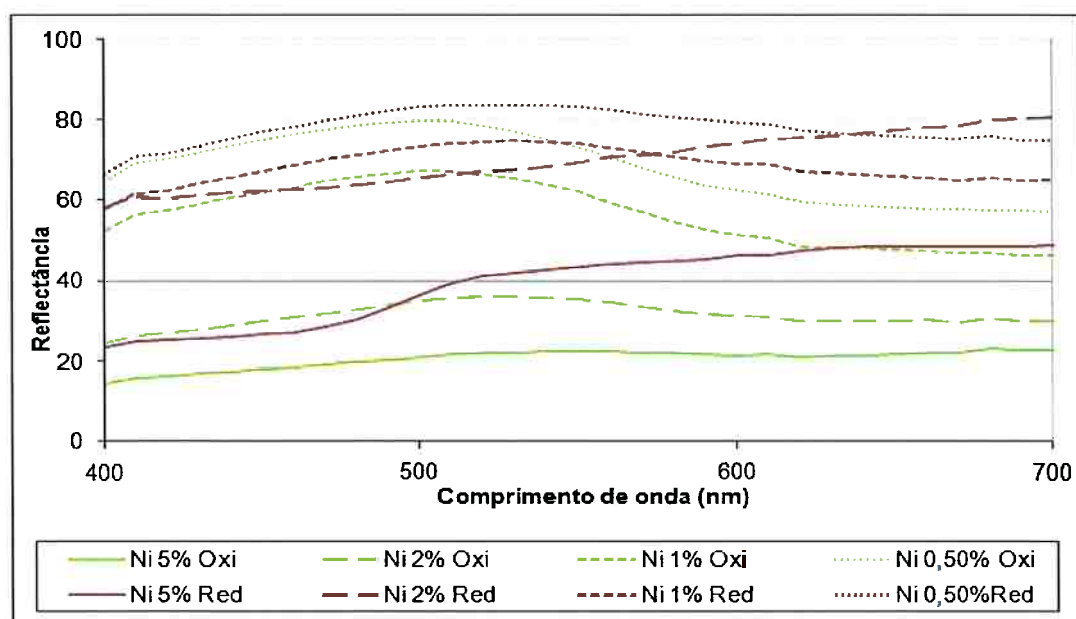


Figura 16 - Análise de absorção de luz para amostras contendo óxido de níquel

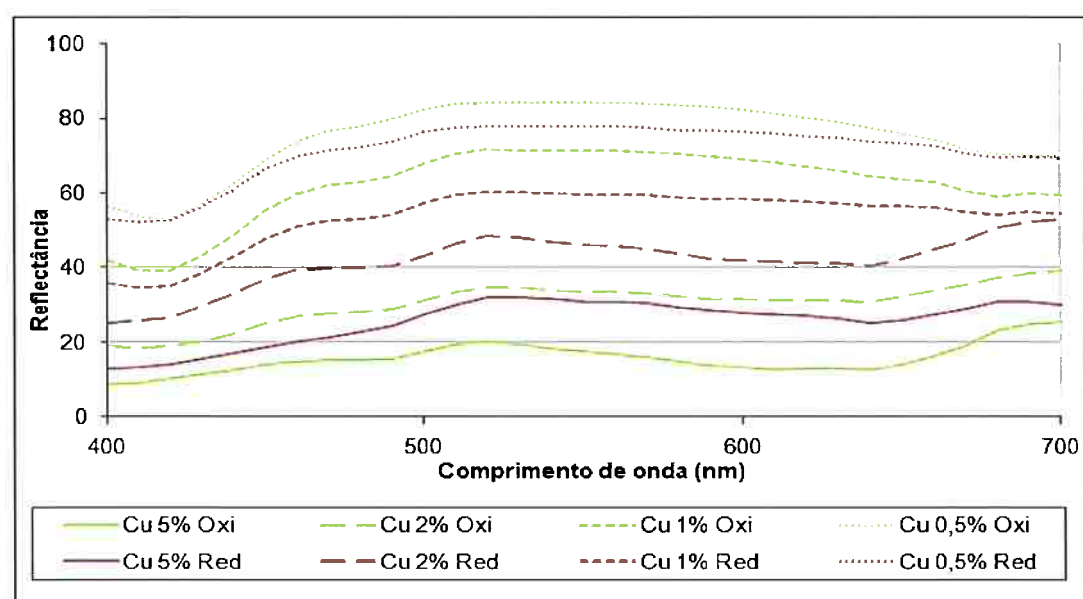


Figura 17 - Análise de absorção de luz para amostras contendo óxido de cobre



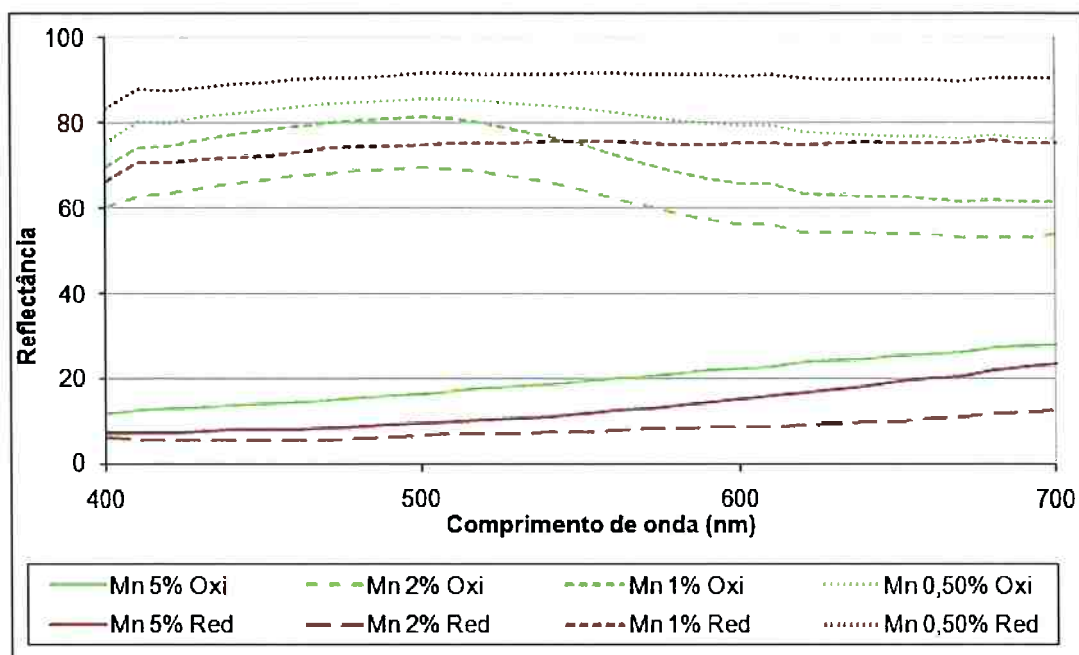


Figura 18 - Análise de absorção de luz para amostras contendo óxido de manganês

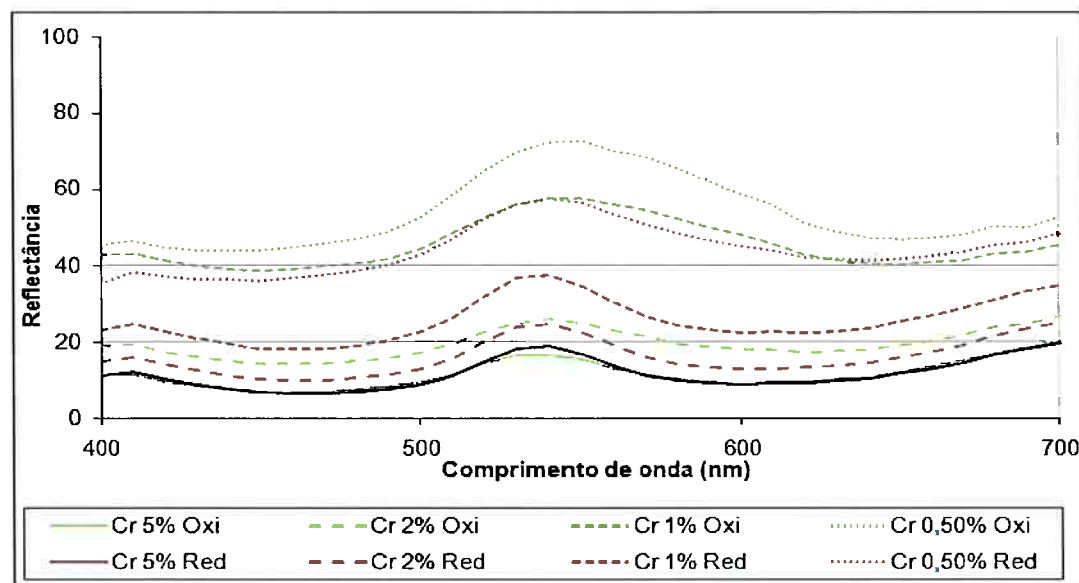


Figura 19 - Análise de absorção de luz para amostras contendo óxido de cromo

A análise de todos os gráficos de absorção de luz mostram que, tanto para a atmosfera redutora quanto para a oxidante, à medida que aumenta a concentração de óxido aditivo, mais intensa é a cor, independente do óxido adicionado.

Para os óxidos de cobalto, níquel, cobre ou manganês, quanto maior a concentração de óxido na composição, menor a temperatura de queima (como pode ser visto nas figuras de 11 a 15 referentes às análises de dilatométrica).

Pode-se concluir, então, com a análise dos dois gráficos (de dilatométrica e de absorção de luz, para o caso de cada óxido), que utilizar uma maior concentração de óxido (para a maioria dos óxidos em estudo), além de colorir a massa com maior intensidade, reduz o gasto de energia para sua sinterização. É importante ressaltar, porém, que nem sempre o que se busca é uma cor mais intensa.

Quanto ao óxido de cromo, algo diferente ocorre. Sua intensidade da cor também aumenta com a concentração de óxido, porém sua temperatura de queima se mantém a mesma com a concentração de óxido.

Isso ocorre devido ao fato de que, dada a baixa solubilidade do óxido de cromo em vidrados, é provável que o cromo forme um precipitado que não entra na estrutura do material. Desta forma, não há alteração na temperatura de queima.

### **5.2.2 Análises colorimétricas para o sistema $L^*a^*b^*$**

As coordenadas colorimétricas no sistema  $L^*$ ,  $a^*$ , e  $b^*$  obtidas das medidas do espectro de absorção de 400 a 700 nm são apresentadas a seguir para todas as formulações e atmosferas de sinterização. Deve-se lembrar aqui que  $a^*>0$  representa o vermelho,  $a^*<0$  representa o verde,  $b^*>0$  representa o amarelo,  $b^*<0$  representa o azul. Já os valores de  $L^*$  próximos de 100 representam o branco e  $L^*$  próximos de zero representam o preto. Assim, a

coordenada,  $a^*$  ou  $b^*$ , que possuir um maior valor em módulo indicará a cor. A coordenada,  $a^*$  ou  $b^*$  que possuir menor valor em módulo, representará o tom, e o  $L^*$  representará o claro ou escuro.

### 5.2.3 Avaliação da cor

#### 5.2.3.1 Óxido de Cobalto

As análises de colorimetria para as amostras contendo óxido de cobalto estão representadas na Tabela 2 a seguir:

**Tabela 2 – Valores das coordenadas  $L^*a^*b^*$  para o óxido de cobalto, em diferentes concentrações para o iluminante D65**

Cobalto					
%	Atmosfera	$L^*$	$a^*$	$b^*$	Cor
Amostra sem aditivo		96,9	-0,2	1,4	Amarelo esverdeado
5,0	Oxidante	30,9	7,5	-22,2	Azul avermelhado
2,0	Oxidante	53,8	7,3	-29,5	Azul avermelhado
1,0	Oxidante	71,1	14,7	-22,4	Azul avermelhado
0,5	Oxidante	79,7	12,9	-15,4	Azul avermelhado
5,0	Redutora	43,9	-0,1	-0,7	Amarelo esverdeado
2,0	Redutora	58,4	8,8	-27,9	Azul avermelhado
1,0	Redutora	74	11,7	-23,1	Azul avermelhado
0,5	Redutora	82,5	11,4	-14,7	Azul avermelhado

A amostra com 5% de óxido de cobalto obtida por queima em atmosfera redutora apresentou uma deformação piropilástica devido à grande formação de fase líquida durante a sinterização, em sucessivas tentativas. Desta forma, sua medição de cor foi prejudicada.

Pode-se perceber pela Figura 20, que a maioria das amostras de cobalto estão no quadrante que compreende o vermelho e o azul, resultando em tons que vão do lilás ao violeta. Apenas a amostra que foi queimada em atmosfera

redutora que contém 5% de cobalto apresentou uma tonalidade próxima do preto. Isso ocorreu pois para algumas amostras, a temperatura de queima era de difícil obtenção, pois as peças acabavam borbulhando e perdendo suas propriedades.

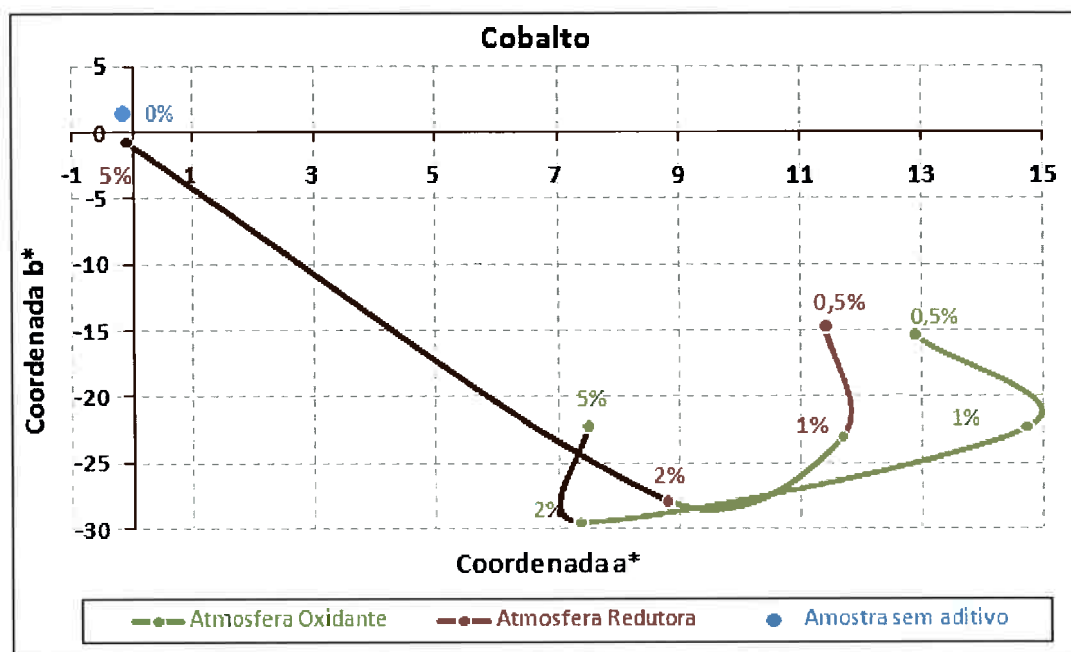


Figura 20 - Posição dos parâmetros a e b, do sistema de coordenadas  $L^* a^* b^*$ , das amostras de óxido de Cobalto no ensaio de colorimetria

A Figura 21 reforça as conclusões às quais se chegou pela análise de gráficos de absorção: à medida que se diminui a concentração do óxido, mais luz ele reflete, resultando em uma cor mais clara, como pode ser observado nas fotos da Figura 22.

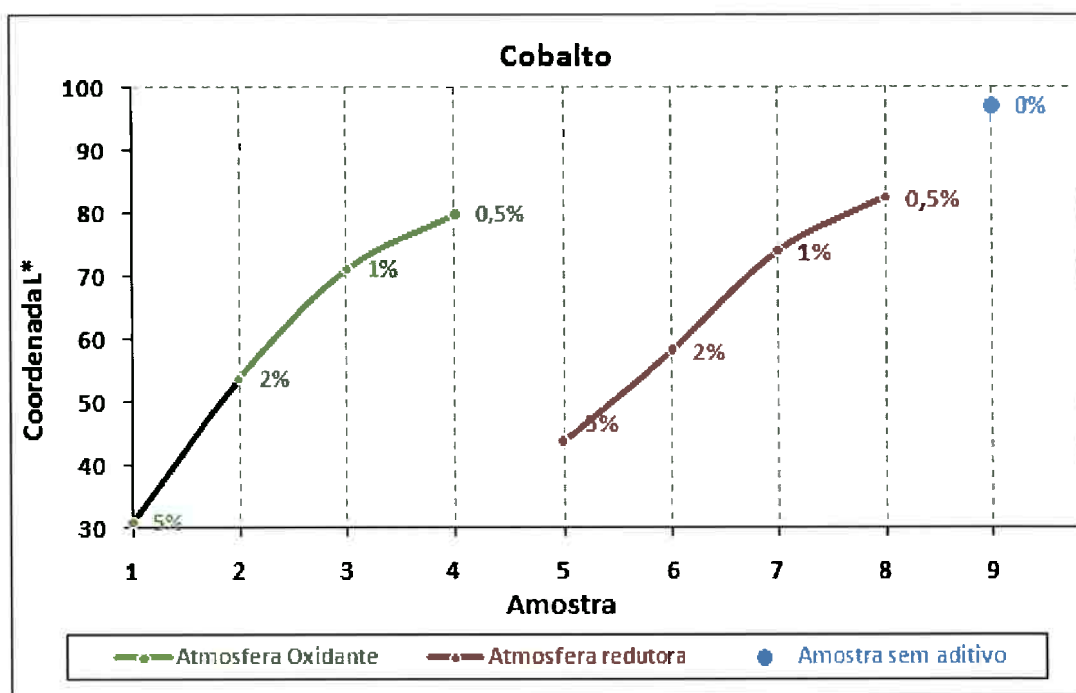


Figura 21 - Posição do parâmetro L, do sistema de coordenadas L\* a\* b\*, das amostras de óxido de Cobalto no ensaio de colorimetria

Concentração:	0,5%	1,0%	2,0%	5,0%
Atmosfera Oxidante:				
Atmosfera Redutora:				

Figura 22 - Amostras queimadas com adição de óxido de cobalto: da esquerda para a direita a concentração de óxido aumenta (queima em atmosferas oxidante e redutora)

A adição de cobalto em porcelana tradicional, segundo Rado<sup>[1]</sup>, resulta na cor azul, enquanto que na porcelana de osso, as cores atingidas são mais rosadas.

Um motivo para tal diferença na questão das cores em porcelana tradicional e na bone china é provavelmente a porcentagem de cobalto que se dissolve na fase amorfa, e a porcentagem que se dissolve na fase cristalina da

porcelana de osso. O que ocorre para o cobalto é que provavelmente o tom de rosa (que corresponde a menores concentrações) se dá quando o óxido se dissolve na fase cristalina da estrutura da porcelana. Quando a fase amorfa se satura com o óxido formando azul, este começa a se dissolver na fase cristalina, o que resulta no aumento da coloração roxa ou violeta.

### 5.2.3.2 Óxido de Níquel

As análises de colorimetria para as amostras contendo óxido de níquel estão representadas na Tabela 3 a seguir:

**Tabela 3 - Valores das coordenadas L\*a\*b\* para o óxido de Níquel, em diferentes concentrações para o iluminante D65**

Níquel					
%	Atmosfera	L*	a*	b*	Cor
Amostra sem aditivo		96,9	-0,2	1,4	Amarelo esverdeado
5,0	Oxidante	53,6	-2,8	6,9	Amarelo esverdeado
2,0	Oxidante	64,7	-6,7	5,1	Verde amarelado
1,0	Oxidante	81,7	-10,4	-2,1	Verde azulado
0,5	Oxidante	87,6	-9,4	-2,9	Verde azulado
5,0	Redutora	70,9	-0,3	19,7	Amarelo esverdeado
2,0	Redutora	86,9	-2,6	6,4	Amarelo esverdeado
1,0	Redutora	88,0	-5,1	3,8	Verde amarelado
0,5	Redutora	96,4	-1,0	1,2	Amarelo esverdeado

Para o óxido de níquel, pode-se avaliar pela análise da Figura 23 que a maioria das amostras estão no quadrante entre as cores verde e amarelo, e seus tons são em sua maioria claros (Figura 24), sempre tendendo ao verde amarelado, como pode ser visto nas fotos da Figura 25.

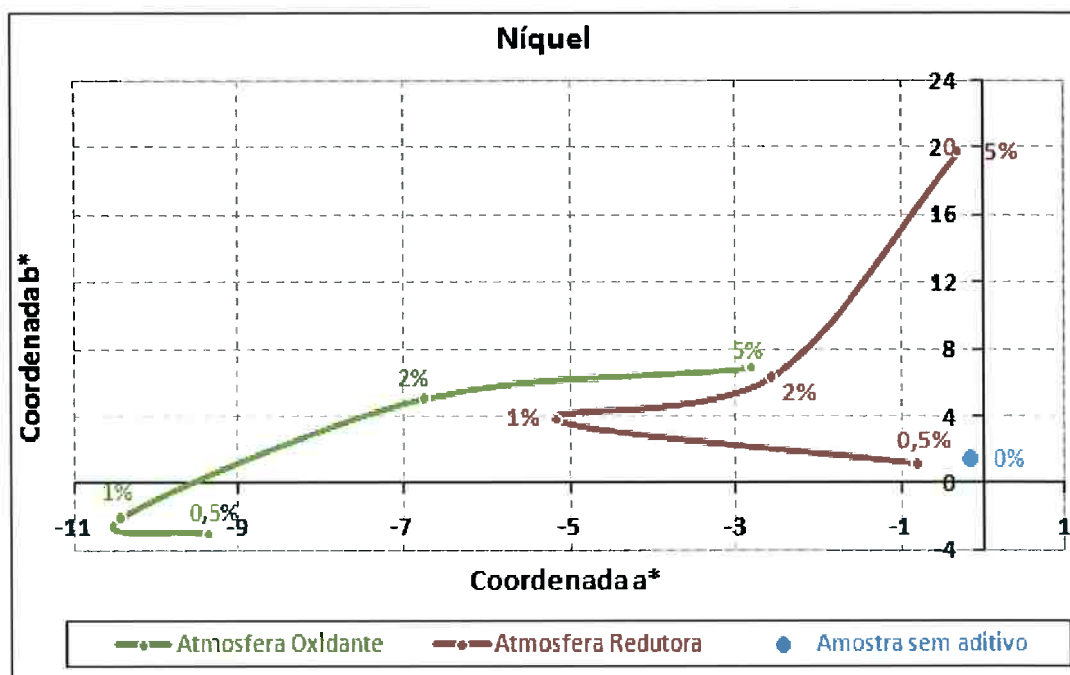


Figura 23 - Posição dos parâmetros a e b, do sistema de coordenadas  $L^* a^* b^*$ , das amostras de óxido de níquel no ensaio de colorimetria

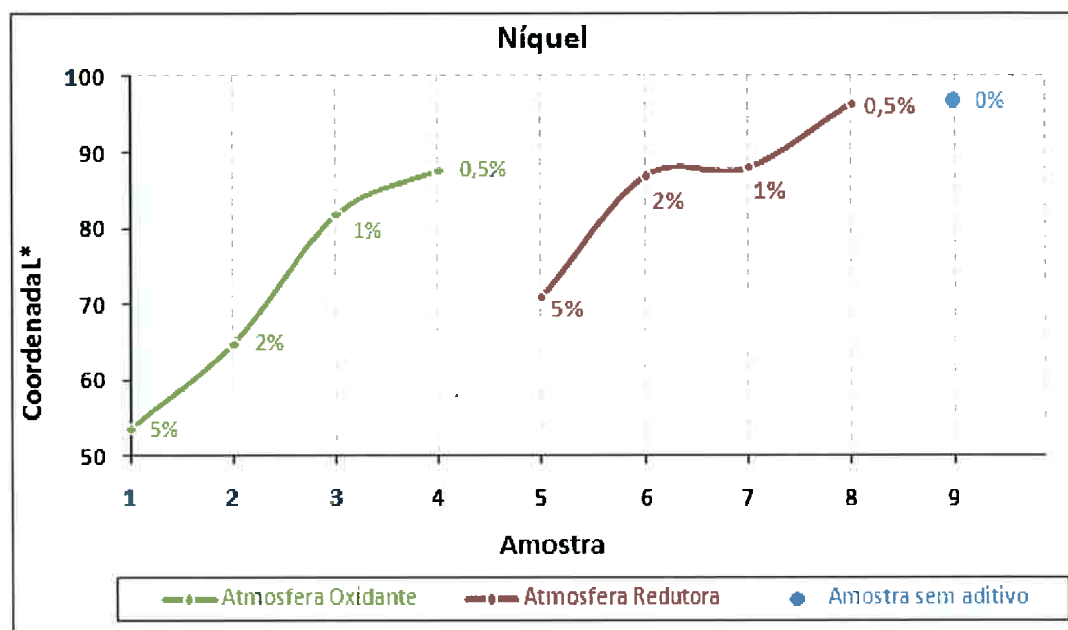










Figura 24 - Posição do parâmetro L, do sistema de coordenadas  $L^* a^* b^*$ , das amostras de óxido de níquel no ensaio de colorimetria

Concentração:	0,5%	1,0%	2,0%	5,0%
Atmosfera Oxidante:				
Atmosfera Redutora:				

**Figura 25 - Amostras queimadas com adição de óxido de níquel: da esquerda para a direita a concentração de óxido aumenta (queima em atmosferas oxidante e redutora)**

A adição de níquel em porcelana tradicional, segundo Rado<sup>[1]</sup>, resulta em tons de azul, diferente dos resultados obtidos.

### 5.2.3.3 Óxido de Cobre

As análises de colorimetria para as amostras contendo óxido de cobre estão representadas na Tabela 4 a seguir:

**Tabela 4 - Valores das coordenadas L\*a\*b\* para o óxido de cobre, em diferentes concentrações para o iluminante D65**

Cobre					
%	Atmosfera	L*	a*	b*	Cor
Amostra sem aditivo		96,9	-0,2	1,4	Amarelo esverdeado
5,0	Oxidante	47,4	-11,0	6,3	Verde amarelado
2,0	Oxidante	63,6	-5,9	11,8	Amarelo esverdeado
1,0	Oxidante	86,5	-7,0	13,7	Amarelo esverdeado
0,5	Oxidante	92,7	-6,4	11,4	Amarelo esverdeado
5,0	Redutora	60,7	-8,9	17,4	Amarelo esverdeado
2,0	Redutora	72,5	-7,3	10,4	Amarelo esverdeado
1,0	Redutora	80,8	-5,5	11,7	Amarelo esverdeado
0,5	Redutora	90,0	-4,9	9,4	Amarelo esverdeado

O óxido de cobre, pela Figura 26, também apresenta tons esverdeados, porém mais amarelados (as análises estão em posições no sentido mais positivo do eixo b, na direção do amarelo) e com verdes menos intensos (pode-



se perceber que os pontos estão mais próximos da origem no eixo a comparando-se às amostras de níquel).

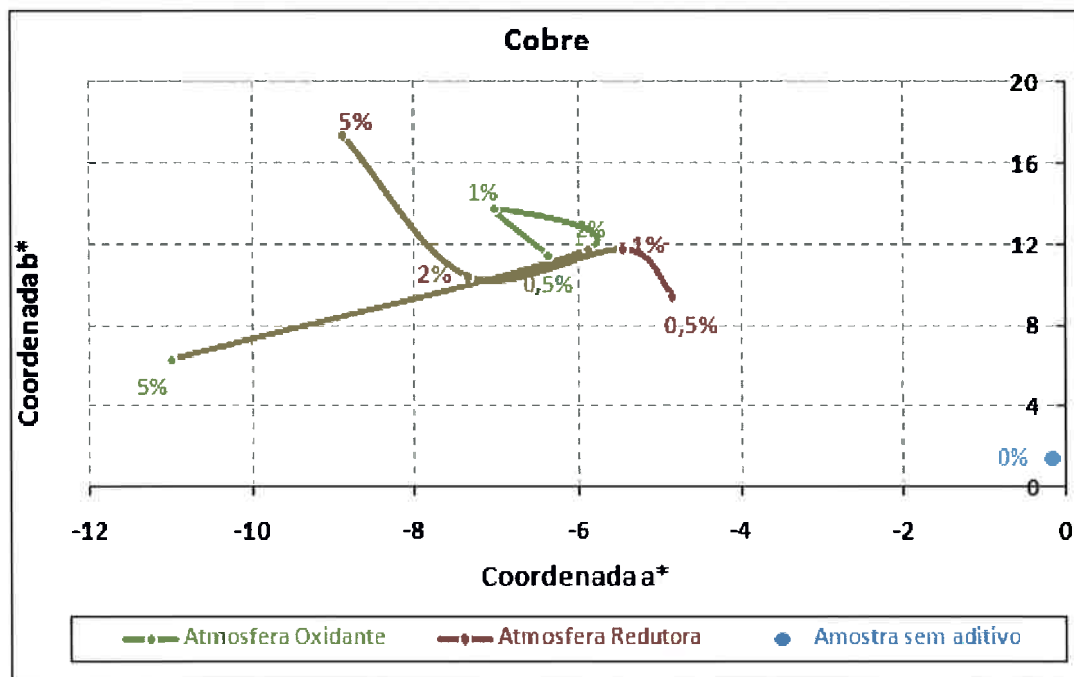


Figura 26 - Posição dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ , do sistema de coordenadas  $L^* a^* b^*$ , das amostras de óxido de Cobre no ensaio de colorimetria

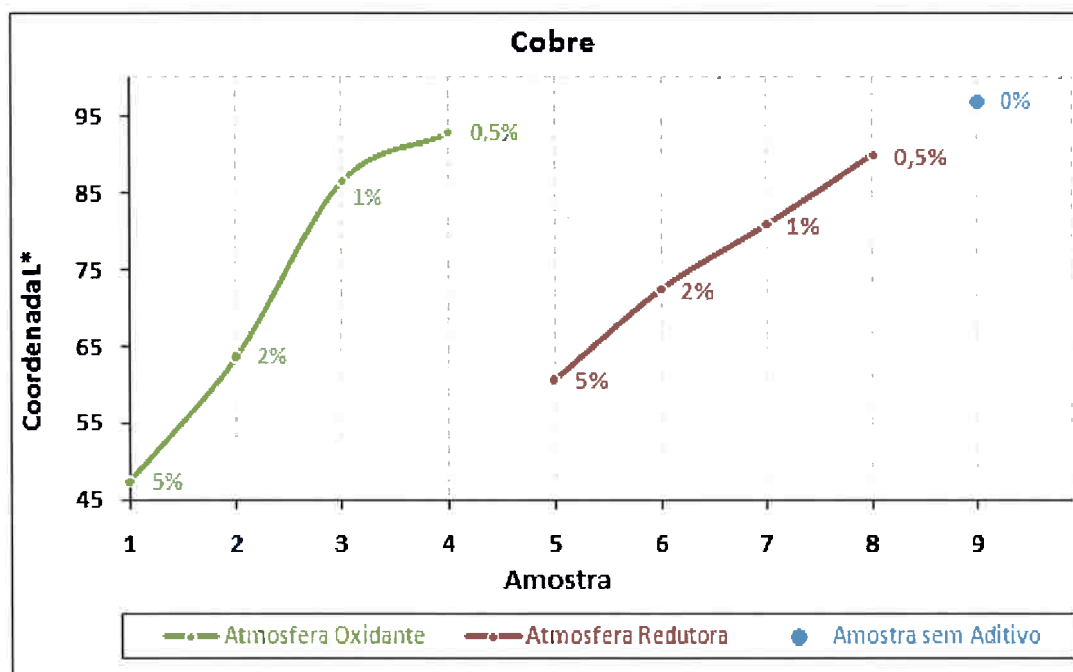


Figura 27 - Posição do parâmetro  $L^*$ , do sistema de coordenadas  $L^* a^* b^*$ , das amostras de óxido de Cobre no ensaio de colorimetria









Concentração:	0,5%	1,0%	2,0%	5,0%
Atmosfera Oxidante:				
Atmosfera Redutora:				

Figura 28 - Amostras queimadas com adição de óxido de cobre: da esquerda para a direita a concentração de óxido aumenta (queima em atmosferas oxidante e redutora)

A adição de cobre em porcelana tradicional também resulta, segundo Rado<sup>[1]</sup>, em tons de verde.

#### 5.2.3.4 Óxido de Manganês

As análises de colorimetria para as amostras contendo óxido de manganês estão representadas na Tabela 5 a seguir:

Tabela 5 - Valores das coordenadas L\*a\*b\* para o óxido de Manganês, em diferentes concentrações para o iluminante D65

Manganês					
%	Atmosfera	L*	a*	b*	Cor
Amostra sem aditivo		96,9	-0,2	1,4	Amarelo esverdeado
5,0	Oxidante	51,3	4,1	11,8	Amarelo avermelhado
2,0	Oxidante	83,6	-7,1	-3,1	Verde azulado
1,0	Oxidante	88,7	-7,4	-3,6	Verde azulado
0,5	Oxidante	92,8	-3,3	-0,4	Verde azulado
5,0	Redutora	41,5	7,6	12,6	Amarelo avermelhado
2,0	Redutora	33,6	2,5	7,7	Amarelo avermelhado
1,0	Redutora	89,5	-0,9	2,0	Amarelo esverdeado
0,5	Redutora	96,4	-0,8	1,2	Amarelo esverdeado

Para o manganês, pode-se perceber que seus tons oscilam entre bege e um pouco esverdeado para as mais baixas concentrações, escurecendo um pouco nas concentrações mais altas, como pode ser observado na Figura 30,

lembrando-se que a temperatura de queima era de difícil obtenção para o caso das mais altas concentrações, já que as peças acabavam por perder suas propriedades.

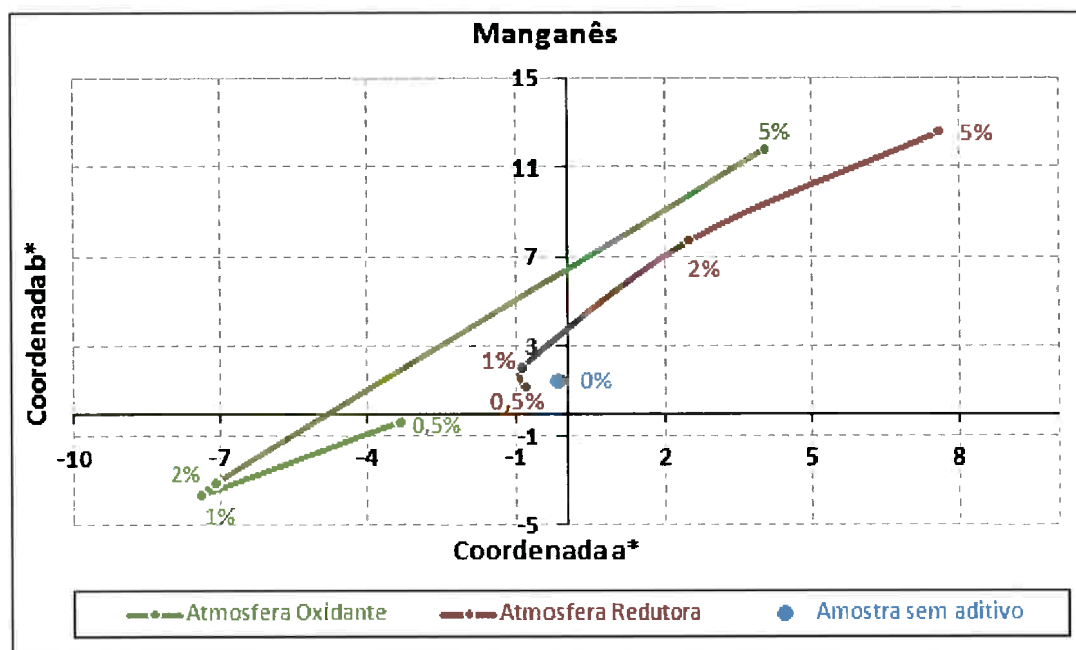


Figura 29 - Posição dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ , do sistema de coordenadas  $L^* a^* b^*$ , das amostras de óxido de Manganês no ensaio de colorimetria

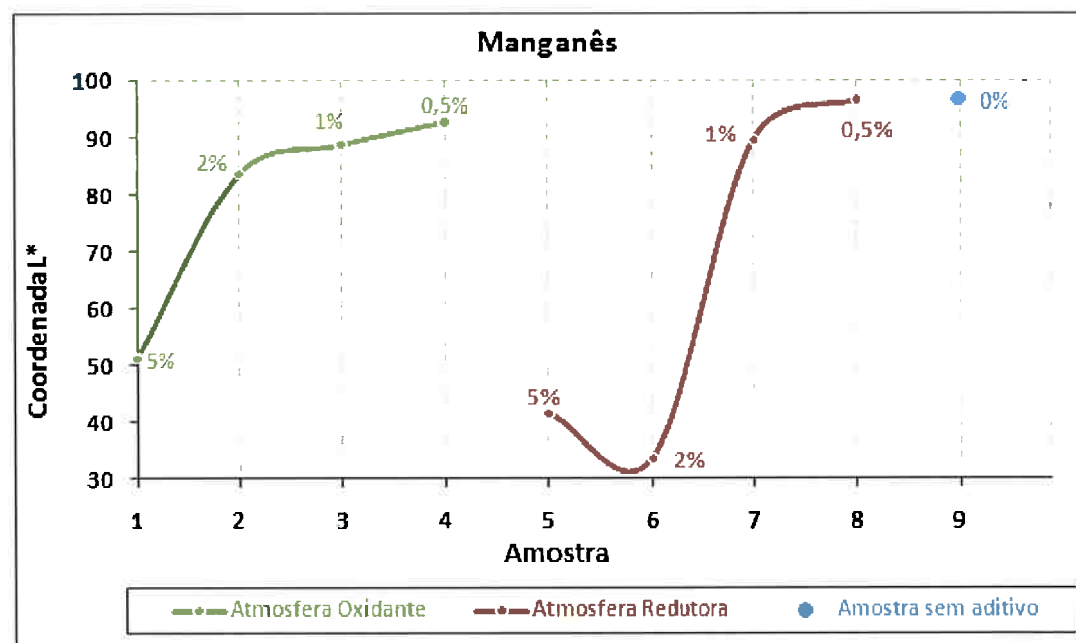


Figura 30 - Posição do parâmetro  $L^*$ , do sistema de coordenadas  $L^* a^* b^*$ , das amostras de óxido de Manganês no ensaio de colorimetria









Concentração:	0,5%	1,0%	2,0%	5,0%
Atmosfera Oxidante:				
Atmosfera Redutora:				

Figura 31 - Amostras queimadas com adição de óxido de manganês: da esquerda para a direita a concentração de óxido aumenta (queima em atmosferas oxidante e redutora)

A adição de manganês em porcelana tradicional resulta, segundo Rado<sup>[1]</sup>, em tons de marrom, diferente dos resultados obtidos com a porcelana de osso.

#### 5.2.3.5 Óxido de Cromo

As análises de colorimetria para as amostras contendo óxido de cromo estão representadas na Tabela 6 a seguir:

Tabela 6 - Valores das coordenadas L\*a\*b\* para o óxido de cromo, em diferentes concentrações para o iluminante D65

Cobalto					
%	Atmosfera	L*	a*	b*	Cor
Amostra sem aditivo		96,9	-0,2	1,4	Amarelo esverdeado
5	Oxidante	41,3	-9,8	13,0	Amarelo esverdeado
2	Oxidante	52,5	-8,0	11,5	Amarelo esverdeado
1	Oxidante	76,5	-8,2	12,1	Amarelo esverdeado
0.5	Oxidante	83,1	-10,5	17,2	Amarelo esverdeado
5	Redutora	41,9	-12,2	14,0	Amarelo esverdeado
2	Redutora	48,4	-12,1	14,1	Amarelo esverdeado
1	Redutora	59,7	-12,1	14,1	Amarelo esverdeado
0.5	Redutora	75,4	-9,5	13,8	Amarelo esverdeado

O óxido de Cromo apresenta tons predominantemente verdes, muito intensos. Sua intensidade aumenta com a concentração de óxido de cromo na composição, como pode ser visto na Figura 33.

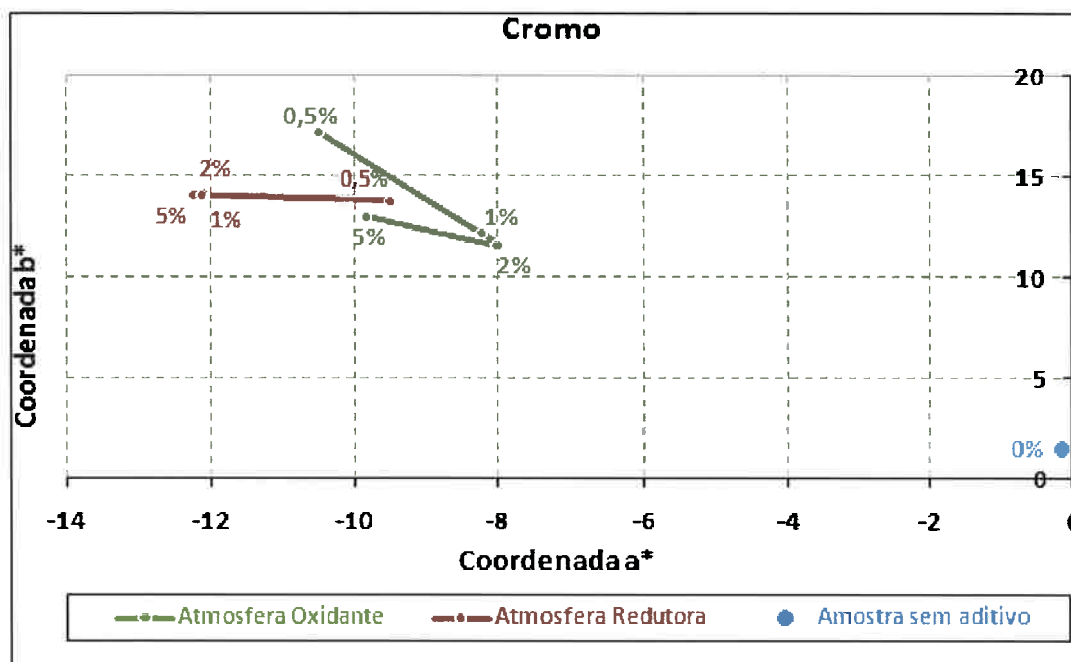


Figura 32 - Posição dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ , do sistema de coordenadas  $L^* a^* b^*$ , das amostras de óxido de cromo no ensaio de colorimetria

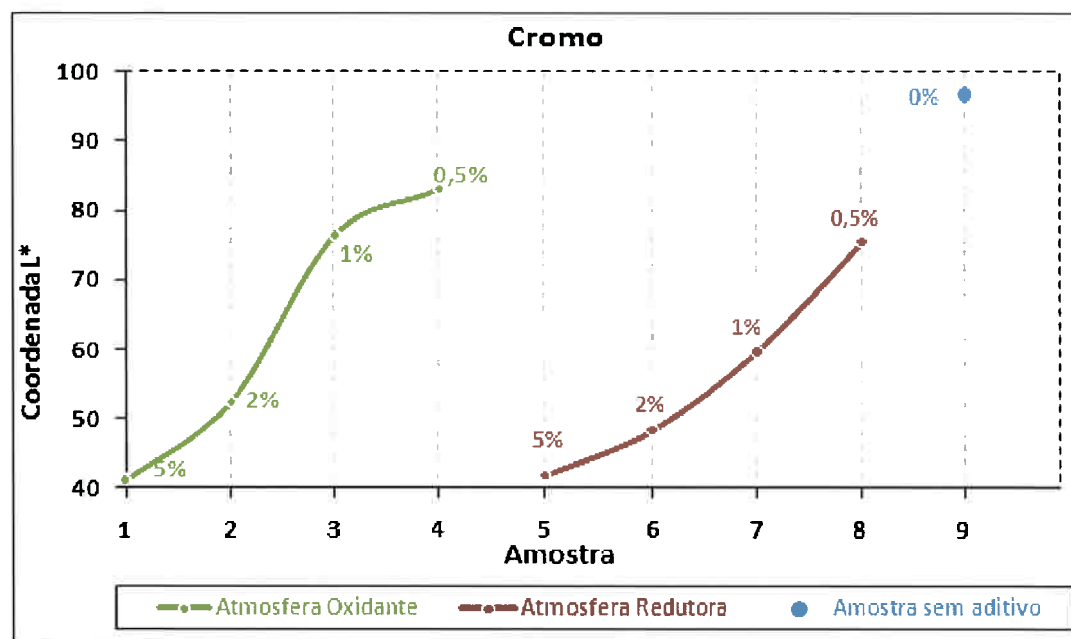










Figura 33 - Posição do parâmetro  $L^*$ , do sistema de coordenadas  $L^* a^* b^*$ , das amostras de óxido de Cromo no ensaio de colorimetria

Concentração:	0,5%	1,0%	2,0%	5,0%
Atmosfera Oxidante:				
Atmosfera Redutora:				

**Figura 34 - Amostras queimadas com adição de óxido de cromo: da esquerda para a direita a concentração de óxido aumenta (queima em atmosferas oxidante e redutora)**

A vantagem dos tons intensos do óxido de cromo são que, ao contrário do cobalto, para o qual, quanto maior a concentração menor é a temperatura de queima (menos gasto de energia para produção), no caso do óxido de cromo, sua concentração independe da temperatura de queima para as porcentagens estudadas.

Como já explicado anteriormente, ao se adicionar óxido de cromo na barbotina, ocorre a precipitação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , pois o óxido de cromo apresenta baixa solubilidade em vidrados<sup>[6]</sup>. Por este motivo, ao aumentar a concentração, predomina-se a cor verde.

A adição de cromo em porcelana tradicional também resulta, segundo Rado<sup>[1]</sup>, em tons de verde.

## 6 CONCLUSÕES

A coloração da porcelana de ossos é uma inovação tecnológica na área cerâmica. A cor em porcelana de osso é de difícil previsão, sendo obtida apenas através de experimentos, principalmente devido á presença de uma fase amorfa em sua estrutura. Através deste trabalho foi possível obter cores diferentes das obtidas em porcelanas tradicionais com os mesmos metais de transição.

Além disso, foi possível obter cores inéditas para a porcelana feita com cinzas de ossos bovinos: desde os tons de verde para o cromo aos tons de violeta e lilás para o cobalto. Isso mostra que a obtenção de coloração na porcelana de osso é viável, gerando novas cores ainda não obtidas para porcelana à base de quartzo, e ainda reduzindo a temperatura de queima.

Conclui-se também que, em geral, utilizar uma maior concentração de óxido, além de colorir a massa com maior intensidade, reduz a temperatura de sinterização (com exceção do óxido de cromo) e, por consequência, o gasto de energia para sua queima. Contudo, uma avaliação de custo deve ser feita para que se conheça o real impacto no custo final das peças cerâmicas.

## 7 TRABALHOS FUTUROS

Os conhecimentos obtidos através deste trabalho de formatura podem ser complementados com o estudo da microestrutura da "bone china" já sinterizada. Desta forma, será possível investigar de qual forma o óxido (em especial o cobalto) age na microestrutura da porcelana, justificando experimentalmente as cores obtidas por meio das análises dos mecanismos de coloração.



## 8 REFERÊNCIAS

1. Rado, P. and C. Institute of, *An introduction to the technology of pottery*. 2nd ed. 1988, Oxford, NY: Published on behalf of the Institute of Ceramics by Pergamon Press. 266 p.
2. Miyazaki, M.H., *A Influência do  $Fe_2O_3$  e do  $TiO_2$  na Coloração de Porcelanas de Ossos*, in *Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais*. 2005, Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo - Orientador: Douglas Gouvêa.: São Paulo, SP.
3. Gouvêa, D., *Tecnologia de Vidros*. 2006, Apostila para curso de Engenharia de Materiais - Universidade de São Paulo: São Paulo, SP.
4. Miyahara, R.Y., *Desenvolvimento de porcelana de osso a partir de matérias-primas brasileiras*, in *Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais*. 2006, Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo: São Paulo, SP. p. 95.
5. Nassau, K., *"The Physics and Chemistry of Color - The fifteen causes of color"*. 1983, New York City, NY: John Wiley & Sons.
6. Schwangart, E.H., *Utilização da espectrofotometria no estudo de um kit de corantes empregados no processo de revestimentos cerâmicos*. 2008, Relatório apresentado ao curso de Engenharia Química - Universidade do Sul de Santa Catarina: Tubarão, SC. p. 20-25.
7. Alatrasta, G.A.V., *Preparação e estabilização de uma suspensão cerâmica de porcelana de ossos*, in *Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais*. 2008, Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo: São Paulo. p. 88.
8. DNPM. *Departamento Nacional de Produção Mineral - Caulim*. Balanço Mineral Brasileiro 2001 [cited; Available from:

[www.dnrm.gov.br/assets/galeriadocumento/balançomineral2001/caulim.pdf](http://www.dnrm.gov.br/assets/galeriadocumento/balançomineral2001/caulim.pdf).

9. Quimlab. *Guia dos Elementos - Cobalto*. 2012 [cited 2012 29/10]; Available from: <http://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/cobalto.htm>.
10. Quimlab. *Guia dos Elementos - Níquel*. 2012 [cited 2012 29/10]; Available from: <http://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/niquel.htm>.
11. Quimlab. *Guia dos Elementos - Cobre*. 2012 [cited 2012 29/10]; Available from: <http://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/cobre.htm>.
12. Quimlab. *Guia dos Elementos - Manganês*. 2012 [cited 2012 29/10]; Available from: <http://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/manganes.htm>.
13. Quimlab. *Guia dos Elementos - Cromo*. 2012 [cited 2012 29/10]; Available from: <http://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/cromo.htm>.
14. Van Vlack, L.H., *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*, ed. E. Blücher. 1973, São Paulo, SP.
15. Rahaman, M.N., *Sintering of Ceramics*, ed. CRC. 2007, Boca Raton, FL. 388.
16. *Hunterlab*. 2011 [cited; Available from: <http://www.hunterlab.com>].
17. Bertulani, C.A. *Universidade Federal do Rio de Janeiro - Luz e cor*. 2011 [cited; Available from: <http://www.if.ufrj.br/teaching/luz/cor.html>].