

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS  
MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS  
DE UMA PORCELANA DE OSSOS**

**VICTOR GOMES MARTINS**

**CAXIAS DO SUL**

**2019**

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS  
MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS  
DE UMA PORCELANA DE OSSOS**

VICTOR GOMES MARTINS

Dissertação de Mestrado realizada sob a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Janete Eunice Zorzi, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, 26 de Julho de 2019.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

M386i Martins, Víctor Gomes

Influência da moagem de alta energia nas propriedades físicas de  
uma porcelana de ossos / Víctor Gomes Martins. – 2019.

106 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2019.

Orientação: Janete Eunice Zorzi.

1. Porcelana. 2. Ossos - Moagem. 3. Moinhos e trabalhos em  
moinho. 4. Resistência de materiais. 5. Processos de fabricação. I. Zorzi,  
Janete Eunice, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 620.1-033.2:637.65

Catálogo na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)  
Ana Guimarães Pereira - CRB 10/1460

Victor Gomes Martins

**INFLUÊNCIA DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS  
DE UMA PORCELANA DE OSSOS**

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de concentração: Processamento e caracterização de materiais.

Caxias do Sul, 26 de Julho de 2019.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ricardo Emilio Ferreira Quevedo Nogueira  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels  
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. María Cristina Moré Farias  
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade de Caxias do Sul e ao PGMAT pela oportunidade. Também agradeço a Capes pela bolsa de mestrado.

Gostaria de agradecer à UCS pelo acesso ao Laboratório Central de Microscopia (LCMIC), e ao Prof. Dr. César Aguzzoli e ao MSc. Rodrigo A. Barbieri, pelo auxílio na aquisição das imagens da microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X.

Agradeço à equipe do Instituto de Materiais Cerâmicos da Universidade de Caxias do Sul (IMC-UCS), principalmente ao Dr.-Ing. Robinson C. D. Cruz, Eng. Daniel Golle e MSc. Maira Finkler pelos ensaios de análise térmica e ao Dr. Marcelo Godinho e Dr<sup>a</sup>. Janaína Junges do Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBio-UCS), pelas análises de BET.

Agradecimentos às bolsistas de pesquisa do LMCer da UCS Carolina Cavion, Júlia Tonet, Luísa de S. Miola e Natália Martinello pela ajuda em confecções de amostras e preparações de ensaios.

Agradecimentos são devidos também à empresa Broliato Plásticos LTDA, por compreenderem e apoiarem os momentos de ausência dedicados à execução desta pesquisa.

Agradecimentos especiais à orientadora deste trabalho Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Janete Eunice Zorzi e ao Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni por toda orientação, motivação, aprendizado, atenção, paciência e carinho recebidos ao longo desta trajetória, sendo ambos inspiração para minha trajetória acadêmica.

Agradecimentos especiais também à família e amigos por compreenderem meus momentos de ausência e proporcionarem apoio direto e indireto. Muito obrigado a todos.

## RESUMO

A porcelana feita a partir de cinzas de ossos bovinos, conhecida como porcelana de ossos, é mais branca, leve, resistente e translúcida que a porcelana comum. A resistência de uma porcelana de ossos pode chegar a duas vezes a resistência de uma porcelana tradicional. Outro atrativo da utilização desse material, levando também em consideração a crescente preocupação ambiental, é a reciclagem dos ossos. A porcelana de ossos é composta por cerca de 50 % de cinzas de ossos bovinos, 25 % de caulim e 25 % de feldspato. Esses valores podem variar, dependendo das propriedades desejadas. A translucidez das porcelanas é, entre outros fatores, dependente da composição, espessura das peças moldadas, diâmetro das partículas, etc. Neste trabalho, amostras de porcelana de ossos foram produzidas utilizando dois métodos diferentes de moagem: em moinho de bolas (*low energy ball milling* - LEBM), durante 3 e 24 h, e em moinho de alta energia (*high energy ball milling* – HEBM), durante 5 min. Após a prensagem, os corpos de prova foram queimados em altas temperaturas para a sinterização (1100 °C, 1125 °C, 1150 °C, 1175 °C, 1200 °C e 1250 °C). As amostras foram caracterizadas e suas propriedades físicas foram medidas, para verificar o efeito dos processos de moagem. Os resultados demonstram que a moagem de alta energia (HEBM) confere à porcelana de ossos uma área superficial específica (ASE) 49,3 % superior, em relação à moagem em moinho de bolas (LEBM), demonstrando uma maior eficiência na cominuição de partículas. A partir da análise de difração de raios X (DRX) foi possível observar que os picos das fases caulinita e moscovita reduziram de intensidade à medida que foram moídas em uma moagem mais energética (HEBM). Este efeito também foi verificado por meio da análise termogravimétrica (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e dilatométrica, pela antecipação dos eventos térmicos, como a evaporação de água adsorvida na superfície, desidroxilação da caulinita e sinterização. A maior densidade foi obtida em amostras moídas em HEBM 5 min (2,64 g/cm<sup>3</sup>), sinterizadas na temperatura de 1200 °C, sendo 4,3 % superior à maior densidade medida em LEBM (2,54 g/cm<sup>3</sup>), o que, conseqüentemente, resultou também em um aumento de 6,3 % no módulo de elasticidade (E). Por fim, verificou-se que o método de moagem influencia na translucidez de uma porcelana de ossos até o início da formação de fase líquida, durante a sinterização (em torno de 1150 °C), sendo mais translúcida em HEBM 5 min e LEBM 24 h do que em LEBM 3 h. A presença da fase líquida reduz a porosidade e, conseqüentemente, o espalhamento de luz. Além disso, como um aspecto positivo para a porcelana de ossos, os índices de refração de suas fases constituintes são similares entre si, independentemente do método de moagem utilizado. Portanto, para temperaturas de queima superiores a 1150 °C, foi observado que a moagem não influencia diretamente na translucidez de uma porcelana de ossos.

**Palavras-chave:** porcelana de ossos; moagem de alta energia; moagem em moinho de bolas convencional; translucidez; propriedades mecânicas.

## ABSTRACT

Porcelain made from bovine bone ashes, known as bone china, is whiter, lighter, stronger and more translucent than ordinary porcelain. The strength of a bone china can reach up to twice the resistance of common porcelain. Another benefit of using this material, also considering environmental concern, is the recycling of bones. Bone china is composed of about 50 % bone ash, 25 % kaolin and 25 % feldspar. These values may vary, depending on the desired properties. The translucency of porcelains is, among other factors, determined by the composition, thickness of the molded parts, particle diameter, etc. In this work, bone china samples were produced using two different milling methods: low energy ball milling (LEBM) for 3 and 24 hours, and a high energy ball milling (HEBM), for 5 minutes. After pressing, the samples were burned at high temperatures for sintering (1100 °C, 1125 °C, 1150 °C, 1175 °C, 1200 °C and 1250 °C). The samples were characterized and their physical properties were determined to verify the effects of the milling process. The results show that high energy ball milling (HEBM) gives bone china a specific surface area (BET) 49.3 % higher than low energy ball milling (LEBM), demonstrating a higher efficiency in particle comminution. From the X-ray diffraction pattern (XRD) it was possible to observe that the kaolinite and muscovite phases decreased in intensity as they were milled in a more energetic milling (HEBM). This effect is also verified by thermogravimetric (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and dilatometry tests, by the anticipation of the thermal events of surface adsorbed water evaporation, kaolinite dehydroxylation and sintering. The highest density was obtained in samples milled in HEBM 5 minutes (2.64 g/cm<sup>3</sup>), fired at 1200 °C, being 4.3 % higher than the highest density measured in LEBM (2.54 g/cm<sup>3</sup>) which, consequently, also resulted in a 6.3 % Young modulus (E) increase. Finally, it was verified that the milling method influences the translucency of a bone china until the beginning of the liquid phase formation during sintering (around 1150 °C), being more translucent in HEBM 5 minutes and LEBM 24 hours than in LEBM 3 hours. The presence of this liquid phase reduces porosity and, consequently, light scattering. In addition, as a positive aspect for bone china, the refractive indexes of its constituent phases are similar to each other, regardless of the milling method used. Therefore, at firing temperatures above 1150 °C, the milling process doesn't directly influence the translucency of bone china.

**Key-words:** bone china, high-energy ball milling, low-energy ball milling; transmittance; mechanical properties.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagens de MEV de massa cerâmica com adição de cinzas de ossos (Adaptado da referência [22]).....	24
Figura 2 – Representação da estrutura em camadas da caulinita (Adaptado da referência [5]).....	25
Figura 3 – Estrutura cristalina do feldspato potássico. <sup>[31]</sup> .....	27
Figura 4 – Micrografia de um corpo cerâmico de feldspato e caulim, sinterizado a 1200 °C. <sup>[32]</sup> .....	27
Figura 5 - Diagrama ternário feldspato-argila-quartzo (Adaptado da referência [35]). .....	29
Figura 6 – Relação da temperatura de sinterização com o tamanho de partícula médio (Adaptado da referência [37]).....	30
Figura 7 – Reação de obtenção da porcelana de ossos. <sup>[9]</sup> .....	31
Figura 8 – Difração de raios X de uma porcelana de ossos e de uma porcelana comum (Adaptado da referência [4]).....	32
Figura 9 – Relação da temperatura e tempo de sinterização com translucidez da porcelana de ossos (Adaptado da referência [42]).....	33
Figura 10 – Ilustração dos métodos de espalhamento de luz em uma cerâmica. <sup>[43]</sup> .....	34
Figura 11 – Percentual (%) de translucidez comparado com o tempo na temperatura de sinterização (1150 °C) e espessura da amostra (Adaptado da referência [42]).....	36
Figura 12 – Distribuição do tamanho de partícula entre material moído por 720 min e material não moído (Adaptado da referência [37]).....	38
Figura 13 – Moinho de bolas convencional, de movimento descontínuo. <sup>[12]</sup> .....	39
Figura 14 – (a) Exemplo moinho de alta energia e (b) recipiente e bolas utilizados na moagem de alta energia. <sup>[11]</sup> .....	40
Figura 15 – Sinterização de partículas cerâmicas em estado sólido (Adaptado da referência [5]).....	43
Figura 16 – Fluxograma de obtenção do pós de cinza de ossos. ....	46
Figura 17 – Etapas de preparação das amostras de porcelana de ossos.....	49
Figura 18 – Mistura manual em almofariz de ágata .....	50
Figura 19 – Moagem em moinho de bolas. ....	51

Figura 20 – Recipiente e bolas de ZrO <sub>2</sub> utilizados na moagem em moinho de alta energia (HEBM). .....	52
Figura 21 – Sinterização em forno tubular. ....	53
Figura 22 – Equipamento utilizado no ensaio comparativo de translucidez (Varian UV-Vis 634-S). .....	59
Figura 23 – Suporte de amostras adaptado para utilização no equipamento Varian UV-Vis 634-S. ....	59
Figura 25 – Demonstração da trinca gerada em um ensaio de dureza. ....	61
Figura 26 – Resultado de DRX das matérias-primas da porcelana de ossos à temperatura ambiente. ....	64
Figura 27 - Curva de STA (TG e DSC) para a cinza de ossos bovinos.....	67
Figura 28 - Curva de STA (TG e DSC) para o caulim rosa. ....	68
Figura 29 - Imagem de MEV de cinzas de ossos (1250 °C) – a) 2 000x e b) 10 000x de aumento. ....	68
Figura 30 - Imagem de MEV do caulim rosa – 10 000x de aumento.....	69
Figura 31 - Imagem de MEV do feldspato potássico (K) – 10 000x de aumento.....	69
Figura 32 – Resultados de DRX para amostras das matérias-primas moídas e não sinterizadas. ....	72
Figura 33 - Resultados de DRX - Evolução das fases constituintes em diferentes temperaturas de sinterização da porcelana de ossos. ....	75
Figura 34 - Curva de perda de massa (TG) para porcelana de ossos. ....	77
Figura 35 – Resultados de dilatométrica e DSC para amostras em porcelana de ossos.....	78
Figura 36 – Resultados das medidas de densidade pelo método de Arquimedes. ...	80
Figura 37 – Resultados dos ensaios de porosidade aparente.....	81
Figura 38 – Resultados dos ensaios de translucidez dos diferentes métodos de moagem. ....	82
Figura 39 – Resultados de coeficiente de atenuação linear dos diferentes métodos de moagem. ....	83
Figura 40 - Imagem de MEV da porcelana de ossos sinterizadas de 1100 °C até 1150 °C (1 000x). ....	85
Figura 41 - Imagem de MEV da porcelana de ossos sinterizadas de 1175 °C até 1250 °C (1 000x). ....	86

Figura 42 - Imagem de EDS da porcelana de ossos de 1100 °C até 1150 °C – 1 000x de aumento. ....	87
Figura 43 - Imagem de EDS da porcelana de ossos de 1100 °C até 1150 °C – 1 000x de aumento. ....	88
Figura 44 – Amostras de porcelana de ossos sinterizadas a 1200 °C, com iluminação incidida na parte posterior. ....	90
Figura 45 – Diagrama ternário do sistema $\beta$ -TCP, anortita e quartzo das porcelanas de ossos em altas temperaturas de sinterização. <sup>[39]</sup> .....	104
Figura 46 – Diagrama ternário do sistema CaO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e SiO <sub>2</sub> de porcelanas de ossos (adaptado da referência [40]). ....	104
Figura 47 – Imagens de MEV (elétrons secundários) e EDS (elementos Al, Si, Ca, P e K) – 1 000 x de aumento. ....	105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Identificação dos corpos de prova para os ensaios.....	54
Tabela 2 - Resultados ensaio de fluorescência de raios X.....	65
Tabela 3 – Resultados ensaio de área superficial - BET.....	70
Tabela 4 – Fases constituintes da porcelana de ossos em diferentes temperaturas de sinterização. ....	73
Tabela 5 – Propriedades mecânicas da porcelana de ossos de acordo com o método de moagem. ....	89
Tabela 6 - Resultados do ensaio de densidade aparente. ....	102
Tabela 7 - Resultados do ensaio de porosidade aparente. ....	102
Tabela 8 - Resultados do ensaio de translucidez e coeficiente de atenuação linear. ....	103

## SIGLAS, TERMOS E ABREVIações

Al	Alumínio
ASE	Área superficial específica
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
Ba	Bário
BET	Análise de Brunauer–Emmett–Teller
Ca	Cálcio
Cl	Cloro
Cu	Cobre
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (do inglês: <i>differential scanning calorimetry</i> )
F	Flúor
Fe	Ferro
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês: <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> )
H	Hidrogênio
HEBM	Moagem de alta energia (do inglês: <i>high-energy ball milling</i> )
H <sub>2</sub> O	Água
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IMC	Instituto de Materiais Cerâmicos
K	Potássio
LEBM	Moagem de baixa energia (do inglês: <i>low-energy ball milling</i> )
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
Na	Sódio
O	Oxigênio
P	Fósforo
psi	Libra-força por polegada quadrada (do inglês: <i>pounds per square inch</i> )

P.F.	Perda ao fogo
RPM	Rotações por minuto
S	Enxofre
STA	Análise térmica simultânea (do inglês: <i>simultaneous thermal analysis</i> )
Si	Silício
Sr	Estrôncio
TCP	Tricálcio-fostato
TG	Análise termogravimétrica (do inglês: <i>thermogravimetric analysis</i> )
Ti	Titânio
UV	Ultravioleta
u.a.	Unidades arbitrárias
Vis	Visível
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ítrio
Zr	Zircônio
ZrO <sub>2</sub>	Zircônia

## LISTA DE SÍMBOLOS

ASE	Área superficial específica
$a$	Metade do comprimento diagonal da trinca
$b$	Diâmetro da cratera
$c$	Metade do comprimento da trinca
cm	Centímetro
$d$	Diâmetro da esfera
$d_c$	Densidade do corpo
$d_L$	Densidade do líquido de imersão
$D_{BET}$	Tamanho de partícula
$E$	Módulo de Young ou módulo de elasticidade
$F_N$	Força normal
g	Gramas
gf	Grama força
GPa	Gigapascal
h	Horas
$H$	Dureza Vickers
$I_0$	Intensidade de luz incidida na amostra
$I$	Intensidade de luz transmitida pela amostra
$I_a$	Intensidade da amostra (%)
$I_{REF}$	Intensidade da referência (%)
$K$	Coefficiente de desgaste
$K_{IC}$	Tenacidade à fratura
kg	Quilograma
kV	Quilovolts
$L$	Distância percorrida pela esfera
$m_{AP}$	Massa aparente do corpo imerso em líquido
$m_c$	Massa do corpo seco
$m_i$	Massa do corpo imerso
mm	Milímetro
mN	Milínewton
min	Minuto
MPa	Megapascal
m/s	Metros por segundo
$m_s$	Massa do corpo seco
$m_u$	Massa do corpo úmido
N	Newton
nm	Nanometro

P	Carga aplicada pelo durômetro
$P_{AP}$	Porosidade aparente
$T$	Percentual da diferença de translucidez entre referência e amostra (%)
T	Luz transmitida
x	Comprimento do caminho óptico. Espessura da amostra.
$\mu$	Coefficiente de atenuação linear
$\mu\text{m}$	Micrometro
(s)	Sólido
(g)	Gás
Å	Ângstron
°	Graus
°C	Graus Celsius
%	Por cento
$\alpha$	Alfa
$\beta$	Beta
$\Theta$	Teta
$\rho$	Densidade
$\zeta$	Csi – Constante adimensional
∅	Diâmetro

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
1.1	JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TRABALHO .....	20
1.2	OBJETIVOS.....	21
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>22</b>
2.1	A ORIGEM DA PORCELANA DE OSSOS .....	22
2.2	MATÉRIAS-PRIMAS.....	22
2.2.1	Ossos bovinos .....	22
2.2.2	Argilas plásticas (caulins).....	25
2.2.3	Feldspato.....	26
2.2.4	Dispersante .....	28
2.3	PORCELANAS .....	28
2.3.1	Porcelana dura.....	28
2.3.2	Porcelana de ossos .....	30
2.3.3	Translucidez e sua relação com as porcelanas .....	34
2.4	PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS.....	37
2.4.1	Moagem .....	37
2.4.2	Conformação por colagem de barbotina .....	41
2.4.3	Conformação por prensagem.....	41
2.4.4	Sinterização.....	42
2.4.4.1	Sinterização em estado sólido.....	42
2.4.4.2	Sinterização com fase líquida.....	43
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>45</b>
3.1	MATÉRIAS-PRIMAS: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO .....	45
3.1.1	Obtenção das cinzas de ossos.....	45
3.1.2	Feldspato potássico e caulim.....	46
3.1.3	Dispersante .....	46
3.1.4	Análise térmica das matérias-primas – TG e DSC .....	46
3.1.5	Difração de raios X (DRX) .....	47
3.1.6	Análise quantitativa total por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) 48	
3.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PORCELANA DE OSSOS .....	48
3.2.1	Obtenção da mistura ( <i>feedstock</i> ).....	48
3.2.2	Pesagem .....	49

3.2.3	Mistura manual em almofariz de ágata .....	50
3.2.4	Moagem em moinho de bolas (LEBM) .....	50
3.2.5	Moagem em moinho de alta energia (HEBM) .....	51
3.2.6	Prensagem de pastilhas.....	52
3.2.7	Sinterização.....	52
3.2.8	Polimento .....	53
3.2.9	Identificação das amostras.....	53
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS MOAGEM .....	54
3.3.1	Área superficial específica - BET .....	54
3.3.2	Difração de raios X (DRX) das moagens.....	55
3.3.3	Análise térmica das matérias-primas moídas – TG, DSC e dilatométrica .	56
3.4	CARACTERIZAÇÃO DA PORCELANA DE OSSOS .....	56
3.4.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....	56
3.4.2	Densidade aparente.....	57
3.4.3	Porosidade aparente .....	58
3.4.4	Translucidez.....	58
3.4.5	Dureza e tenacidade à fratura.....	60
3.4.6	Coefficiente de desgaste microabrasivo .....	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	63
4.1.1	Difração de raios X (DRX) das matérias-primas.....	63
4.1.2	Análise quantitativa total por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) 64	
4.1.3	Análise térmica simultânea (STA).....	66
4.1.4	Morfologia das partículas por MEV .....	68
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS MOÍDAS .....	70
4.2.1	Área superficial específica - BET .....	70
4.2.2	Difração de raios X (DRX) das matérias-primas moídas .....	71
4.3	CARACTERIZAÇÃO DA PORCELANA DE OSSOS .....	73
4.3.1	Difração de raios X (DRX) da porcelana de ossos.....	73
4.3.2	TG, DSC e dilatométrica .....	76
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....	79
4.4.1	Densidade e porosidade aparente .....	79
4.4.2	Translucidez e coeficiente de atenuação linear.....	81

<b>4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....</b>	<b>83</b>
<b>4.4.4 Dureza, tenacidade à fratura e resistência ao desgaste microabrasivo ..</b>	<b>89</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>91</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>93</b>
<b>ANEXO 1.....</b>	<b>102</b>
<b>ANEXO 2.....</b>	<b>104</b>
<b>ANEXO 3.....</b>	<b>106</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A porcelana de ossos foi produzida a partir dos princípios da porcelana comum, tendo seus primeiros relatos de fabricação durante o século 18.<sup>[1]</sup> Josiah Spode desenvolveu esse tipo de porcelana devido à demanda por mercadorias brancas translúcidas, utilizando uma mistura de cinza de ossos, argila (caulim) e rocha (feldspato).<sup>[1,2]</sup> Essa composição melhorou algumas propriedades da porcelana, como resistência mecânica e translucidez, características que tornam a porcelana de ossos muito atrativa.<sup>[3]</sup>

De fato, a resistência à fratura da porcelana de ossos chega a ser aproximadamente duas vezes mais elevada que a resistência da porcelana comum. Ao mesmo tempo, a resistência ao cisalhamento pode ser quatro vezes maior.<sup>[4]</sup> Por conta disso, essa porcelana é uma das mais caras do mercado, com grande apreciação estética.<sup>[5]</sup>

A melhoria da translucidez de um corpo cerâmico pode ser obtida minimizando o espalhamento interno de luz do material. Isto pode ser alcançado criando-se uma pequena diferença no índice de refração entre as fronteiras das fases sólidas. Cerâmicas translúcidas são compostas por grãos cristalinos e poros dispersos em uma matriz vítrea. Esses grãos, por sua vez, devem apresentar índices de refração semelhantes ao da fase vítrea. Além disso, é necessário também que a luz atravesse o menor número possível de fronteiras de grãos no interior da cerâmica. Para que isso ocorra, a concentração de poros fechados deve ser minimizada.<sup>[6]</sup>

O processamento da porcelana de ossos pode variar dependendo da aplicação final da cerâmica, porém um dos métodos mais utilizados é a colagem de barbotina. As matérias-primas como cinza de ossos, feldspato e caulim devem ser moídas de modo a melhorar e facilitar a dissolução durante a sinterização.<sup>[7]</sup> A composição da porcelana de ossos pode variar dependendo das propriedades finais desejadas e o método de processamento, mas muitos trabalhos compartilham da formulação de 50 % cinza de ossos, 25 % de feldspato potássico e 25 % de caulim.<sup>[8-10]</sup>

O processo de moagem de cerâmicas visa, entre outros objetivos, misturar as matérias-primas na forma de pó, respeitando a proporção individual de cada

componente. Outro objetivo de um processo de moagem consiste basicamente em diminuir o tamanho das partículas, aumentando a área superficial específica e velocidade de reação. As matérias-primas são moídas por um tempo determinado, que depende do tipo de material, moinho e diâmetro de partículas final desejado. Dois métodos utilizados para a realização da moagem são a moagem em moinho de bolas convencional (*low-energy ball milling* - LEBM) e a moagem em moinho de alta energia (*high-energy ball milling* – HEBM).<sup>[11,12]</sup>

Comparando-se os dois métodos de moagem, em moinho de bolas convencional e o moinho de alta energia, podemos verificar que, além da diferença de quantidade de matéria-prima por batelada, o tempo de moagem difere muito, podendo também proporcionar diferentes características no particulado final. Outra diferença é que a moagem de alta de energia pode ser realizada a seco. Para que se obtenha um diâmetro de partícula uniforme e reduzido na moagem em moinho de bolas (LEBM), as amostras permanecem em processo à úmido em torno de 24 h, enquanto que a moagem de alta energia (HEBM) pode obter o mesmo resultado em poucas horas ou minutos.<sup>[11-13]</sup>

Diminuindo o tamanho de partícula e aumentando a temperatura e o tempo de sinterização, aumenta-se a formação de fase vítrea na porcelana, tornando-a mais translúcida.<sup>[6,14]</sup> Com base no proposto acima, este trabalho visa avaliar a influência da moagem, tamanho de partículas e outras características, nas propriedades físicas, mecânicas e ópticas de uma porcelana de ossos.

## 1.1 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TRABALHO

As porcelanas de ossos vêm sendo estudadas desde o século 18 e apresentam um potencial de aumento de utilização muito grande devido às suas boas propriedades e o reuso das cinzas de ossos como matéria-prima. Com isso, diferentes métodos de moagem (HEBM e LEBM) podem ser estudados de modo a melhorar as propriedades físicas, mecânicas e ópticas deste tipo de porcelana. Acredita-se que a moagem em HEBM melhore a homogeneidade da porcelana e, conseqüentemente, pode ser considerada uma alternativa interessante ao moinho de bolas tradicional, quando se deseja um produto de melhor qualidade e, possivelmente, tempos, viabilidade e redução de custos de processamento.

## 1.2 OBJETIVOS

Realizar um estudo comparativo entre dois métodos de moagem, moagem de bolas convencional (LEBM) e moagem de alta energia (HEBM), de modo a verificar a influência de uma moagem mais energética nas propriedades físicas, mecânicas e ópticas de uma porcelana de ossos.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Realização de ensaios, com o intuito de caracterizar as matérias-primas utilizadas nesta pesquisa, como difração de raios X (DRX), análise quantitativa total por espectroscopia de fluorescência de raios X, análise térmica simultânea (STA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), permitindo a verificação da influência de cada componente nas propriedades finais da porcelana de ossos.

Caracterização das matérias-primas, após moagem, por DRX, análise térmica (TG, DSC e dilatométrica) e ensaio de área superficial específica (ASE), para identificar a influência do método de moagem (HEBM e LEBM) no tamanho do particulado e homogeneização da mistura, e como estes fatores afetam as propriedades térmicas, intensidades de fases e as fases presentes na porcelana de ossos.

Os corpos de provas de porcelana de ossos serão confeccionados por prensagem, utilizando pós obtidos por HEBM e LEBM, de modo a avaliar a influência da moagem sobre suas propriedades físicas, determinadas por ensaios de densidade e porosidade aparente, translucidez e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, serão realizadas medições de dureza, módulo de Young, tenacidade à fratura e resistência ao desgaste microabrasivo.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 A ORIGEM DA PORCELANA DE OSSOS

Os chineses foram os primeiros a fabricar porcelanas, usando como matérias-primas basicamente quartzo, mica (substituído posteriormente por feldspato) e caulim.<sup>[1,15]</sup> Esse desenvolvimento ocorreu durante o período da dinastia chinesa de Shang, marcado pelo forte desenvolvimento da tecnologia em cerâmicas.<sup>[16]</sup>

Dentre os motivos que fizeram com que a China fosse pioneira nesse segmento foi o fato desse país encontrar com mais facilidade em suas terras as matérias-primas citadas acima (possuindo principalmente muitos depósitos de caulim). Além disso, os chineses possuíam um elevado conhecimento das condições de queima (sinterização) em temperaturas elevadas.<sup>[5]</sup>

A porcelana de ossos foi produzida a partir dos princípios da porcelana comum, tendo seus primeiros relatos de fabricação durante o século 18.<sup>[1]</sup> Josiah Spode desenvolveu esse tipo de porcelana, utilizando uma mistura de cinza de ossos, argila (caulim) e rocha (*cornish stone*).<sup>[1,2]</sup> Essa composição melhorou propriedades da porcelana como resistência mecânica e a translucidez.<sup>[3]</sup>

### 2.2 MATÉRIAS-PRIMAS

#### 2.2.1 Ossos bovinos

A produção brasileira de bovinos vem continuamente aumentando ao longo dos anos. Segundo dados do IBGE, a criação de gado teve um aumento de 1,6 % em 2016, em relação a 2015, totalizando o recorde de 218,2 milhões de cabeças de gado.<sup>[17]</sup> Deste total, aproximadamente 20 % da carcaça são ossos, totalizando aproximadamente 53 kg.<sup>[18]</sup>

Em contrapartida, os ossos não apresentam um valor nutritivo alto, o que diminui as possibilidades de utilização. O componente mais importante da matriz óssea é o colágeno proteico, que é subsequentemente convertido em gelatina. Outra forma de utilização de ossos bovinos, juntamente com sobras de carne e gordura, é

a fabricação de rações e sebo industrial, porém esse processo gera poluentes gasosos que necessitam de grande atenção e controle.<sup>[19]</sup>

A constituição dos ossos bovinos é basicamente água, matéria orgânica (carne e colágeno) e matéria inorgânica (minerais como cálcio – Ca e fósforo - P). De modo a eliminar a parte orgânica, o osso deve ser queimado em torno 1000 °C. Após a queima e trituração, as cinzas de ossos são constituídas principalmente por hidroxiapatita, sob fórmula química  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .<sup>[7,8,20]</sup>

Durante o aquecimento, acima de 775 °C, a hidroxiapatita se decompõe em  $\beta$ -tricálcio-fosfato [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ], conhecido também como  $\beta$ -TCP, óxido de cálcio (CaO) e água (H<sub>2</sub>O), de acordo com a reação de obtenção:<sup>[9]</sup>

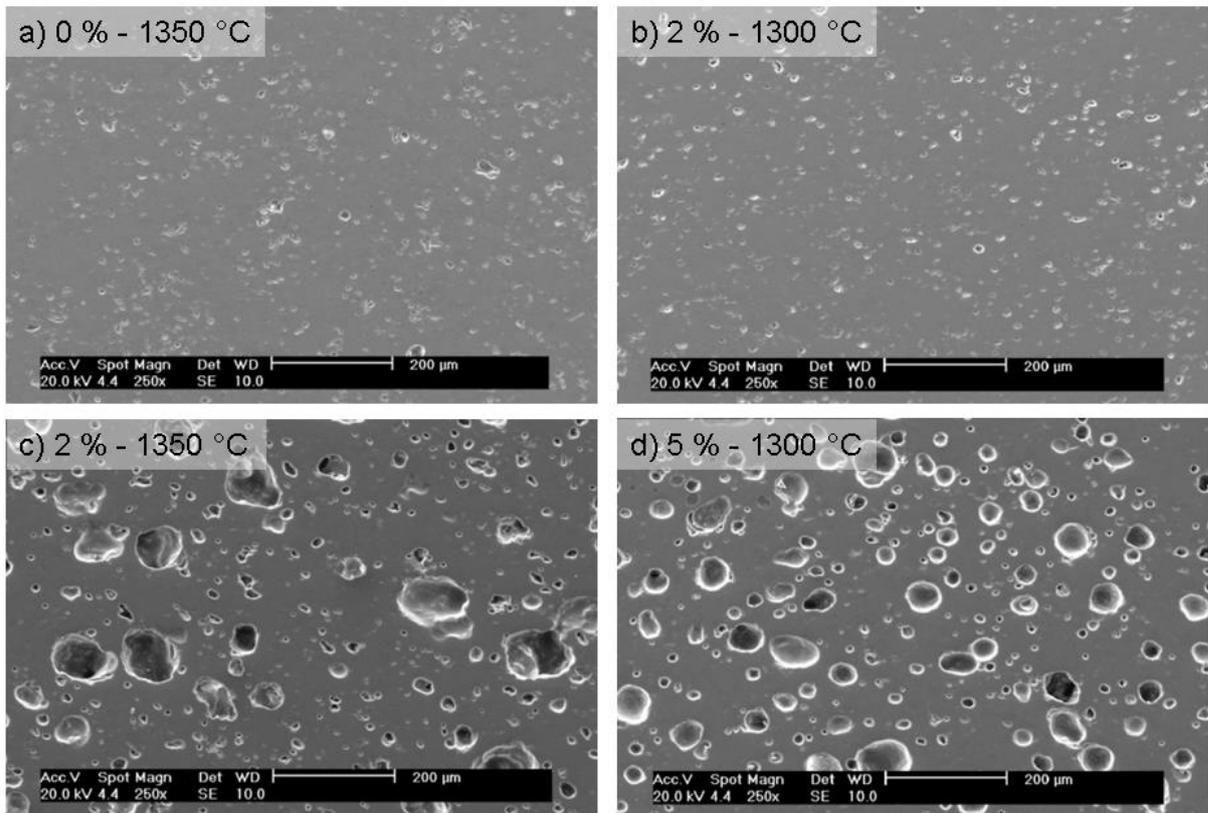


Se for realizado um ensaio de difração de raios X (DRX) com amostra de cinzas de ossos calcinados a 1000 °C, somente a fase de hidroxiapatita é identificada,<sup>[9]</sup> embora a decomposição da hidroxiapatita em  $\beta$ -TCP se inicie em 775 °C.<sup>[7]</sup> Após a calcinação em 1250 °C,  $\beta$ -TCP volta a se transformar em hidroxiapatita com a sua exposição ao ar e umidade.<sup>[21]</sup>

Em estudo recente, foi demonstrado que adicionando cinzas de ossos bovinos calcinados a 700 °C em uma massa cerâmica de porcelana tradicional, em torno de 2 % em massa, diminui-se a temperatura de sinterização (em torno de 50 °C) e a absorção de água. Estas consequências estão atreladas ao aumento da quantidade de vidro formado durante o aquecimento. Porém, a adição de cinzas de ossos na massa de porcelana tradicional pode gerar defeitos na forma de bolhas na matriz, que diminuem as propriedades mecânicas do corpo.<sup>[22]</sup>

A formação de bolhas pode ser observada comparando-se com as imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Figura 1.<sup>[22]</sup> Segundo Gouvêa e colaboradores,<sup>[22]</sup> a causa do aparecimento dessas bolhas é devido à eliminação de algum produto proveniente do aquecimento das cinzas de ossos (material orgânico), e que não foi eliminado durante o processo de calcinação do osso a 700 °C.<sup>[22,23]</sup> Segundo Cooper,<sup>[24]</sup> a detecção de agrupamentos de cianeto no ensaio de espectroscopia de infravermelho (FTIR) é indicativo de um processo de calcinação ineficiente. A utilização do osso mal calcinado na porcelana de ossos ocasionaria aumento de porosidade.<sup>[24]</sup>

Figura 1 – Imagens de MEV de massa cerâmica com adição de cinzas de ossos (Adaptado da referência [22]).



Legenda: Micrografias de amostra de porcelana contendo diferentes quantidades de cinzas de ossos bovinos e sinterizadas em várias temperaturas. a) 0 % de cinza de ossos sinterizada a 1350 °C, b) 2 % de cinza de ossos sinterizada a 1300 °C, c) 2 % de cinza de ossos sinterizada a 1350 °C e d) 5 % de cinza de ossos sinterizada a 1300 °C.<sup>[22]</sup>

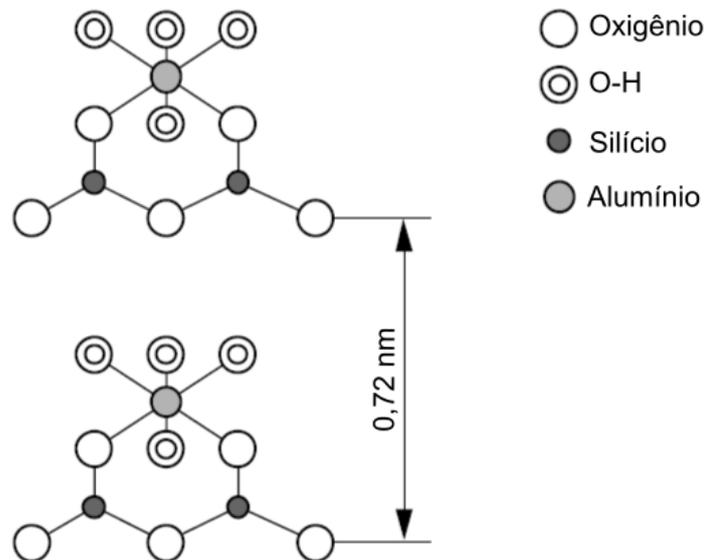
Analisando-se novamente as imagens b) e c) da Figura 1, pode-se perceber também que o volume das bolhas aumenta quando se eleva a temperatura de sinterização de 1300 °C para 1350 °C.<sup>[22]</sup> Isto pode estar relacionado à temperaturas de sinterização muito elevadas, ou acima da temperatura ideal. Temperaturas de cerca de 20 °C acima da temperatura de queima ideal podem gerar uma quantidade maior de bolhas (gás) na matriz cerâmica com cinza de ossos. Pesquisas relacionam esse gás, que contém fósforo (P), como principal constituinte das bolhas, e estas podem ocorrer mais facilmente durante aquecimento de atmosfera que contenha pouco oxigênio.<sup>[23]</sup>

## 2.2.2 Argilas plásticas (caulins)

Argilas são definidas como sendo materiais de origem natural e granulometria baixa, que apresentam textura terrosa e, ao serem misturadas com água, desenvolvem plasticidade.<sup>[25]</sup> Além de prover a plasticidade, esta matéria-prima garante resistência para a massa à verde. A cor final da porcelana também pode ser alterada dependendo do tipo de argila utilizada. As argilas são constituídas predominantemente de argilominerais (filossilicatos) e minerais não argilosos, além de matéria orgânica e outras impurezas.<sup>[5]</sup>

Argilas plásticas consistem basicamente de silicato alumínio hidratado e podem ser classificados em argilas carbonáticas, plásticas gresificadas, plásticas brancas e cauliniticas.<sup>[5,26]</sup> Sua estrutura cristalina comum é uma camada de SiO<sub>2</sub> (sílica) tetraédrica, unida à Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alumina) nos cantos e moléculas de água entre estas camadas. Entretanto, diferentes argilas podem ter diferentes combinações de camadas, onde cátions substituem isomorficamente entre si. A Figura 2 contém a estrutura em camadas da caulinita, comumente empregada na fabricação de cerâmicas.<sup>[5]</sup>

Figura 2 – Representação da estrutura em camadas da caulinita (Adaptado da referência [5]).



O caulim é o tipo de argilomineral mais comumente encontrado, tendo como fórmula teórica  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ .<sup>[5,27]</sup> O caulim, assim como os outros argilominerais, é

formado pela decomposição de rocha de feldspato potássico mediante de processos geológicos, conforme a reação:<sup>[28]</sup>



Durante o aquecimento térmico, o caulim apresenta uma série de alterações. Em aproximadamente 450 °C, ocorre diminuição da massa devido à perda de hidroxila. Até esta temperatura as fases predominantes na estrutura do caulim são metacaulinita,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . Uma transformação exotérmica ocorre entre 960 e 990 °C que é descrita como sendo uma reorganização da fase amorfa de metacaulinita para a fase espinélio, da qual então se transforma em mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) entre 950 e 1000 °C. Nesta reação, sílica amorfa é produzida. A partir de 1200 °C, a sílica amorfa excedente da reação começa a cristalizar e formar cristobalita. Cada transformação citada pode variar de temperatura dependendo das impurezas presentes, grau de cristalinidade e taxa de aquecimento.<sup>[5,28]</sup>

### 2.2.3 Feldspato

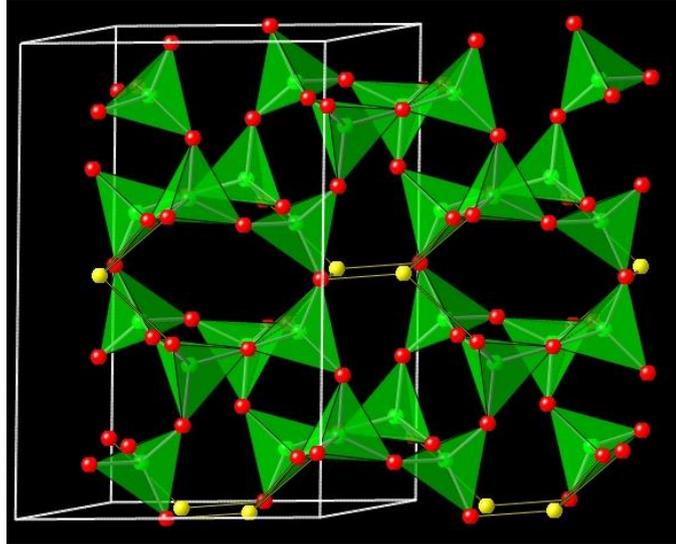
Feldspatos podem ser descritos como sendo materiais que proporcionam fluxo à massa cerâmica, diminuindo a temperatura de fusão (fundente) de materiais refratários como alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e sílica ( $\text{SiO}_2$ ).<sup>[29]</sup> Existem 3 (três) tipos diferentes de fundentes, que dependem do alcalino principal da formulação, sendo feldspato potássico (ortoclásio –  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ), feldspato sódico (albita –  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) e feldspato cálcico (anortita –  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ).<sup>[7,10]</sup>

Algumas aplicações buscam misturar feldspatos (sódico e potássico) na fabricação de porcelana em busca de melhor formação da fase líquida, porém o feldspato potássico, historicamente, tem sido o mais utilizado em fabricação de porcelanas por formar fase vítrea em baixa temperatura. Além disso, o feldspato potássico pode reduzir o tempo de secagem e encolhimento da argila.<sup>[7,28,30]</sup>

A estrutura cristalina do feldspato potássico é composta por tetraedros de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que compartilham seus oxigênios com os tetraedros de sílica ( $\text{SiO}_2$ ). A Figura 3 representa esta estrutura cristalina, onde as esferas em vermelho são oxigênios ( $\text{O}^{2-}$ ), alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) e silício ( $\text{Si}^{4+}$ ) são esferas em verde e potássio ( $\text{K}^+$ ) são as esferas em amarelo. Esse compartilhamento de oxigênios gera um

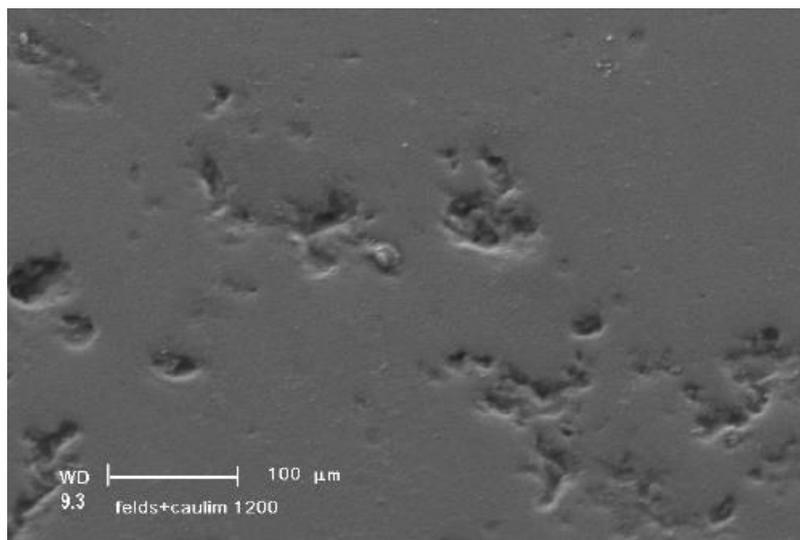
desequilíbrio de cargas negativas, o que permite a fácil inserção de cátions como o potássio ( $K^+$ ).<sup>[10,25]</sup>

Figura 3 – Estrutura cristalina do feldspato potássico.<sup>[31]</sup>



Quando sinterizado em 1240 °C, juntamente com o caulim, o feldspato proporciona uma boa distribuição de fase vítrea, com arredondamento das bordas e diminuição da quantidade de poros.<sup>[32]</sup> A Figura 4 representa uma micrografia de um corpo cerâmico formulado com feldspato e caulim, sinterizado a 1200 °C, onde se podem observar as porosidades internas.<sup>[32,33]</sup>

Figura 4 – Micrografia de um corpo cerâmico de feldspato e caulim, sinterizado a 1200 °C.<sup>[32]</sup>



### 2.2.4 Dispersante

A utilização de dispersante na conformação de misturas cerâmicas só foi iniciada a partir da segunda metade do século 19, se tornando um elemento muito importante para a fabricação de objetos ociosos. Um dispersante é basicamente definido como sendo o formador principal de uma barbotina (suspensão) de alta densidade, porém com nível de fluidez adequado para o processo. O princípio de funcionamento do dispersante consiste em dispersar as partículas do material cerâmico (de modo a evitar aglomerações), aumentando a fluidez e minimizando a quantidade de água necessária, que promove a suspensão de particulados e reduz formação de trincas durante a mistura dos materiais.<sup>[1]</sup>

A fluidez da massa cerâmica é melhorada, pois ao utilizar dispersante eletrólitos alcalinos são inseridos, na forma de silicatos (geralmente de sódio) ou de carbonatos. Estes eletrólitos, por sua vez, alteram as cargas das partículas de argila (no caso de porcelanas), promovendo a repulsão entre elas e evitando a aglomeração da massa cerâmica.<sup>[1]</sup> Outra questão que melhora a fluidez da massa é o fato de que o dispersante molha a superfície da partícula, substituindo as interfaces sólido/gás para sólido/líquido.<sup>[5]</sup>

Para a fabricação de cerâmicas, existe um percentual em peso ideal de dispersante, sendo geralmente em torno de 0,25 % da massa seca, raramente excedendo o valor de 0,5 %.<sup>[16]</sup> Utilizando uma quantidade muito superior a ideal de dispersante, ocorre novamente um aumento de viscosidade devido à reaglomeração das partículas sólidas, o que deve ser evitado durante o processamento.<sup>[5,8,34]</sup>

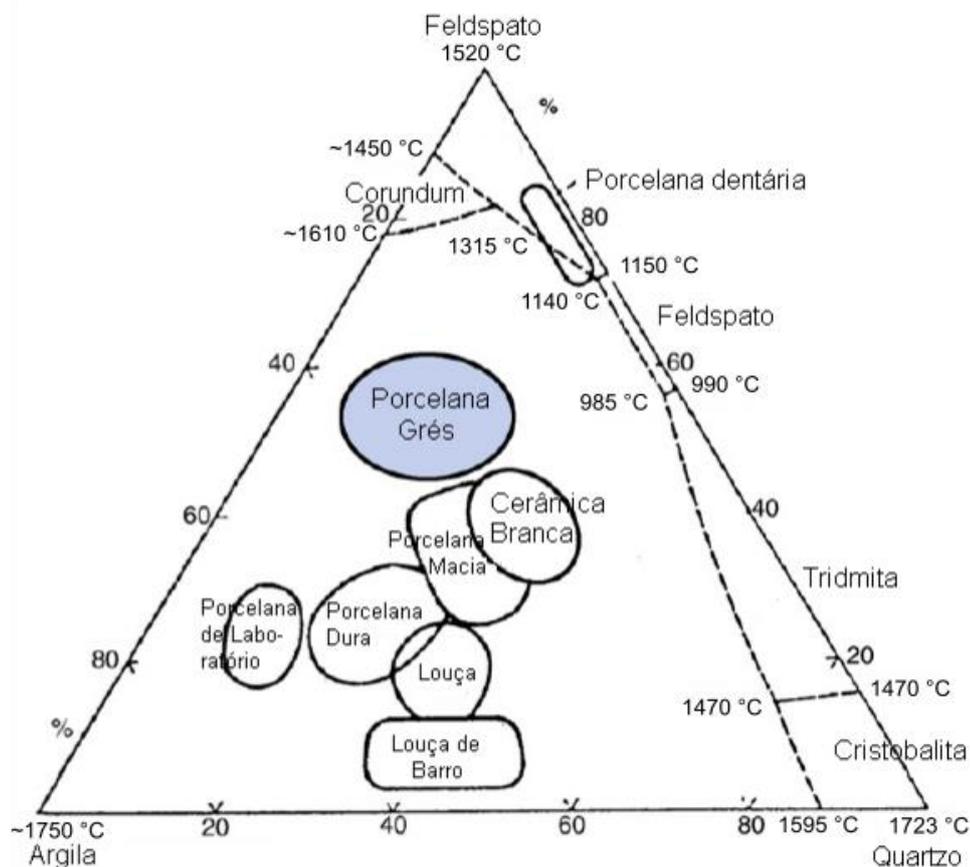
## 2.3 PORCELANAS

### 2.3.1 Porcelana dura

Porcelanas podem ser definidas como sendo materiais cerâmicos vitrificados, esmaltados ou não, sendo normalmente de coloração branca. Este material pode ser empregado em aplicações técnicas, químicas, mecânicas, estruturais, térmicas, entre outras.<sup>[15,16]</sup> Quando fabricadas com pequena espessura e com as matérias-primas corretas, as porcelanas também exibem translucidez.<sup>[5]</sup>

As matérias-primas comumente utilizadas na fabricação de porcelanas são o caulim, feldspato e quartzo.<sup>[35]</sup> A Figura 5 mostra o diagrama ternário feldspato-argila-quartzo, o qual determina o tipo de porcelana fabricada, de acordo com o percentual de cada matéria-prima utilizada. Formulações típicas contêm 30 a 40 % de material que proporciona plasticidade (argila), 45 a 55 % de redutor de temperatura e gerador de fluxo da massa plástica (feldspato) e 5 a 20 % de material estrutural (quartzo).<sup>[5,35]</sup>

Figura 5 - Diagrama ternário feldspato-argila-quartzo (Adaptado da referência [35]).

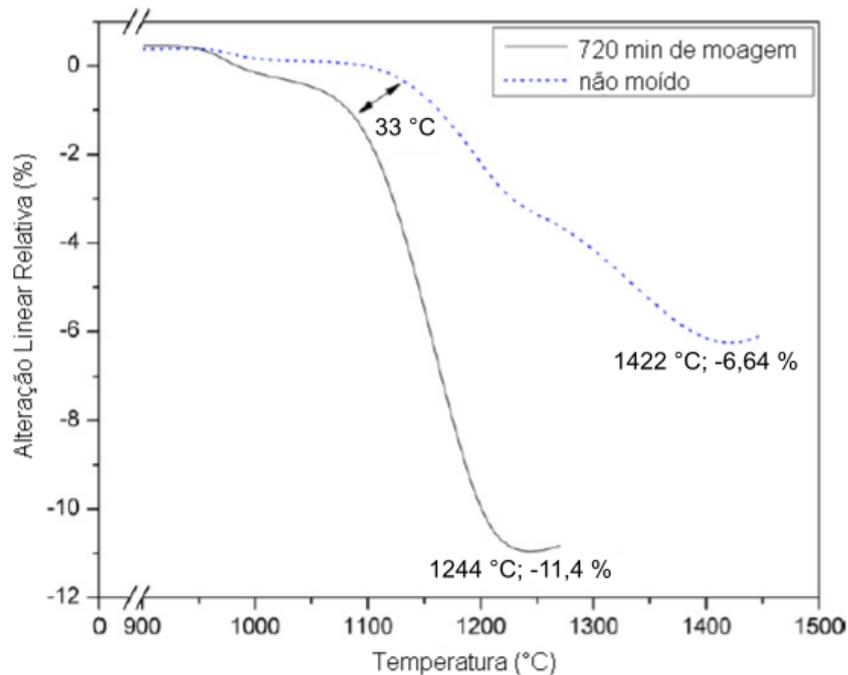


A temperatura de sinterização das porcelanas pode variar de 1250 °C até 1450 °C, dependendo também das matérias-primas e das propriedades desejadas no produto final.<sup>[5,36]</sup> Com este aumento de temperatura, os poros abertos de uma porcelana (porosidade aparente) diminuem, diminuindo a absorção de água, que tende a zero em sua temperatura ideal de sinterização.

A temperatura de sinterização também pode apresentar variações, quando se altera o tamanho médio de partícula das matérias-primas. Em uma porcelana comum, moendo-se as matérias-primas em moinho de bolas durante 720 min (12 h) pode-se diminuir em aproximadamente 5 vezes o diâmetro médio de partícula ( $d_{50}$ ),

convergindo para o valor de  $0,90 \pm 0,01 \mu\text{m}$ . Com isso, como pode ser observado nos resultados apresentados na Figura 6, a temperatura de sinterização é diminuída em  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , de  $1422 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $1244 \text{ }^\circ\text{C}$  (12,5 %). Além disso, o início do processo de densificação (sinterização) ocorre  $33 \text{ }^\circ\text{C}$  antes.<sup>[37]</sup>

Figura 6 – Relação da temperatura de sinterização com o tamanho de partícula médio (Adaptado da referência [37]).



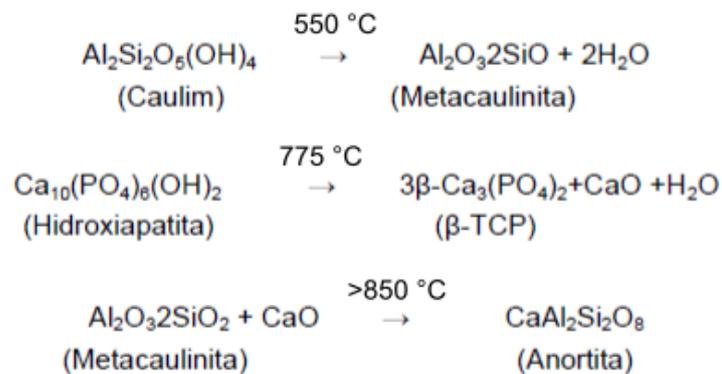
Alguns estudos como os de Gouvêa, Kaneko e Kahn (2009) e Zhang e colaboradores (2015), indicam que a utilização de pelo menos 5 % em peso de cinza de ossos na porcelana, pode gerar uma diminuição na temperatura de sinterização da porcelana comum em pelo menos  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[22,38]</sup>

### 2.3.2 Porcelana de ossos

A porcelana de ossos é uma porcelana translúcida, branca e com elevadas propriedades mecânicas, quando comparada com a porcelana comum.<sup>[1]</sup> Sua composição pode variar. Entretanto, muitos trabalhos compartilham da formulação de 50 % cinza de ossos, 25 % de feldspato potássico e 25 % de caulim.<sup>[9,10,34]</sup> No Anexo 2 deste trabalho, podem-se observar dois diagramas ternários do sistema  $\beta$ -TCP, anortita e quartzo das porcelanas de ossos, sendo que a Figura 45 demonstra a posição no diagrama da composição de 50:25:25 dita acima.<sup>[29,39,40]</sup>

A reação de obtenção da porcelana de ossos inicia-se com a transformação do caulim em metacaulinita a 550 °C. Em 775 °C a hidroxiapatita, constituinte principal das cinzas de ossos, se decompõe em  $\beta$ -tricálcio-fostato ( $\beta$ -TCP) e óxido de cálcio (CaO). Acima de 850 °C a metacaulinita e óxido de cálcio, gerados nas reações anteriores reagem e formam a anortita. A Figura 7 representa esquematicamente as reações descritas.<sup>[9]</sup>

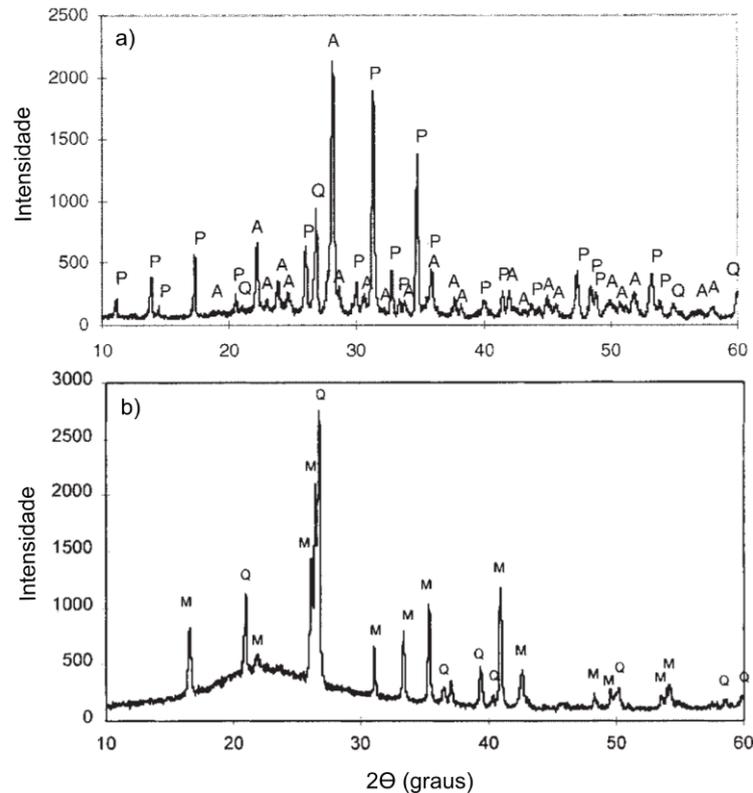
Figura 7 – Reação de obtenção da porcelana de ossos.<sup>[9]</sup>



Em uma porcelana de ossos, a fonte de  $\beta$ -TCP é a calcinação de ossos bovinos. Sua obtenção como componente puro é muito difícil, sendo sua transformação de  $\beta$  para  $\alpha$  em uma temperatura em torno de 1350 °C.<sup>[29]</sup>

É possível analisar, através do ensaio de difração de raios X (DRX), que após a sinterização de caulim, feldspato e cinza de ossos a 1230 °C, as fases principais da porcelana de ossos são anortita,  $\alpha$ -quartzo e  $\beta$ -TCP, enquanto que para uma porcelana comum as fases são mulita e  $\alpha$ -quartzo, o que pode ser visto nas reações acima e nos difratogramas da Figura 8.<sup>[4]</sup>

Figura 8 – Difração de raios X de uma porcelana de ossos e de uma porcelana comum (Adaptado da referência [4]).



Legenda: a) Porcelana de ossos; b) Porcelana comum; A – Anortita; P –  $\beta$ -TCP e Q –  $\alpha$ -Quartzo; M – Mulita

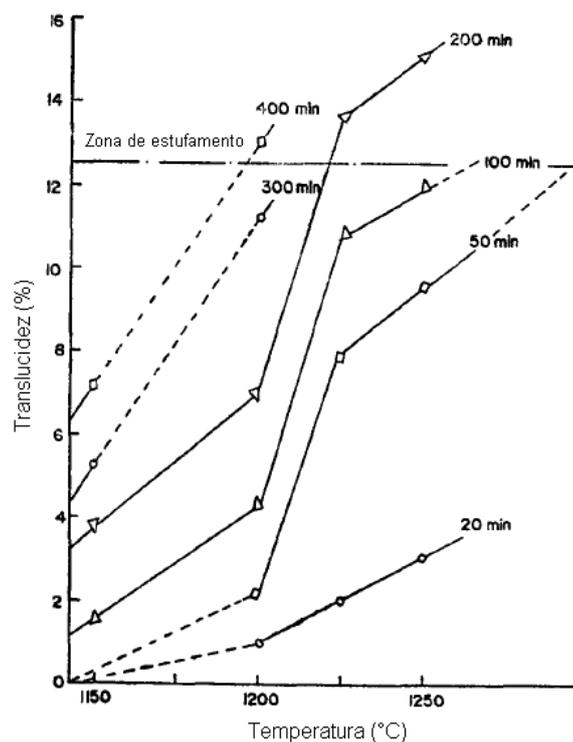
As temperaturas de processamento para a calcinação e sinterização são usualmente 1000 °C e 1250 °C respectivamente, e estas interferem diretamente nas propriedades finais da porcelana.<sup>[8,10]</sup> Temperaturas de queima (sinterização) abaixo da temperatura de calcinação podem gerar um percentual de porosidade interna maior devido à eliminação de algum produto gasoso proveniente do aquecimento das cinzas de ossos.<sup>[23]</sup>

A temperatura de sinterização também pode influenciar na porosidade interna da porcelana. Temperaturas de sinterização em cerca de 20 °C acima da temperatura ideal podem gerar quantidades maiores de bolhas na matriz cerâmica com cinza de ossos, conseqüentemente diminuindo a densidade.<sup>[23,34]</sup> Outro motivo para a diminuição da densidade com o aumento de temperatura de sinterização pode estar relacionado à algo comum visto em porcelanas que é o fato de que a baixas temperaturas existe pouca fase líquida na massa para escoar (gerar fluxo). O resultado disso é a geração de poros que são fechados à medida que a temperatura aumenta para o ponto de vitrificação.<sup>[23,34,41]</sup>

Melhorando a capacidade de sinterização, aumentando a temperatura e tempo de sinterização e diminuindo o tamanho de partícula, aumenta-se a formação de fase vítrea na porcelana, tornando-a mais translúcida.<sup>[6,14]</sup> A Figura 9 apresenta o percentual (%) de translucidez de uma porcelana de ossos, de acordo com a relação da temperatura e o tempo de sinterização (tempo de patamar). A uma temperatura de sinterização de 1200 °C, dobrando-se o patamar de sinterização de 100 min para 200 min, pode-se obter um aumento de 2 % na translucidez da porcelana de ossos.<sup>[42]</sup>

Além disso, como comentado anteriormente, quando a temperatura de sinterização está acima da temperatura ideal, formam-se bolhas na matriz cerâmica.<sup>[23]</sup> No gráfico da Figura 9 é possível também observar uma demarcação de zona de estufamento, que o autor relaciona à formação excessiva de fase líquida. Quando o tempo de sinterização ultrapassa a zona de estufamento, a taxa de aumento de translucidez pelo aumento da temperatura é diminuída.<sup>[42]</sup> Pela pesquisa realizada, para se obter o melhor percentual de translucidez, sem ocorrer o estufamento, a temperatura de sinterização deveria estar entre 1200 e 1250 °C, sendo o tempo total de queima em torno de 2 h.<sup>[14,42]</sup>

Figura 9 – Relação da temperatura e tempo de sinterização com translucidez da porcelana de ossos (Adaptado da referência [42]).

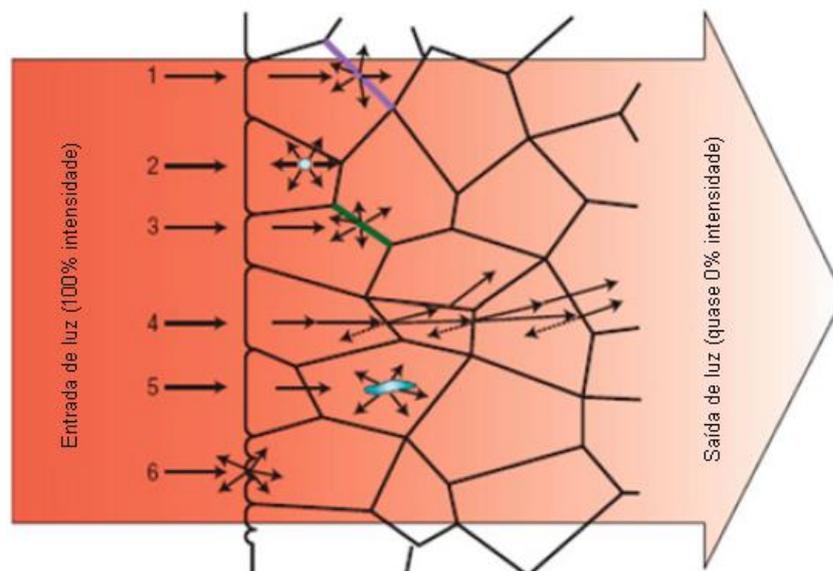


### 2.3.3 Translucidez e sua relação com as porcelanas

Translucidez é uma propriedade física dos materiais que mede a habilidade do material em permitir a passagem de luz pelo seu interior, sem que haja a ocorrência de espalhamento. Inúmeras interações podem ocorrer quando uma luz incide em um material, das quais dependem do comprimento de onda desta luz e da natureza do material. Fótons interagem com o objeto na forma de reflexão, absorção e transmissão.<sup>[43]</sup>

As cerâmicas apresentam diferentes formas de espalhamento de luz. De acordo com a Figura 10, a luz pode ser espalhada pelo contorno de grão (1), poros residuais (2), fases secundárias (3), refração dupla (4), inclusões (5) e irregularidades na superfície (6).<sup>[43]</sup>

Figura 10 – Ilustração dos métodos de espalhamento de luz em uma cerâmica.<sup>[43]</sup>



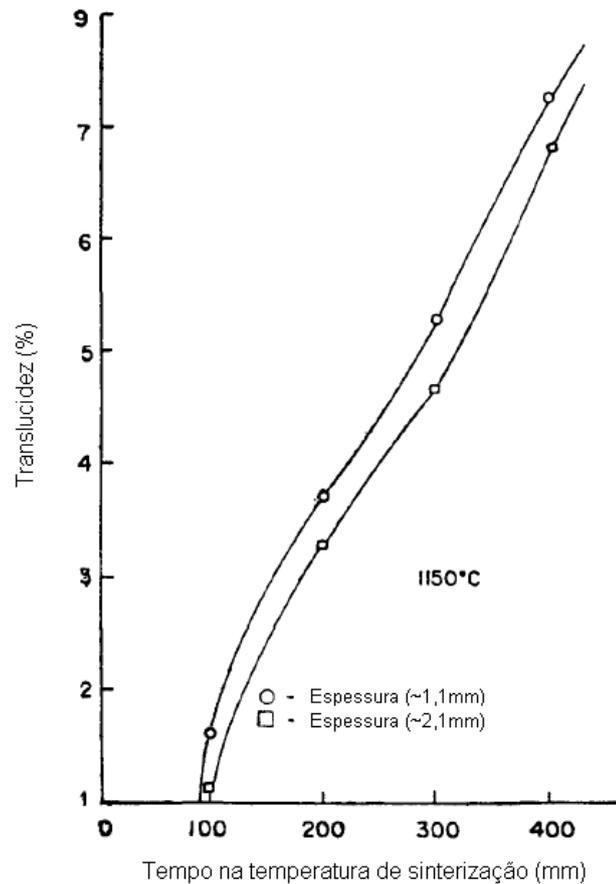
O fator que mais influencia a translucidez em cerâmicas é o percentual (%) de porosidade. A superfície do poro é considerada uma fronteira entre fases que apresenta uma grande diferença de propriedades ópticas. Quando a cerâmica apresenta elevado percentual de porosidade fechada ela se torna opaca.<sup>[43]</sup> A melhora da translucidez de um corpo cerâmico pode ser realizada minimizando o espalhamento interno de luz do material. Isto pode ser alcançado tendo uma pequena diferença no índice de refração entre as fronteiras das fases sólidas.<sup>[6]</sup>

Cerâmicas translúcidas são compostas por grãos cristalinos e poros dispersos em uma matriz vítrea. Estes grãos, por sua vez, devem apresentar índices de refração semelhantes ao do vidro. Além disso, é também necessário que a luz atravesse o menor número possível de fronteiras cristalinas no interior da cerâmica. Para que isso ocorra, os grãos devem ser preferencialmente de diâmetro na escala de  $\mu\text{m}$  e a concentração de poros fechados deve ser minimizada o máximo possível.<sup>[6]</sup> Em resumo, a principal estratégia para melhorar a translucidez de um corpo cerâmico é a eliminação de locais de dispersão de luz interna. Para isso, a cerâmica deve ter a menor porosidade possível, ausência de impurezas nas fronteiras dos grãos (elementos de segunda fase) e tamanho de grão pequeno com distribuição uniforme.<sup>[43]</sup>

Além dos fatores internos de espalhamento de luz já descritos, fatores externos também influenciam a translucidez de cerâmicas. Cerâmicas com superfície irregular apresentam espalhamento difuso significativo. Por este motivo a amostra deve ser tão regular (lisa) quanto possível.<sup>[43]</sup>

Em porcelanas que são translúcidas, a intensidade da luz transmitida diminui com o aumento da espessura de parede da cerâmica.<sup>[6]</sup> A Figura 11 representa o percentual de translucidez de uma porcelana de ossos comparado o tempo na temperatura de sinterização (1150 °C), e variando a espessura da amostra. Pode-se observar que o percentual de translucidez diminui cerca de 0,5 % com o aumento de espessura de 1,1 mm para 2 mm, em qualquer tempo de patamar da temperatura de sinterização de 1150 °C.<sup>[42]</sup>

Figura 11 – Percentual (%) de translucidez comparado com o tempo na temperatura de sinterização (1150 °C) e espessura da amostra (Adaptado da referência [42]).



A fração de luz transmitida de um material pode ser expressa através da Equação (1). Por meio desta equação, considerando as espessuras das amostras (comprimento do caminho no qual a luz será transmitida) e os valores de intensidades (incidida e transmitida), podemos obter o valor de coeficiente de atenuação linear para uma amostra.<sup>[3]</sup> Quanto maior o valor do coeficiente de atenuação linear de uma amostra, menor será sua translucidez.

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} \quad (1)$$

Onde:

T – Luz transmitida (%)

I – Intensidade de luz transmitida pela amostra

I<sub>0</sub> – Intensidade de luz incidida na amostra

x – Comprimento do caminho óptico (espessura da amostra) (mm)

μ - Coeficiente de atenuação linear (mm<sup>-1</sup>)

## 2.4 PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS

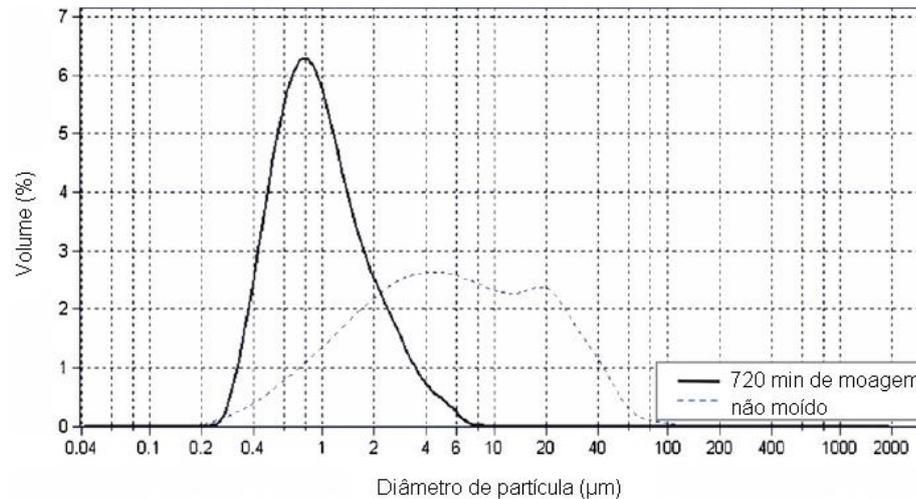
O processamento de cerâmicas, a partir de pó, ocorre mediante algumas etapas comuns, independente do tipo de material e/ou das propriedades finais desejadas, sendo estas a obtenção do pó cerâmico, moagem, conformação (moldagem como colagem de barbotina e prensagem, por exemplo), sinterização (queima), processamento secundário (acabamento) e o produto final. O processamento secundário se refere à finalização (acabamento) estética do produto cerâmico.<sup>[44]</sup> As principais etapas serão discutidas conforme tópicos a seguir.

### 2.4.1 Moagem

O processo de moagem de cerâmicas visa basicamente moer, misturar ou desaglomerar as matérias-primas em forma de pó, respeitando a proporção individual de cada componente, em moinho juntamente com o agente moedor (geralmente bolas). O objetivo de um processo de moagem consiste basicamente em diminuir o tamanho de uma partícula, aumentando a superfície específica e melhorando a velocidade de reação. A mistura de matérias-primas é moída ao longo de um tempo determinado, dependendo do tipo de material, moinho e diâmetro de partículas (homogeneidade) final desejado.<sup>[11,12]</sup>

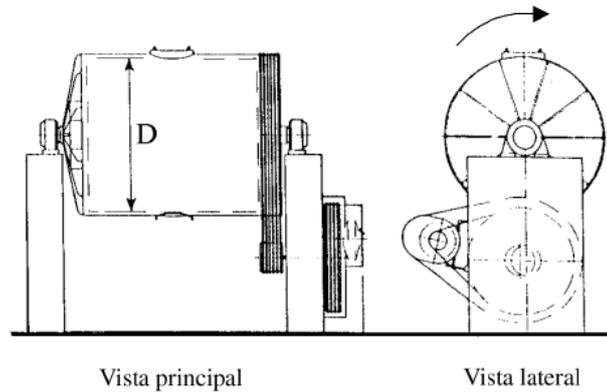
A indústria da porcelana utiliza moinhos em seu processo para garantir uma melhor distribuição do tamanho das partículas das matérias-primas. As matérias-primas em geral apresentam diferentes formatos e tamanhos quando não tratadas. Kivitz e colaboradores<sup>[37]</sup> compararam o diâmetro médio e distribuição entre partículas moídas em moinho de bolas e sem moagem, e verificaram que o diâmetro de partícula foi reduzido em aproximadamente 5 vezes e a distribuição passou de bimodal para monomodal, conforme pode ser observado na Figura 12.<sup>[37]</sup>

Figura 12 – Distribuição do tamanho de partícula entre material moído por 720 min e material não moído (Adaptado da referência [37]).



Em sua maioria, os materiais destinados ao processo de moagem em moinho de bolas apresentam diâmetro de partícula entre 1-200 µm. Entretanto, este diâmetro de partícula deve ser menor que o diâmetro do agente moedor, para uma boa eficiência de moagem. Alguns estudos demonstram que a moagem em meio aquoso é mais apropriada do que em meio seco para obter partículas de diâmetro extremamente pequeno, pois as moléculas solúveis são adsorvidas nas superfícies recém formadas (criadas pela moagem) que reduzem a sua energia superficial.<sup>[11]</sup>

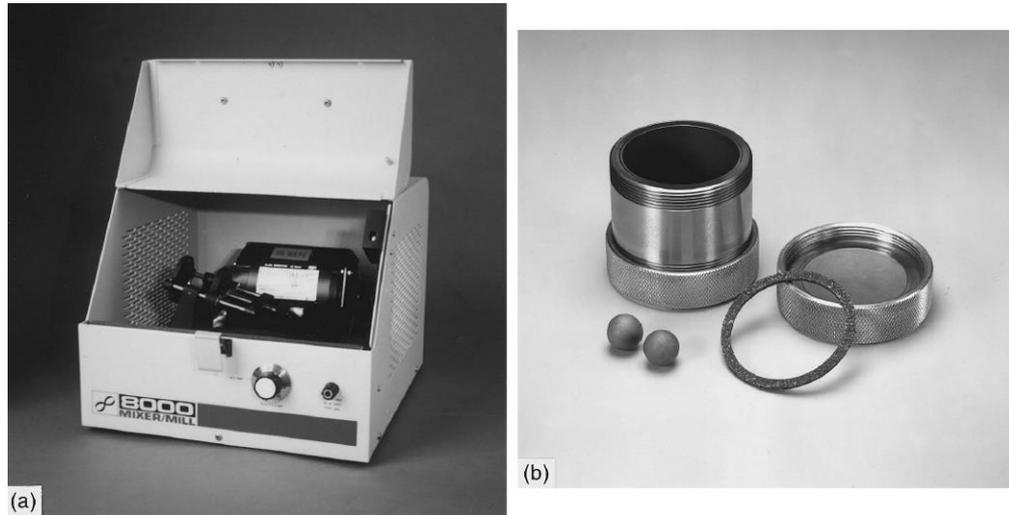
Existem inúmeros modelos de equipamentos de moagem disponíveis, como por exemplo, moinho planetário, moinho *attritor*, moinho de bolas e moinho de alta energia.<sup>[11]</sup> O moinho de bolas é um dos equipamentos de moagem mais utilizados na indústria cerâmica. Neste tipo de moinho a moagem pode ser realizada a seco ou a úmido, de modo intermitente ou contínuo. Na indústria cerâmica, o processo geralmente é descontínuo e via úmida. Estes moinhos são constituídos por um cilindro oco, geralmente de metal, com um eixo na posição horizontal que recebe um movimento de rotação, conforme imagem da Figura 13.<sup>[12]</sup> Além disso, a moagem em moinho de bolas convencional permite uma batelada de processo elevada, podendo chegar a 20.000 litros em volume, e com baixos custos de investimento e operação. Entretanto, a moagem em moinho de bolas é mais demorada por apresentar a menor energia de impacto.<sup>[45]</sup>

Figura 13 – Moinho de bolas convencional, de movimento descontínuo.<sup>[12]</sup>

Para pequenas quantidades, outro tipo de moinho que pode ser utilizado é o moinho de alta energia (*high-energy ball mill* - HEBM). Como o recipiente de moagem é pequeno, tipicamente cerca de 5 cm de amplitude de moagem, este moinho tem capacidade de 10-20 g de material, tendo maior aplicação em laboratórios (Figura 14). Este recipiente é colocado então em um suporte que movimenta-o em todos os sentidos (vibracional), gerando milhares de colisões (cerca de 1200 RPM) internas das bolas com o material por min. Por este motivo, as bolas chegam a ter velocidades na ordem de 5 m/s, e, conseqüentemente, geram uma energia de impacto muito grande, chegando a 10 vezes a energia gerada em uma moagem em moinho de bolas convencional.<sup>[11,45]</sup> Por este motivo, este processo é nomeado como moagem de alta energia.<sup>[11]</sup>

Os materiais utilizados na confecção do recipiente e bolas de moagem para a moagem de alta energia são bem variados, podendo ser alumina, zircônia, aço carbono, polímero, tungstênio, entre outros.<sup>[11]</sup>

Figura 14 – (a) Exemplo moinho de alta energia e (b) recipiente e bolas utilizadas na moagem de alta energia.<sup>[11]</sup>



Ao compararmos os dois métodos de moagem, moinho de bolas e moinho de alta energia, podemos verificar que, além da diferença de quantidade de matéria-prima por batelada, o tempo de moagem difere muito, podendo também acarretar em diferentes características do particulado final. Outra diferença é que a moagem de alta de energia pode ser realizada a seco e com baixa influência da força de gravidade no processo.<sup>[11,45]</sup> Para se obter um diâmetro de partícula uniforme na moagem no moinho de bolas, as amostras permanecem em processo em torno de 24 h, enquanto que a moagem de alta energia pode obter o mesmo resultado em poucas horas ou minutos.<sup>[11-13]</sup>

Cardoso e colaboradores<sup>[13]</sup> compararam 48 h de moagem em moinho de bolas contra 4 h de moagem em moinho de alta energia e verificaram que as partículas de  $\beta$ -TCP (material moído) apresentaram formato e distribuição de diâmetro de partícula variado entre os dois processos. Para a moagem em moinho de bolas, as partículas foram consideradas de formato extremamente variável e de distribuição bimodal em seu tamanho, sendo a média de 8,5  $\mu\text{m}$ . Em contrapartida, os resultados das partículas moídas em moinho de alta energia foram significativamente melhores, sendo que seu formato foi mais uniforme, de distribuição monomodal (gaussiana), tendo um tamanho médio de partícula de 3,5  $\mu\text{m}$ .<sup>[13]</sup>

### 2.4.2 Conformação por colagem de barbotina

Colagem de barbotina (matérias-primas e água) é um método muito utilizado na moldagem de porcelanas, e é definido como um processo de conformação onde uma suspensão de argila em água é vazada, em um molde poroso. Este molde poroso, por sua vez, é responsável por absorver a água da barbotina, através de seus capilares, até que se forme a espessura de parede desejada.<sup>[1]</sup> Após a formação desta parede, o restante da barbotina é drenado. O que resta, ao fim da secagem da água da parede pelos capilares do molde é a peça a verde.<sup>[1,46]</sup>

Os moldes utilizados no processo de colagem de barbotina devem apresentar poros menores do que as partículas da barbotina (tipicamente menos que 0,1  $\mu\text{m}$  de diâmetro), de modo que absorvam somente a água e não as partículas sólidas da suspensão. O material de confecção do molde geralmente é gesso de alta permeabilidade, tanto por apresentar diâmetro de poros pequeno, como por ser de baixo custo, simples manuseio, bom controle dimensional e possibilidade de reaproveitamento.<sup>[46]</sup>

### 2.4.3 Conformação por prensagem

A conformação por prensagem é um dos métodos mais econômicos de processamento de materiais cerâmicos, sendo capaz de produzir peças com diversas dimensões, em elevada quantidade.<sup>[5,47]</sup> A prensagem de pós pode ser utilizada para fabricar tanto composições argilosas, quanto não argilosas.

A prensagem de pós pode ocorrer de maneiras distintas como a prensagem isostática, prensagem a quente e a prensagem uniaxial.<sup>[47]</sup> Em uma prensagem uniaxial, o pó cerâmico é compactado em uma matriz metálica, mediante aplicação de pressão em uma única direção. O formato do corpo cerâmico é obtido pela cópia da matriz metálica e do pistão, através dos quais a pressão é aplicada.<sup>[23]</sup>

O processo de conformação por prensagem necessita de boa fluidez e preenchimento homogêneo dos pós na matriz metálica, de modo que o corpo cerâmico obtenha a densidade desejada e que o processo possua boa reprodutibilidade.

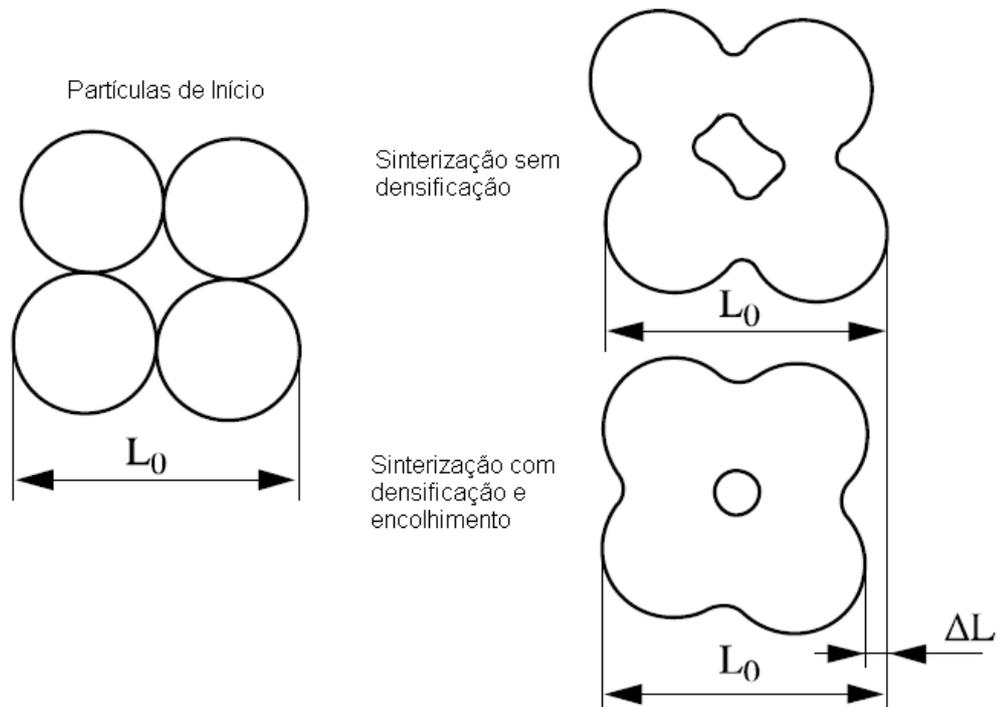
## 2.4.4 Sinterização

### 2.4.4.1 Sinterização em estado sólido

A etapa de sinterização, durante o processamento de cerâmicas, é considerada a mais importante na definição das características finais do material. Este processo geralmente revela defeitos (falhas) que ocorrem durante as outras etapas do processamento do material. A sinterização permite a consolidação e organização da microestrutura da cerâmica (tamanho e formato de partículas, taxa e natureza de porosidade, entre outros).<sup>[5,47]</sup>

Quatro fenômenos ocorrem durante a sinterização, podendo ocorrer simultaneamente e, geralmente, um completa o outro, sendo estes, a consolidação, a densificação, o crescimento de grão e as reações físico-químicas. Na etapa de consolidação, conforme pode-se observar na ilustração da Figura 15, ocorre a formação de pescoço (coalescência) das partículas, que solda uma partícula na outra. A densificação, por sua vez, reduz a porosidade entre as partículas, gerando certa contração e variação dimensional do particulado. Então, após a densificação e conforme o aumento de temperatura de sinterização, ocorre o crescimento dos grãos. A partir disso, ocorrem reações físico-químicas entre os materiais do particulado.<sup>[5,47,48]</sup>

Figura 15 – Sinterização de partículas cerâmicas em estado sólido (Adaptado da referência [5]).



Durante a sinterização, com a diminuição da porosidade da massa cerâmica, ocorre encolhimento, podendo variar entre 30 e 40 % de variação em volume, dependendo do processo de conformação e da densidade final desejada. Para algumas aplicações específicas, a máxima densidade, com porosidade tendendo a zero é requerida, entretanto, para outras aplicações algum percentual de porosidade é desejado.<sup>[27,48]</sup>

#### 2.4.4.2 Sinterização com fase líquida

Este tipo de sinterização é caracterizado pela presença de uma fase líquida na massa cerâmica durante a queima. Quando materiais contendo argila são queimados a temperaturas elevadas, ocorre uma reação chamada de vitrificação. A vitrificação consiste em formar gradualmente um vidro líquido que flui internamente à massa cerâmica, preenchendo parte do volume dos poros. A temperatura na qual este fenômeno de vitrificação ocorre pode ser diminuída pela adição de agentes fundentes (feldspatos), como na matéria-prima das porcelanas. Um corpo cerâmico contendo argila como matéria-prima, geralmente é queimado em uma temperatura entre 900 e 1400 °C, temperatura que também é dependente da composição e das propriedades desejadas para o corpo cerâmico acabado.<sup>[44,47]</sup>

Com o resfriamento do corpo cerâmico, esta fase vitrificada fundida forma uma matriz de fase vítrea, resultando em um corpo denso e com resistência mecânica. A durabilidade e a massa específica do corpo cerâmico são melhoradas conforme o grau de vitrificação aumenta. A vitrificação, por sua vez, aumenta na proporção em que a temperatura de sinterização aumenta.<sup>[44]</sup>

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

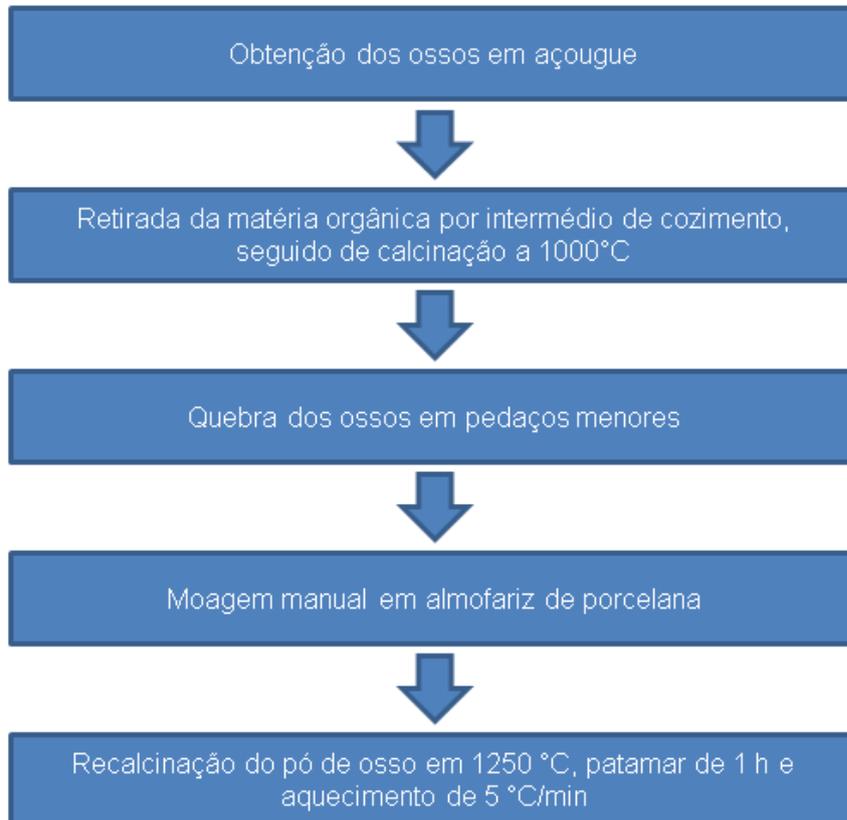
Neste Capítulo serão detalhados os processos de obtenção da porcelana de ossos e caracterização das matérias-primas utilizadas, além da análise e caracterização dos corpos de prova obtidos pelos diferentes métodos de moagem. Os ensaios realizados foram: difração de raios X, análise química semiquantitativa por espectroscopia de fluorescência de raios X, análise térmica (TG, DSC e dilatométrica), área superficial específica (BET), densidade e porosidade aparente, ensaio de translucidez, microscopia eletrônica de varredura (MEV), medida de dureza, tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ), módulo de Young e resistência ao desgaste por microabrasão.

#### 3.1 MATÉRIAS-PRIMAS: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

##### 3.1.1 Obtenção das cinzas de ossos

A cinza de ossos utilizada neste trabalho foi obtida de acordo com as etapas de preparação descritas no fluxograma da Figura 16. Os ossos bovinos foram obtidos em um açougue da região, sendo esses do fêmur do animal. A temperatura de calcinação final utilizada foi de 1250 °C.

Figura 16 – Fluxograma de obtenção do pós de cinza de ossos.



### 3.1.2 Feldspato potássico e caulim

O feldspato potássico e o caulim (rosa) utilizados nesta pesquisa foram adquiridos da empresa Casa do Ceramista, sob código nº 74 e 65, respectivamente.

### 3.1.3 Dispersante

O dispersante utilizado nesta pesquisa foi o silicato de sódio adquirido da empresa Casa do Ceramista, sob código nº Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

### 3.1.4 Análise térmica das matérias-primas – TG e DSC

De acordo com a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC), a análise termogravimétrica (TG) é uma técnica em que a alteração da massa de uma amostra é medida em função da temperatura. A perda

de massa somente é detectada quando ocorre a perda de um componente volátil para a atmosfera, porém algumas reações e alterações de fases ocorrem sem a ocorrência de perda de massa, o que impossibilita a sua detecção durante o ensaio. Esses fenômenos podem ser detectados em um ensaio simultâneo como o ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando um equipamento de análise térmica simultânea (STA), por exemplo.<sup>[49]</sup>

O DSC, por sua vez, é um de ensaio de análise térmica muito utilizado para caracterização de materiais. Esse ensaio consiste basicamente em obter informações de troca térmica (capacidade calorífica) de uma amostra pelo aquecimento ou resfriamento, comparando-a com uma referência de material inerte e propriedades térmicas conhecidas. As alterações de temperatura de uma amostra podem ocorrer por transições de entalpia exotérmica ou endotérmica, ou reações causadas por alteração de fases, fusão, cristalização, vaporização, reações de desidratação, sublimação, oxidação e redução, entre outros.<sup>[50]</sup>

Os ensaios de TG e DSC, para as matérias-primas (cinza de ossos calcinadas a 1000 °C e caulim rosa), foram realizados simultaneamente no equipamento de análise térmica simultânea (STA) marca Netzsch, modelo STA 449 F3 Jupiter, até a temperatura de 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

### **3.1.5 Difração de raios X (DRX)**

A análise por difração de raios X consiste em incidir um feixe de raios X, de um comprimento de onda único, que, ao ser de mesma ordem de grandeza das distâncias atômicas de um determinado material que está sendo analisado, espalha-se em todas as direções. Dessa maneira, alguns raios X atingem certos planos cristalográficos do material em um determinado ângulo, que é então identificado pelo detector do difratômetro.<sup>[44,47]</sup>

O ensaio de DRX foi realizado no Laboratório Central de Microscopia da Universidade de Caxias do Sul (UCS), utilizando o difratômetro Shimadzu XRD-6000, nas três matérias-primas: cinza de ossos calcinado a 1250 °C, feldspato potássico e caulim rosa.

Para cada amostra citada, realizou-se a análise de difração de raios X entre 5 e 70°, passo de 0,05°, 4 s de tempo de análise por passo, 1° de divergência e fendas de dispersão, 0,3 mm de fenda de receptor e 10 RPM de rotação de amostra. A radiação utilizada foi de Cu K $\alpha$  (1,5418 Å). A identificação de fases foi realizada utilizando o programa DIFFRAC.EVA (Bruker, Alemanha) e a base de dados do COD (*Crystallography Open Database*).<sup>[51]</sup>

### **3.1.6 Análise quantitativa total por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)**

A análise semiquantitativa por espectroscopia de fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os diversos óxidos existentes na amostra ensaiada, quantificando em percentual (%) cada óxido e a perda ao fogo da amostra.

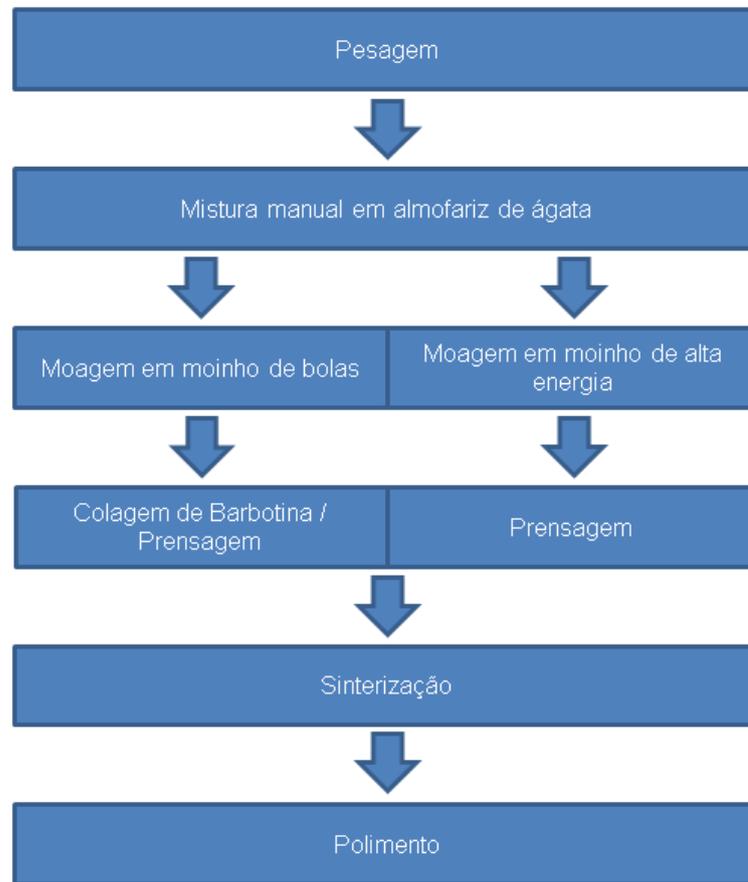
O ensaio de fluorescência de raios X foi realizado no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR), da Universidade Federal do Paraná, utilizando um tubo de ródio (marca Phillips/Panalytical, modelo PW 2400, Holanda) nas matérias-primas utilizadas para a fabricação de porcelana de ossos (caulim rosa, feldspato potássico e cinza de ossos).

## **3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PORCELANA DE OSSOS**

### **3.2.1 Obtenção da mistura (*feedstock*)**

A metodologia de obtenção da mistura para fabricação de amostras em formato de pastilhas, para os dois tipos de moagem, conforme apresentado no fluxograma da Figura 17, abrangeram basicamente a pesagem, mistura manual utilizando um almofariz de ágata, moagem em moinho de bolas tradicional (LEBM) ou moagem em moinho de alta energia (HEBM), prensagem e sinterização. No caso da moagem em LEBM é necessário que o material esteja em meio aquoso.

Figura 17 – Etapas de preparação das amostras de porcelana de ossos.



### 3.2.2 Pesagem

A pesagem das amostras foi separada em duas diferentes etapas, pois a quantidade de material difere dependendo do tipo de moagem. Para a moagem em LEBM foram separados 350 g de material. No caso da moagem em HEBM foram separados 2 g de material. Independente do método de moagem a composição da mistura foi definida como: 50 % cinzas de ossos, 25 % feldspato potássico e 25 % de caulim rosa. A balança digital utilizada foi a Gehaka BG 4000, com resolução de 0,01 g, do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCer) da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

### 3.2.3 Mistura manual em almofariz de ágata

A etapa de mistura manual do material pesado foi realizada em almofariz de ágata (Figura 18), de modo a promover a previa mistura e moagem das partículas, auxiliando o processo subsequente de moagem.

Figura 18 – Mistura manual em almofariz de ágata



### 3.2.4 Moagem em moinho de bolas (LEBM)

Para a etapa de moagem em moinho de bolas foi utilizado o gira-moinho da marca De Leo, do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCer) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). Para a realização desse processo, como a quantidade de material era relativamente pequena para o tamanho do moinho, foi utilizado um recipiente menor de polietileno (Figura 19b), com esferas de alumina ( $Al_2O_3$ ) de 20 mm de diâmetro (Figura 19e), inserido em um jarro de alumina de diâmetro maior (Figura 19c e Figura 19d).

A batelada (Figura 19a) foi composta por 70 % de sólidos e 30 % de água destilada e deionizada. Para os sólidos foram utilizados 175 g de cinza de ossos (50 %), 87,5 g de feldspato potássico (25 %) e 87,5 g de caulim rosa (25 %). Ao final, adicionou-se 0,3 % de silicato de sódio para melhorar a viscosidade da barbotina.

A moagem em LEBM foi realizada em dois diferentes tempos para comparação, sendo 3 e 24 h. Esses tempos de moagem foram definidos através do ensaio de área superficial específica (BET), seção 4.2.1.

Após a finalização desses processos, a suspensão obtida (Figura 19f) foi despejada em pequenos moldes de gesso e/ou silicone para que, depois de secas (24 h), fossem novamente transformadas em pó e posteriormente prensadas, na forma de pastilhas.

Figura 19 – Moagem em moinho de bolas.



Legenda: a) batelada de matérias-primas, b) recipiente de polietileno, c) jarro de alumina maior, d) moinho – sistema mecânico, e) esferas de alumina  $Al_2O_3$  e f) suspensão obtida.

### 3.2.5 Moagem em moinho de alta energia (HEBM)

Para a etapa de moagem de alta energia foi utilizado o moinho da marca Spex, modelo SamplePrep 5100 MIXER MILL, do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCer) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). O material foi acondicionado em um recipiente de zircônia [ $ZrO_2$  - 3 % mol  $Y_2O_3$  (Tosoh)] com duas pequenas esferas, ambas também fabricadas a partir de  $ZrO_2$  [ $ZrO_2$  - 3 % mol  $Y_2O_3$  (Tosoh)], conforme mostrado na Figura 20.

Pelo fato do recipiente ser muito pequeno e de que a moagem de alta energia admitir pouco material particulado, as amostras tiveram de ser obtidas em várias bateladas. Cada batelada foi composta por 0,25 g de material sólido (relação

entre bolas e material de 6:1), sendo estes, 0,125 g de cinza de ossos (50 %), 0,0625 g de feldspato potássico (25 %) e 0,0625 g de caulim rosa (25 %).

A moagem de alta energia foi realizada durante 5 min. Esse tempo de moagem foi definido com auxílio do ensaio de área superficial específica (BET), seção 4.2.1, onde verificou-se que tempos superiores de moagem (15 e 30 minutos) não resultam em aumento significativo de área superficial.

Figura 20 – Recipiente e bolas de  $ZrO_2$  utilizados na moagem em moinho de alta energia (HEBM).



### 3.2.6 Prensagem de pastilhas

Para a etapa de prensagem das amostras em pastilhas, foi utilizada uma prensa hidráulica manual da marca Enerpac, modelo IPH-1240, do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCer) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). O material foi prensado em um molde metálico com o diâmetro interno de 12 mm.

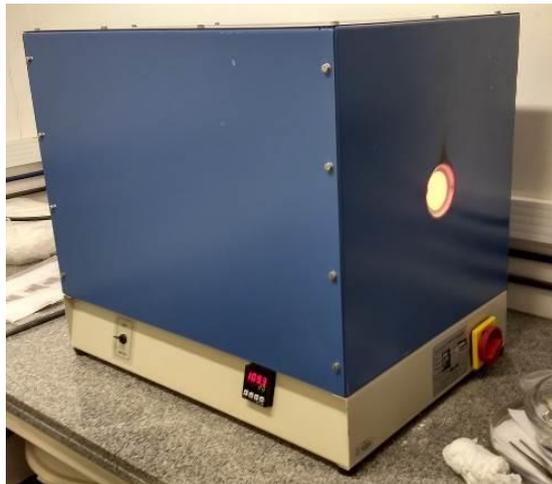
Para cada pastilha, foram utilizadas 0,20 g de material e uma pressão de 1110 psi para prensagem. Um total de 105 pastilhas foram prensadas neste estudo, conforme demonstrado na tabela da seção 3.2.9.

### 3.2.7 Sinterização

A etapa de sinterização foi realizada em um forno da marca Sanchis, do tipo tubular (Figura 21), do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCer) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). As pastilhas foram acondicionadas sobre um suporte de alumina ( $Al_2O_3$ ).

As pastilhas, moídas por LEBM e/ou HEBM, foram sinterizadas em 6 diferentes temperaturas 1100 °C, 1125 °C, 1150 °C, 1175 °C, 1200 °C, 1250 °C e 1300 °C. A taxa de aquecimento em todas as temperaturas foi de 5 °C/min com 1 h de patamar na temperatura de sinterização.

Figura 21 – Sinterização em forno tubular.



### 3.2.8 Polimento

A etapa de polimento foi realizada em uma politriz da marca Buehler, modelo Minimet 1000, do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCer) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). As pastilhas foram polidas, em ambos os lados, com alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) do tipo TAC (Treibacher Schleifmittel-Brazil), com tamanho de partícula de 3 a 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro e pano de polimento, durante um tempo de aproximadamente 30 min (cada lado).

### 3.2.9 Identificação das amostras

As amostras foram identificadas de modo a garantir a rastreabilidade das informações e facilitar a discussão e apresentação dos resultados obtidos. Os números das amostras, códigos de rastreabilidade, tipo, método de moagem e temperatura de sinterização podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 - Identificação dos corpos de prova para os ensaios.

<b>Código de rastreabilidade</b>	<b>Método de moagem</b>	<b>Temperatura de sinterização (°C)</b>	<b>Quantidade de amostras</b>
A1	HEBM 5 min	1100	5
A2	HEBM 5 min	1125	5
A3	HEBM 5 min	1150	5
A4	HEBM 5 min	1175	5
A5	HEBM 5 min	1200	5
A6	HEBM 5 min	1250	5
A7	HEBM 5 min	1300	5
B1	LEBM 24 h	1100	5
B2	LEBM 24 h	1125	5
B3	LEBM 24 h	1150	5
B4	LEBM 24 h	1175	5
B5	LEBM 24 h	1200	5
B6	LEBM 24 h	1250	5
B7	LEBM 24 h	1300	5
C1	LEBM 3 h	1100	5
C2	LEBM 3 h	1125	5
C3	LEBM 3 h	1150	5
C4	LEBM 3 h	1175	5
C5	LEBM 3 h	1200	5
C6	LEBM 3 h	1250	5
C7	LEBM 3 h	1300	5

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS MOAGEM

#### 3.3.1 Área superficial específica - BET

A área superficial específica de uma cerâmica em pó pode ser medida pelo volume de absorção de um gás. A absorção de gás pode ser classificada como química e física. Absorção física é causada pela força de interação molecular e é realizada abaixo da temperatura crítica do gás, sendo o gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) um dos mais utilizados. Durante a absorção física, o calor da absorção é de mesma magnitude que o calor de liquefação do gás. A quantidade do gás absorvido permite o cálculo de área superficial específica.<sup>[52,53]</sup>

Caso a absorção ocorra em diferentes pressões de gás, o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) pode ser utilizado para verificar a quantidade de gás absorvida na formação de uma camada.<sup>[52,53]</sup>

O ensaio de BET foi realizado utilizando um equipamento Quartachrome Nova Instruments, modelo 1200 E, do Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBio) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). As amostras foram pré-tratadas (degasagem) em vácuo durante 12 h à 350 °C.<sup>[54]</sup> O gás utilizado foi o de nitrogênio. A área superficial foi analisada em quatro amostras em pó (antes do processo de prensagem), na composição de 50 % cinza de ossos, 25 % feldspato potássico e 25 % de caulim rosa, moídas por HEBM por 5, 15 e 30 min, e LEBM por 3 e 24 h.

O tamanho de partícula foi calculado mediante a Equação (2).<sup>[54]</sup> A densidade específica do pó de porcelana de ossos foi estimada, por meio da regra das misturas, em 2,87 g/cm<sup>3</sup>, utilizando a composição de 50 % de cinza de ossos (hidroxiapatita - 3,16 g/cm<sup>3</sup>), 25 % de feldspato potássico (feldspato - 2,55 g/cm<sup>3</sup>) e 25 % de caulim rosa (caulinita - 2,65 g/cm<sup>3</sup>).

$$D_{BET} = \frac{6}{ASE \cdot \rho} \quad (2)$$

Onde:

$D_{BET}$  – Tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ )

$ASE$  – Área superficial Específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

$\rho$  – Densidade específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

### 3.3.2 Difração de raios X (DRX) das moagens

O ensaio de DRX, para identificação da porcelana de ossos foi realizado no Laboratório Central de Microscopia da Universidade de Caxias do Sul (UCS), utilizando o equipamento Shimadzu XRD-6000. O ensaio foi conduzido em duas etapas: a primeira com intenção de caracterizar as matérias-primas moídas nos diferentes métodos (HEBM e LEBM), e a segunda, com amostras de porcelana de ossos sinterizadas em diferentes temperaturas (750 °C, 850 °C, 950 °C, 1050 °C, 1200 °C e 1250 °C).

Para cada amostra citada, realizou-se o ensaio de difração de raios X entre 5 e 70°, sendo passo de 0,05° e 4 s de análise por passo.

### **3.3.3 Análise térmica das matérias-primas moídas – TG, DSC e dilatometria**

A análise térmica, ensaios de TG e DSC, para as matérias-primas moídas em HEBM por 5 min e LEBM por 3 e 24 h, foi realizada conforme descrito na seção 3.1.4, utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min e temperatura máxima de análise de 1300 °C.

Para estas amostras, matérias-primas moídas nos diferentes métodos de moagem, também realizou-se o ensaio de dilatometria. O ensaio de dilatometria pode ser definido como sendo a medição de uma dimensão específica de um corpo de prova em função do aumento de temperatura. Com isso, é possível verificarmos suas alterações dimensionais de acordo com mudanças térmicas.<sup>[49]</sup>

O ensaio de dilatometria foi conduzido no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS), utilizando dilatômetro marca Netzsch/DIL 402, também com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min e temperatura máxima de análise de 1300 °C. As amostra para este ensaio foram prensadas a uma pressão de 1 kbar, em um molde metálico com diâmetro interno de 8 mm.

## **3.4 CARACTERIZAÇÃO DA PORCELANA DE OSSOS**

### **3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS)**

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS) foram utilizadas neste trabalho para analisar a distribuição, morfologia e tipo de partícula (fase). As análises foram realizadas em um MEV-FEG (*Field Emission Gun*) da marca Tescan, modelo MIRA3, do

Laboratório Central de Microscopia da Universidade de Caxias do Sul (UCS), operando a uma tensão acelerada de 15 kV.

As amostras analisadas (Item 3.3.1) foram polidas conforme descrito na seção 3.2.8. Após polimento, as amostras foram atacadas quimicamente com uma solução de 5 % de ácido fluorídrico (HF) por 3 min, de modo a revelar suas microestruturas, e cobertas com uma camada fina de ouro.<sup>[34]</sup>

### 3.4.2 Densidade aparente

O ensaio de densidade aparente consiste basicamente em determinar a massa específica da amostra após a sinterização, por meio do método de Arquimedes. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCer) da Universidade de Caxias do Sul (UCS), utilizando uma balança da marca Bioprecisa, modelo FA2104N.

O procedimento de ensaio consistiu em medir a massa da amostra seca, úmida e imersa em água deionizada. Para a pesagem a seco, as amostras foram secas em estufa a 100 °C. Em seguida, as amostras foram fervidas por pelo menos 3 h e resfriadas imersas em água, para a realização da medição da massa do corpo úmido. Com os valores obtidos, calculou-se a densidade pelo método de Arquimedes de acordo com a Equação (3).<sup>[55]</sup>

$$d_c = \left( \frac{m_c}{m_U - m_{AP}} \right) d_L \quad (3)$$

Onde:

$d_c$  – Densidade do corpo

$m_c$  – Massa do corpo seco

$m_U$  – Massa do corpo úmido

$m_{AP}$  – Massa aparente do corpo imerso em líquido

$d_L$  – Densidade do líquido de imersão

### 3.4.3 Porosidade aparente

O ensaio de porosidade aparente consiste basicamente em determinar o percentual de porosidade da amostra após a sinterização. Esse ensaio foi realizado de acordo com a Norma ASTM C-373/94-88, no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCer) da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

O procedimento de ensaio foi o mesmo realizado no ensaio de densidade (3.4.6). Com os valores obtidos, calculou-se a porosidade aparente de acordo com a Equação (4).<sup>[56]</sup>

$$P_{AP} = \left( \frac{m_U - m_S}{m_U - m_i} \right) \times 100 \quad (4)$$

Onde:

$P_{AP}$  – Porosidade aparente

$m_U$  – Massa do corpo úmido

$m_i$  – Massa do corpo imerso

$m_S$  – Massa do corpo seco

### 3.4.4 Translucidez

O ensaio de translucidez consiste basicamente em comparar o percentual de translucidez da amostra após a sinterização, tornando possível a verificação da influência do método de moagem nessa característica. Ghosh<sup>[14]</sup> verificou em seus estudos que a espessura da amostra influencia diretamente na translucidez de uma porcelana de ossos.<sup>[14]</sup> Com isso, a espessura de cada amostra foi registrada, com auxílio de um micrômetro digital.

O ensaio de translucidez foi realizado no Laboratório de Física da Universidade de Caxias do Sul (UCS), utilizando um equipamento Varian UV-Vis 634-S (Figura 22). Esse equipamento emite radiação da região de comprimento de onda do visível, sendo ajustado em 550 nm e operação em feixe duplo (modo comparador). Além disso, de modo a verificar a exatidão do equipamento, foram comparados os resultados de translucidez de uma amostra padrão com translucidez conhecida, nesse caso utilizando-se de um filtro Schott NG9, com resultados de

translucidez obtidos desta mesma amostra no Espectrofotômetro B582 Micronal, do Laboratório de Química da Universidade de Caxias do Sul (UCS).<sup>[57]</sup>

Figura 22 – Equipamento utilizado no ensaio comparativo de translucidez (Varian UV-Vis 634-S).



Para que fosse possível a utilização desse equipamento, foi necessária a criação de um suporte de adaptação especial para as amostras em pastilhas (Figura 23). Foi necessário ajustar a altura para garantir que a amostras recebessem o feixe de luz visível em seu centro, ponto de maior energia do equipamento. Esse suporte foi confeccionado usando-se placas de acrílico, utilizando revestimento frontal de coloração preta com orifício.

Figura 23 – Suporte de amostras adaptado para utilização no equipamento Varian UV-Vis 634-S.



O equipamento fornece o resultado em percentual (%), comparando a intensidade do feixe que atravessa a amostra com a intensidade de uma referência, do qual pode ser representado de acordo com a Equação (5).

$$T = \frac{I_a}{I_{Ref}} \times 100\% \quad (5)$$

Onde:

$I_{Ref}$  – Intensidade referência (%)

$I_a$  – Intensidade amostra (%)

$T$  – Percentual da diferença de translucidez entre referência e amostra (%)

O resultado obtido do percentual de translucidez na amostra e na referência “T” (Equação 5), verificado no visor (*display*) indicado na Figura 22b, é então relacionado com a Equação (1), no item 2.3.3, onde o coeficiente de atenuação linear de cada amostra poderá ser calculado.

### 3.4.5 Dureza e tenacidade à fratura

Foram realizadas medidas de dureza nas amostras sinterizadas em 1200 °C (HEBM 5 min e LEBM 3 e 24 h) e polidas, utilizando um microdurômetro Shimadzu (HMV) do LAMEC-UCS, equipado com ponteira de diamante Vickers, sob carga de 2000 mN (200 gf), por 10 s, sendo realizado 15 medições por amostra. Existem alguns modelos de cálculos diferentes que permitem estimar o valor de  $K_{IC}$  de uma amostra cerâmica.<sup>[3,58]</sup> A tenacidade à fratura por indentação ( $K_{IC}$ ) foi estimada, a partir do resultado do ensaio de dureza, por meio de três métodos conhecidos, sendo estes Anstis, Evans/Charles e Blendell,<sup>[59-61]</sup> que permitirão a comparação com referências bibliográficas relacionadas à porcelana de ossos.<sup>[4]</sup> O  $K_{IC}$ , pelo modelo de Anstis<sup>[59]</sup>, foi estimado mediante a Equação (6):

$$K_{IC} = \zeta \left( \frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}} \right) \quad (6)$$

Onde  $\zeta$  é uma constante adimensional, que para cerâmica tem um valor médio de  $0,016 \pm 0,004$ ,  $E$  é o módulo de elasticidade (GPa),  $H$  é a dureza Vickers (GPa),  $P$  é a carga (N) e  $c$  é a metade do comprimento da trinca gerada pela impressão Vickers (m).

O  $K_{IC}$ , pelo modelo de Evans/Charles, foi estimado mediante Equação (7):<sup>[60]</sup>

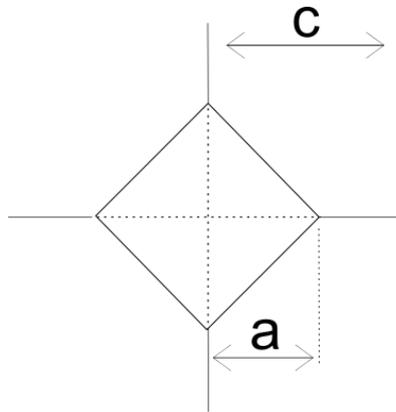
$$K_{IC} = 0,0824 \left( \frac{P}{c^2} \right) \quad (7)$$

O  $K_{IC}$ , pelo modelo de Blendell, foi estimado por meio da Equação (8):<sup>[61]</sup>

$$K_{IC} = 0,0303 \left( H a^{\frac{1}{2}} \right) \left( \frac{E}{H} \right)^{\frac{2}{5}} \log \left( 8,4 \frac{a}{c} \right) \quad (8)$$

Onde  $a$  representa a metade do comprimento da trinca da ponteira gerada pela impressão Vickers (m), conforme pode ser observado na Figura 24.

Figura 24 – Demonstração da trinca gerada em um ensaio de dureza.



O módulo de Young foi medido pelo ensaio de indentação instrumentada. Esse ensaio foi realizado em superfícies de amostras polidas, usando um ultramicrodurômetro DUH-211S (Shimadzu), do Laboratório de Física-UCS, equipado com uma ponteira de diamante Berkovich (115 °), com uma carga máxima de 500 mN (0,05 kgf) por 10 s (de modo a evitar, o tanto quanto possível, a formação de trincas nas bordas da impressão). Pelo menos seis indentações foram realizados para cada amostra. O módulo de Young foi estimado a partir dos dados de carga e a profundidade de contato, de acordo com o método de Oliver e Pharr,<sup>[62]</sup> assumindo uma razão de Poisson da amostra de 0,25. Nesse ensaio, assim como na medição de dureza, utilizaram-se apenas amostras sinterizadas a 1200 °C (amostras com a maior densidade, seção 4.4.1).

### 3.4.6 Coeficiente de desgaste microabrasivo

As propriedades tribológicas foram estimadas através da medição do coeficiente de desgaste microabrasivo das amostras sinterizadas, utilizando um equipamento de microabrasão Calotest (CSM), adaptado com célula de carga (500 g), do LMCer da UCS.

Seu princípio de funcionamento baseia-se no deslizamento de uma esfera de aço apoiada ao mesmo tempo sobre a superfície da amostra e sobre uma depressão de um eixo ligado a um motor elétrico. Durante o ensaio, o eixo gira a esfera deslizando contra a superfície da amostra ao mesmo tempo em que um líquido abrasivo é gotejado sobre a esfera.<sup>[63-65]</sup> Em todas as medições, o abrasivo usado foi o SiC, com tamanho médio de partícula em torno de 5  $\mu\text{m}$ .<sup>[64]</sup>

O resultado foi a formação de uma cratera, cujo diâmetro é medido por microscopia óptica. A partir desse diâmetro, pode-se calcular o coeficiente de desgaste microabrasivo,  $\kappa$ , a partir da relação:<sup>[63,64]</sup>

$$\kappa = \frac{\pi b^4}{32LF_N d} \quad (7)$$

Onde  $L$  é a distância percorrida pela esfera sobre a amostra,  $F_N$  é a força normal sobre a esfera,  $b$  é o diâmetro da cratera formada e  $d$  é o diâmetro da esfera. Esse ensaio também foi realizado apenas nas amostras sinterizadas a 1200 °C.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

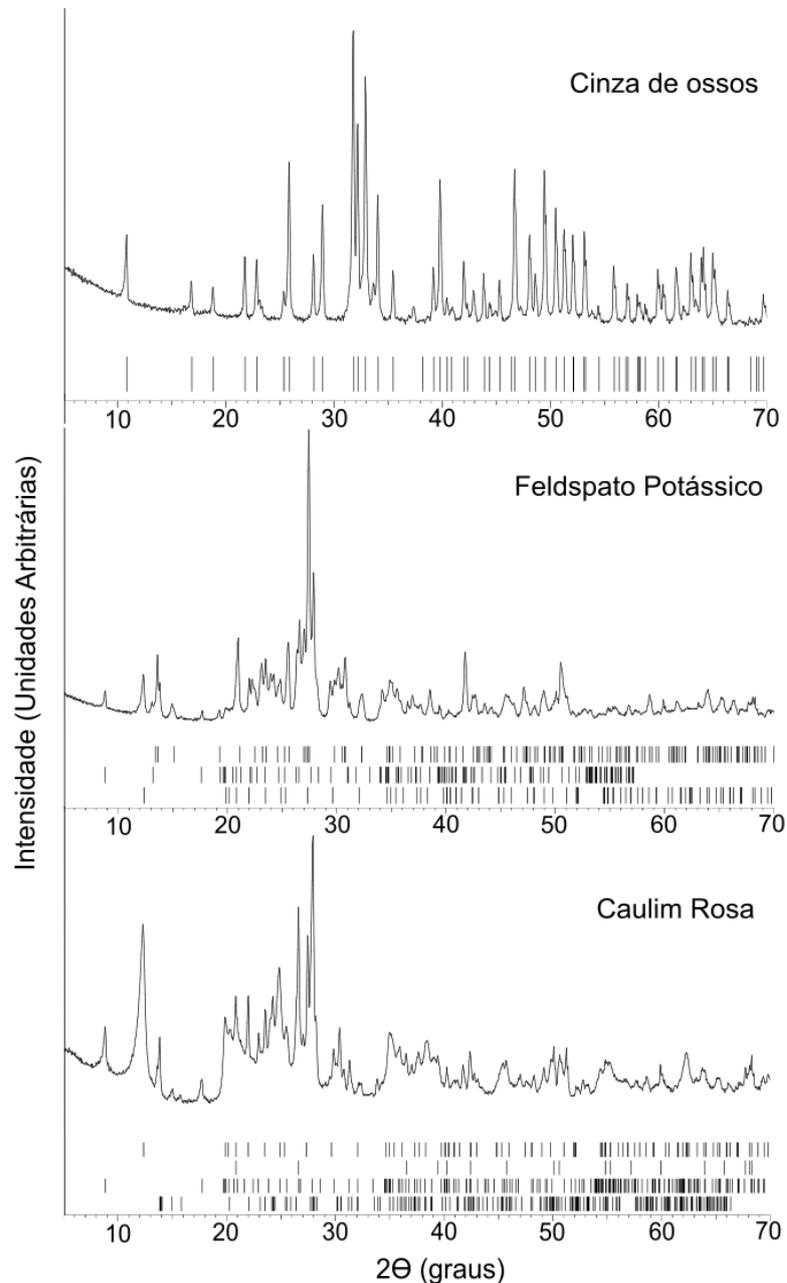
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

#### 4.1.1 Difração de raios X (DRX) das matérias-primas

A Figura 25 representa os resultados de DRX das matérias-primas da porcelana de ossos e as fases constituintes encontradas. O resultado de DRX das cinzas de ossos calcinados em 1250 °C indica hidroxiapatita como fase predominante, concordando com os resultados obtidos por Miyahara *et al.*<sup>[66]</sup> e Zhang *et al.*<sup>[38]</sup>, embora a decomposição da hidroxiapatita em  $\beta$ -TCP se inicie em 775 °C.<sup>[7]</sup> Após a calcinação em 1250 °C,  $\beta$ -TCP volta a se transformar em hidroxiapatita com a sua exposição ao ar e umidade.<sup>[21]</sup>

Para o feldspato potássico a análise de DRX indicou a presença das fases muscovita, caulinita e feldspato. Na análise do caulim rosa, as fases caulinita, quartzo, muscovita (mica) e albita foram identificadas como fases predominantes.<sup>[67]</sup>

Figura 25 – Resultado de DRX das matérias-primas da porcelana de ossos à temperatura ambiente.



Nota: As fases identificadas com varetas ("sticks") em cada resultado correspondem à (de cima para baixo): Cinza de ossos – hidroxiapatita (COD 9013627), feldspato potássico – feldspato (COD 9000768), muscovita (COD 9012886) e caulinita (COD 9014999), e caulim rosa – caulinita (COD 9014999), quartzo (COD 9009666), muscovita (COD 9005013) e albita (COD 9000783).

#### 4.1.2 Análise quantitativa total por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

Os resultados obtidos no ensaio de análise semiquantitativa por espectroscopia de fluorescência de raios X para as matérias-primas utilizadas no

trabalho (cinza de ossos calcinados, feldspato potássico e caulim rosa) foram analisados e tabulados conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados ensaio de fluorescência de raios X.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA	AMOSTRA		
	Osso Calcinado	Feldspato Potássico	Caulim Rosa
CaO (%)	58,1	0,18	0,91
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	38,1	0,17	0,01
MgO (%)	1,2	0,05	0,28
Na <sub>2</sub> O (%)	1,2	2,47	2,87
SO <sub>3</sub> (%)	0,1	-	-
BaO (%)	0,1	-	-
SrO (%)	<0,1	-	-
K <sub>2</sub> O (%)	<0,1	10,90	2,44
SiO <sub>2</sub> (%)	<0,1	64,26	56,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	-	19,81	28,51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	-	0,15	1,01
TiO <sub>2</sub> (%)	-	0,02	0,09
MnO (%)	-	<0,01	0,02
P. F. (%)	0,98	1,77	7,38

Seguindo em concordância com os resultados encontrados por Zhang e colaboradores,<sup>[34]</sup> verifica-se, na Tabela 2, que os dois óxidos principais constituintes nas cinzas de ossos calcinadas são CaO (58,1 %) e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (38,1 %), que são os principais componentes de formação do  $\beta$ -TCP.<sup>[17]</sup> Os demais óxidos constituintes nas cinzas de ossos são MgO e Na<sub>2</sub>O, representando um total de 2,4 % na composição final.

O resultado também demonstra que o caulim rosa apresenta composição típica de argilas plásticas, sendo 56,13 % de SiO<sub>2</sub> e 28,51 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esse resultado é típico de uma estrutura química em camadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>.<sup>[36]</sup> O resultado também aponta a presença dos óxidos de K<sub>2</sub>O (2,44 %) e Na<sub>2</sub>O (2,87 %)

na constituição química do caulim, sendo componentes geralmente encontrados em fundentes.

O feldspato potássico apresentou, como óxidos principais constituintes, o  $\text{SiO}_2$  (64,26 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (19,81 %) e  $\text{K}_2\text{O}$  (10,90 %), de acordo com a formação química de feldspato (ortoclásio –  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ).<sup>[7,10]</sup>

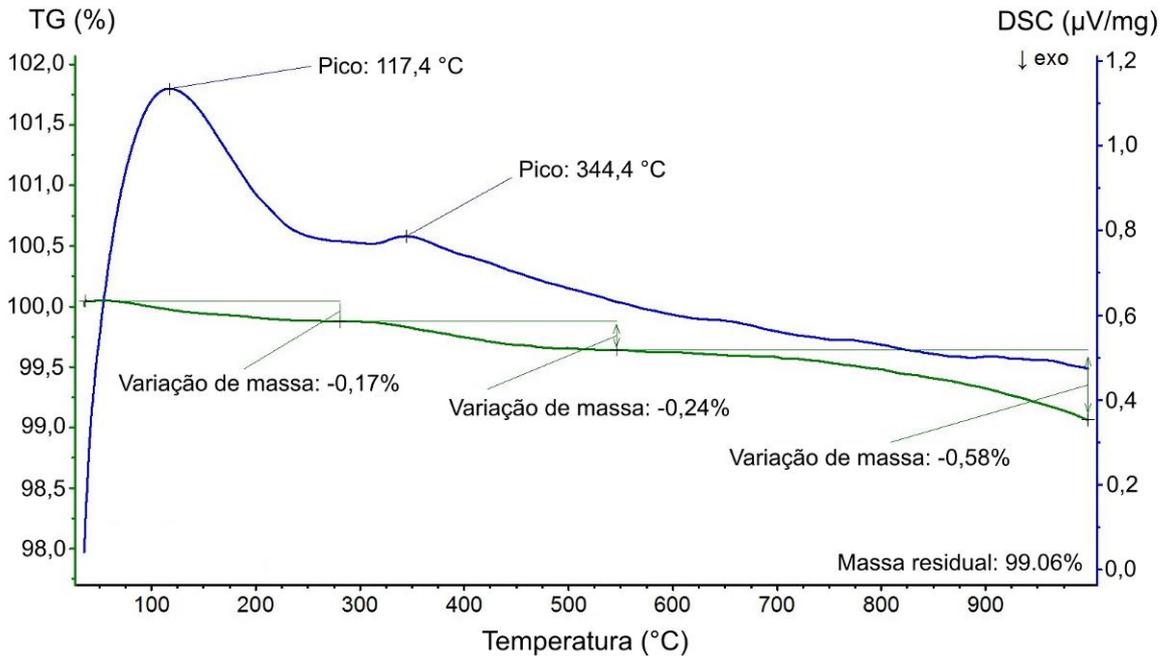
#### **4.1.3 Análise térmica simultânea (STA)**

Os resultados obtidos no ensaio de análise térmica de STA, de duas matérias-primas utilizadas na confecção de amostras da porcelana de ossos, podem ser visualizados nas imagens das Figura 26 e Figura 27.

A Figura 26 representa o resultado do ensaio de STA para a cinza de ossos bovinos. O ensaio foi realizado até 1000 °C. Desse resultado observa-se dois eventos principais que ocorreram durante o aquecimento. O primeiro evento, caracterizado com um pico endotérmico em 117,4 °C da curva de DSC, representa a evaporação da água (umidade) presente na superfície das partículas de ossos.<sup>[66,68]</sup> Essa etapa corresponde ao total de 0,17 % de perda em massa.

O segundo evento indicado no resultado é caracterizado por uma reação exotérmica, iniciada em 344,4 °C, que corresponde à combustão de matéria orgânica presente nas cinzas de ossos. Essa reação perdura até o fim do ensaio, indicando que ainda ocorre após a calcinação na temperatura de 1000 °C. Até o fim do ensaio, a perda total de massa para este evento foi de 0,82 %.<sup>[66,68]</sup>

Figura 26 - Curva de STA (TG e DSC) para a cinza de ossos bovinos.

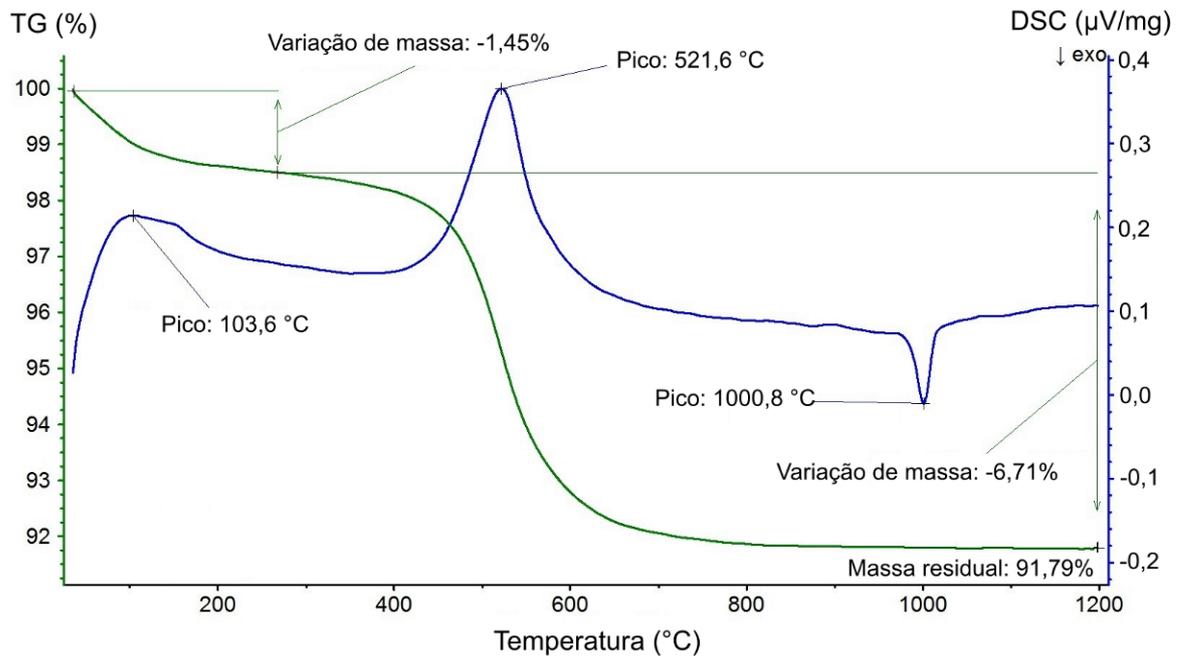


A Figura 27 representa a curva de STA para o caulim rosa. De acordo com o gráfico, pode-se observar 03 (três) eventos principais de perda de massa. O primeiro evento de pico endotérmico ocorre em 103,6 °C. Este evento está relacionado à liberação de água na superfície e nos poros do caulim, e gerou uma perda em massa de 1,45 %.<sup>[69]</sup>

Entre as temperaturas de 450 e 650 °C, segundo evento importante do resultado, identificado em 521,6 °C por um pico endotérmico, ocorre a desidroxilação da caulinita e início de sua transformação em metacaulinita.<sup>[69]</sup> Neste evento, a perda de massa é de 6,71 %.

A partir de 1000 °C ocorre o terceiro evento deste ensaio. Nessa temperatura, ocorre a transformação de metacaulinita em mulita. Como é apenas uma transformação de fases, não ocorre perda de massa, somente observa-se um pico exotérmico.<sup>[69-71]</sup> Entretanto, alguns outros autores também identificam esse pico exotérmico como sendo a fase de espínélio.<sup>[69,72,73]</sup> Ao final do aquecimento a massa residual foi de 91,79 %.

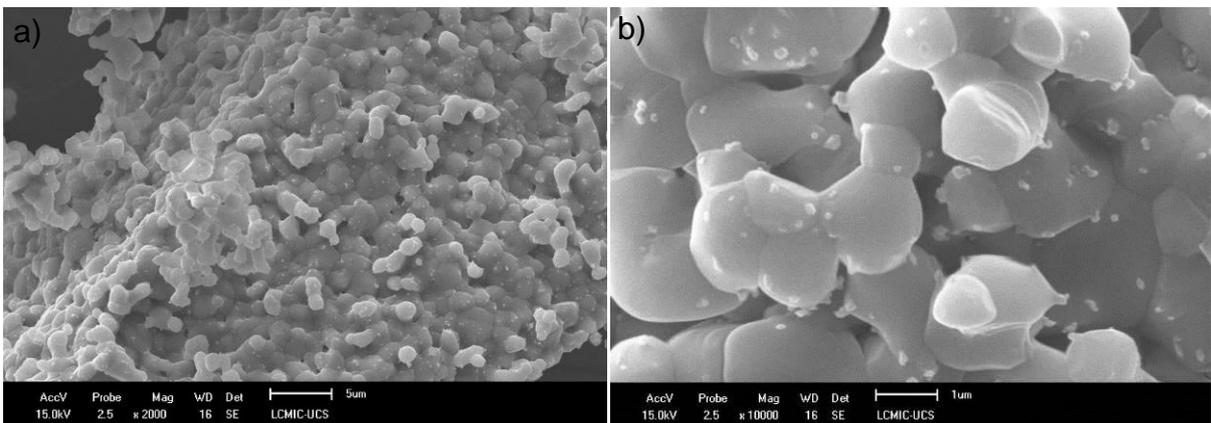
Figura 27 - Curva de STA (TG e DSC) para o caulim rosa.



#### 4.1.4 Morfologia das partículas por MEV

Nesta etapa do trabalho foi observada apenas a morfologia dos pós utilizados para a confecção das amostras de porcelana de ossos. Nas imagens da Figura 28 observa-se a morfologia da cinza de ossos calcinada a 1250 °C.

Figura 28 - Imagem de MEV de cinzas de ossos (1250 °C) – a) 2 000x e b) 10 000x de aumento.

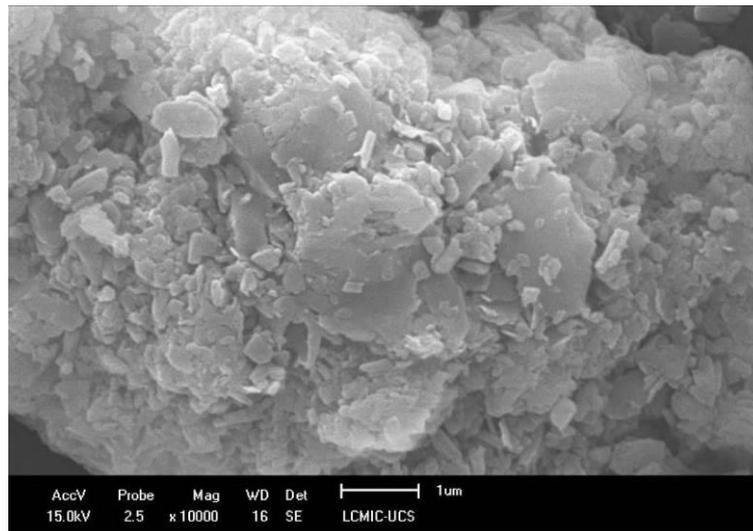


Observa-se que as partículas são de formas arredondadas, homogêneas e tamanho médio aproximado de 2 a 3 μm. Além disso, é possível também verificar

que para a temperatura de calcinação de 1250 °C as partículas de cinza de ossos já coalescem, formando aglomerados.

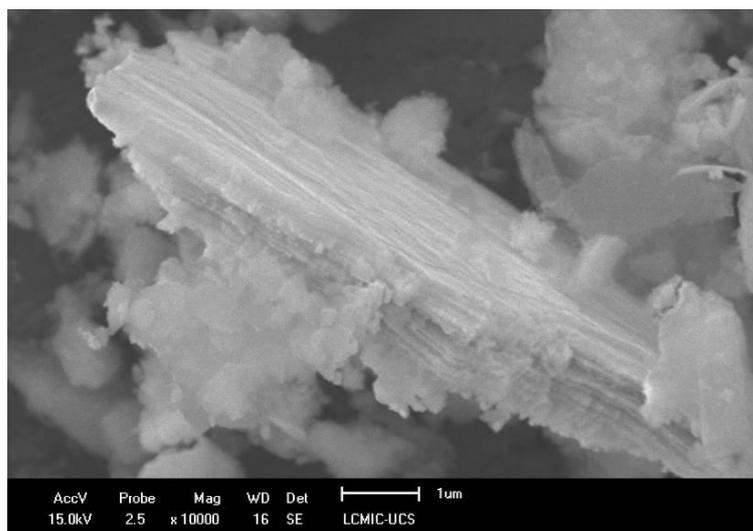
Na Figura 29 podem-se observar as imagens obtidas no MEV para a amostra de caulim rosa. Observa-se que as partículas não possuem um padrão arredondado, mas sim, possuem o formato de placas, frequentemente encontrado em micrografias de materiais argilosos.

Figura 29 - Imagem de MEV do caulim rosa – 10 000x de aumento.



Na Figura 30 observa-se o feldspato potássico. A morfologia de suas partículas é bastante variada, desde placas a aglomerados irregulares.

Figura 30 - Imagem de MEV do feldspato potássico (K) – 10 000x de aumento.



## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS MOÍDAS

### 4.2.1 Área superficial específica - BET

O resultado obtido no ensaio de área superficial específica pode ser verificado na Tabela 3. Os resultados para os três tempos de moagem em HEBM foram similares, tendo um intervalo total de 0,64 m<sup>2</sup>/g entre os resultados das amostras. Além disso, verifica-se que o resultado de área superficial específica para a amostra moída em HEBM por 30 min foi inferior à amostra moída por 5 min, indicando que tempos maiores de moagem não aumentam a área superficial específica da porcelana de ossos em forma de pó.

Em comparação com os resultados de análise de área superficial específica para amostras moídas por LEBM por 24 h de 7,5 m<sup>2</sup>/g, verifica-se que o método de HEBM é mais eficiente em termos de cominuição de tamanho de partícula, resultando em uma área superficial aproximadamente 50 % superior, quando utilizado para comparação o resultado da moagem com o HEBM por 5 min.

Tabela 3 – Resultados ensaio de área superficial - BET.

Tipo de moagem	Tempo de moagem	ASE (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>BET</sub> (nm)*
HEBM	5 min	11,2 ± 0,6	187 ± 9
HEBM	15 min	11,6 ± 0,6	180 ± 9
HEBM	30 min	10,9 ± 0,5	192 ± 10
LEBM	3 h	3,6 ± 0,2	580 ± 30
LEBM	24 h	7,5 ± 0,4	280 ± 14

NOTA: Uma incerteza de 5 % é estimada para a área superficial específica (BET).<sup>[74]</sup>

\*D<sub>BET</sub>(nm): Calculado usando uma densidade média de 2,87 g/cm<sup>3</sup>, estimada mediante a regra das misturas, considerando o percentual de cada componente da mistura e suas densidades individuais específicas.

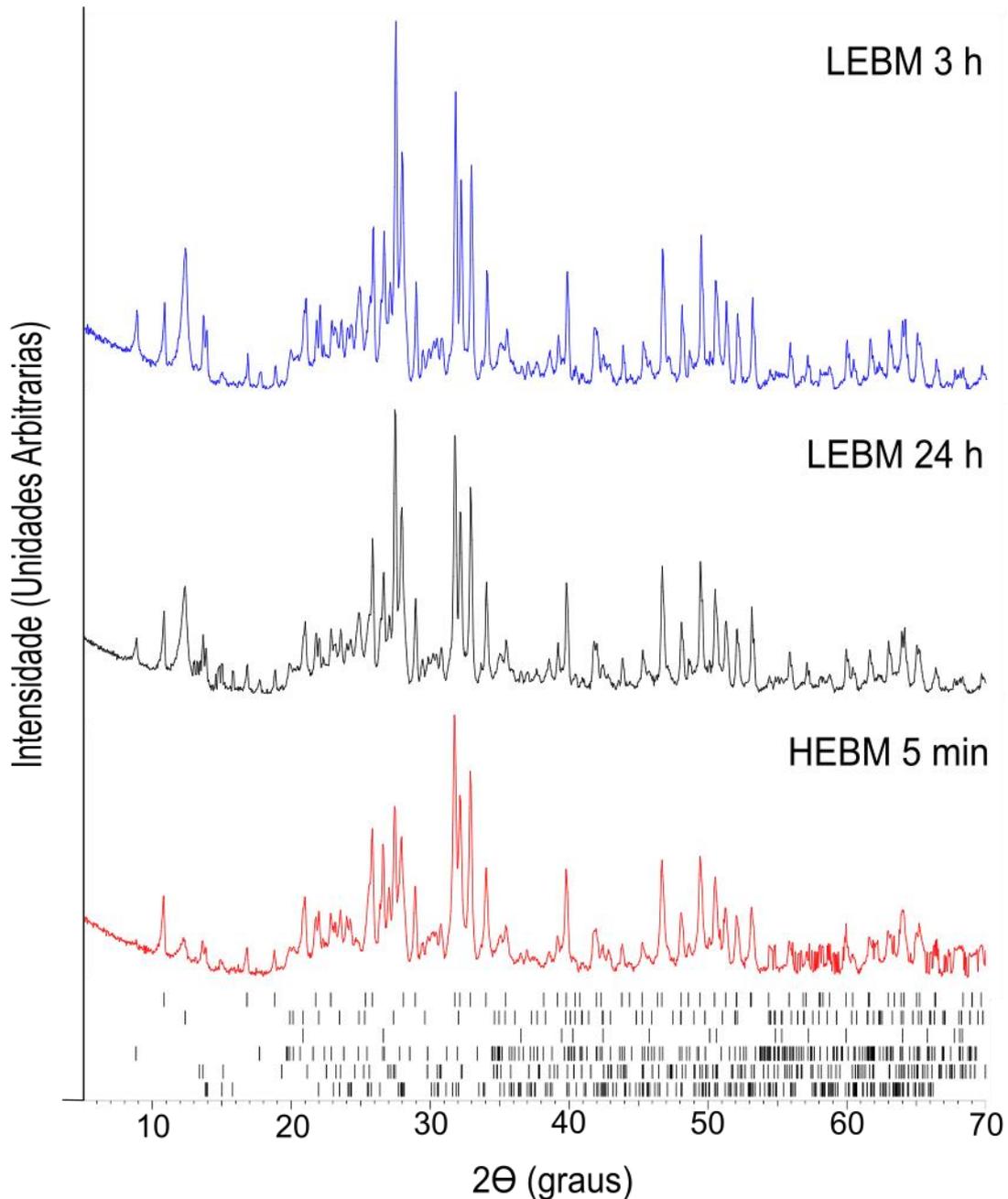
A partir dos resultados descritos acima, os corpos de prova foram confeccionados em forma de pastilhas, para a comparação das propriedades de densidade aparente, porosidade aparente, translucidez, microscopia eletrônica de varredura, propriedades mecânicas e resistência à abrasão, utilizando os métodos de moagem de moinho de bolas (LEBM) por 24 e 3 h e moinho de alta energia (HEBM) por 5 min.

#### 4.2.2 Difração de raios X (DRX) das matérias-primas moídas

Na Figura 31 observa-se que os resultados de DRX, para as amostras a verde (não sinterizadas) obtidas por HEBM 5 min, LEBM 24 h e 3 h, são bem similares entre si. O método de moagem não causou nenhuma mudança de posição dos picos ou fases encontradas. De qualquer maneira, é possível verificar que os picos identificados como caulinita, sob ângulos e orientações cristalográficas de  $12,4^\circ$  ( $0\ 0\ \bar{2}$ ),  $24,9^\circ$  ( $0\ 0\ \bar{4}$ ) e  $27,5^\circ$  ( $0\ \bar{2}\ \bar{3}$ ), e muscovita, em  $8,8^\circ$  ( $0\ 0\ 2$ ) e  $17,7^\circ$  ( $0\ 0\ 4$ ), demonstram alterações significantes de intensidades.

De acordo com Hamzaoui *et al.* (2015), a intensidade dos picos identificados no DRX como caulinita diminuem com o tempo e energia de moagem, com picos mais intensos em LEBM 3 h e menos intensos que HEBM 5 min. Isto ocorre por que a caulinita e a moscovita exibem orientação preferencial (paralelo ao plano) devido à morfologia de sua estrutura em placas. Mediante o processo moagem, essas placas são quebradas (cominuídas), minimizando este efeito de orientação preferencial detectado pelo DRX.

Figura 31 – Resultados de DRX para amostras das matérias-primas moídas e não sinterizadas.



Legenda: LEBM 3 h (azul), LEBM 24 h (preto) e HEBM 5 min (vermelho). As fases identificadas com varetas ("sticks") em cada resultado correspondem à (de cima para baixo): hidroxiapatita (COD 9013627), caulinita (COD 9014999), quartzo (COD 9009666), muscovita (COD 9005013), feldspato (COD 9000768) e albita (COD 9000783).

Com esse resultado apresentado, é possível identificar que o método de HEBM 5 min apresenta maior energia de moagem e é mais eficiente que o LEBM (3 e 24 h) na cominuição de partículas de caulim e feldspato, matérias-primas que possuem as fases de caulinita e moscovita identificadas no DRX (seção 4.1.1).

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DA PORCELANA DE OSSOS

Os resultados obtidos dos ensaios de DRX e STA realizados para caracterização da porcelana de ossos podem ser verificados nos itens descritos a seguir.

#### 4.3.1 Difração de raios X (DRX) da porcelana de ossos

Na Tabela 4 e na Figura 32 podem ser encontradas as fases constituintes da porcelana de ossos, obtidas por meio da DRX de amostras em diferentes temperaturas.

Tabela 4 – Fases constituintes da porcelana de ossos em diferentes temperaturas de sinterização.

Temperatura de sinterização	Fases Constituintes
Não sinterizado	Hidroxiapatita, caulinita, quartzo, muscovita e feldspato
750 °C	Hidroxiapatita, quartzo, muscovita e feldspato
850 °C	Hidroxiapatita, quartzo, muscovita, feldspato e $\beta$ -TCP
950 °C	Hidroxiapatita, quartzo, muscovita, feldspato, $\beta$ -TCP e anortita
1050 °C	Hidroxiapatita, quartzo, feldspato, $\beta$ -TCP e anortita
1200 °C	Hidroxiapatita, quartzo, $\beta$ -TCP e anortita
1250 °C	Hidroxiapatita, quartzo, $\beta$ -TCP e anortita

\* resultados de DRX de porcelana de ossos obtida por LEBM 24 h.

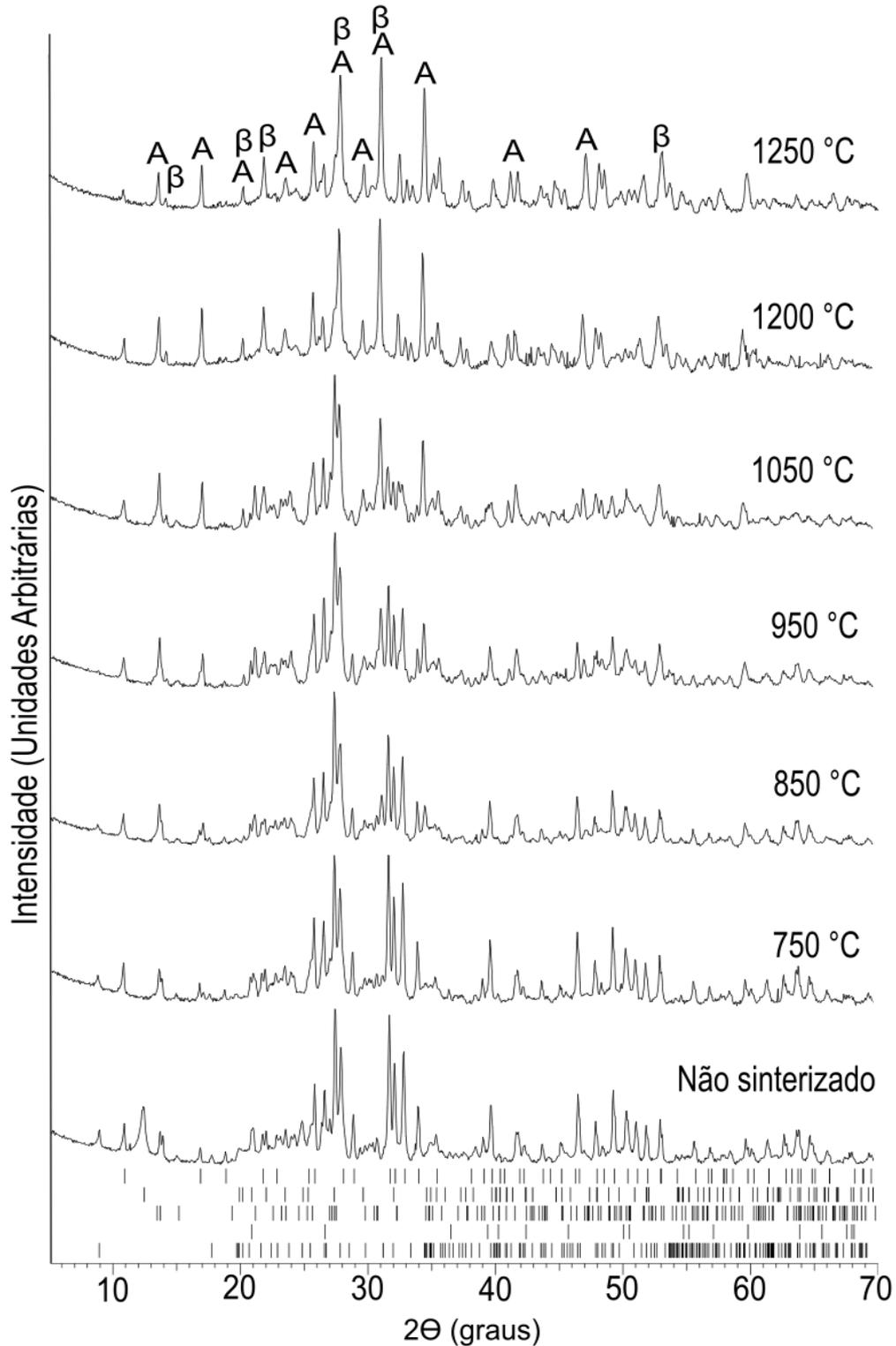
Para a amostra de porcelana de ossos a verde, ou seja, anterior ao processo de sinterização, foram identificadas como fases constituintes as fases principais de suas matérias-primas, sendo hidroxiapatita, caulinita, quartzo, muscovita e feldspato.<sup>[21,67]</sup>

A 750 °C o caulim já se transformou em metacaulinita e, conseqüentemente, a fase caulinita deixa de ser observada na DRX. Entretanto, a fase hidroxiapatita ainda não iniciou sua reação de transformação para  $\beta$ -TCP, que somente ocorre após 775 °C.<sup>[9]</sup> Já para 850 °C, as fases identificadas foram hidroxiapatita, quartzo, muscovita, feldspato e  $\beta$ -TCP. Nessa temperatura, observou-se o início de detecção da fase  $\beta$ -TCP, produto da reação a 775 °C de decomposição da hidroxiapatita.<sup>[9]</sup> A fase hidroxiapatita ainda será detectada em temperaturas superiores, diminuindo a

intensidade de detecção, até que sua transformação total em  $\beta$ -TCP seja totalmente finalizada. A 850 °C também inicia-se a reação de metacaulinita com CaO, resultando em anortita<sup>[9,29]</sup>, embora não sendo detectada pelo difratômetro nesta análise. Esta detecção ocorre acima de 950 °C.<sup>[7]</sup>

Na temperatura de sinterização a 1050 °C, notou-se um aumento de intensidade de detecção da fase  $\beta$ -TCP no DRX, enquanto a da fase hidroxiapatita diminuiu. Ao analisar os resultados da porcelana de ossos sinterizada a 1200 °C, pode-se verificar que a reação da transformação da fase hidroxiapatita em  $\beta$ -TCP continuou ocorrendo, porém ainda não finalizada. Ao final dessa reação, as fases constituintes finais serão quartzo,  $\beta$ -TCP e anortita.<sup>[9,29,40,67]</sup> Observou-se também que a fase muscovita deixa de ser detectada, e, conseqüentemente, as fases anortita e  $\beta$ -TCP passaram a ter intensidades que se sobressaem em relação às outras fases (Anexo 1 e Figura 32).

Figura 32 - Resultados de DRX - Evolução das fases constituintes em diferentes temperaturas de sinterização da porcelana de ossos.



Legenda: A: Anortita e  $\beta$ :  $\beta$ -TCP. As fases identificadas com varetas ("sticks") correspondem à (de cima para baixo): hidroxiapatita (COD 9013627), caulinita (COD 9014999), quartzo (COD 9009666), muscovita (COD 9005013), feldspato (COD 9000768) e albita (COD 9000783).

### 4.3.2 TG, DSC e dilatometria

Os resultados obtidos na análise termogravimétrica (TG) para amostras de porcelana de ossos, moídas em HEBM 5 min e LEBM 3 e 24 h, podem ser encontrados na Figura 33. De acordo com esta figura, é possível verificar que as temperaturas dos eventos térmicos variam de acordo com o método de moagem.

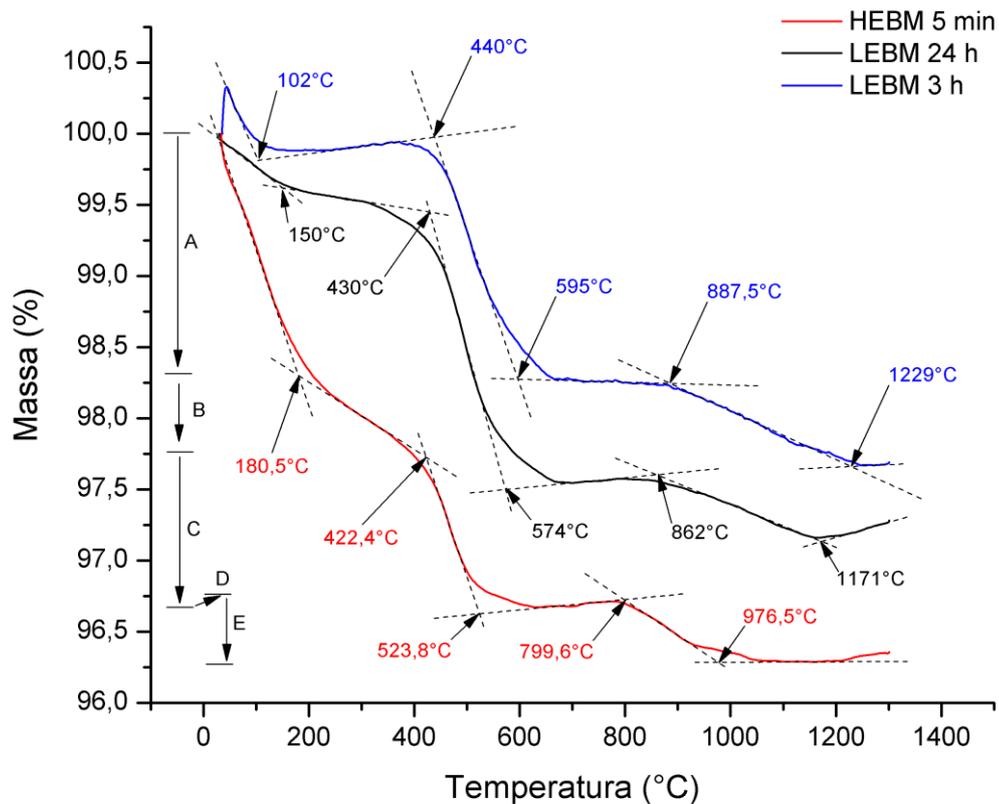
Outro ponto de atenção é o percentual de perda de massa com o aumento de temperatura, sendo maior para a amostra moída em HEBM 5 min e menor em LEBM 3 h. As maiores perdas de massa (evento térmico) com o aumento de temperatura, em porcelanas de ossos, representam a evaporação de água adsorvida na superfície, ocorrendo em torno de 100 °C, e desidroxilação da caulinita, que ocorre entre 400 e 800 °C.<sup>[75,76]</sup>

Os grupamentos hidroxilas da caulinita podem ser liberados através do processo de moagem e adsorvidos na superfície do corpo cerâmico.<sup>[76]</sup> Como demonstrado na Figura 33, a amostra moída em HEBM 5 min obteve uma maior temperatura de finalização de evento “A” (*endset*: 180,5 °C) da evaporação da água adsorvida na superfície e também o maior percentual de perda nesta etapa (-1,7 %), seguido por LEBM 24 h (150 °C / -0,38 %) e LEBM 3 h (102 °C / -0,185 %). Por outro lado, no segundo evento identificado, evento “C” (desidroxilação da caulinita e formação de metacaulinita), a amostra moída em HEBM 5 min apresentou a temperatura de início e finalização de seu processo mais baixa (*onset*: 422,4 °C e *endset*: 523,8 °C), como o menor percentual de perda de massa (-1,1 %), seguido da amostra moída em LEBM 24 h (430 °C, 574 °C e -1,95 %) e então LEBM 3 h (440 °C, 595 °C e -1,71 %).

Finalmente, um terceiro evento térmico, acima de 800 °C, pode ser atribuído como sendo a conversão de hidroxiapatita em  $\beta$ -TCP. A temperatura de início de evento é cerca de 100 °C inferior para a amostra em HEBM 5 min, também demonstrando a influência da moagem na conversão da hidroxiapatita em  $\beta$ -TCP.

A perda total de massa para a moagem em HEBM 5 min (-3,7 %) foi aproximadamente 32 % superior que LEBM 24 h (-2,8 %).

Figura 33 - Curva de perda de massa (TG) para porcelana de ossos.



Estes resultados indicam que a energia mecânica utilizada no método de HEBM 5 min é superior que LEBM 3 e 24 h, causando maior perda de massa (água adsorvida) e faz com que a desidroxilação da fase caulinita ocorra antes.

Os resultados observados na Figura 34a, evidenciam a retração linear como função da temperatura de sinterização para porcelana de ossos moída em HEBM 5 min e LEBM e 24 h. A amostras moídas em HEBM 5 min e LEBM 24 h sinterizam em temperaturas similares, porém inferiores à moagem em LEBM 3 h.

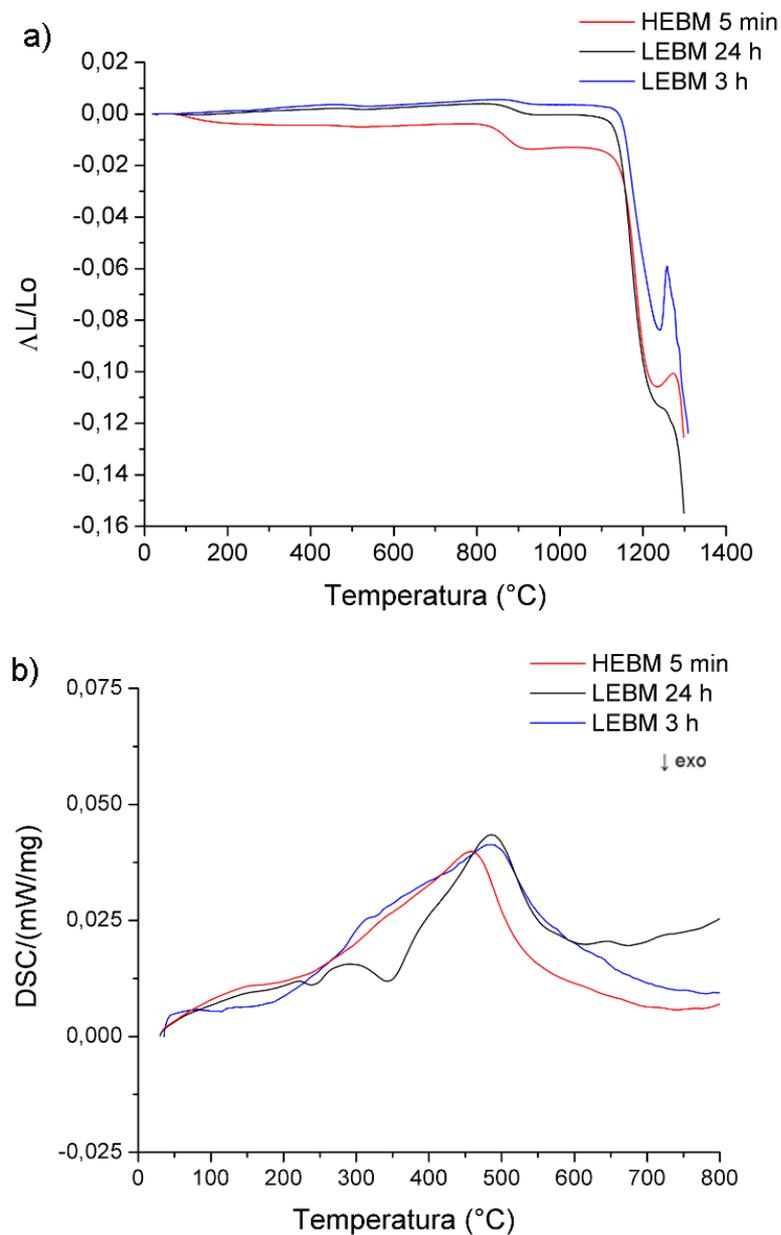
Para todas as amostras, retrações acentuadas são observadas em temperaturas próximas a 500 °C. Como também evidenciado por Gouvêa, Hirakata e Kahn (2010), as transformações estão diretamente relacionadas à desidratação e decomposição do caulim.<sup>[40]</sup> A 800 °C, um segundo evento térmico é identificado como sendo a conversão de hidroxiapatita em  $\beta$ -TCP. O encolhimento associado a essa transformação é mais pronunciado na amostra de HEBM 5 min, apesar da correspondente perda de peso ser quase a mesma que a observada para as amostras do LEBM. A temperatura de início para a formação de  $\beta$ -TCP, 830 °C, 853 °C e 878 °C para HEBM 5 min, LEBM 24 h e LEBM 3 h, respectivamente, segue a mesma tendência exibida pela perda de peso correspondente, como observado nas

curvas TG. A temperatura de início da sinterização é de cerca de 1140 °C para LEBM 24 h e HEBM 5 min e 1155 °C para amostras LEBM 3 h.

O pico entre 1250 °C e 1300 °C refere-se provavelmente à transformação da fase  $\beta$ -TCP ( $\alpha \leftrightarrow \beta$ ). Esta transformação é reversível.<sup>[21]</sup> É importante ressaltar que alguns eventos ocorrem antes, dependendo do método de moagem.

O mesmo pode ser dito sobre os picos de DSC da Figura 34b. Assim como no resultado de TG (Figura 33), podemos verificar também o pico do evento de desidroxilação é deslocado cerca de 30 °C para a esquerda, demonstrando novamente a antecipação do evento.

Figura 34 – Resultados de dilatométrica e DSC para amostras em porcelana de ossos.



## 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

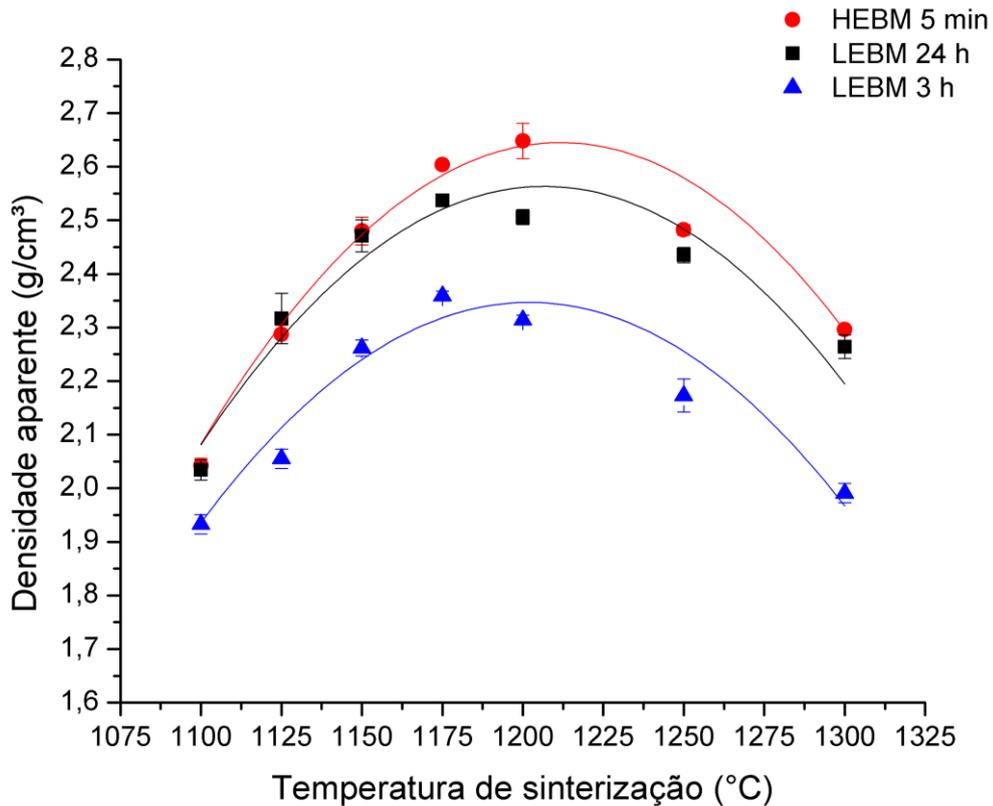
### 4.4.1 Densidade e porosidade aparente

Os resultados do ensaio de densidade, correlacionando o tipo de moagem das porcelanas de ossos, estão ilustrados na Figura 35. Analisando os resultados obtidos, pode-se verificar que a amostra que apresentou a maior densidade foi a de HEBM 5 min e sinterizada na temperatura de 1200 °C, sendo esta 2,65 g/cm<sup>3</sup>. Este valor é 4,4 % superior à maior densidade obtida para as amostras moídas em LEBM 24 h de 2,54 g/cm<sup>3</sup>, sinterizada em 1175 °C.

A maior densidade obtida para amostras moídas em LEBM 3 h foi de 2,36 g/cm<sup>3</sup> na temperatura de sinterização de 1175 °C.

A distinção dos valores máximos de densidade aparente encontrados, comparando com os distintos métodos de moagem, é influenciada pela diferença de resultados de área superficial específica, como demonstrado nos resultados da seção 4.2.1. Partículas com tamanhos (diâmetros) menores resultam em melhor homogeneidade de mistura, aumentando a força motriz de sinterização, melhorando a densificação do corpo cerâmico.<sup>[37]</sup>

Figura 35 – Resultados das medidas de densidade pelo método de Arquimedes.



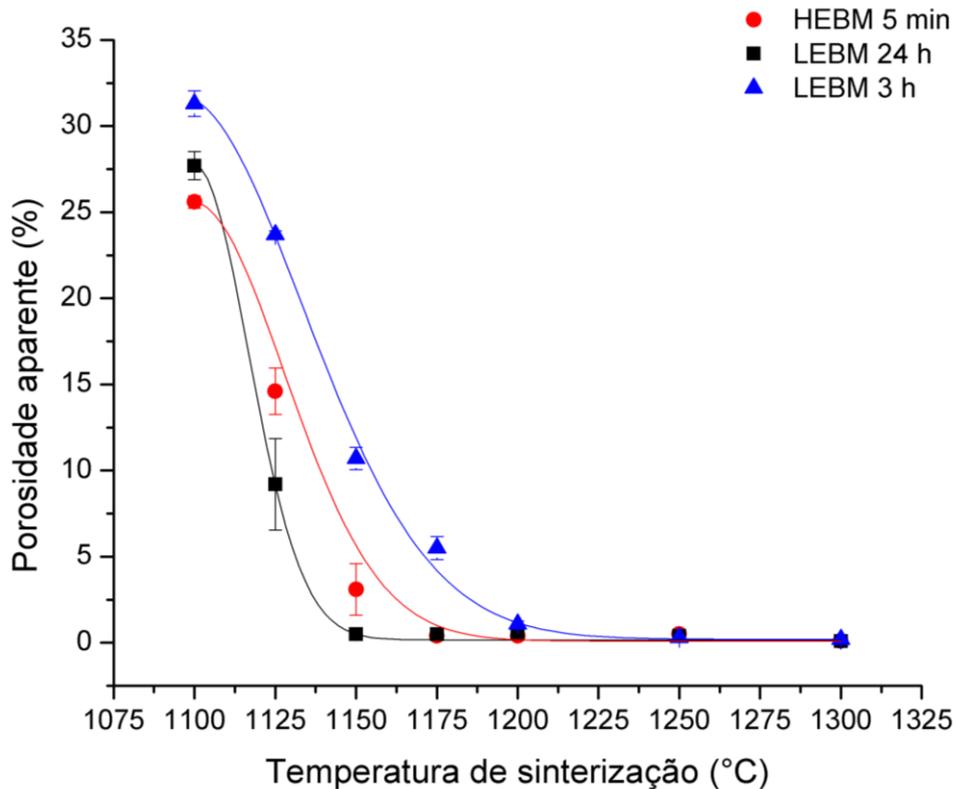
\* Para observar o comportamento da curva de sinterização em temperaturas superiores, foram preparadas algumas amostras sinterizadas a 1300 °C.

Os resultados dos ensaios de porosidade aparente são apresentados na Figura 36. Pode-se observar que a porosidade aparente das amostras diminui com o aumento de temperatura de sinterização.<sup>[24,34,77]</sup> No momento em que o processo de sinterização com formação de fase líquida pelo feldspato começa, a porcelana de ossos contrai homoganeamente. Neste ponto da sinterização, os poros abertos começam a ser preenchidos com líquido. A eficiência máxima de sinterização é obtida quando a porosidade aparente alcança seu menor patamar, sendo próximo à zero,<sup>[34]</sup> ao mesmo tempo em que, independente do método de moagem, a densidade aparente atinge seu valor máximo, como pode ser verificado na Figura 35 (temperatura aproximada de 1200 °C para HEBM e 1175 °C para LEBM).

Após este ponto, a densidade aparente diminui com o aumento de temperatura, devido ao aumento de coalescimento de poros fechados e do aumento de volume causado pela expansão do gás aprisionado internamente nestes poros.<sup>[29]</sup> Observa-se também, nos três métodos de moagem estudados, que a densidade obtida em 1250 °C ficou inferior a linha de ajuste de curva. Nesta temperatura ocorre

a transição de fase de  $\beta$ -TCP para  $\alpha$ -TCP, aumentando seu volume e reduzindo assim a densidade da porcelana de ossos.<sup>[21]</sup>

Figura 36 – Resultados dos ensaios de porosidade aparente.

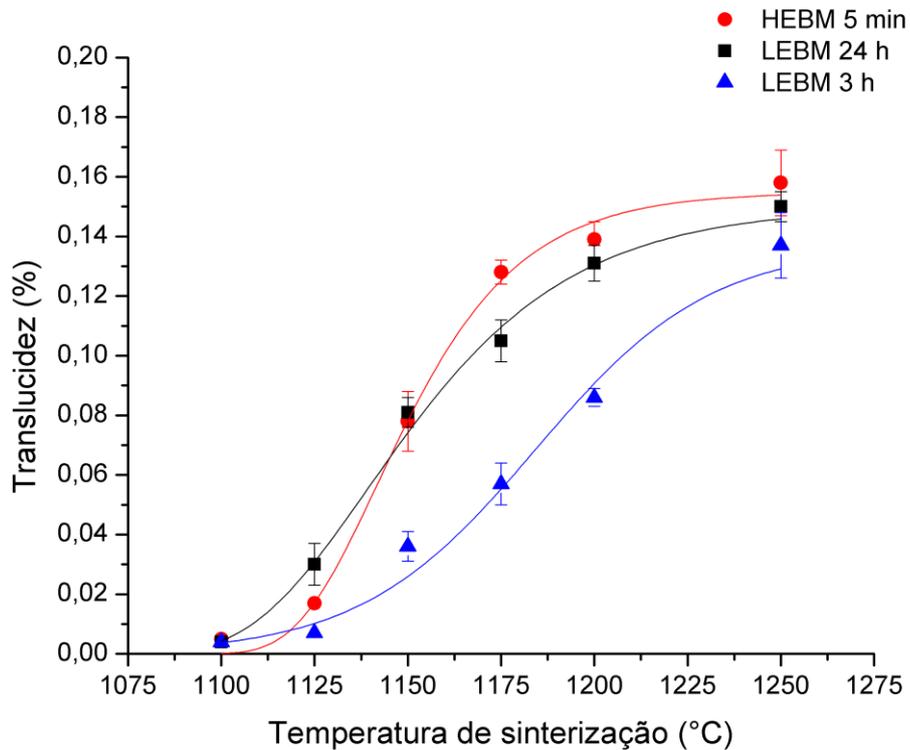


Quando comparados os ajustes de curvas, pode-se verificar que os diferentes tipos de amostras, independente de seus respectivos métodos de moagem, apresentaram similaridades de comportamento, indicando ser uma característica das porcelanas de ossos.

#### 4.4.2 Translucidez e coeficiente de atenuação linear

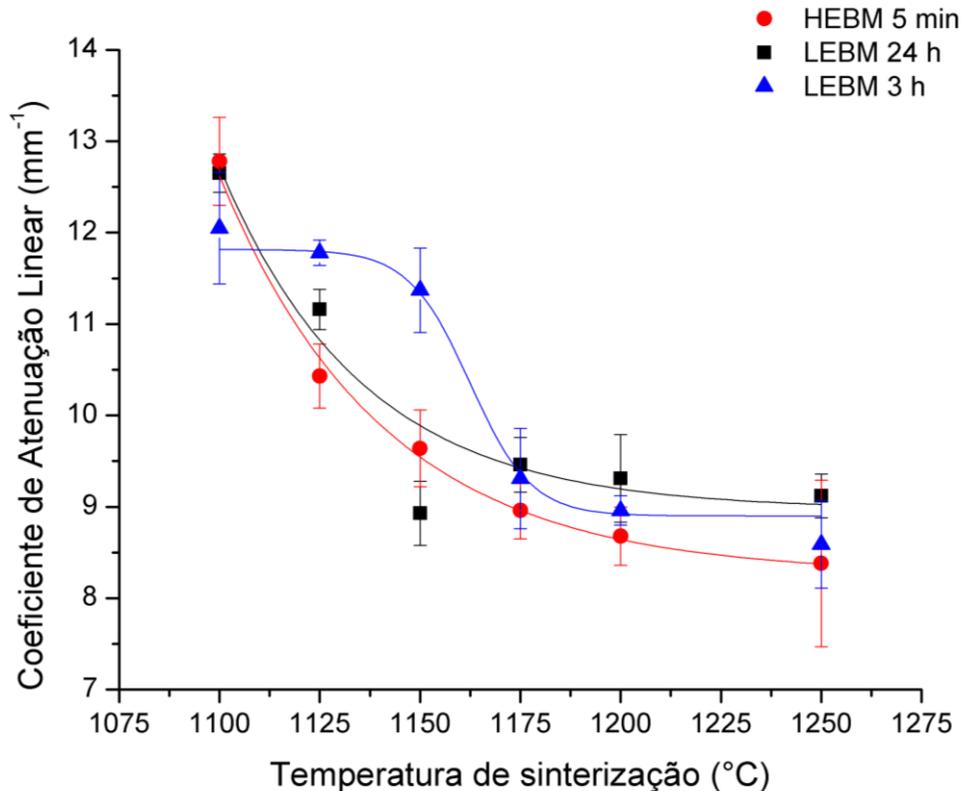
Os resultados do ensaio de translucidez podem ser observados na Figura 37. Podemos notar que os valores de translucidez das amostras aumentam com o aumento de temperatura de sinterização, independente do método de moagem. Paralelamente, analisando os resultados de coeficiente de atenuação linear das amostras (Figura 38), verifica-se que seus valores diminuem com o aumento de temperatura de sinterização.

Figura 37 – Resultados dos ensaios de translucidez dos diferentes métodos de moagem.



As amostras moídas em HEBM 5 min e LEBM 24 h exibem similaridades de resultados de translucidez e de coeficiente de atenuação linear. Entretanto, para a amostra moída em LEBM 3 h, um comportamento de dois estágios é observado. No primeiro estágio, até uma temperatura em torno de 1150 °C, os resultados são influenciados diretamente pelo método de moagem, visto que as amostras moídas em LEBM 3 h apresentam baixa homogeneidade e elevada porosidade aberta e fechada (bolhas internas). A superfície do poro é considerada uma fronteira, onde exhibe elevada diferença de propriedade óptica (índice de refração), quando comparado às fases constituintes da porcelana de ossos. Quanto maior a presença de porosidade fechada (bolhas internas), maior a ocorrência de refração e espalhamento de luz e, conseqüentemente, influencia diretamente nos resultados de translucidez e coeficiente de atenuação linear.

Figura 38 – Resultados de coeficiente de atenuação linear dos diferentes métodos de moagem.



No segundo estágio observado, acima da temperatura de sinterização de 1150 °C, as amostras moídas em LEBM 3 h começam a demonstrar resultado similar de coeficiente de atenuação linear das amostras moídas em HEBM 5 min e LEBM 24 h. Acima desta temperatura, ocorre um aumento de formação de fase líquida da porcelana de ossos, e sua presença reduz a porosidade e, conseqüentemente, o espalhamento de luz. Além disso, o índice de refração das fases constituintes da porcelana de ossos, acima de 1150 °C, são similares entre si (aproximadamente 1,53 para porcelana de ossos),<sup>[42,78]</sup> independente do métodos de moagem, tornando similares os resultados de coeficiente de atenuação linear.

#### 4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

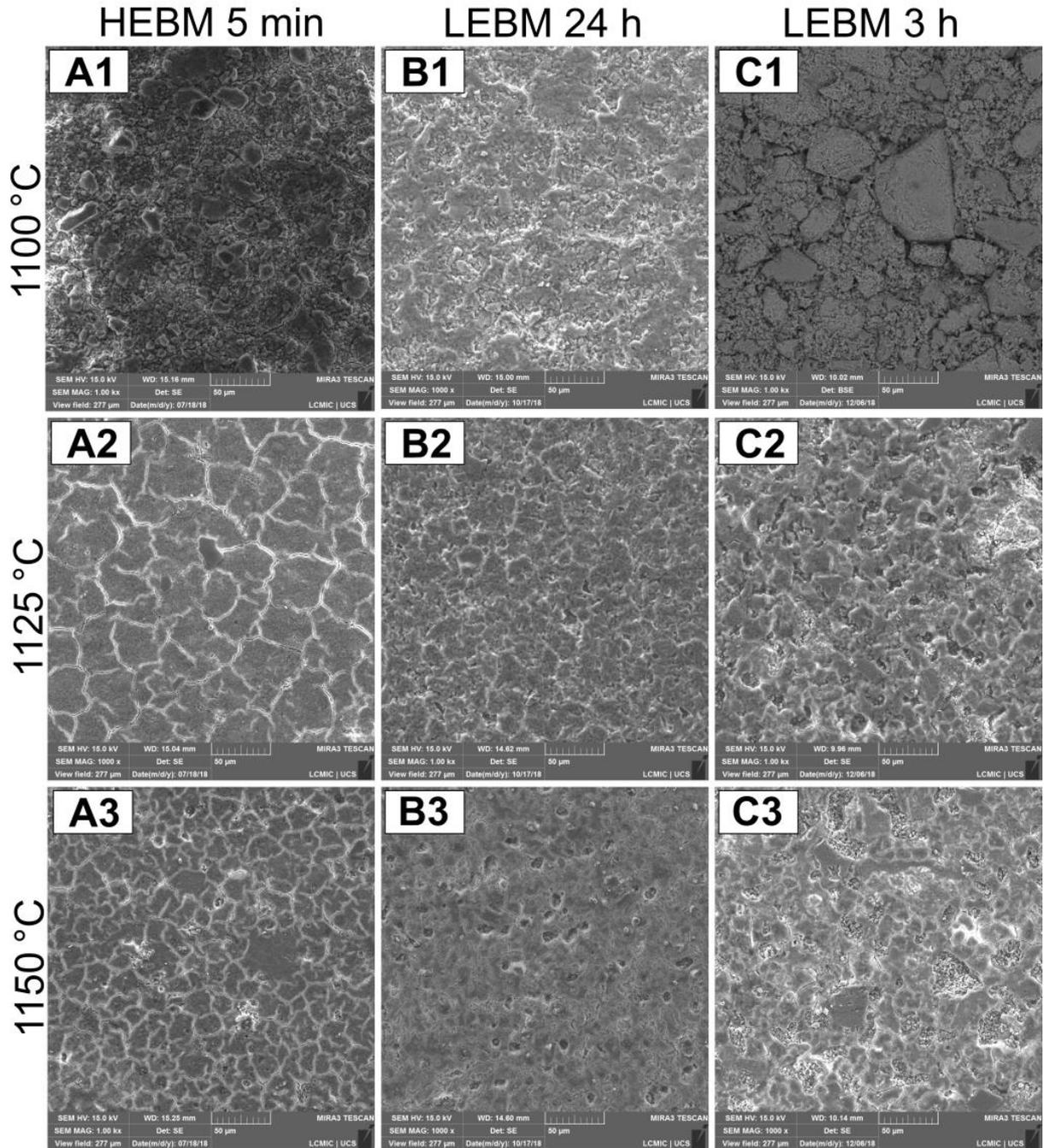
As imagens das amostras de porcelana de ossos obtidas por microscopia eletrônica de varredura, polidas e atacadas quimicamente com 5 % de ácido fluorídrico (HF), podem ser observadas na Figura 39 e Figura 40. Poucas diferenças

nas microestruturas são visualizadas quando comparamos as amostras de HEBM 5 min e LEBM 24 h. Entretanto, é possível observar diferenças de morfologia e homogeneidade das amostras moídas durante 3 h em LEBM, comparando-as com os outros dois métodos mencionados acima.

Corroborando com os resultados obtidos no ensaio de área superficial específica (BET), demonstrados na seção 4.2.1, a moagem em LEBM por 3 h foi muito menos eficiente que HEBM 5 min e LEBM 24 h em termos de cominuição de partículas e homogeneização da cerâmica à verde, sendo bem evidenciado por meio das imagens das amostras sinterizadas a 1100 °C (Figura 39).

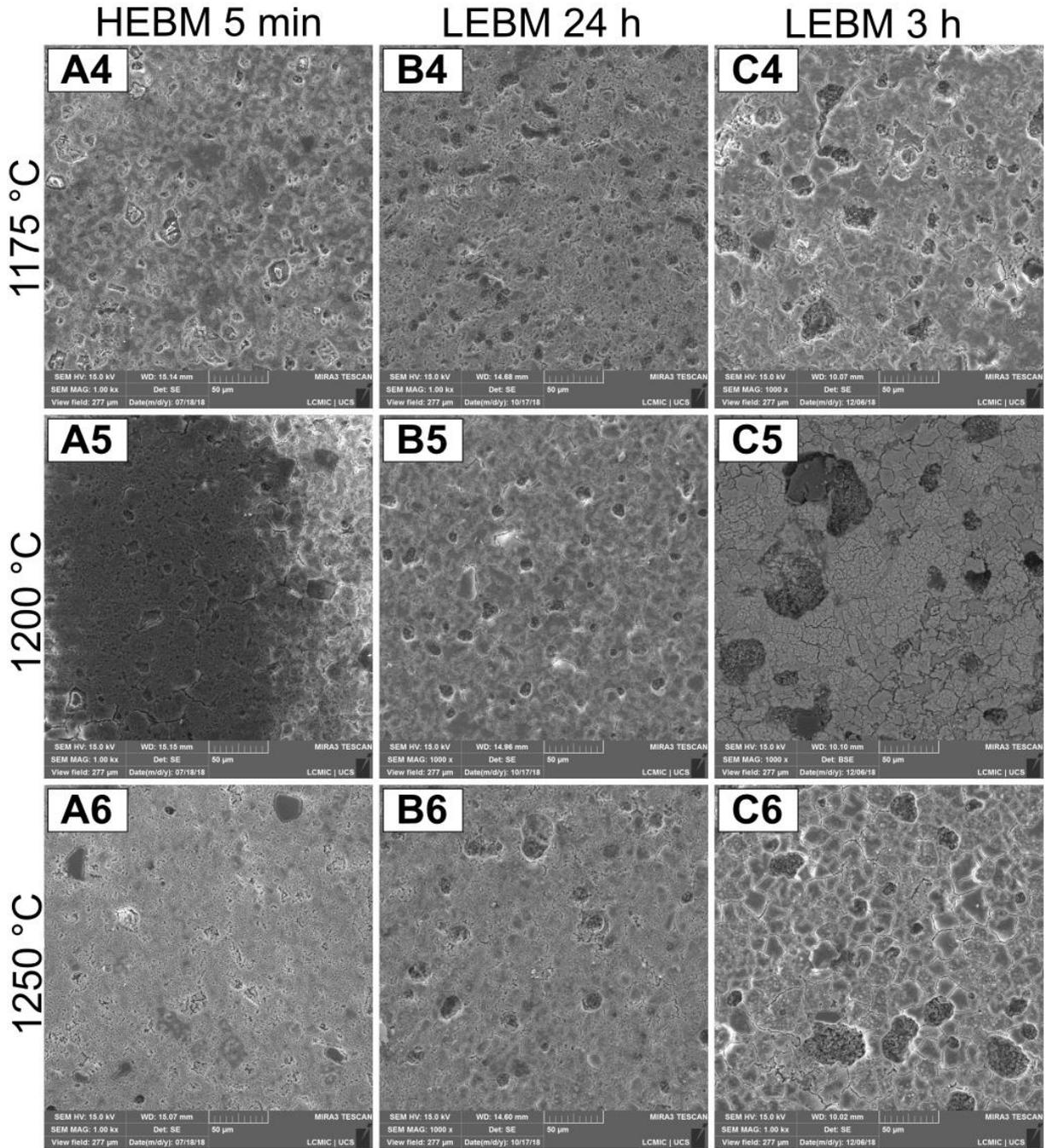
Outra evidência disso é o fato de que as amostras moídas em LEBM por 3 h apresentam porosidade aberta superior aos outros métodos de moagem, como também demonstrado na seção 4.4.1. Em corpos cerâmicos que apresentam baixa homogeneidade, a sinterização da fase líquida não ocorre de forma uniforme. Além disso, é mais difícil de eliminar poros durante a formação de fase líquida quando estes são maiores do que o próprio grão.<sup>[79]</sup>

Figura 39 - Imagem de MEV da porcelana de ossos sinterizadas de 1100 °C até 1150 °C (1 000x).



É possível também notar a existência de rachaduras na matriz do corpo cerâmico sinterizado, independente do método de moagem utilizado (Figura 40-C5). Isto ocorre devido a utilização de ataque químico de ácido fluorídrico 5 % (HF) nas amostras de porcelana de ossos polidas. Ataque químicos permitem a liberação de tensões internas geradas pela diferença de expansão térmica entre a matriz e grão de  $\beta$ -TCP.<sup>[67,80,81]</sup>

Figura 40 - Imagem de MEV da porcelana de ossos sinterizadas de 1175 °C até 1250 °C (1 000x).

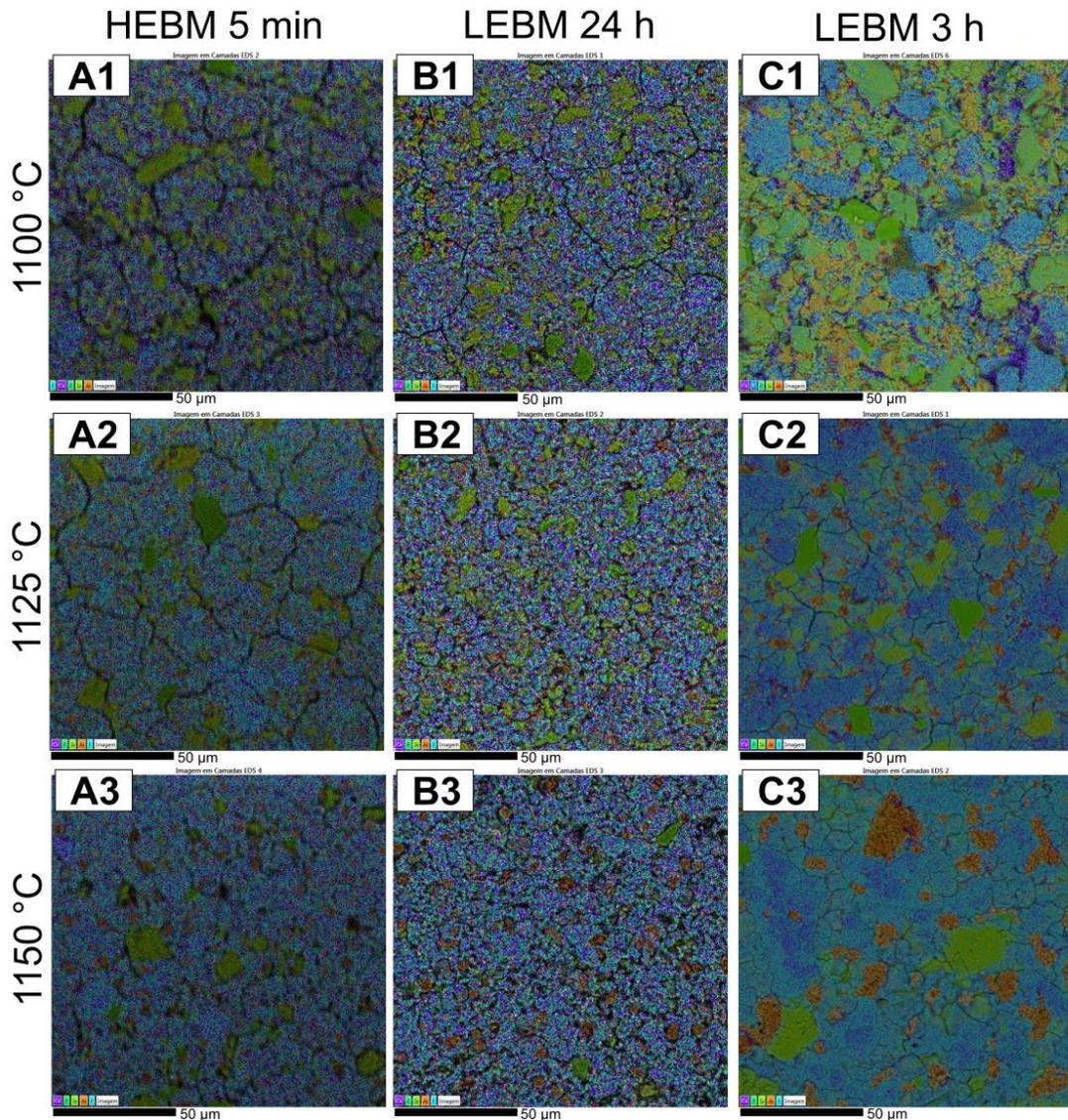


A Figura 41 representa o mapa de composição química das amostras obtido por EDS. Como previamente demonstrado nas Figura 39 e Figura 40, é possível novamente notar a diferença de morfologia e homogeneidade entre as amostras obtidas por LEBM 3 e 24 h e HEBM 5 min. Esta constatação é particularmente evidenciada comparando os grandes e irregulares grãos de quartzo (SiO<sub>2</sub>)

observados nas imagens C3 (Figura 41) e C4 (Figura 42 - cor verde) com as imagens A3, B3, A4 e B4.

Os elementos cálcio (Ca) e fósforo (P), representados pelas cores azul e roxo respectivamente, estão dispersos na matriz das amostras de porcelana de ossos, formando a fase  $\beta$ -TCP, como demonstrado na Figura 41. A presença da cor laranja sugere a detecção de alumínio (Al) que, quando disperso na matriz, representa a fase anortita.

Figura 41 - Imagem de EDS da porcelana de ossos de 1100 °C até 1150 °C – 1 000x de aumento.



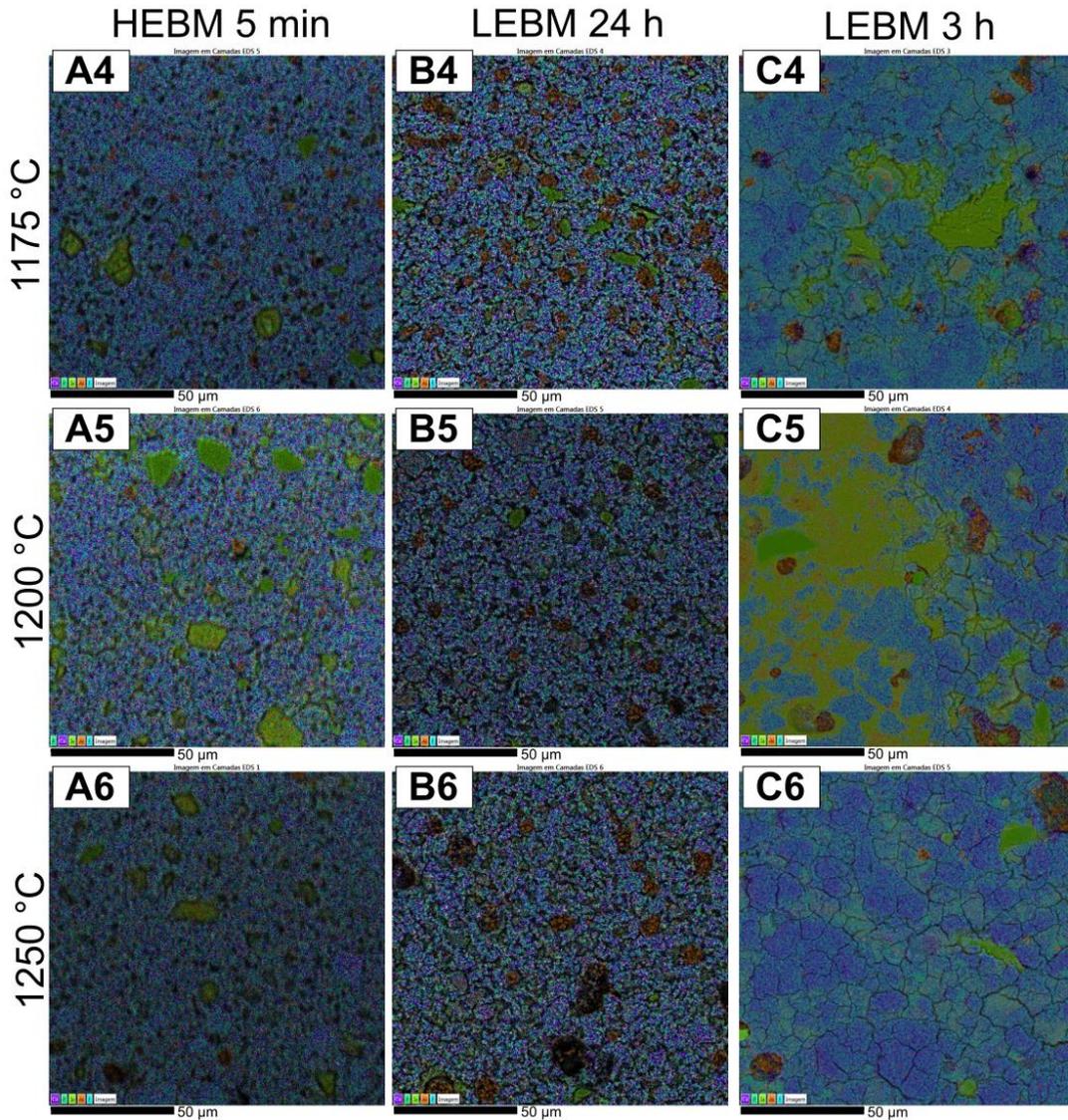
Legenda: A: HEBM 5 min, B: LEBM 24 h, e C: LEBM 3 h.

Legenda de cor: Ca-Roxo, P-Azul claro, Si-Verde, e Al-Laranja.

Entretanto, de acordo com as imagens B6 e C6 da Figura 42, nós podemos também verificar a identificação do elemento alumínio (Al), mas próximo da cor

preta. Neste caso a cor preta é um poro aberto no corpo da porcelana de ossos, do qual não há identificação de elemento algum, e o elemento alumínio identificado é originado pela alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) TAC do processo de polimento, como descrito na seção 3.2.8.

Figura 42 - Imagem de EDS da porcelana de ossos de 1100 °C até 1150 °C – 1 000x de aumento.



Legenda: A: HEBM 5 min, B: LEBM 24 h, e C: LEBM 3 h.

Legenda de cor: Ca-Roxo, P-Azul claro, Si-Verde, e Al-Laranja.

#### 4.4.4 Dureza, tenacidade à fratura e resistência ao desgaste microabrasivo

Os resultados de propriedades mecânicas podem ser vistos na Tabela 5. Os resultados de dureza Vickers, módulo de Young e tenacidade à fratura podem ser considerados iguais, se levarmos em consideração as incertezas de medição calculadas, para as amostras obtidas por HEBM 5 min e LEBM 24 h. O mesmo também se aplica para os resultados de resistência ao desgaste microabrasivo. Os módulos de Young obtidos para estas amostras são superiores aos obtidos por Batista *et al.* (76 GPa).<sup>[4]</sup>

As amostras obtidas por LEBM 3 h, por outro lado, obtiveram dureza e módulo de Young inferiores. Além disso, estas amostras resultaram em um coeficiente de desgaste um pouco maior, apesar de ainda comparável ao dos dois conjuntos de amostras, considerando as incertezas.<sup>[4]</sup>

Estes resultados estão associados às propriedades de densidade e porosidade aparente, como mostrados na seção 4.4.1. Como também já foi dito, partículas com tamanhos menores (diâmetros) resultam em melhor homogeneidade da mistura, o que aumenta a força motriz da sinterização, melhorando a densificação do corpo cerâmico e diminuindo a sua porosidade.<sup>[4]</sup> A presença de porosidade prejudica os resultados de módulo de elasticidade.<sup>[38]</sup>

Tabela 5 – Propriedades mecânicas da porcelana de ossos de acordo com o método de moagem.

Método de moagem	Dureza Vickers (GPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tenacidade à Fratura (MPa m <sup>1/2</sup> )			Coeficiente Desgaste Microabrasivo (x10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /N)
			Anstis	Evans / Charles	Blendell	
HEBM 5 min	5,20 ± 0,20	78,37 ± 2,28	1,16 ± 0,10	1,64 ± 0,06	3,63 ± 0,05	35,7 ± 2,4
LEBM 24 h	5,00 ± 0,20	73,70 ± 8,19	1,35 ± 0,14	1,90 ± 0,08	3,66 ± 0,08	30,5 ± 2,2
LEBM 3 h	3,80 ± 1,10	62,30 ± 5,27	-	-	-	37,6 ± 2,4

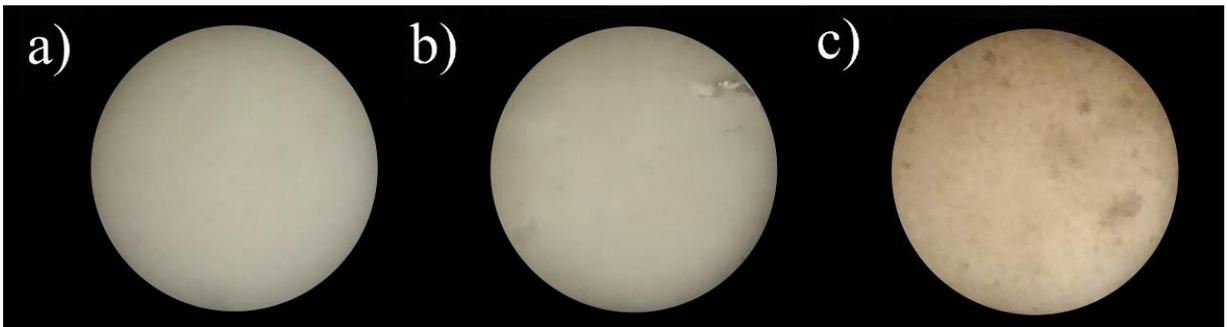
NOTA: Coeficiente de desgaste microabrasivo: m<sup>2</sup>/N = x10<sup>-9</sup> mm<sup>3</sup>/Nm.<sup>[64]</sup>

Não foi possível estimar a tenacidade à fratura do LEBM 3 h devido à dificuldade de medir o comprimento da trinca nessas amostras heterogêneas. A tenacidade à fratura obtida foi menor do que a relatada na literatura (de 2 a 2,3 MPa m<sup>1/2</sup>), mas essa comparação não pode ser mais aprofundada porque os dados da

literatura foram obtidos por diferentes métodos de teste ou modelos matemáticos.<sup>[4,82]</sup> As propriedades mecânicas de um corpo cerâmico são Espera-se que seja altamente dependente da porosidade e do teor de vidro.<sup>[4,82]</sup> No entanto, os resultados de microdureza e tenacidade à fratura foram semelhantes aos obtidos para um grés de porcelana (dureza Vickers de 4,6 a 5,5 GPa e tenacidade à fratura de 1,2 a 1,4 MPa m<sup>1/2</sup>).<sup>[83]</sup>

Na Figura 43 é possível visualizar a diferença de homogeneidade e porosidade das amostras sinterizadas a 1200 °C. A amostra em HEBM 5 min apresenta aparência mais uniforme, indicando melhor homogeneidade e menor porosidade, corroborando com os resultados de dureza e tenacidade à fratura (Tabela 5). A maior homogeneidade é responsável pelo menor valor de incerteza de medição no módulo de elasticidade.

Figura 43 – Amostras de porcelana de ossos sinterizadas a 1200 °C, com iluminação incidida na parte posterior.



Legenda: a) HEBM 5 min, b) LEBM 24 h, e c) LEBM 3 h.

## 5 CONCLUSÕES

O efeito do método de moagem usado na preparação de matérias-primas sobre algumas propriedades mecânicas, ópticas e tribológicas de uma porcelana de ossos foi explorado comparando-se 5 min de moagem de bolas de alta energia (HEBM) com mais convencional de 3 e 24 h moagem em moinho de bolas de baixa energia (LEBM). A área superficial específica para amostras HEBM 5 min foi cerca de 50% maior que a de LEBM 24 h. A evolução estrutural/microestrutural da porcelana de ossos, após queima, foi analisada juntamente por análise térmica, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A influência da temperatura de queima na densidade aparente, porosidade e absorção de água também foi explorada. A maior densidade foi obtida para amostras preparadas por HEBM 5 min ( $2,65 \text{ g/cm}^3$ ), queimadas a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 4,4 % superior à obtida para a amostra LEBM 24 h. Um aumento adicional da temperatura de queima leva a uma redução da densidade aparente das amostras preparadas por HEBM e LEBM.

As amostras preparadas por HEBM 5 min e LEBM 24 h exibem similares módulo de Young, dureza Vickers, tenacidade à fratura por indentação e coeficiente de desgaste microabrasivo. No geral, essas amostras exibem melhores propriedades mecânicas do que as amostras preparadas pela moagem em LEBM 3h.

No que diz respeito à translucidez, o método de moagem influencia a translucidez do osso até uma temperatura de queima de cerca de  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Acima dessa temperatura, a formação da fase líquida reduz a porosidade e, conseqüentemente, a dispersão da luz, independentemente do método de moagem utilizado para produzir a porcelana de ossos.

Não obstante a maior área superficial específica da mistura de matérias-primas preparada por HEBM 5 min, as propriedades da porcelana de ossos não diferem significativamente daquelas da porcelana preparada por LEBM 24 h. No entanto, o HEBM melhora a homogeneidade da porcelana de ossos e, conseqüentemente, pode ser considerada uma alternativa interessante ao moinho de bolas tradicional, quando se deseja um produto de melhor qualidade. De fato, apesar das condições experimentais deste trabalho serem típicas de um estudo em escala de laboratório, existem tecnologias HEBM disponíveis para o processamento

em escala de produção de matérias-primas.<sup>[45]</sup> Naturalmente, não apenas os efeitos nas propriedades físicas do produto final, mas também custo e produtividade, devem ser levados em consideração na escolha da técnica de moagem para a produção de uma porcelana de ossos.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WARDELL, Sasha. **Slipcasting**. University of Pennsylvania Press, 2007.
- [2] HAMER, F, HAMER, J. **The Potter's Dictionary of Materials and Techniques**. 50° ed. London (UK). University of Pennsylvania Press, 2004. 437 p.
- [3] CARTER, C. Barry, NORTON, M. Grant. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. New York: springer, 2007. 766p.
- [4] BATISTA, S. A. F.; MESSER, P. F.; HAND, R. J. Fracture toughness of bone china and hard porcelain. **British Ceramic Transactions**, v. 100, n. 6, p. 256-259, 2001.
- [5] BOCH, P., NIEPCE, J., **Ceramic Materials – Processes, Properties and Applications**. London (UK). John Wiley & Sons, 2010. 573 p.
- [6] KIAN, Kai Ming. **Reformulation of fine translucent porcelain**. Tese de Doutorado. University of Sheffield. 2001.
- [7] ZAKARIA, Zainal; HARON, Hamdzun. Characterisation of local bone ash for bone China production. **Jurnal Teknologi**, v. 66, n. 1, p. 25-24, 2013.
- [8] CARÚS, Lauren Arrussul. **Caracterização reológica de formulações de porcelana de ossos, com os fundentes feldspato, espodumênio, wollastonita e vidro reciclado**. Dissertação de mestrado. UFRGS. 2012.
- [9] IQBAL, Y.; MESSER, P. F.; LEE, W. E. Microstructural evolution in bone china. **British Ceramic Transactions**, v. 99, n. 5, p. 193-199, 2000.
- [10] ALATRISTA, Gerardo Augusto Vera. **Preparação e estabilização de uma suspensão cerâmica de porcelana de ossos**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. 2008.

- [11] SURYANARAYANA, Challapalli. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.
- [12] RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, João Carlos Castro. Moagem em moinho de bolas: Estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 7-11, 2001.
- [13] CARDOSO, H. A. I.; MOTISUKE, Mariana; ZAVAGLIA, C. A. C. Análise da influência de dois processos distintos de moagem nas propriedades do pó precursor e do cimento de beta-TCP. **Cerâmica**, v. 58, p. 225-228, 2012.
- [14] GHOSH, Gautam; SAMADDAR, B. N. A note on translucency of unglazed bone-china body. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, v. 43, n. 5, p. 132-134, 1984.
- [15] SALMANG, H. **Ceramics – Physical and Chemical Fundamentals**. London (UK). Butter Worths, 1961. 380 p.
- [16] DOHERTY, J. **Ceramics Handbook – Porcelain**. London (UK). University of Pennsylvania Press, 2002. 112 p.
- [17] IBGE, **Notícia: Rebanho de bovinos tem maior expansão da série histórica**. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2012-agencia-de-noticias/noticias/16994-rebanho-de-bovinos-tem-maior-expansao-da-serie-historica.html>. Acesso em: 28 de setembro de 2017.
- [18] FRANCO, M. **Como é calculado o rendimento na desossa**. Revista DBO, n. 421, Edição de Novembro, 2015.
- [19] BORÉM, J. **Aproveitamento Integral de Resíduos de abate de bovinos**. Fundação Universidade Federal do Tocantins (UFT), como parte dos requisitos de avaliação da disciplina de Tecnologia de Carnes, Pescados e Derivados. Curso de Engenharia de Alimentos, Palmas-TO, 2010.

- [20] HAYNES, William M. (Ed.). **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. CRC press, 2014.
- [21] MAYS, Simon. **The Archaeology of Human Bones**. Routledge, 2010.
- [22] GOUVÊA, D.; KANEKO, T. T.; KAHN, H. Uso de ossos bovinos calcinados como aditivo de sinterização na fabricação de porcelanas. **Cerâmica**, v. 55, n. 335, p. 252-256, 2009.
- [23] SINGER, Felix. **Industrial Ceramics**. Springer, 2013.
- [24] COOPER, J. J. Bone for bone china. **British Ceramic Transactions**, v. 94, n. 4, p. 165-168, 1995.
- [25] SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, V. 2, 2ª Edição, Editora Edgard Blücher Ltda. S. Paulo, p. 666-672, 1992.
- [26] DE OLIVEIRA, Antonio Pedro Novaes; HOTZA, Dachamir. Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 6, p. 37-47, 2000.
- [27] KINGERY, W.D.; BOWEN. H.K.; UHLMANN, D.R. **Introduction to Ceramics**. Ed. Wiley-Interscience. 1976. 1056p.
- [28] CARTY, William M.; SENAPATI, Udayan. Porcelain—raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 1, p. 3-20, 1998.
- [29] PIERRE, PDS St. Constitution of bone china: I, high-temperature phase equilibrium studies in the system tricalcium phosphate-alumina-silica. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 37, n. 6, p. 243-258, 1954.
- [30] CHATTERJEE, A. *et al.* Efeito da razão entre o feldspato sódico e potássico no desenvolvimento de fases e microestrutura de porcelanatos queimados. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 5, p. 23-26, 2001.

- [31] Rossangel. **Feldspars**. Disponível em: [http://www.rossangel.com/text\\_feldspars.htm](http://www.rossangel.com/text_feldspars.htm). Acesso em: 17 de junho de 2019.
- [32] LENGLER, Helio Costet de Mascheville. Controle da porosidade em fases vítreas formadas pela ação de fundentes em cerâmicas gresificadas. Tese de doutorado. UFRGS. 2006.
- [33] IQBAL, Yaseen; LEE, William Edward. Fired porcelain microstructures revisited. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3584-3590, 1999.
- [34] ZHANG, Yin *et al.* Fabrication and characterization of bone china using synthetic bone powder as raw materials. **Ceramics International**, v. 42, n. 13, p. 14910-14917, 2016.
- [35] ZANELLI, C. *et al.* The vitreous phase of porcelain stoneware: composition, evolution during sintering and physical properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 16, p. 3251-3260, 2011.
- [36] FREESTONE, I. C. The mineralogy and chemistry of early British porcelain. **Mineralogical Society Bulletin**, July, p. 3-7, 1999.
- [37] KIVITZ, E. *et al.* Reduction of the porcelain firing temperature by preparation of the raw materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 13, p. 2691-2696, 2009.
- [38] ZHANG, Yin, *et al.* Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the flexural strength and light-transmission properties of bone china. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 12, n. 4, p. 875-884, 2015.
- [39] PIERRE, PDS St. Constitution of bone china: III, high-temperature phase equilibrium studies in the system tricalcium phosphate-anorthite-silica. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 39, n. 4, p. 147-150, 1956.

- [40] GOUVÊA, D.; HIRAKATA, S.; KAHN, H. Efeito da modificação da composição química na sinterização e microestrutura de porcelanas de ossos bovinos. **Cerâmica**, v. 56, p. 393-398, 2010.
- [41] LIDE, David R. *et al.* **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 12J204, 1947.
- [42] GHOSH, Gautam; SAMADDAR, B. N. An Optimum firing schedule of a standardized bone-china ware. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, v. 47, n. 1, p. 16-19, 1988.
- [43] BING KONG, Ling, *et al.* **Transparent Ceramics**. v. 1, 1<sup>a</sup> ed. Switzerland: Springer, 2015. 742 p.
- [44] CALLISTER JR, William D.; RETHWISCH, David G. **Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach**. John Wiley & Sons, 2012.
- [45] ZOZ, H.; ERNST, D.; REICHARDT, R. High Energy Milling/Mechanical Alloying/Reactive Milling. In: **3rd International Symposium of the school of chemical engineering, University of Mexico City**. 1998.
- [46] CATAFESTA, J., *et al.* Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 29-34, 2007.
- [47] ASKELAND, Donald R.; PHULÉ, Pradeep Prabhakar. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. Cengage Learning, 2008.
- [48] BARSOUM, Michel; BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. CRC press, 2002.
- [49] GAISFORD, Simon; KETT, Vicky; HAINES, Peter (Ed.). **Principles of Thermal Analysis and Calorimetry**. Royal society of chemistry, 2016.

- [50] WENDLANDT, Wesley William. **Thermal Methods of Analysis**. Wiley-Interscience. New York, 1974.
- [51] Grazulis S, Chateigner D, Downs RT, Yokochi AT, Quiros M, Lutterotti L, Manakova E, Butkus J, Moeck P, Le Bail A. **Crystallography Open Database** – an open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*. V. 42, p. 726-729, 2009.
- [52] SORENSEN, Lee Lawrence Christian. **Adsorption measurements by a continuous flow method**. Tese de Doutorado. University of California, Los Angeles-Engineering. 1966.
- [53] RING, Terry A. **Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis**. Academic Press-Elsevier, 1996. 961p.
- [54] GOUVÊA, D., *et al.* Efeito da temperatura de calcinação nas propriedades de ossos bovinos para a fabricação de porcelana de ossos. **Cerâmica**, v. 53, n. 328, p. 423-428, 2007.
- [55] I.O.MAZZALI, **Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes**. Disponível em: [http://lqes.iqm.unicamp.br/canal\\_cientifico/vivencia\\_lqes/vivencia\\_lqes\\_meprotec.html](http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/vivencia_lqes/vivencia_lqes_meprotec.html). Acesso em: Dezembro de 2017.
- [56] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products**, ASTM Designation C 373. 1988 Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, PA.
- [57] UQG Optics, **NG9 Schott Neutral Glass Optical Filters**. Disponível em: [http://www.uqgoptics.com/materials\\_filters\\_schott\\_neutral\\_ng9.aspx](http://www.uqgoptics.com/materials_filters_schott_neutral_ng9.aspx). Acesso em: 14 de março de 2018.
- [58] PONTON, Clive B.; RAWLINGS, Rees D. Vickers indentation fracture toughness test Part 1 Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations. **Materials Science and Technology**, v. 5, n. 9, p. 865-872, 1989.

- [59] ANSTIS, G.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B.; MARSHALL, D. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, n.9, p. 533-538, 1981.
- [60] EVANS, Aw G.; CHARLES, E. Arn. Fracture toughness determinations by indentation. **Journal of the American Ceramic society**, v. 59, n. 7-8, p. 371-372, 1976.
- [61] BLENDELL, John Edward. **The origins of internal stresses in polycrystalline AL2O3 and their effects on mechanical properties**. Tese de Doutorado. Massachusetts Institute of Technology. 1979.
- [62] OLIVER, Warren Carl; PHARR, George Mathews. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.
- [63] LORENZI, R. F. de L.; PEROTTONI, C. A.; ZORZI, J. E. Adaptação de um equipamento para ensaios de desgaste de materiais cerâmicos. **Cerâmica**, v. 56, p. 315-319, 2010.
- [64] RUTHERFORD, K. L.; HUTCHINGS, I. M. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. **Surface and Coatings Technology**, v. 79, n. 1-3, p. 231-239, 1996.
- [65] GEE, MGea, *et al.* Progress towards standardisation of ball cratering. **Wear**, v. 255, n. 1-6, p. 1-13, 2003.
- [66] MIYAHARA, R. Y.; GOUVÊA, D.; TOFFOLI, S. M. Obtenção e caracterização de cinza de ossos bovinos visando à fabricação de porcelana de ossos - *bone china*. **Cerâmica**, v. 53, n. 327, p. 234-239, 2007.

- [67] MUKHOPADHYAY, Tapas Kumar; GHOSH, S.; GHATAK, Sankar. Phase analysis and microstructure evolution of a bone china body modified with scrap addition. **Ceramics International**, v. 37, n. 5, p. 1615-1623, 2011.
- [68] WANG, Shumei; TIAN, X. Characterization of anorthite-based porcelain prepared by using wollastonite as a calcium source. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 16, n. 3, p. 361-65, 2015.
- [69] ILIĆ, Biljana R.; MITROVIĆ, Aleksandra A.; MILIČIĆ, Ljiljana R. Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin. **Hemijska industrija**, v. 64, n. 4, p. 351-356, 2010.
- [70] ZHOU, H. M.; QIAO, X. C.; YU, J. G. Influences of quartz and muscovite on the formation of mullite from kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 80, p. 176-181, 2013.
- [71] CHAKRABORTY, Akshoy K. DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region. **Thermochimica Acta**, v. 398, n. 1-2, p. 203-209, 2003.
- [72] CHAKRABORTY, A. K.; GHOSH, D. K. Reexamination of the kaolinite-to-mullite reaction series. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 61, n. 3-4, p. 170-173, 1978.
- [73] MAZUMDAR, S.; MUKHERJEE, B. Structural characterization of the spinel phase in the kaolin-mullite reaction series through lattice energy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 66, n. 9, p. 610-612, 1983.
- [74] GREGG, Sidney John; SING, Kenneth Stafford William; SALZBERG, H. W. Adsorption surface area and porosity. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 114, n. 11, p. 279C-279C, 1967.
- [75] HAMZAOU, Rabah, *et al.* Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process. **Powder Technology**, v. 271, p. 228-237, 2015.

- [76] DELLISANTI, Francesco; VALDRÈ, Giovanni. The role of microstrain on the thermostructural behaviour of industrial kaolin deformed by ball milling at low mechanical load. **International Journal of Mineral Processing**, v. 102, p. 69-77, 2012.
- [77] MAITY, Soumen; SARKAR, B.k.. Development of high-strength whiteware bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, p.1083-1088, 1996.
- [78] Weyl WA. Phosphates in ceramic ware: II, Role of phosphorus in bone china. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 24, n. 8, p. 245-247, 1941.
- [79] GERMAN, Randall M. **Liquid Phase Sintering**. Springer Science & Business Media, 2013.
- [80] CARUS, L. A.; BRAGANÇA, S. R. Bone china formulated with waste glass. **Advances in Applied Ceramics**, v. 112, n. 3, p. 169-175, 2013.
- [81] IQBAL, Y.; MESSER, P. F.; LEE, W. E. Non-equilibrium microstructure of bone china. **British Ceramic Transactions**, v. 99, n. 3, p. 110-116, 2000.
- [82] ZHANG Y, *et al.* Effects of palygorskite on physical properties and mechanical performances of bone china. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 287-294, 2019.
- [83] MARTÍN-MÁRQUEZ, J; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 3063-3069, 2010.

## ANEXO 1

Tabela 6 - Resultados do ensaio de densidade aparente.

<b>Código de rastreabilidade</b>	<b>Método de moagem</b>	<b>Temperatura de sinterização</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Incerteza medição (g/cm<sup>3</sup>)</b>
A1	HEBM 5 min	1100 °C	2,042	0,014
A2	HEBM 5 min	1125 °C	2,287	0,017
A3	HEBM 5 min	1150 °C	2,480	0,026
A4	HEBM 5 min	1175 °C	2,604	0,005
A5	HEBM 5 min	1200 °C	2,648	0,033
A6	HEBM 5 min	1250 °C	2,482	0,010
A7	HEBM 5 min	1300 °C	2,296	0,002
B1	LEBM 24 h	1100 °C	2,034	0,019
B2	LEBM 24 h	1125 °C	2,317	0,047
B3	LEBM 24 h	1150 °C	2,417	0,030
B4	LEBM 24 h	1175 °C	2,537	0,006
B5	LEBM 24 h	1200 °C	2,506	0,014
B6	LEBM 24 h	1250 °C	2,435	0,014
B7	LEBM 24 h	1300 °C	2,264	0,022
C1	LEBM 3 h	1100 °C	1,933	0,018
C2	LEBM 3 h	1125 °C	2,055	0,018
C3	LEBM 3 h	1150 °C	2,262	0,015
C4	LEBM 3 h	1175 °C	2,359	0,009
C5	LEBM 3 h	1200 °C	2,314	0,009
C6	LEBM 3 h	1250 °C	2,173	0,031
C7	LEBM 3 h	1300 °C	1,991	0,018

Fonte: O autor.

Tabela 7 - Resultados do ensaio de porosidade aparente.

<b>Código de rastreabilidade</b>	<b>Método de moagem</b>	<b>Temperatura de sinterização</b>	<b>Pap (%)</b>	<b>Incerteza medição (%)</b>
A1	HEBM 5 min	1100 °C	25,60	0,36
A2	HEBM 5 min	1125 °C	14,60	1,25
A3	HEBM 5 min	1150 °C	3,10	1,50
A4	HEBM 5 min	1175 °C	0,40	0,19
A5	HEBM 5 min	1200 °C	0,40	0,13
A6	HEBM 5 min	1250 °C	0,50	0,08
A7	HEBM 5 min	1300 °C	0,10	0,00
B1	LEBM 24 h	1100 °C	27,70	0,81
B2	LEBM 24 h	1125 °C	9,20	2,66
B3	LEBM 24 h	1150 °C	0,50	0,24
B4	LEBM 24 h	1175 °C	0,50	0,21
B5	LEBM 24 h	1200 °C	0,60	0,17
B6	LEBM 24 h	1250 °C	0,40	0,11
B7	LEBM 24 h	1300 °C	0,10	0,04
C1	LEBM 3 h	1100 °C	31,30	0,75

C2	LEBM 3 h	1125 °C	23,70	0,22
C3	LEBM 3 h	1150 °C	10,70	0,64
C4	LEBM 3 h	1175 °C	5,50	0,67
C5	LEBM 3 h	1200 °C	1,10	0,16
C6	LEBM 3 h	1250 °C	0,30	0,04
C7	LEBM 3 h	1300 °C	0,20	0,01

Fonte: O autor.

Tabela 8 - Resultados do ensaio de translucidez e coeficiente de atenuação linear.

<b>Código de rastreabilidade</b>	<b>Método de moagem</b>	<b>Temperatura de sinterização</b>	<b>Translucidez (%)</b>	<b>Incerteza medição translucidez (%)</b>	<b>Coeficiente de atenuação linear (mm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Incerteza medição Coeficiente de atenuação linear (mm<sup>-1</sup>)</b>
A1	HEBM 5 min	1100 °C	0,005	0,001	12,78	0,48
A2	HEBM 5 min	1125 °C	0,017	0,001	10,43	0,35
A3	HEBM 5 min	1150 °C	0,078	0,010	9,64	0,42
A4	HEBM 5 min	1175 °C	0,128	0,004	8,96	0,31
A5	HEBM 5 min	1200 °C	0,139	0,006	8,68	0,32
A6	HEBM 5 min	1250 °C	0,158	0,011	8,38	0,91
B1	LEBM 24 h	1100 °C	0,004	0,000	12,65	0,21
B2	LEBM 24 h	1125 °C	0,030	0,007	11,16	0,22
B3	LEBM 24 h	1150 °C	0,081	0,005	8,93	0,35
B4	LEBM 24 h	1175 °C	0,105	0,007	9,46	0,30
B5	LEBM 24 h	1200 °C	0,131	0,006	9,31	0,48
B6	LEBM 24 h	1250 °C	0,150	0,005	9,12	0,24
C1	LEBM 3 h	1100 °C	0,004	0,000	12,05	0,61
C2	LEBM 3 h	1125 °C	0,007	0,000	11,78	0,14
C3	LEBM 3 h	1150 °C	0,036	0,005	11,37	0,46
C4	LEBM 3 h	1175 °C	0,057	0,007	9,31	0,55
C5	LEBM 3 h	1200 °C	0,086	0,003	8,96	0,16
C6	LEBM 3 h	1250 °C	0,137	0,011	8,59	0,48

Fonte: O autor.

## ANEXO 2

Figura 44 – Diagrama ternário do sistema  $\beta$ -TCP, anortita e quartzo das porcelanas de ossos em altas temperaturas de sinterização.<sup>[39]</sup>

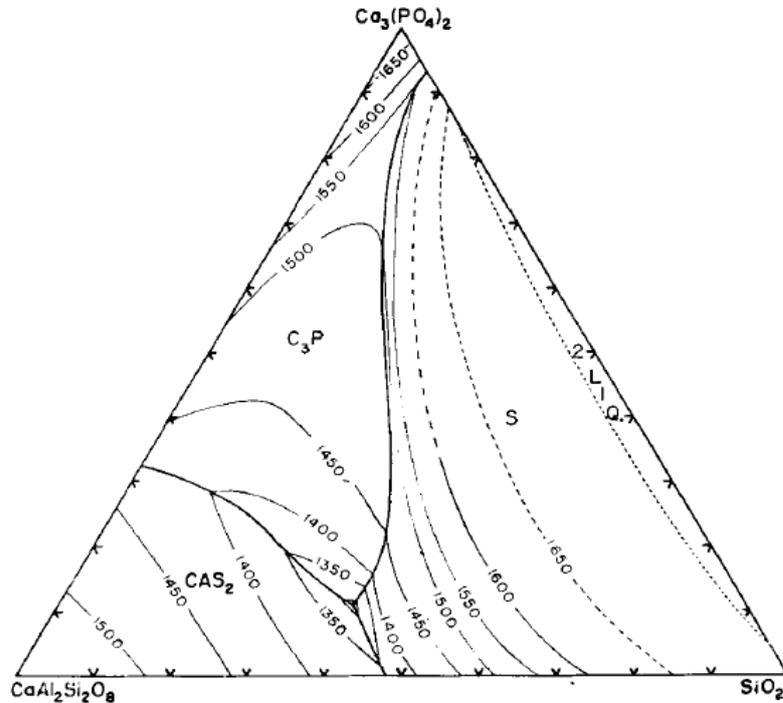
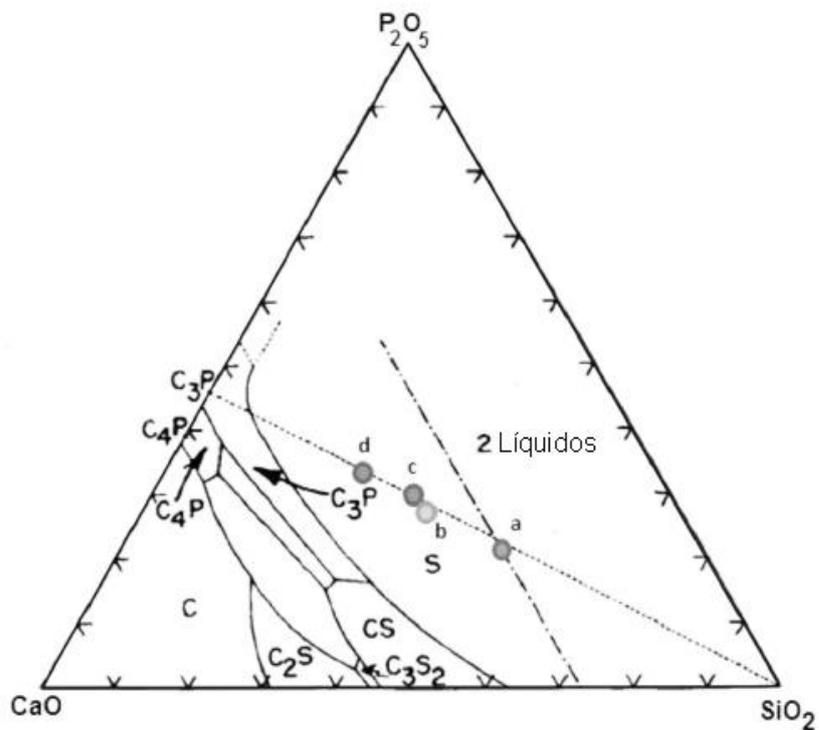
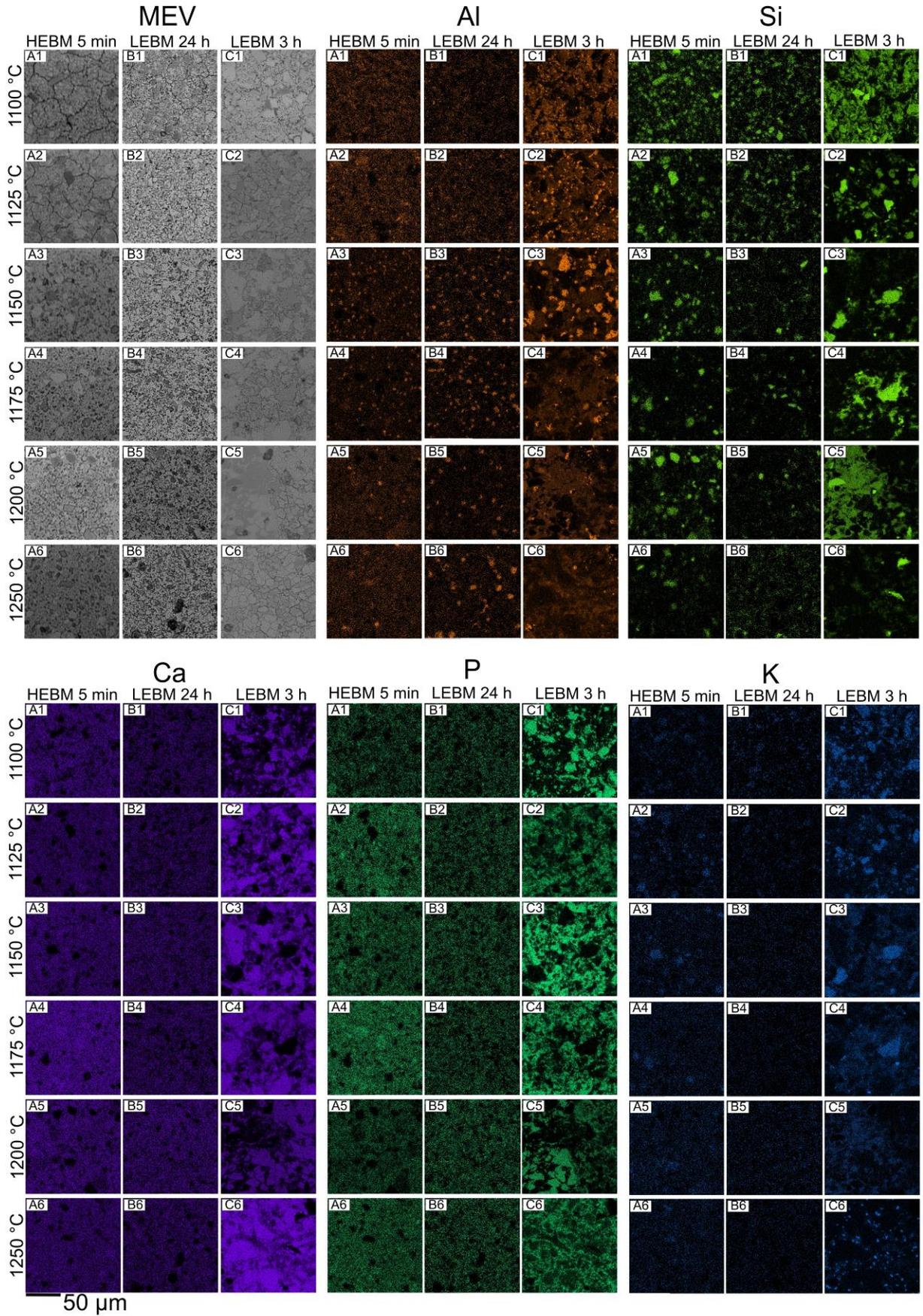


Figura 45 – Diagrama ternário do sistema CaO,  $P_2O_5$  e  $SiO_2$  de porcelanas de ossos (adaptado da referência [40]).



Legenda: a) porcelana de ossos coalport, b) composição de 50 % cinza de ossos, 20 % feldspato e 30 % caulim, c) composição de 50 % cinza de ossos, 25 % feldspato potássico e 25 % caulim e d) composição de 60 % cinza de ossos 20 % feldspato e 20 % caulim.

Figura 46 – Imagens de MEV (elétrons secundários) e EDS (elementos Al, Si, Ca, P e K) – 1 000 x de aumento.



### ANEXO 3

Exemplo da programação dos cálculos de tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) realizados neste trabalho, através de linguagem Python.

- Instalação do pacote “uncertainties”:

```
!pip install -q uncertainties
from uncertainties import ufloat
from uncertainties.umath import *
```

- Cálculo individual de acordo com a medição de dureza e trinca:

```
dureza = 504 #dureza Vickers
trinca = 26.6 #comprimento da trinca em micrometros

carga = 2.*ufloat(1,0.05)
zeta = ufloat(0.016, 0.004)
E = ufloat(78.37,2.28)
P = ufloat(0.200,0.01)*9.81

H = ufloat(1.,0.05)*0.009807*dureza
c = ufloat(1.,0.075)*1.e-6*trinca
a = 1.e-3*((0.4636*carga/dureza)**(1./2))
A = log10(c/a)
F = -1.59-0.34*A-2.02*A**2+11.23*A**3-24.97*A**4+16.32*A**5

print('Kic = ',1.e-6*zeta*((E/H)**(1./2))*P/(c**(3./2)), 'MPa m^1/2 - Carter/Norton')
print('Kic = ',1.e-6*0.0824*P/(c**(3./2)), 'MPa m^1/2 - Evans/Charles')
print('Kic = ',1.e3*0.0303*(H*(a**(1./2))*((E/H)**(2./5))*log10(8.4*a/c)), 'MPa m^1/2 - Blendell')
print('Kic = ',1.e3*(H*(a**(1./2))*((E/H)**(2./5))*(10.**F)), 'MPa m^1/2 - Evans/Blendell')

print(a) / print(c) / print(A) / print(F)

Kic = 0.91+/-0.26 MPa m^1/2 - Carter/Norton
Kic = 1.18+/-0.15 MPa m^1/2 - Evans/Charles
Kic = 3.35+/-0.16 MPa m^1/2 - Blendell
Kic = 1.7+/-0.4 MPa m^1/2 - Evans/Blendell
```

- Média dos valores individuais:

```
#KiC - Carter / Norton - HEBM 5min
Media = (ufloat(0.91,0.26)+ufloat(1.3,0.4)+ufloat(0.74,0.21)+ufloat(1.4,0.4)+ufloat(0.78,0.22)+
ufloat(1.01,0.28)+ufloat(1.19,0.33)+ufloat(1.3,0.4)+ufloat(1.5,0.4)+ufloat(1.02,0.28)+ufloat(1.6,0.5)+ufloat(2.0,0.6)
+ufloat(1.22,0.34))/13.
print(media, ' MPa m^1/2')
```

**1.23+/-0.10 MPa m<sup>1/2</sup>**

```
#KiC - Evans / Charles - HEBM 5min
media = (ufloat(1.18,0.15)+ufloat(1.48,0.18)+ufloat(1.01,0.12)+ufloat(1.81,0.22)+ufloat(1.06,0.13)+
ufloat(1.19,0.15)+ufloat(1.7,0.21)+ufloat(1.81,0.22)+ufloat(1.89,0.23)+ufloat(1.48,0.18)+ufloat(2.19,0.27)+ufloat(2.
76,0.34)+ufloat(1.74,0.21))/13.
print(media, ' MPa m^1/2')
```

**1.64+/-0.06 MPa m<sup>1/2</sup>**

```
#KiC - Blendell - HEBM 5min
```

```
media      =      (ufloat(3.35,0.16)+ufloat(3.41,0.16)+ufloat(3.27,0.16)+ufloat(3.72,0.17)+ufloat(3.31,0.16)+
ufloat(3.26,0.16)+ufloat(3.8,0.18)+ufloat(3.77,0.18)+ufloat(3.72,0.17)+ufloat(3.68,0.18)+ufloat(3.96,0.18)+ufloat(4.
16,0.19)+ufloat(3.82,0.18))/13.
print(media, ' MPa m1/2')
```

**3.63+/-0.05 MPa m<sup>1/2</sup>**

#KiC - Evans / Blendell – HEBM 5min

```
media      =      (ufloat(1.7,0.4)+ufloat(0.36,0.25)+ufloat(2.41,0.23)+ufloat(0.33,0.24)+ufloat(2.32,0.27)+
ufloat(1.1,0.4)+ufloat(1.0,0.4)+ufloat(0.48,0.31)+ufloat(0.18,0.16)+ufloat(1.6,0.5)+ufloat(0.15,0.14)+ufloat(0.015,0.
022)+ufloat(0.9,0.4))/13.
print(media, ' MPa m1/2')
```

**0.97+/-0.09 MPa m<sup>1/2</sup>**